



Beiträge des Instituts für Umweltsystemforschung
der Universität Osnabrück

Herausgeber: Prof. Dr. Michael Matthies

Beitrag Nr. 49

Neue Umweltproblemstoffe (Emerging Pollutants)

Michael Matthies (Hrsg.)

Oktober 2008



Institut für
Umweltsystemforschung
Universität Osnabrück

ISSN-Nr. 1433-3805

**Beiträge des Instituts für Umweltsystemforschung
der Universität Osnabrück**

ISSN 1433-3805

Herausgeber:

Prof. Dr. Michael Matthies
Universität Osnabrück
Institut für Umweltsystemforschung
Barbarastr. 12

D-49069 Osnabrück

Tel. 0541/969-2575

Fax. 0541/969-2599

E-Mail: matthies@uos.de

<http://www.usf.uni-osnabrueck.de>

© USF – Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück

Herausgeber dieses Beitrags:

Prof. Dr. Michael Matthies
(siehe oben)

Dieser Band enthält die schriftlichen Ausarbeitungen der Studierenden zum Hauptseminar der Angewandte Systemwissenschaft „Neue Problemstoffe (Emerging Pollutants)“ im Sommersemester 2008.

Inhaltsverzeichnis

I.	Humanarzneimittel in Gewässern am Beispiel der Steroidhormone.....	11
1.	Einleitung.....	11
2.	Endokrine Disruptoren.....	11
3.	Östrogene.....	11
3.1	Natürliche und synthetische Östrogene.....	12
4.	Östrogene in der Umwelt.....	13
4.1	Exposition.....	14
4.2	Verbreitung und Abbau in der Umwelt.....	14
(1)	Abwasser.....	14
(2)	Kläranlage.....	14
(3)	Klärschlamm.....	15
(4)	Oberflächengewässer.....	15
(5)	Sediment.....	17
(6)	Boden.....	18
(7)	Grundwasser.....	18
(8)	Trinkwasser.....	18
(9)	Organismen.....	18
4.3	Wirkung.....	19
(1)	Wirkung auf Tiere.....	19
(2)	Wirkung auf Menschen.....	20
5.	Risikoanalyse.....	20
6.	Maßnahmen.....	20
	Literatur.....	21
II.	Vorkommen und Risikobewertung von Humanarzneimitteln in der Umwelt	23
1.	Einleitung.....	23
1.1	Klassifikation.....	23
1.2	Eintragswege.....	24
1.3	Umweltwirkung.....	25
2.	Vorkommen.....	26
2.1	BLAC-Monitoring.....	26
2.2	Verbrauchsmengen.....	28
3.	Risikobewertung.....	30
3.1	Vorgehensweise.....	30

3.2	Wirkungstests	30
3.3	Exposition.....	31
3.4	EU-Leitfaden.....	33
4.	Fazit	35
5.	Literatur	36
III.	Veterinärarzneien und wie Sie in die Umwelt gelangen.....	37
1.	Einleitung.....	37
2.	Vorkommen	37
2.1	Vorkommen in Zahlen	37
3.	Wirkstoffe	38
4.	Eintragswege.....	40
4.1	Industrie.....	41
4.2	Viehzucht	42
4.3	Aquakulturen.....	43
4.4	Abfälle.....	44
4.5	Luft.....	44
4.6	Transport	44
5.	Abbau.....	45
5.1	Abbau im Körper.....	45
5.2	Abbau in der Gülle	45
5.3	Abbaurrate im Boden.....	45
5.4	Abbau in Gewässern.....	46
5.5	Umwandlungsprodukte/ Metaboliten.....	46
6.	Auswirkungen auf die Umwelt.....	46
6.1	Auswirkungen auf Mikroorganismen.....	47
6.2	Resistenz.....	47
6.3	Konzentrationen in der Umwelt	48
6.4	Auswirkungen auf Flora und Fauna	49
6.5	Reaktionen der verschiedenen Substanzen miteinander	49
7.	Zusammenfassung	49
	Literatur	50
IV.	Resistenzbildung durch den Einsatz von Veterinärarzneien	51
1.	Einleitung.....	51
2.	Resistenz	52
2.1	Definition	52
2.2	Resistenzarten.....	53

2.3	Resistenzerwerb	53
3.	Antibiotika	56
3.1	Überblick.....	56
3.2	Wirkmechanismen.....	57
3.3	Resistenzmechanismen.....	58
4.	Auswirkungen auf den Menschen	58
4.1	Überblick.....	59
4.2	Übertragungswege.....	59
5.	Vorgeschlagene Maßnahmen.....	60
6.	Schlussbemerkungen	61
	Literatur	62
V.	Duftstoffe.....	63
1.	Überblick	63
2.	Einteilung der Duftstoffe	64
2.1	Tierische Duftstoffe.....	64
2.2	Pflanzliche Duftstoffe	64
2.3	Synthetische Duftstoffe	65
3.	Wirkungsweise von Duftstoffen	66
4.	Die negative Seite der Duftstoffe	66
4.1	Duftstoff Limonen als Allergieauslöser	67
4.2	Umweltverträglichkeit am Beispiel Moschus	69
5.	Zusammenfassung	74
	Literatur	75
VI.	Bakterizide in Körperpflege- und Reinigungsprodukten – eine emergente Schadstoffgruppe?	77
1.	Einleitung.....	77
1.1	Problemstellung.....	77
1.2	Aufbau der Arbeit.....	78
2.	Kontrolle organischen Wachstums - Biozide	79
2.1	Begriffseingrenzung und -definition	79
2.2	Untergliederung von Bioziden	79
3.	Kontrolle bakteriellen Wachstums - Bakterizide.....	82
3.1	Begriffseingrenzung und -definition	82
3.2	Eigenschaften von Bakteriziden.....	83
4.	Der Umweltpfad eines Bakterizids am Beispiel Triclosan.....	85

4.1	Vorstellung von Triclosan.....	85
4.2	Vorstellung der Metabolite.....	85
4.3	Umweltverhalten von Triclosan und Methyltriclosan.....	86
5.	Fazit	91
6.	Literatur	92
VII.	Von den FCKW zu neuen Kältemittel	95
1.	Einleitung.....	95
2.	Umweltprobleme	95
2.1	Ozonabbau.....	96
2.2	Treibhauseffekt.....	97
3.	Ersatzstoffe	97
3.1	Teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (H-FCKW)	98
3.2	Fluorkohlenwasserstoffe (FKW und H-FKW).....	98
3.3	Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW).....	98
3.4	Nichthalogenierte Kohlenwasserstoffe (KW)	99
3.5	Tabellarische Darstellung der verschiedenen Gruppen.....	99
4.	Kältemittel	100
4.1	Eigenschaften	100
4.2	R22 (Überganskältemittel)	100
4.3	R134a- Ersatzstoff für R22	101
4.4	R152a	101
4.5	Gemische (Blends)	101
4.6	Natürliche Kältemittel.....	102
5.	Zusammenfassung	102
6.	Literatur	103
VIII.	Kosmetika, insbesondere UV-Filtersubstanzen in der Umwelt.....	105
1.	Einleitung.....	105
2.	Was sind UV-Filtersubstanzen?.....	105
3.	Wie UV-Filtersubstanzen ins Wasser gelangen.....	107
4.	Durchgeführte Studien und ihre Ergebnisse	107
4.1	Probenahmen und Analyse mittels GC-MS.....	108
4.2	Transport ins Sediment	111
4.3	Bioakkumulation.....	113
5.	Risikobewertung	114
6.	Fazit	115
	Literatur	115

IX. PBT und POP: Vorstellung der Stoffgruppen und ein Einblick in die rechtliche Situation	117
1. Einleitung.....	117
2. Gefahrstoffe, was sind das?	117
3. PBT	119
3.1 Eine kurze Vorstellung.....	119
3.2 Risikobewertung von PBT-Stoffen	120
4. POP	121
4.1 Eine kurze Vorstellung.....	121
4.2 Zwei Beispielstoffe und ihr Vorkommen.....	123
5. Die rechtliche Situation zum Thema Gefahrstoffe	124
5.1 Rotterdam-Konvention (PIC) - 2004.....	125
5.2 Stockholm-Konvention (POP) - 2004	125
5.3 GHS.....	126
5.4 REACh-Verordnung - 2007	126
6. Probleme bei der Bewertung von Gefahrstoffen	127
7. Fazit	128
Literatur	129
X. Perfluorierte Verbindungen: PFOA und PFOS als POP-Kandidaten	131
1. Hintergrund.....	131
2. Chemie.....	131
3. Herstellung von Perfluortensiden	133
4. Verwendung.....	134
5. Verbreitung	134
5.1 Verbreitung in Gewässern.....	135
5.2 Verbreitung im Trinkwasser.....	136
5.3 Verbreitung in der Luft	136
5.4 Verbreitung in Organismen.....	137
5.5 Nachweise im Menschen.....	138
6. Bewertung.....	138
6.1 Humantoxikologische Bewertung.....	138
6.2 Ökotoxikologische Bewertung.....	139
7. Regulation.....	140
8. Zusammenfassung	141
Literatur	142

XI. Nanomaterialien: Vorkommen, Toxikologie, Ökotoxikologie.....	143
1. Einleitung.....	143
2. Vorkommen von Nanomaterialien	144
3. Definition Nanotechnologie.....	145
4. Beispiele für Nanopartikel.....	146
4.1 Fullerene: Buckminsterfullerene (auch C60)	147
4.2 Nanoröhren: Kohlenstoffnanoröhren, auch CNT (carbon nanotubes).....	147
5. Risiken der Nanotechnologie.....	148
5.1 Toxikologie von Nanopartikeln	148
5.2 Ökotoxikologie von Nanopartikeln.....	149
5.3 (Öko-) toxikologische Forschung.....	150
6. Gesetzliche Regulierungen	150
7. Fazit	151
Literatur	152
XII. Wie können Umweltrisiken durch Nanomaterialien bewertet werden?.....	153
1. Einleitung.....	153
2. Bestehende Regelungen.....	154
3. Ökotoxikologisches Gefahrenpotential	154
4. Bestehender Forschungsbedarf.....	156
5. Mögliche Strategien der Gefahren- und Risikobeurteilung.....	157
6. CENARIOS [®] als Standard für die Risikoabschätzung von Nanomaterialien	160
7. Fazit	160
8. Literatur	161
XIII. Plastikabfälle in der Meeresumwelt.....	163
1. Einleitung.....	163
2. Transport von Meeresorganismen auf dem Schutt	165
2.1. Arten des Schuttes	165
2.2. Künstlicher Schutt in den Ozeanen.....	166
3. Nahrungsaufnahme von Plastik	167
3.1. Sterblichkeit bei Meerestieren durch Nahrungsaufnahme von Plastik.....	167
3.2. Winzige Plastikteilchen	168
3.3. Pellets.....	168
3.4. Polypropylen.....	169
4. Plastikteilchen als Transportmedium für Chemikalien.....	170
4.1. Studie zur Bestimmung der Chemikalien-Quelle in den Pellets.....	170

4.2. Wiederholte Extraktion.....	171
4.3. Chemikalien-Konzentrationen in den aufgesammelten Pellets	171
4.4. Das Feldabsorptionsexperiment.....	172
4.5. Ergebnisse des Feldabsorptionsexperiments	173
4.6. Ergebnisse der Studie	175
5. Lösungen für die Plastikprobleme	176
Literatur	177

I. Humanarzneimittel in Gewässern am Beispiel der Steroidhormone

Veronika Lötscher

1. Einleitung

Neben den klassischen toxischen Effekten, die Substanzen, die in die Umwelt gelangen dort haben können, gibt es auch solche mit endokriner Wirkung, Substanzen also, die das Hormonsystem beeinflussen.

Diese so genannten endokrinen Disruptoren rücken seit Anfang der 90er Jahre zunehmend in den Mittelpunkt des Interesses (Ladewig 2004, S. 1).

2. Endokrine Disruptoren

Gemäss der Definition des EU-Workshops in Weybridge 1996 ist ein endokriner Disruptor (ED) „eine exogene Substanz oder ein Gemisch, welche die Funktionen des endokrinen Systems verändert und damit nachteilige gesundheitliche Effekte in einem gesunden Organismus oder dessen Nachkommen hervorruft“ (Giese 2004, S. 2).

Das endokrine System dient bei Tieren und dem Menschen neben dem Immun- und Nervensystem dem Informationsaustausch zwischen der Umwelt und dem Organismus sowie zwischen Teilen des Individuums selbst. Als chemische Botenstoffe dienen dabei die Hormone. Diese sind bereits in geringen Konzentrationen wirksam (Bögi 2003, S. 7).

3. Östrogene

Ein Grossteil der hormonaktiven Substanzen (EDn) gehören zur Gruppe der Östrogene und Pseudoöstrogene (Pawlowski, S. 9). Die meisten Studien beschäftigten sich bisher denn auch mit östrogen wirksamen Substanzen.

Diese lassen sich in folgende Gruppen unterteilen: Xenoöstrogene, Phytoöstrogene, synthetische Östrogene und natürliche Östrogene (Giese 2004, S. 2).

Xenoöstrogene sind synthetische Chemikalien mit heterogenen Strukturen, die aber alle östrogen wirksam sind. Dazu gehören zum Beispiel auch DDT und Bisphenol A (Giese 2004, S. 2).

„Phytoöstrogene sind Pflanzeninhaltsstoffe mit östrogenen Wirkung“ (Giese 2004, S. 3).

Als Humanarzneimittel werden neben natürlichen v.a. synthetische Östrogene eingesetzt (Giese 2004, S. 4). Im Folgenden geht es deshalb um diese beiden Gruppen.

3.1 Natürliche und synthetische Östrogene

Die natürlichen und synthetischen Östrogene gehören zur Gruppe der Steroidhormone. Steroidhormone sind eine Untergruppe der Hormone. Sie sind lipophil und können daher durch biologische Membranen diffundieren (Bögi 2003, S. 7).

„Steroide binden im Cytosol der Zielzellen an spezifischen Rezeptoren. Dieser Hormon/Rezeptor-Komplex wandert in den Zellkern, um dort durch DNA Interaktion eine differenzierte und meist länger anhaltende Beeinflussung der Genexpression auszulösen, über die die Wirkung des Hormons vermittelt wird“ (Bögi 2003, S. 7)

Im Vergleich zu den Xenoöstrogenen wurde die Bedeutung der natürlichen Östrogene bisher wenig untersucht (Giese 2004, S. 85), obwohl sie eine 1'000 bis 1'000'000fach höhere biologische Wirksamkeit haben. Synthetische Östrogene können sogar noch stärker wirksam sein als natürliche (Giese 2004, S. 9).

Die wichtigsten Vertreter der natürlichen Östrogene sind: 17 β -Östradiol (E₂), Östron (E₁) und Östriol (Giese 2004, S. 6). Im Folgenden wird hauptsächlich auf das 17 β -Östradiol eingegangen, da es das potenteste natürliche Östrogen ist (Kümmerer 2001) und auch zu therapeutischen Zwecken eingesetzt wird. Der wichtigste Vertreter der synthetischen Östrogene ist das 17 α -Ethinylöstradiol (EE₂) (Giese 2004, S. 5). Es ist das aufsässigeste unkonjugierte Steroidhormon (Fahrbach 2006, S. 68), ein endokriner Disruptor mit hohem Potential (Jaser 2003, S. 24). Und es ist der Hauptbestandteil der Anti-Baby-Pille (30-50 μ g/Pille) (Jaser 2003, S. 22), die weltweit zu den am meisten verkauften Arzneimitteln zählt (Kümmerer 2001).

Natürliche und synthetische Östrogene haben die typische Grundstruktur aller Steroidhormone: drei sechsgliedrige Ringe und einen fünfgliedrigen Ring aus C-Atomen (<http://flexikon.doccheck.com/Steroidhormon>).

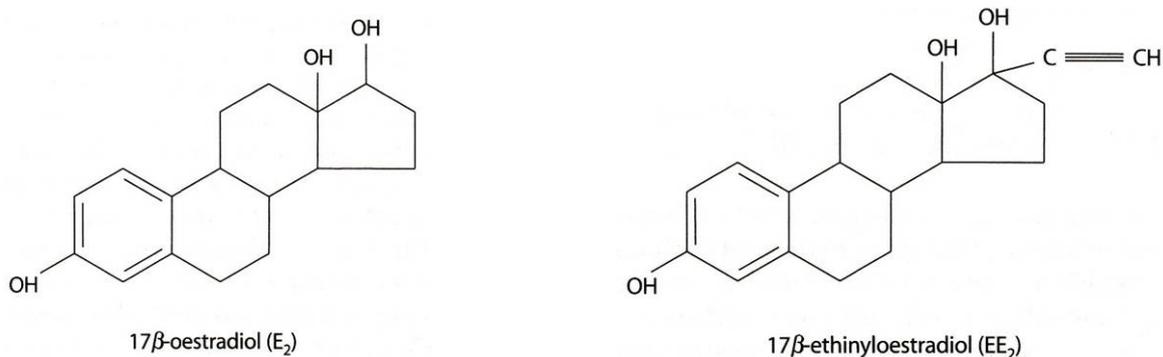


Abbildung 1: Chemische Struktur der natürlichen Östrogene E₂ und EE₂ (Kümmerer 2001).

Aus diesem Grundgerüst resultieren die typischen chemischen Eigenschaften der Steroidhormone, also auch der Östrogene: Östrogene haben einen relativ hohen $\log K_{ow}$ und somit eine Tendenz zur Bioakkumulation; einen hohen $\log K_{oc}$, (der linear mit dem $\log K_{ow}$ zusammenhängt), also ein hohes Sorptionspotential; niedrige Wasserlöslichkeit (lipophil) und einen geringen Dampfdruck (hoher Schmelzpunkt) (Kümmerer 2001).

Physiko-chemische Eigenschaften	E ₂	EE ₂
Molekulargewicht [g/mol]	272.4	296.4
Wasserlöslichkeit [mg/l]	12.96	4.83
log K _{ow}	3.1	4.2
Schmelzpunkt [°C]	178	146

Abbildung 2: Physiko-chemische Eigenschaften der natürlichen Östrogene E₂ und EE₂ (vgl. Kümmerer 2001).

4. Östrogene in der Umwelt

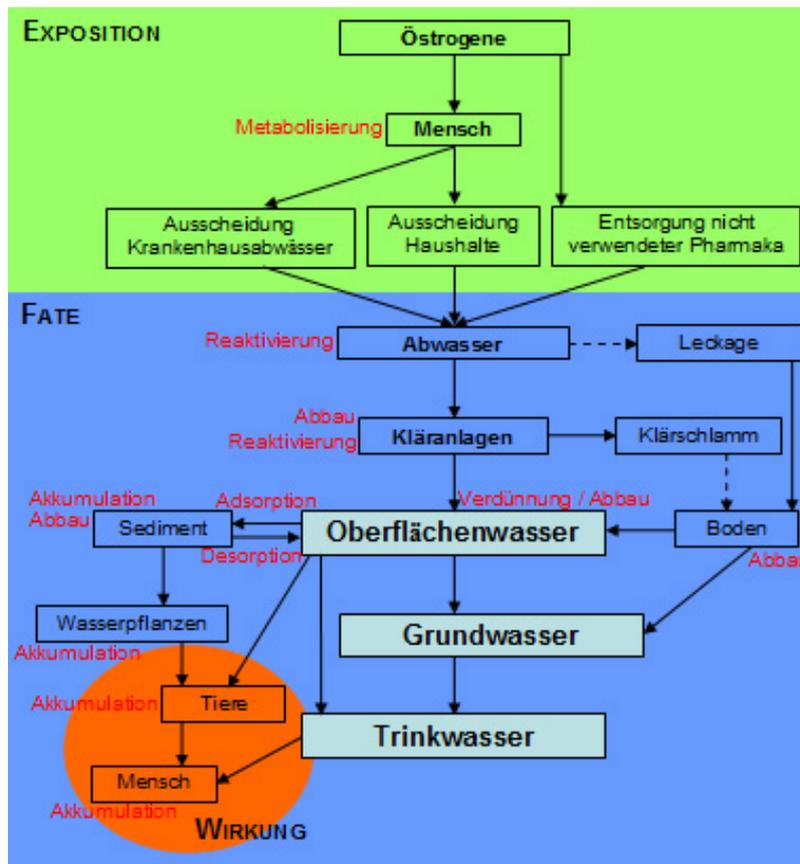


Abbildung 3: Übersicht der Exposition, Verteilung und Wirkung von Östrogenen in der Umwelt.

4.1 Exposition

Natürliche Östrogene werden endogen vom Organismus gebildet. „Von einer Frau werden ca. 8.0 bis 445.0 µg 17β-Östradiol pro Tag und von einem Mann werden ca. 6.0 bis 48.0 µg 17β-Östradiol pro Tag gebildet“ (Giese 2004, S. 6). Bei schwangeren Frauen werden mehr Östrogene gebildet - 28'000 bis 37'800 µg Gesamt-Östrogene pro Tag (Giese 2004, S. 6).

Zudem werden natürliche und synthetische Östrogene dem Organismus als Inhaltsstoffe von Humanarzneimitteln exogen zugeführt. EE₂ ist wichtigstes Bestandteil der Anti-Baby-Pille (Kümmerer 2001). Zudem werden Östrogene in der Humanmedizin auch bei Hormonsubstitutionstherapien verwendet. Diese werden bei der Therapie gegen Osteoporose, kardiovaskuläre Krankheiten, Inkontinenz, Alzheimer und anderen neurodegenerativen Krankheiten eingesetzt (Giese 2004, S. 5). Im Vergleich zu anderen Humanarzneimitteln werden die Östrogene aber nur in geringen Mengen verabreicht, denn sie wirken bereits in sehr kleinen Dosen (Reddersen 2004, S. 18).

Im Organismus werden die Östrogene vor dem Ausscheiden grösstenteils metabolisiert, v.a. indem sie Konjugate mit Schwefelsäure oder Glukuronsäure bilden. Diese Konjugate sind besser wasserlöslich und inaktiv (Kümmerer 2001).

4.2 Verbreitung und Abbau in der Umwelt

(1) Abwasser

Schon im Abwasser und später auch in der Kläranlage werden die Östrogene durch Enzyme und Mikroorganismen wieder dekonjugiert und somit auch wieder reaktiviert (Giese 2004, S. 20).

Während des Abwassertransports können die Östrogene durch allfällige Leckagen in den Boden gelangen. Mit dem Abwasser gelangen die Östrogene schliesslich in die Kläranlagen (Giese 2004, S. 14).

(2) Kläranlage

In der Kläranlage können die Östrogene „teilweise in der mechanischen Reinigungsstufe durch Anlagerung an Feststoffe aus dem Abwasser entfernt und in den Klärschlamm überführt werden“ (Levy 2005, S. 104). Die wichtigste Behandlungsstufe ist aber die aerobe biologische Reinigung, wo die Östrogene mikrobiell abgebaut werden können (Giese 2004, S. 19). Wie effektiv der Abbau ist, hängt von der Biozönose, von den vorhandenen Nährstoffen, der Temperatur und der Retentionszeit und den aeroben Verhältnissen im Belebtschlammbecken ab (Giese 2004, S. 20).

Die Östrogene werden in den „Kläranlagen effektiv, aber nicht vollständig eliminiert“ (Giese 2004, S. 19). Sie sind somit in relevanten Konzentrationen im Auslaufwasser feststellbar (Levy 2005, S. 14).

Abflüsse von Kläranlagen sind die grösste Quelle von natürlichen und synthetischen Östrogenen in die aquatische Umwelt (Giese 2004, S. 14). Es handelt sich dabei um einen permanenten, punktuellen Eintrag (Giese 2004, S. 14). Denn Östrogene werden laufend endogen produziert und auch die exogenen Humanarzneimittel mit östrogenen Wirkstoffen gehören zu den Arzneimitteln, die langfristig eingenommen werden. Also ist auch das Abwasser und damit auch der Ausfluss aus Kläranlagen permanent mit Östrogenen belastet.

Eliminationsraten von Kläranlagen:

E ₁ :	64%	(Jaser 2003, S. 22)
E ₂ :	75 - 91%	(Giese 2004, S. 19)
EE ₂ :	25 - 75 mal langsamer als E ₂ / persistent 64 - 78% (Brasilien)	(Jaser 2003, S. 23) (Reddersen 2004, S. 18/19)

Konzentrationen im Abwasser von Kläranlagen:

E ₁ :	19 ng/l	(Pawlowski, S. 46)
E ₂ :	2.5 - 25 ng/l	(Levy 2005, S. 104)
EE ₂ :	7 - 62 ng/l	(Pawlowski, S. 85)

(3) Klärschlamm

Wegen ihres hohen Sorptionspotentials besteht die Gefahr, dass die Östrogene im Klärschlamm akkumuliert werden. Durch das Aufbringen des Klärschlammes auf Felder könnten Östrogene dann in den Boden gelangen. Es sind aber bisher kaum Daten über die Östrogenkonzentration im Klärschlamm vorhanden (Giese 2004, S. 14).

(4) Oberflächengewässer

Durch Eintrag aus Abflüssen der Kläranlagen und Auswaschung belasteter Felder gelangen die Östrogene in die Oberflächengewässer. Diese verbreiten die Östrogene dann über weite Strecken (Giese 2004, S. 1). (In der Nordsee wurde zum Beispiel auch schon eine Östrogenkonzentration von 2.0 ng/l gemessen (Giese 2004, S. 17).)

Die Östrogenkonzentration wird im Oberflächengewässer verdünnt. Da wegen der hohen Bevölkerungsdichte in Deutschland manche kleinen Fließgewässer aber aus bis zu 50% Abwasser von Kläranlagen bestehen, ist der Verdünnungseffekt dort nicht mehr ausreichend und es kommen Östrogene in biologisch aktiven Konzentrationen vor (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 2002, S. 33).

Östrogene können durch vier Prozesse aus Oberflächengewässern eliminiert werden: Verdunstung, Photodegradation, Adsorption am Sediment und Biodegradation.

Die Verdunstung ist vernachlässigbar und auch Photodegradation findet nur sehr langsam statt (Giese 2004, S. 19).

Aufgrund des hohen $\log K_{oc}$ haben Östrogene ein hohes Sorptionspotential (Kümmerer 2001). Sie können also am Sediment adsorbiert werden.

Der wichtigste Abbauprozess für Östrogene in Oberflächengewässern ist die Biodegradation. Östrogene sind bei guten Bedingungen vollständig zu Kohlendioxid, Wasser und organischen Substanzen abbaubar (Giese 2004, S. 77). Der genaue Abbaumechanismus ist noch nicht bekannt (Giese 2004, S. 22). Nur aus Belebtschlamm konnten bisher zwei Bakterienarten isoliert werden, die in Reinkultur Östrogene abbauen konnten.

Im Boden und Flusswasser gelang dies nicht. Östrogene werden dort also wahrscheinlich durch Bakteriengemeinschaften verwertet (Giese 2004, S. 79/80).

Die Abbaukinetik hängt ausser von der Östrogenkonzentration auch noch von weiteren wichtigen Faktoren ab: von den Umweltbedingungen wie Temperatur oder pH-Wert (Im Winter verläuft der Abbau der Östrogene zum Beispiel langsamer als im Sommer. Deshalb verbreiten sich die Östrogene im Winter viel mehr (Giese 2004, S. 82).); von der Nahrungssituation im Gewässer (alternative oder konkurrierende organische Substrate); von der Biozönose und dem Keimgehalt des Gewässers und gerade wenn die Konzentration einer Substanz sehr niedrig ist, wie dies bei den Östrogenen meistens der Fall ist, „hängt die Abbaukinetik oft in kaum vorhersagbarer Weise von der Existenz von Kosubstraten ab“ (Giese 2004, S. 82).

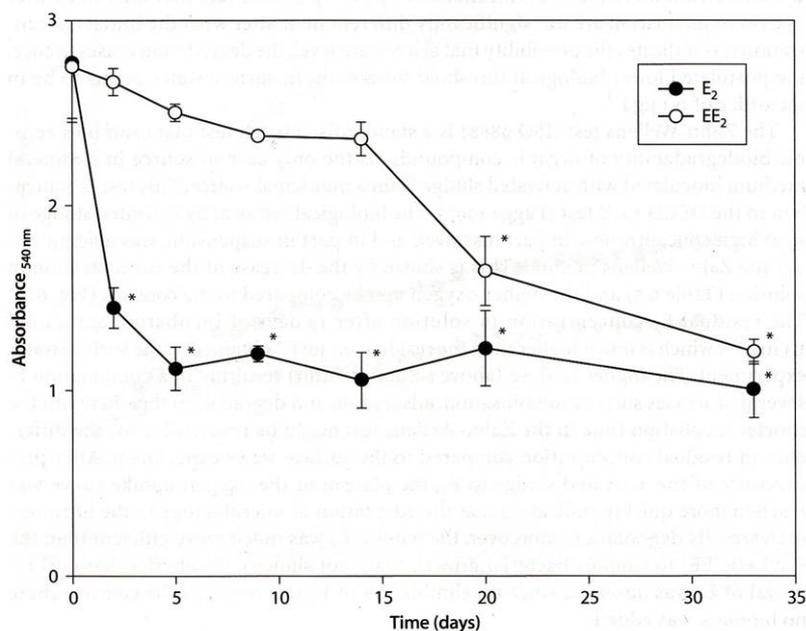


Abbildung 4: Biodegradationskurven für E₂ (schwarz) und EE₂ (weiss) (Kümmerer 2001).

Eine Untersuchung von Kozak et al. hat gezeigt, dass das natürliche Östrogen E_2 schneller mikrobiell abgebaut wird als EE_2 . Abbildung 4 zeigt die Biodegradationskurven für E_2 (schwarz) und EE_2 (weiss) über 33 Tage. E_2 ist schon nach 2 Tagen signifikant abgebaut. Die Mikroorganismen waren also bereits adaptiert oder haben sich schnell angepasst. EE_2 hat zuerst eine Lag-Phase von etwa 15 Tagen, bevor es auch signifikant abgebaut wird. Die Mikroorganismen mussten sich also erst anpassen, um es abzubauen zu können. Nach 33 Tagen ist die nachgewiesene östrogene Aktivität bei beiden Östrogenen etwa gleich.

Ausserdem haben unterschiedliche Konzentrationen von E_2 die Biodegradationsrate signifikant beeinflusst, obwohl auch hier die Werte bereits nach 3 Tagen wieder ähnlich waren. Dies legt die Vermutung nahe, dass ab einem bestimmten Level (ca. $0.1 \mu\text{g/l}$) die Biodegradation aufhört. Für niedrige Konzentrationen könnten Östrogene also persistent im Oberflächengewässer sein (Kümmerer 2001).

Konzentrationen in Oberflächengewässern:

E_2 :	<0.3 - 5.5 ng/l	(Kümmerer 2001)
EE_2 :	5.1 ng/l	(Reddersen 2004, S. 19)

(5) Sediment

Die Östrogene im Gewässer werden aufgrund des hohen $\log K_{oc}$ am Sediment adsorbiert, aber z.T. auch wieder desorbiert. Die Adsorption wird dabei durch folgende Faktoren beeinflusst: jahreszeitliche Variation der Regenmenge und Durchflussrate. Zudem kann die Adsorption gehemmt werden, wenn Substanzen im Gewässer sind, die um freie Bindungsstellen konkurrieren (Giese 2004, S. 17/18).

In den oberflächennahen Sedimentschichten, wo noch Sauerstoff vorhanden ist, können die Östrogene mikrobiell abgebaut werden (Giese 2004, S. 17). Weiter unten im Sediment, wo anaerobe Bedingungen herrschen, gibt es für E_2 erste Daten zu anaerobem Abbau, allerdings nur bis zum Zwischenprodukt E_1 (Fahrbach 2006, S. 8). Über die weitere Eliminierung und den Abbau von EE_2 gibt es noch keine Informationen (Fahrbach 2006, S. 68). Dies deutet auf eine Akkumulation von Östrogenen in anoxischen Umgebungen hin.

Die Östrogene im Sediment können auf Wasserpflanzen einwirken und von ihnen aufgenommen werden (Giese 2004, S. 17).

Konzentrationen im Sediment:

E_1 :	11.8 $\mu\text{g/kg}$	(Giese 2004, S. 17)
E_2 :	-	(Giese 2004, S. 17)
EE_2 :	22.82 ng/g	(Jaser 2003, S. 24)

(6) Boden

Die Östrogene reichern sich im Boden an, da sie lipophil sind. Sie werden dort durch Biodegradation abgebaut (Giese 2004, S. 78).

(7) Grundwasser

„Aufgrund der physiko-chemischen Eigenschaften sollten estrogenartige Steroide an Sedimenten adsorbieren und somit [eher] nicht durch die Bodenpassage in die Grundwasserleiter gelangen“ (Reddersen 2004, S. 20). Dennoch wurden auch im Grundwasser schon geringe Östrogenkonzentrationen gemessen.

Konzentrationen im Grundwasser:

E ₁ :	0.2 - 66 ng/l	(Giese 2004, S. 18)
E ₂ :	-	(Giese 2004, S. 18)
EE ₂ :	2.4 ng/l	(Reddersen 2004, S. 20)

(8) Trinkwasser

Über das Grundwasser können die Östrogene auch ins Trinkwasser gelangen. Zudem werden neben Grundwasserleitern auch zunehmend Oberflächengewässer genutzt (Pawlowski, S. 2). Bei der Trinkwasseraufbereitung wird dessen Gehalt an EDn nicht kontrolliert (Levy 2005, S. 16). „Die Konzentration ist infolge Verdünnung, Adsorption und Abbau [jedoch] gering“ (Giese 2004, S. 18).

Konzentrationen im Trinkwasser:

EE ₂ :	2.4 ng/l	(Reddersen 2004, S. 20)
-------------------	----------	-------------------------

(9) Organismen

Schliesslich können Östrogene auf verschiedenen Wegen auch in Organismen gelangen: über die Nahrung, über die respiratorische Oberfläche oder über dermale Adsorption. Aufgrund ihres höheren log K_{ow} neigen Östrogene zur Bioakkumulation. Sie können also über die Nahrungskette angereichert werden. (In den Gallen von Fischen wurden zum Beispiel Werte gemessen, die 10⁴- bis 10⁶-mal höher als die im Wasser waren.) Dies bedeutet ein Risiko für den Menschen als Endkonsument. Er kann über die Nahrung also Östrogene aufnehmen (Giese 2004, S. 11).

4.3 Wirkung

(1) Wirkung auf Tiere

„Das endokrine System beeinflusst [mit Hilfe der Hormone] alle wichtigen Funktionen eines Organismus, wie sexuelle Differenzierung und Reifung, Reproduktion, Wachstum, Metabolismus, Verdauung, kardiovaskuläre Funktionen und Exkretion“ (Jaser 2003, S. 20). ED haben also viele Angriffspunkte, an denen sie störend ins Hormonsystem eingreifen können (Levy 2005, S. 11). Die Folgeerscheinungen sind deshalb auch sehr vielfältig, wodurch auch lange kein Zusammenhang zwischen den einzelnen Phänomenen gesehen wurde.

Eine weitere Schwierigkeit für den Nachweis einer Ursache-Wirkungs-Beziehung besteht darin, dass hormonelle Störungen oft erst lange Zeit nach der Belastung auftreten, zum Beispiel erst bei den Nachkommen. Dadurch wird eine Rückverfolgung zur genauen Ursache nahezu unmöglich (Pawlowski, S. 2).

Für die Wirkung der ED in der Umwelt ist die endokrine Gesamtaktivität relevant (Pawlowski, S. 3). Es wurden im Labor aber auch Untersuchungen zur östrogenen Wirkung einzelner Substanzen gemacht.

Purdom et al. haben zum Beispiel für EE₂-Konzentrationen von 0.1 bis 0.5 ng/l eine Verweiblichung bei einzelnen männlichen Fischen beobachtet (Weigel 2003, S. 7). Obwohl die Konzentrationen an synthetischen Östrogenen in den Oberflächengewässern relativ gering sind, sind sie somit dennoch von grosser Bedeutung (Reddersen 2004, S. 19).

Da sich die ED in der Umwelt über die Oberflächengewässer ausbreiten, „sind Organismen, die aufgrund ihrer Lebensweise zumindest einen Teil ihres Daseins obligatorisch im Wasser verbringen, besonders gefährdet“ (Bögi 2003, S. 9). Dazu gehören zum Beispiel Fische und Amphibien, aber auch Invertebraten.

EDn mit östrogenen Wirkung können zudem nachteilige Effekte auf Reptilien, Vögel und Säugetiere haben, da Steroidhormone und die Hormonrezeptoren sich in der Evolution kaum verändert haben (Giese 2004, S. 9).

„Treten die Einflüsse in kritischen Entwicklungsphasen auf, sind sie permanent und irreversibel“ (Giese 2004, S. 9).

Es wurden u.a. folgende Auswirkungen von östrogen wirksamen Substanzen auf Tiere beobachtet: Missbildungen der Sexualorgane, Verhaltensanomalien bei der Brutpflege, Fruchtbarkeitsstörungen, eine extrem hohe Sterblichkeit beim Nachwuchs oder der Untergang ganzer Tierpopulationen (Colborn / Dumanoski / Peterson Myers 1996, S. 26/45).

(2) Wirkung auf Menschen

Endokrine Disruptoren „stehen im Verdacht, die Gesundheit des Menschen durch Beeinflussung der fetalen Entwicklung, einer Erhöhung der Rate von Brustkrebs, Hodenkrebs, Hodenhochstand und einem fortschreitenden Rückgang der fertilen Spermienzahl des Mannes zu beeinträchtigen“ (Bögi 2003, S. 9).

„Ob [aber] tatsächlich ein Kausalzusammenhang besteht, kann noch nicht abgeschätzt werden“ (Ladewig 2004, S. 1).

5. Risikoanalyse

Östrogene kommen in Konzentrationsbereichen von ng/l bis µg/l in der Umwelt vor. Sie „liegen also ausserhalb der für aquatische Organismen akuten toxischen Konzentrationen, aber innerhalb der wirksamen Konzentrationen für Störungen ihres endokrinen Systems“ (Levy 2005, S. 15).

„Die Gefährdung, die von anthropogenen Substanzen oder Substanzgemischen für die Umwelt ausgeht, wird gegenwärtig in erster Linie durch (öko-) toxikologische Studien bestimmt“ (Bögi 2003, S. 7). Diese reichen aber nicht aus, um das vollständige Potential zu erfassen, mit dem Stoffe die Umwelt beeinträchtigen können (Bögi 2003, S. 7).

Zur Beurteilung von Störungen ist die endokrine Gesamtaktivität von Bedeutung, da kumulative oder ausgleichende Effekte durch die Interaktion verschiedener ED anzunehmen sind. Es ist also unbedingt erforderlich, vermehrt Untersuchungen unter realen Bedingungen im Freiland durchzuführen (Pawlowski, S. 3/4).

6. Maßnahmen

Um den Eintrag von Östrogenen in die Umwelt zu reduzieren, sollte die Beseitigung derselben durch die Kläranlagen effizienter werden. Das Klärwasser könnte zum Beispiel länger im Belebtschlammbecken gelassen werden und dieses sollte eine ausreichende Temperatur und aerobe Verhältnisse haben, um die Biodegradation der Östrogene positiv zu beeinflussen (Giese 2004, S. 83).

Die Reinigung in den Kläranlagen könnte auch noch durch spezielle Verfahren wie Ozonung, Filtration oder Umkehrosmose ergänzt werden.

Bei der Trinkwasseraufbereitung sollten auch Verfahren zur Beseitigung von Östrogenen eingesetzt werden.

Zudem sollte die Pharmazieindustrie nach umweltverträglicheren Arzneimitteln suchen.

Literatur

- Colborn, Theo / Dumanoski, Dianne / Peterson Myers, John (1996): Die bedrohte Zukunft. Gefährden wir unsere Fruchtbarkeit und Überlebensfähigkeit?, München.
- Kozak, R.G. / D'Haese, I. / Verstraete, W.: Pharmaceuticals in the Environment: Focus on 17 α -ethinyloestradiol, in: Kümmerer, Klaus (Hrsg.) (2001): Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks, Berlin Heidelberg.
- Träger, Lothar (1977): Steroidhormone. Biosynthese, Stoffwechsel, Wirkung, Berlin Heidelberg.
- Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 168, Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft e. V., Stuttgart / Metzger, Jörg (wiss. Leitung) (2002): Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt – eine Bedrohung? 2. Hydrochemisches und Hydrobiologisches Kolloquium am 14.03.2002, München.
- <http://flexikon.doccheck.com/Steroidhormon> (27.09.2008).
- Dissertationen:
- Giese, Christiane (2004): Untersuchungen zur Biodegradation von Östrogenen im aquatischen Milieu, Freie Universität Berlin.
- Fahrbach, Michael (2006): Anaerobic degradation of steroid hormones by novel denitrifying bacteria, Technische Hochschule Aachen.
- Pawlowski, Sascha: Kombinierte Freiland- und Laboruntersuchungen zur Wirkung endokriner Schadstoffe auf Fische, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Weigel, Stefan (2003): Occurrence, distribution and fate of pharmaceuticals and further polar contaminants in the marine environment, Universität Hamburg.
- Jaser, Wolfgang (2003): Effekte von 17 α -Ethinylestradiol und Trenbolon auf das Zooplankton aquatischer Modellökosysteme, Technische Universität München.
- Levy, Gregor (2005): Gewässerbelastung mit endokrin wirksamen Substanzen: Untersuchungen zu Einflüssen auf die Reproduktionsbiologie von *Xenopus laevis*, Humboldt-Universität zu Berlin.
- Reddersen, Kirsten (2004): Das Verhalten von Arzneimittelrückständen im Wasserkreislauf Berlins, Technische Universität Berlin.
- Ladewig, Vanessa (2004): Der Einfluss von hormonell wirksamen Umweltchemikalien auf die Populationsökologie von *Gammarus fossarum*, Technische Universität Dresden.
- Bögi, Christian (2003): Endokrin wirksame Stoffe (endocrine disruptors) und deren Wirkungen auf die Sexualdifferenzierung bei dem Amphib *Xenopus laevis*: Untersuchungen *in vitro*, *in vivo* und im Freiland, Humboldt-Universität zu Berlin.

II. Vorkommen und Risikobewertung von Humanarzneimitteln in der Umwelt

Henning Wittenbrink

1. Einleitung

Das Thema der Umweltbelastung durch Humanarzneimittel beschäftigte zum ersten Mal Mitte der 1970er Jahre die Öffentlichkeit, als bei der Analyse von Gewässerproben in den USA Rückstände von Steroidhormonen gefunden wurden. In den 1980er Jahren trat das Thema dann sowohl in der Öffentlichkeit als auch in der Wissenschaft auf Grund der akuten Gewässerbelastung durch andere Schadstoffe in den Hintergrund. Erst Anfang der 1990er Jahre rückte es vor allem durch einige Messungen hoher Konzentrationen des Lipidsenkers „Clofibrinsäure“ (z.B. in Berlin) wieder in den Fokus der Wissenschaft. (vgl. Kümmerer 2001 S.1)

Inzwischen existieren umfangreiche Studien über das Vorkommen von Humanarzneimitteln in der Umwelt und auch die Politik hat reagiert und z.B. auf europäischer Ebene eine Umweltprüfung neuer Humanarzneimittelwirkstoffe im Zulassungsverfahren verankert.

Diese Arbeit ermöglicht einen groben Überblick über die Problematik von Humanarzneimittelwirkstoffen in der Umwelt. Nach einem einleitenden Teil wird insbesondere auf die Möglichkeiten ihr Vorkommen zu bestimmen eingegangen. Im letzten Teil wird das allgemeine Vorgehen bei einer Risikobewertung anhand von Beispielen aus dem Bereich der Humanarzneimittel erläutert und ein Einblick in die rechtliche Lage auf europäischer Ebene gegeben.

1.1 Klassifikation

Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Arzneimittelwirkstoffe bietet sich eine Klassifikation der Stoffe für die weitere Betrachtung an. Dies kann nach unterschiedlichen Gesichtspunkten geschehen. Verbreitete Unterscheidungsmerkmale sind der medizinische Zweck sowie die klassische Gruppierung chemischer Stoffe nach ihrer molekularen Struktur. Letztere wird in der Betrachtung von Humanarzneimitteln in der Regel jedoch ausschließlich genutzt um Untergruppen in der Klassifikation nach medizinischem Zweck zu bilden. So zum Beispiel die

Gruppierung in β -Lactame, Penicilline und Cephalosporine innerhalb der Gruppe der Antibiotika. (vgl. Kümmerer 2001 S.1f) Die folgende Tabelle liefert einen kurzen Überblick über eine Auswahl von Wirkstoffgruppen, welche im Rahmen dieser Arbeit von Interesse sind.

Tabelle I.1: Wirkstoffgruppen von Humanarzneimitteln und Zweck ihres medizinischen Einsatzes

Klassenbezeichnung	Wirkung
Analgetika	schmerzstillend bzw. -unterdrückend, oft zusätzlich entzündungshemmend (Antiphlogistika) und/oder Fiebersenkend (Antipyretika)
Antibiotika	töten durch unterschiedliche Methoden (z.B. Manipulation der Zellwände) Bakterien und Protozoen
Antidiabetika	manipulieren den Blutzuckerspiegel zur Behandlung von Diabetes, z.B. Insulin
Antiparasitika	bekämpfen Parasiten wie Protozoen oder Würmer indem sie z.B. in den Stoffwechsel der Parasiten eingreifen oder die Vermehrung verhindern
Chemotherapeutika	werden vor allem in der Krebstherapie eingesetzt um z.B. das Zellwachstum zu hemmen (Zytostatika)
Kontrastmittel	modifizieren Untersuchungssignale, z.B. Iodverbindungen, welche Röntgenstrahlen absorbieren
Lipidsenker (Statine)	hemmen die Cholesterinproduktion zur Behandlung von Fettstoffwechselstörungen
Ovulationshemmer	verhindern den Eisprung durch Beeinflussung des hormonellen Regelkreises, z.B. Östrogene
Psychopharmaka	wirken symptomatisch auf die menschliche Psyche ein, z.B. durch Manipulation des Neurotransmitterhaushalts
β -Blocker	Senken den Blutdruck, indem sie die Wirkung körpereigener Stresshormone wie z.B. Adrenalin hemmen

1.2 Eintragswege

Wirkstoffe aus Humanarzneimitteln und ihre Metaboliten gelangen auf unterschiedlichen Wegen in die Umwelt. Der Hauptpfad führt über die Ausscheidungen der Patienten in die Kläranlagen. Dort werden die Stoffe teilweise abgebaut oder im Klärschlamm adsorbiert. Die übrigen Stoffe und Metaboliten gelangen von den Kläranlagen direkt in die Oberflächengewässer und von dort wiederum teilweise in den Boden und das Grundwasser. Wird der Klärschlamm noch landwirtschaftlich genutzt, so können die Stoffe auch über diesen Weg direkt in den Boden gelangen. Ein zweiter Eintragsweg in die Umwelt geht von der Entsorgung nicht verwendeter (oft abgelaufener) Medikamente aus. Bei unsachgemäßer Entsorgung über die Toilette gelangen die Stoffe wiederum in die Kläranlagen. Werden die Medikamente über den Hausmüll entsorgt können sie bei Deponierung der Abfälle über Deponiesickerwässer ins Grundwasser gelangen. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass auch über Abwässer und Abfälle der Arzneimittelproduktion sowie Unfall bedingte Emissionen beim Transport Arzneimittelwirkstoffe in die Umwelt eingetragen werden, der Anteil dieser Pfade an der Gesamtemission ist allerdings als eher gering einzuschätzen. (vgl. Kümmerer 2001 S.4)

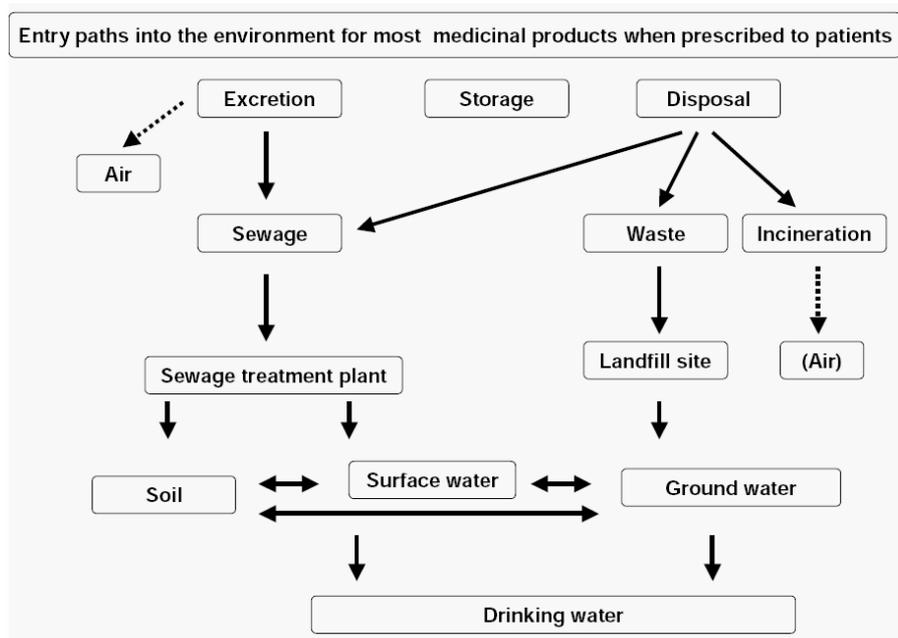


Abbildung I.1: Eintragswege in die Umwelt (Quelle: EMEA 2006)

1.3 Umweltwirkung

Während die Wirkung von Arzneimitteln auf den Menschen sehr umfangreich erforscht ist, ist über die Umweltwirkung dieser Stoffe vergleichsweise wenig bekannt. Erst in den letzten Jahren wird mehr und mehr auch die Umweltwirkung von Humanarzneimitteln untersucht, wodurch nun für einzelne Stoffe schon genauere Erkenntnisse über die Umweltwirkung vorliegen.¹ Allgemein sind Arzneimittel entsprechend ihrer gewünschten Wirkung in der Regel biologisch hoch aktive Stoffe und bekämpfen z.B. Bakterien, Pilze oder höhere Organismen, manipulieren auf unterschiedliche Weise die Signalübertragung innerhalb eines Organismus oder töten z.B. gezielt entartete Zellen. (vgl. Schlimm 2005 S.9) Im breiten Spektrum der Humanarzneimittel sind zudem eine Vielzahl krebserzeugender, erbgutverändernder oder reproduktionstoxischer, sowie hoch persistenter Stoffe zu finden. (vgl. Kümmerer 2001 S.4f)

¹ Ein Beispiel wird im Abschnitt 3.2 gegeben

2. Vorkommen

Um das Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in der Umwelt zu analysieren bieten sich zwei verschiedene Methoden an. Neben der Konzentrationsmessung einzelner Stoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten, bietet sich auch die Möglichkeit aus den Verbrauchsmengen der Medikamente einen Gesamteintrag in die Umwelt zu kalkulieren. Beide Methoden werden im folgenden an zwei beispielhaften Studien vorgestellt. Punktuelle Messungen für spezielle Arzneimittelwirkstoffe wurden schon in den 1970er Jahren durchgeführt, doch erst in den letzten Jahren wurden auch in größer angelegten Studien koordiniert an vielen Messpunkten in einem Gebiet Konzentrationsdaten für ein breites Spektrum an Wirkstoffen und ihren Metaboliten erhoben. (vgl. Pfluger 2001 S.11f) Eine solche, sehr umfangreiche Studien für Deutschland ist das Monitoringprogramm des Bund/Länderausschusses Chemikaliensicherheit (BLAC), welches im Jahr 2003 veröffentlicht wurde.

2.1 BLAC-Monitoring

Für das Monitoringprogramm des BLAC wurden über ein ganzes Jahr verteilt (August 2000 – September 2001) an ca. 250 Messstellen in der Bundesrepublik insgesamt annähernd 700 Proben genommen. Diese wurden in regionalen, sowohl staatlichen als auch privaten Laboren untersucht um lange Transportwege zu vermeiden. Zur Qualitätssicherung wurden dabei in sog. Ringtests identische Testproben analysiert. (vgl. BLAC 2003 S.20f) Die Probennahme erfolgte in Kläranlagenzuläufen und -abläufen, repräsentativen und exponierten Grund- und Oberflächengewässern, Uferfiltraten und einigen Deponiesickerwässern. Insgesamt wurden 39 Einzelwirkstoffe aus neun Wirkstoffgruppen untersucht (s. Tabellen II.1, II.2). Zusätzlich wurden für spezielle Fragestellungen weitere Wirkstoffe sowie Feststoffproben aus Böden, Klärschlämmen und Sedimenten in diversen Einzeluntersuchungen analysiert. (vgl. BLAC 2003 S.65ff) Fünf der Wirkstoffgruppen wurden in allen neun beteiligten Laboren untersucht (Gruppe A) wodurch für diese ein sehr umfassender Datensatz für die Bundesrepublik erhoben wurde. Die anderen vier Wirkstoffgruppen konnten auf Grund der technischen Ausstattung nicht in allen Laboren untersucht werden (Gruppe B). Die Tabellen II.1 und II.2 geben einen Überblick über die untersuchten Stoffe.

Tabelle II.1: Stoffgruppe A des BLAC-Monitoringprogramms (Quelle: Rohweder 2005)

Betablocker	Bronchospasmolytika, Sekretolytika	Antiphlogistika	Psychopharmaka, Antiepileptika	Lipidsenker Metaboliten
Metoprolol	Salbutamol	Phenazon	Diazepam	Clofibrinsäure
Propranolol	Clenbuterol	Dimethylaminophenazon	Carbamazepin	Bezafibrat
Atenolol	Terbutalin	Propyphenazon		
Bisoprolol	Ambroxol	Diclofenac		
Sotalol	Bromhexin	Ketoprofen		
		Ibuprofen		
		Indometacin		
		Naproxen		

Zytostatika (5 Labors)	Östrogene (6 Labors)	Antibiotika / Chemotherapeutika (5 Labors)	Röntgenkontrastmittel (3 Labors)
Ifosfamid	Estron	Clarithromycin	Iopamidol
Cyclophosphamid	Estradiol	(Dehydrato-) Erythromycin	Iopromid
	Ethinylestradiol	Roxithromycin	Iomeprol
	Mestranol	Sulfamethoxazol	Amidotrizoesäure
		Sulfadimidin	
		Trimethoprim	
		Chloramphenicol	

Tabelle II.2: Stoffgruppe B des BLAC-Monitoringprogramms (Quelle: Rohweder 2005)

Die meisten untersuchten Stoffe wurden flächendeckend in deutschen Gewässern gefunden, nur die Östrogenkonzentration lag in der Regel unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Mindestbestimmungsgrenzen waren für Östrogene bei 0,001 µg/l und für die übrigen Stoffe bei 0,05 µg/l festgelegt worden. Wie zu erwarten zeigen die Oberflächengewässer ein ähnliches Belastungsmuster wie die Kläranlagenabläufe, wobei die Messwerte der Oberflächengewässer auf Grund der Verdünnung auf einem wesentlich niedrigeren Niveau als die Kläranlagenabläufe liegen. Vergleicht man die Messergebnisse der Kläranlagenzuläufe mit den -abläufen fällt insbesondere ein starker Konzentrationsabfall des Antiphlogistikums „Ibuprofen“ auf. Untersuchungen über das Abbauverhalten in Kläranlagen bestätigen die gute Abbaubarkeit dieses Arzneimittelwirkstoffes. (vgl. Rohweder 2005 S.120)

Sowohl in den Kläranlagenzuläufen und -abläufen als auch in den Oberflächengewässern zeigten sich besonders hohe Konzentrationen bei den Röntgenkontrastmitteln (Amidotrizoesäure, Iopamidol, Iopromid und Iomeprol), welche allerdings sehr stark zwischen den Mess-

punkten differierten und insbesondere im ländlichen Raum auf einem wesentlich geringeren Niveau als in dicht besiedelten Gebieten lagen. Desweiteren fallen insbesondere das Antiepileptikum „Carbamezepin“, das Antiphlogistikum „Diclofenac“ und der Lipidsenker „Bezafibrat“ mit hohen Messwerten auf, gefolgt von den β -Blockern „Metoprolol“ und „Sotalol“ sowie dem Chemotherapeutikum „Sulfamethoxazol“.

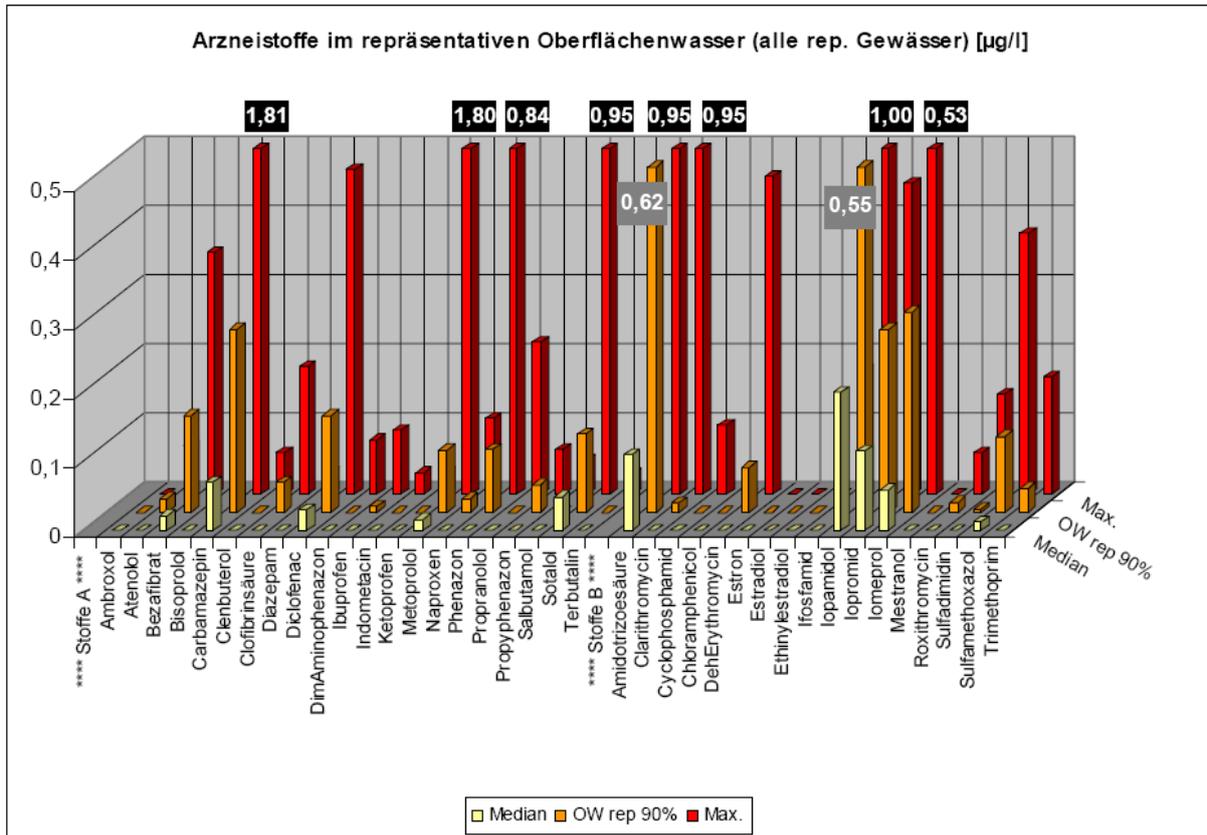


Abbildung II.1: Arzneistoffgehalte in repräsentativen Oberflächengewässern (Quelle: BLAC 2003)

Differenziert man die Ergebnisse der Fließgewässermessungen nach einzelnen Flusssystemen ergeben sich erhebliche Unterschiede in der Höhe der Messwerte, die Unterschiede im Belastungsmuster sind jedoch nur gering. Die Höhe der Messwerte verhält sich dabei scheinbar proportional zur Bevölkerungsdichte und umgekehrt proportional zur Wassermenge im Einzugsgebiet. (vgl. Rohweder 2005 S.122)

2.2 Verbrauchsmengen

Eine alternative Methode zur Messung ist die Kalkulation der Umweltkonzentration über die Verbrauchsmengen der Humanarzneimittel. Dazu werden möglichst genaue Datengrundlagen über den Arzneimittelgebrauch benötigt. Da in Deutschland die Medikamentenhersteller ge-

setzlich nicht dazu verpflichtet sind Verkaufszahlen einzelner Wirkstoffe zu veröffentlichen und nur hoch aggregierte Umsatzzahlen von Wirkstoffgruppen veröffentlichen muss für die Bundesrepublik auf andere Erhebungen zurückgegriffen werden. Eine Möglichkeit bieten hier die Verschreibungsdaten der gesetzlichen Krankenkassen, die jährlich im Arzneiverordnungsreport vom wissenschaftlichen Institut der AOK veröffentlicht werden. Eine andere Quelle, die auch privat Versicherte und die Selbstmedikation berücksichtigt, sind empirische Erhebungen von Verkaufszahlen, die von Marktforschungsunternehmen wie z.B. der IMS Health AG durchgeführt werden. Beide Quellen nutzt z.B. eine Studie des Institut für Umweltschutz und Qualitätssicherung Dr. Krenzel GmbH (ein privates Forschungsinstitut und Labor) als Datengrundlage. Für das Jahr 2001 wurde aus diesen Daten eine Gesamtverbrauchsmenge von ca. 38 Mio. kg aus 2671 verschiedenen Arzneimittelwirkstoffen berechnet. Die der Masse nach am meisten verbrauchten Arzneimittelwirkstoffe sind die beiden Schmerzmittel Acetylsalicylsäure (ASS) und Paracetamol, gefolgt von dem Desinfektionsmittel Povidon-Iod, dem Antidiabetikum Metformin und dem Antiphlogistikum Ibuprofen. (vgl. Huschek 2004 S.86) Mit Hilfe der empfohlenen Tagesdosen² der einzelnen Medikamente und unter Berücksichtigung typischer Metabolismen und Exkretionsprofile schätz die Studie auch die Umweltkonzentration (PEC) der einzelnen Wirkstoffe ab. Hierzu wird die Formel der europäischen Arzneimittelagentur (EMA)³ verwendet. (vgl. Huschek 2004 S.84)

Ein wissenschaftlicher Vergleich der beiden vorgestellten Methoden kann im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden. Eine Sichtung der Daten der IMS Health AG (vgl. BLAC S.154ff) bestätigt lediglich, dass Arzneimittel für die im Rahmen der BLAC Studie vergleichsweise hohe Konzentrationen gemessen wurden, auch vergleichsweise hohe Werte in den Verbrauchsdaten vorweisen. Große Unterschiede zwischen dem Verbrauchsmuster und dem Muster der Messwerte im Kläranlagenzulauf weisen zudem auf die zentrale Bedeutung des Metabolismus im menschlichen Körper für die Kalkulation über Verbrauchsdaten hin.

² Empfohlene Tagesdosen der WHO oder der Roten Liste[®], einer Datenbank mit Informationen über alle in Deutschland zugelassenen Medikamente

³ s. Abschnitt 3.4

3. Risikobewertung

3.1 Vorgehensweise

Eine Risikobewertung lässt sich im allgemeinen in vier Schritte einteilen. Am Anfang steht die Phase der Zielformulierung, in der die zu betrachtenden Umweltkompartimente und Spezien ausgewählt und Ziele formuliert werden, die für diese erreicht werden sollen. Ziele wie z.B. Überleben und Wachstum bzw. Reproduktionsfähigkeit von Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen oder die Erhaltung der Trinkwasserqualität lassen sich dann in festen Zielgrößen („assessment endpoints“) parametrisieren. (vgl. Hartemann 2001 S.109;114f) Im Anschluss erfolgt eine Untersuchung der Effekte des betrachteten Stoffes bei unterschiedlichen Konzentrationen in Wirkungstests (s. Abschnitt 3.2) und die Kalkulation der zu erwartenden Konzentrationen in der Expositionsabschätzung (s. Abschnitt 3.3). In der Auswertung werden schließlich die Ergebnisse der Wirkungstests und der Expositionsabschätzung abgeglichen und die am Anfang formulierten Ziele überprüft. Bei einem festgestellten Risiko folgt dann ggf. ein Risikomanagement mit Maßnahmen zur Eindämmung der Gefahr (z.B. Verweigerung der Zulassung in einem Zulassungsverfahren). (vgl. Römbke 2001 S.126f)

3.2 Wirkungstests

Die Untersuchung der Effekte potentieller Schadstoffe kann mit verschiedenen biologischen Methoden erfolgen. Neben Biomarkern, Feldstudien und Struktur-Wirkungs-Beziehungen⁴ werden vor allem direkte Toxizitätstests an einer bestimmten Spezie in Form von Bioassays bzw. Mesokosmosstudien an mehreren Arten eingesetzt. Dabei können verschiedene Kenngrößen ermittelt werden, die später in der Auswertung den berechneten Expositionsdaten gegenübergestellt werden. Als Kenngröße wird in der Regel entweder die höchste Dosis bzw. Konzentration verwendet bei der kein negativer Effekt festgestellt werden konnte⁵ (z.B. NOEL⁶, NOEC⁷) oder die mittlere letale Dosis (LD50) bzw. Konzentration (LC50)⁸. (vgl. Hartemann 2001 S.110ff)

⁴ Structure-activity relationships (SAR) sind Zusammenhänge zwischen chemischen Strukturen und biologischen Effekten

⁵ keine signifikante statistische Abweichung von der Kontrollgruppe

⁶ no observed effect level

⁷ no observed effect concentration

⁸ die Dosis/Konzentration bei der im Mittel 50% einer Population sterben

In der Risikobewertung der EU werden diese Werte mit Hilfe eines Sicherheitsfaktors in den PNEC-Wert⁹ umgerechnet. Dieser Faktor liegt zwischen 1 und 1000 und bestimmt sich vor allem durch den Umfang der zugrunde liegenden Daten. (vgl. ECB S.100f) Abbildung III.1 zeigt das Ergebnis eines Wirkungstests für das Analgetikum Diclofenac an Regenbogenforellen, welche dem Stoff in unterschiedlichen Konzentrationen für 28 Tage ausgesetzt wurden um anschließend u.a. den Proteingehalt der Nierentubuli zu messen. Dieser war schon bei einer Konzentration von 1 µg/l deutlich erhöht und bei einer Konzentration von 5 µg/l traten bereits schwerwiegende pathologische Veränderungen von Niere und Kiemen auf. (vgl. Schwaiger 2005 S.219) Die NOEC liegt also bei < 1 µg/l. Ohne Absicherung durch weitere Untersuchungen läge die korrespondierende PNEC entsprechend bei < 1 ng/l.

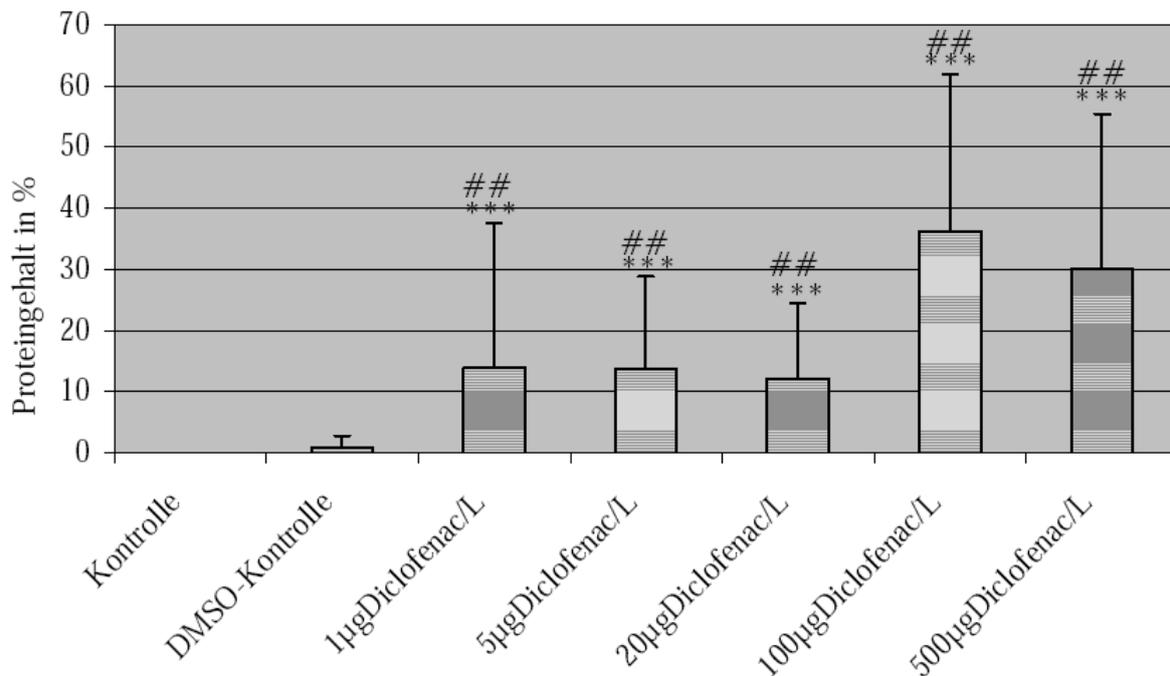


Abbildung III.1: Proteingehalt der Nierentubuli (% der Gesamttubulusfläche) nach 28-tägiger Exposition in Diclofenac (Mittelwerte ± Standardabweichung) (Quelle: Schwaiger 2005)

3.3 Exposition

Bei der Expositionsabschätzung kommen neben Labortests und Feldstudien vor allem mathematische Modelle zum Einsatz. Diese simulieren mit Hilfe der physiochemischen Eigenschaften der Stoffe (insbesondere Verteilungskoeffizienten) und Daten über biotische und abiotische Transformation (z.B. Halbwertszeiten) die Verteilung eines Stoffes auf die unter-

⁹ probable no-effect concentration (vgl. Abschnitt 3.4)

schiedlichen Umweltkompartimente. Für eine allgemeine Risikobewertung werden dabei generische Multimediamodelle benutzt, die also nicht ein real existierendes Gebiet abbilden sondern eine repräsentative Durchschnittsumwelt beschreiben. Entscheidend für die Aussagekraft eines Modells ist insbesondere die Datengrundlage. Hier fehlen im Bereich der Humanarzneimittel noch häufig wichtige Daten z.B. über die Abbauprozesse wie den biotischen Abbau durch Mikroorganismen oder abiotische Prozesse (z.B. Photolyse). So liegen auch dem Expositionsmodell für das Psychopharmakon „Diazepam“ in Abbildung III.2 zwar für diesen Stoff ermittelte Verteilungskoeffizienten zugrunde, doch wurden mangels Daten über die Transformationsprozesse lediglich Standardhalbwertszeiten eingesetzt. (vgl. Di Guardo 2001 S.93ff)

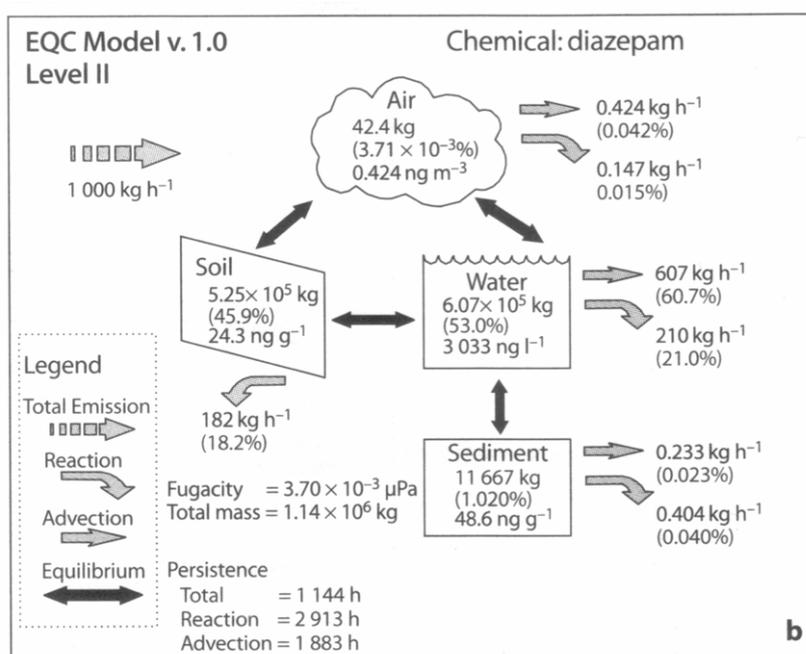


Abbildung III.2: Level II Multimediamodel (thermodynamisches Gleichgewicht) der Exposition von Diazepam (Quelle: Di Guardo 2001)

Mit Hilfe eines Expositionsmodells lässt sich schließlich für eine beliebige Immission des Stoffes in die Umwelt die erwartete Konzentration in den unterschiedlichen Umweltkompartimenten ermitteln. In der Risikobewertung werden diese Werte für eine erwartete Immission ermittelt. Ein solcher Wert ist z.B. die „predicted environmental concentration“ (PEC), welche im EU-Bewertungsprozess für Humanarzneimittel benutzt wird. In der Auswertung können diese erwarteten Konzentrationen dann mit den Effektkonzentrationen aus den Wirkungstests verglichen werden um das Risiko abzuschätzen.

3.4 EU-Leitfaden

Im Jahr 2006 veröffentlichte die europäische Arzneimittelagentur (EMA) einen Leitfaden zur Umweltbewertung von Humanarzneimitteln, der fortan als Grundlage für die Umweltbewertung im europäischen Zulassungsverfahren dient. Ein zentrales europäisches Zulassungsverfahren existiert bereits seit 1995, doch erst durch die Arbeit des 2004 gegründeten EU-Projekts zur Umweltrisikobewertung von Humanarzneimitteln (ERAPharm) wurde eine umfassende Umweltbewertung in das Zulassungsverfahren integriert. So ist seit September 2005 das europäische Arzneimittelgesetz eine Umweltprüfung jedes zuzulassenden Medikaments nach dem im Leitfaden der EMA beschriebenen Verfahren vor. Dieses gliedert sich in zwei Phasen.

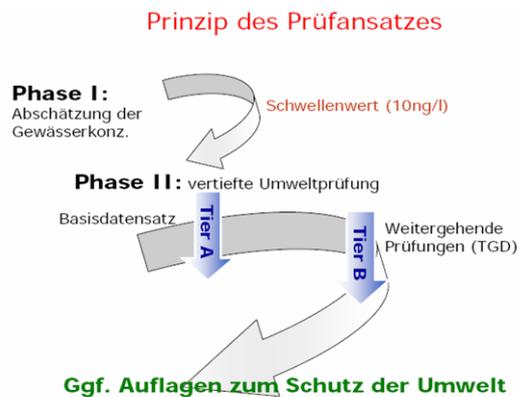


Abbildung III.3: Ablauf der Prüfung gemäß dem EU-Leitfaden (Quelle: Apel 2005)

In der ersten Phase wird in einer groben Abschätzung die voraussichtliche Konzentration des untersuchten Stoffes in Oberflächengewässern (PEC_{OG}) ermittelt. Dazu verwendet die EU folgende Formel (vgl. EMA 2006 S.5):

$$PEC_{ow} = \frac{Dosis \left[\frac{mg}{Einw. \cdot d} \right] \cdot F_{Pen}}{Abwasser \left[\frac{l}{Einw. \cdot d} \right] \cdot Verdünnung}$$

Als Dosis verwendet das Verfahren die maximale, empfohlene Tagesdosis (nach Herstellerangabe). Für die anderen Faktoren werden Standardwerte eingesetzt. Abwasser (200) und Verdünnung (10) entsprechen den allgemeinen rechtlichen Vorgaben der EU (ECB 2003) und der Marktdurchdringungsfaktor F_{Pen} (1%) wurde aus den Verbrauchsdaten der IMS Health AG berechnet (95-Perzentil; vgl. EMA 2006 S.11).

Diese PEC_{OW} dient als erstes Ausschlusskriterium, denn falls sie unter dem Grenzwert von 10 ng/l liegt, wird davon ausgegangen, dass auf Grund der geringen Menge kein Umweltrisiko besteht und auf eine intensivere Prüfung (Phase II) verzichtet. Einige Stoffgruppen von denen eine Wirkung in sehr geringen Konzentration bekannt ist, wie die endokrinen Disruptoren (z.B. Östrogene), sind von diesem Ausschlussverfahren ausgenommen und werden in jedem Fall in Phase II untersucht. (vgl. Apel 2005 S.30) Phase II ist wiederum in zwei Stufen unterteilt. Stufe A entspricht dabei einer allgemeinen Risikobewertung. So werden Wirkungstests an Algen, Daphnien, Fischen und Mikroorganismen durchgeführt und PNEC-Werte ermittelt (vgl. Abschnitt 3.2). Um die Exposition abzuschätzen werden die Wasserlöslichkeit, der n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{OW}) und Daten über das Sorptionsverhalten und den Abbau im Wasser/Sediment-System ermittelt und PEC-Werte berechnet. (vgl. EMEA 2006 S.6f) Die Auswertung erfolgt über Grenzwerte für PEC/PNEC-Quotienten, Verteilungskoeffizienten und die Konzentration im Sediment.

Tabelle III.1: Auswertung der Ergebnisse aus Phase II Stufe A und Aufgaben für Stufe B bei Überschreitung der Grenzwerte (vgl. EMEA 2006 S.7)

Kenngröße	Grenzwert	Konsequenz (Stufe B)
$\frac{PEC_{OW}}{PNEC_{Water}}$	1	Detaillierte PEC- und PNEC-Bestimmung
$\frac{PEC_{GW}}{PNEC_{GW}}$	1	Detaillierte PEC- und PNEC-Bestimmung
$\frac{PEC_{OW}}{PNEC_{Microorganism}}$	0,1	Detaillierte PEC- und PNEC-Bestimmung
K_{OW}	1000	Prüfung der Biokonzentration
K_{OC}	10000	Prüfung des Bodenpfades
Konzentration im Sediment nach 14 Tagen	10%	Prüfung der Wirkung auf Sedimentorganismen

Bei Überschreitung eines Grenzwertes folgen spezifische Untersuchungen in Stufe B basierend auf den Standardverfahren des europäischen Chemikalienrechts. (s. Tabelle III.1) Rechtliche Konsequenzen der Ergebnisse wie z.B. spezielle Auflagen oder die Verweigerung der Zulassung sind im Leitfaden jedoch nicht vorgesehen und nur durch politische Entscheidungen als Reaktion auf die Ergebnisse der Umweltprüfung möglich.

4. Fazit

Obwohl in den letzten Jahren die wissenschaftlichen Untersuchungen zu den Umweltauswirkungen von Humanarzneimitteln stark zugenommen haben gibt es immer noch große Lücken in den verfügbaren Daten über die einzelnen Wirkstoffe. Während die Wirkung auf den Menschen bei Humanarzneimitteln naturgemäß umfangreich erforscht wird, ist die Wirkung auf andere Lebewesen und auch das Umweltverhalten vieler Wirkstoffe noch vollständig unbekannt. Insbesondere über die Langzeitwirkungen ist bei den meisten Arzneimitteln wenig bekannt. Zwar werden neue Wirkstoffe nun im Zulassungsverfahren der EU auf ihre Umweltwirkung untersucht, doch rechtliche Konsequenzen ergeben sich aus den Ergebnissen nur wenn politisch interveniert wird. Auch bleibt die große Zahl bereits zugelassener Humanarzneimittel von den Regelungen unberührt. Im Gegensatz zu den meisten anderen Schadstoffen sind Humanarzneimittel vom Registrierungsverfahren für Altstoffe der REACH-Verordnung¹⁰ ausgenommen. Eine eigenständige Regelung für Alt-Medikamente ist zwar immerhin angekündigt, jedoch bislang nicht auf den Weg gebracht worden.

Bei den Messungen des BLAC wurden vielfach höhere Konzentrationen festgestellt als für Pflanzenschutzmittel in deutschen Fließgewässern gemessen werden. Zwar kann eine direkte Gefährdung des Menschen über das Trinkwasser bislang weitestgehend ausgeschlossen werden, doch einzelne Umweltgefahren wurden bereits identifiziert. So z.B. die Verweiblichung von Fischpopulationen durch Steroidhormone.

Neben der Untersuchung und Zulassungsbeschränkung einzelner Wirkstoffe ließe sich die Umweltbelastung auch durch Vermeidung der Emission über den Entsorgungspfad verringern. Dies kann z.B. über angemessene Packungsgrößen und die gesonderte Entsorgung über die Müllverbrennung geschehen. Auch die gesonderte Urinbehandlung in Krankenhäusern und eine Verbesserung der Kläranlagentechnik könnte einen Beitrag leisten. (vgl. Kolossa-Gehring 2005 S.255ff)

¹⁰ **REACH** ist eine EU-Verordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe, die am 1. Juni 2007 in Kraft getreten ist.

5. Literatur

- Apel P., Koschorreck J. (2005): EU-Leitfaden für die Umweltbewertung von Humanarzneimitteln, in: Umweltbundesamt, Arzneimittel in der Umwelt – Zu Risiken und Nebenwirkungen fragen Sie das Umweltbundesamt (UBA Texte 29|05), S. 29-36
- BLAC (Bund/Länder-Ausschuss Chemikaliensicherheit) (2003): Arzneimittel in der Umwelt – Auswertung der Untersuchungsergebnisse, Institut für Hygiene und Umwelt Hamburg
- Di Guardo A., Calamari D., Benfenati E., Halling-Sørensen B., Zuccato E., Fanelli R. (2001): Pharmaceuticals as Environmental Contaminants, in: Kümmerer K., Pharmaceuticals in the Environment, S.91-102
- ECB (European Chemicals Bureau) (2003): Technical Guidance Document on Risk Assessment Part II, European Commission, EUR 20418 EN/2
- EMA (European Medicines Agency) (2006): Guideline on the environmental risk assessment of medicinal products for human use. EMA/CHMP/SWP/4447/00
- Hartemann P. (2001): Risk Assessment of Organic Xenobiotics in the Environment, in: Kümmerer K., Pharmaceuticals in the Environment, S. 105-121
- Kolossa-Gehring M. (2005): Risikominderung – was bleibt zu tun?, in: Umweltbundesamt, Arzneimittel in der Umwelt – Zu Risiken und Nebenwirkungen fragen Sie das Umweltbundesamt (UBA Texte 29|05), S. 253-260
- Kümmerer, Klaus (2001): Introduction: Pharmaceuticals in the Environment, in: Kümmerer K., Pharmaceuticals in the Environment, S.1-8
- Pfluger P., Dietrich D.R. (2001): Effects on Pharmaceuticals in the Environment – an Overview and Principal Considerations, in: Kümmerer K., Pharmaceuticals in the Environment, S. 11-17
- Rohweder U., Friesel P. (2005): Arzneimittel in der Umwelt – Ergebnisse des BLAC-Monitoringprogramms, in: Umweltbundesamt, Arzneimittel in der Umwelt – Zu Risiken und Nebenwirkungen fragen Sie das Umweltbundesamt (UBA Texte 29|05), S.115-132
- Römbke J., Knacker T., Teichmann H. (2001): Ecotoxicological Evaluation of Pharmaceuticals, in: Kümmerer K., Pharmaceuticals in the Environment, S. 123-141
- Schlimm, Jutta (2005): Umweltbewertung von Arzneimitteln in Deutschland – ein kurzer Abriss, in: Umweltbundesamt, Arzneimittel in der Umwelt – Zu Risiken und Nebenwirkungen fragen Sie das Umweltbundesamt (UBA Texte 29|05), S.9-11
- Schwaiger J., Tribskorn R. (2005): Subletale Wirkungen von Arzneimitteln bei aquatischen Organismen, in: Umweltbundesamt, Arzneimittel in der Umwelt – Zu Risiken und Nebenwirkungen fragen Sie das Umweltbundesamt (UBA Texte 29|05), S.217-226

III. Veterinärarzneien und wie Sie in die Umwelt gelangen

Klara Reder

1. Einleitung

Veterinärarzneien sind ein wichtiger Bestandteil der modernen Viehzucht. Eine Massentierhaltung ist ohne geregelte Medikation heutzutage nicht mehr aufrecht zu erhalten. Der erhöhte Fleischkonsum in der Gesellschaft macht eine Massentierhaltung nötig wenn dieses zu niedrigen Lebensmittelpreisen verkauft werden soll.

Die Medikamente, die den Tieren verabreicht werden, werden von diesen durch Urin und Exkrementen wieder ausgeschieden und gelangen somit in die Umwelt, wo sie weiterhin ihre Wirkung zeigen. Wie weitreichend diese Wirkung ist, wurde bislang nur ansatzweise untersucht. Im Folgenden wird ein Überblick über den derzeitigen Stand der Forschung gegeben. Zuerst wird das Vorkommen von Arzneimitteln beschrieben dann welche Wirkstoffe in der Veterinärmedizin eingesetzt werden. Anschließend wird ein Überblick über die Eintragswege der Arzneimittel, deren Abbau und die Auswirkungen auf die Umwelt gegeben.

2. Vorkommen

Veterinärarzneimittel wurden in den verschiedenen Kompartimenten Wasser, Boden und Luft nachgewiesen, wobei die Kompartimente Boden und Wasser am stärksten kontaminiert sind. Es wurden relevante Mengen von Veterinärarzneien in Böden, Oberflächengewässern und im Grundwasser festgestellt (Boxall 2003). Arzneimittel kommen zudem in Sedimenten, Schlamm/Gülle und in Flora und Fauna vor (Boxall 2004). In Abwasser, Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser wurden in mehreren Ländern Europas Arzneimittelkonzentrationen bis zu Konzentrationen von $\mu\text{g/L}$ gefunden (Herberer).

2.1 Vorkommen in Zahlen

In Deutschland werden jährlich 2500 Tonnen Veterinärarzneien pro Jahr verschrieben (Stadtentwässerungswerk Lindau). Das sind die bekannten Einträge, wobei erhebliche Mengen ohne Verschreibung verabreicht werden. Die Zahlen hiervon sind nicht bekannt.

Im Folgenden zeigt eine exemplarische Tabelle 2.1 den Arzneimittelverbrauch von Antibakteria in den USA, da diese Stoffgruppe zu den meistverkauften Arzneimitteln in der Veterinärmedizin gehört. Es zeigt wie signifikant die Einträge aus Viehzucht und auch aus Aquakulturen sind.

Wirkstoff	Nutzung in	kg/a	Ort
Antibakterium*	Aquakulturen	92.500-196.400	USA
Antibakterium*	Jeglicher Form der Landwirtschaft	8,5 Millionen	USA
Antibakterium*	Viehwirtschaft (andere Studie als die mit 8,5 Millionen kg/a)	11,2 Millionen	USA

Tabelle 2.1 * Boxall 2003

3. Wirkstoffe

Es gibt etwa 3000 Tierarzneimittelpräparate in Deutschland die aus etwa 200 Substanzen hergestellt werden. Davon sind etwa 90% Antibiotika und Antiparasitika (LfU). Antibiotika werden nicht nur als Arzneimittel sondern auch als Pestizid genutzt z.B. für Obst, Gemüse und Zierpflanzen. In den USA werden allerdings nur 0.5% der gesamten Antibiotikaproduktion für Pflanzen genutzt (Thiele-Bruhn). Die fünf am häufigsten in den Boden eingetragenen Stoffe sind Chlorotetracyclin, Tylosin, Amoxicillin, Dihydrostreptomycin und Sulfadiazine (Kaupenjohann 2004).

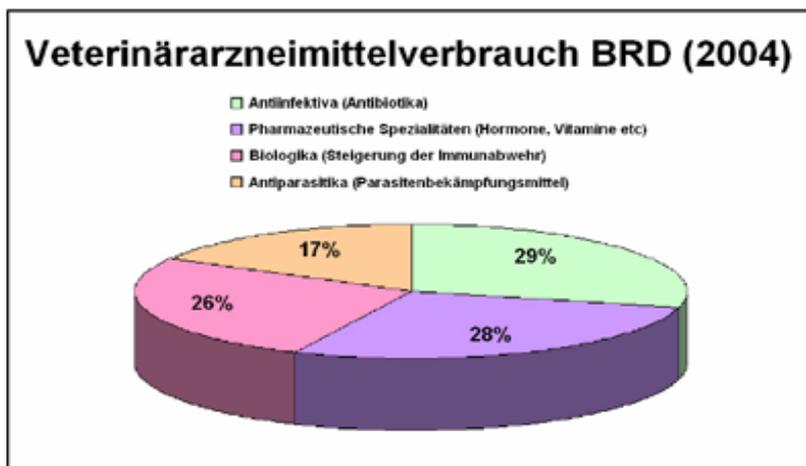


Abb. 12: Veterinärarzneimittel in Deutschland 2004 [NACH BfT, 2006]

Quelle: Grudzinski

Dieses Diagramm zeigt welche Arzneimittel im Jahr 2004 zu welchem Anteil gebraucht wurden. Antibiotika, Hormone, Biologika und Antiparasitika wurden alle zu etwa einem viertel genutzt.

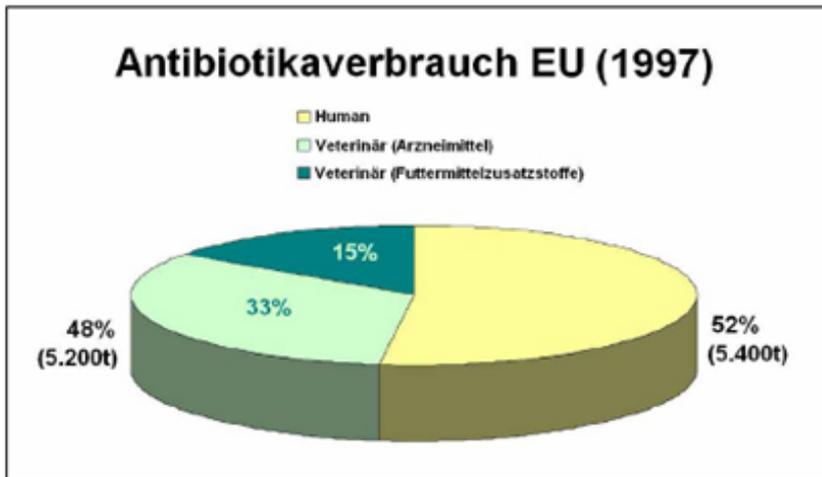


Abb. 10: Antibiotikaverbrauch in der EU 1997 [NACH FEDESA, 1999]

Quelle: Grudzinski

Dieses Diagramm zeigt, dass etwas mehr als ein Viertel des gesamten Antibiotikaverbrauchs für Veterinärarzneimittel gebraucht wurde. Die 15% der Futtermittelzusatzstoffe fallen heute weg, da sie seit 2006 verboten sind.

Im Folgenden zeigt Tabelle 3.1 welches die wichtigsten Stoffgruppen, deren Substanzen und Einsatzgebiete sind.

Major usage veterinary medicines based on data obtained for the United Kingdom and The Netherlands

Groups	What are they?	Treatment details	Examples
Antimicrobials	Substances that kill microorganisms or suppress their multiplication or growth	Treatment and prevention of bacterial diseases	<u>amoxicillin</u> , dihydrostreptomycin, enrofloxacin, lincomycin, oxytetracycline, <u>sulfadiazine</u> , tylosin
Endectocides	Antiparasitic agents used to control internal and external parasites	Control of gastrointestinal worms, liver flukes, and lung worms	ivermectin, pyrantel, triclabendazole
Coccidiostats and antiprotozoals	Chemical agents effective against the control of infections of the intestinal tract caused by single-cell parasites; used in all areas of farming, especially poultry	Prevention of coccidiosis and swine dysentery	amprolium, clopidol, dimetridazole, narasin, nicarbazin
Antifungals	Agents that kill or control fungi	Treatment of fungal and yeast infections	chlorhexidine, griseofulvin, miconazole
Aquaculture treatments	Used in the propagation and rearing of aquatic species in controlled or selected environments	Treatment of sea lice infestations and funrunculosis	<u>amoxicillin</u> , azamethiphos, cypermethrin, emamectin, florfenicol, hydrogen peroxide, oxolinic acid, oxytetracycline
Hormones	Active regulatory chemicals that signal the coordination of cellular functions	Induction of ovulatory oestrus, suppression of oestrus, systemic progesterone therapy	altrenogest, estradiol benzoate, ethinyl estradiol, methyltestosterone, melatonin, progesterone
Growth promoters	Used to promote the growth of food-producing animals	Increase food digestion	flavophospholipol, monensin, salinomycin
Anaesthetics	Used to anaesthetize animals		halothane, isoflurane, lidocaine/lignocaine, procaine
Euthanasia products	Used to kill sick animals		pentobarbitone sodium
Tranquilizers	Used to sedate animals		phenobarbitone
NSAIDS	Nonsteroidal anti-inflammatory agents that work by inhibiting the production of prostaglandins		phenyl butazone
Enteric bloat preparations	Used to treat bloat, mainly in cattle		dimethicones, ploxalene

Tabelle 3.1 (Boxall 2003)

4. Eintragswege

Der Eintagsweg von Veterinärarzneimitteln in die Umwelt hängt davon ab, ob das Tier die Arznei durch das Futter oder als Injektion aufgenommen hat und der Form der Tierhaltung.

Die wichtigsten Eintagswege sind die direkten Abfälle von Aquakulturen, Substanzen die in der Viehwirtschaft durch Urin und Fäkalien ausgeschieden werden und Substanzen, die äußerlich angewendet wurden und beim Waschen der Tiere oder Regen in das Abwasser gelangen (Boxall 2003).

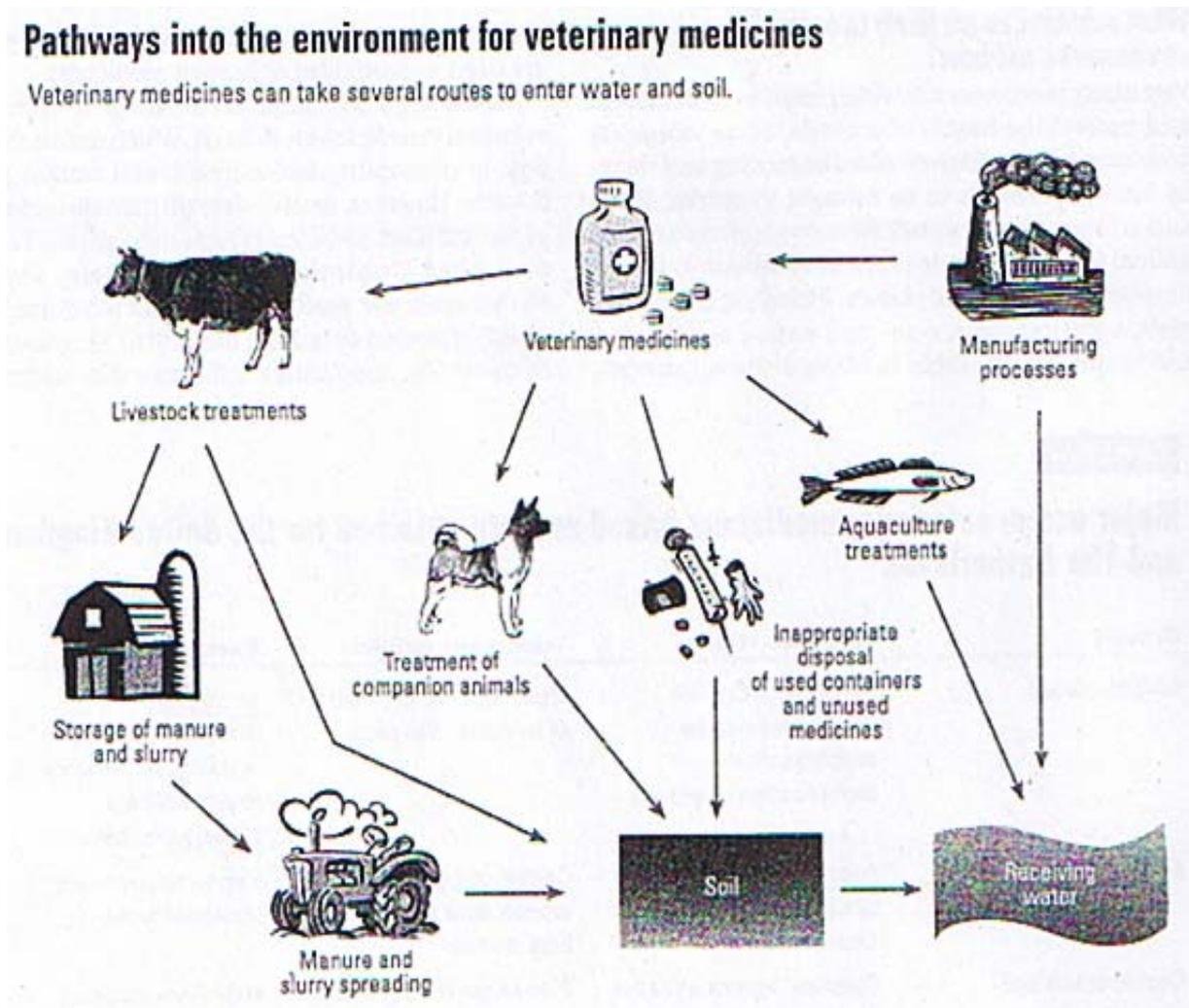


Abbildung 4.1 (Boxall 2003)

4.1 Industrie

Arzneimittel können während des Produktionsprozesses, im folgenden Lebenszyklus des Produktes in die Umwelt und bei der Entsorgung von ungenutzten Medikamenten, und Material, dass mit dem Arzneimittel in Verbindung stand in die Umwelt gelangen (Boxall 2004), siehe Abbildung 4.1. Bei der Herstellung von Arzneimitteln können die Endsubstanz, Zwischenprodukte und die Ausgangssubstanz in die Luft, in Gewässer durch das Abwasser und auf Land durch feste Abfallstoffe gelangen. Der Haupteintragsweg liegt bei der Produktion im Abwasser. Diese werden während der Reinigung der Endsubstanz und von Maschinen die bei der Fertigung mit dem Arzneimittel in Kontakt standen ausgewaschen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass sie Industrieanlagen in der Regel Technologien und Methoden eingebaut ha-

ben um die anfallenden Abfälle zu minimieren. Dies wird mittels Kondensatoren, Abgas- Abluftwäschern, Filtern mit adsorbierender Wirkung, Verbrennung von Substanzen erreicht. Die Abwässer werden zudem gesondert behandelt und geklärt, mittels chemischer Oxidation, biologischen Abbaumechanismen etc. Durch den hohen Aufwand der in der Industrie getrieben wird, ist davon auszugehen, dass der Eintrag in die Umwelt durch die Industrie gering ist (Boxall 2004). Einige Studien haben gezeigt, dass z.B. die Industrie in den USA und Europa nur geringe Mengen an Veterinärarzneimittelrückständen in das Abwasser einleitet, was aus den strengen vorhandenen Regulierungen resultiert (Boxall 2003).

4.2 Viehzucht

In der Viehzucht werden Arzneimittel zu einem per Injektion verabreicht und zum anderen äußerlich aufgetragen. Bis 2006 war es erlaubt, dass Arzneimittel dem Futter beigemischt wurden, doch seit dem ist dies gesetzlich verboten.

In der Viehzucht werden Arzneimittel dazu eingesetzt um die Gesundheit der Tiere zu gewährleisten und um ihre Reproduktion zu erhöhen. Der Haupteintragsweg in die Umwelt von Arzneimitteln aus der Viehzucht ist der Weg der Gülle. Arzneimittel die nur gering oder die nicht im Körper des behandelten Tieres abgebaut werden, werden unverändert wieder in Fäkalien und Urin ausgeschieden. Durch die Hydrolyse spezieller Verbindungen wie schwefelhaltigen Substanzen oder der Photolyse von z.B. Tetracyclinen werden abiotische Abbauprodukte frei, die durch den Urin ausgeschieden werden können. Dementsprechend kann der Urin von behandelten Tieren die ursprüngliche Substanz und Umwandlungsprodukte (Metaboliten) von dieser enthalten (Boxall 2003). Dies ist zum Teil beabsichtigt, denn z.B. Antibiotika sind der Art hergestellt, dass geringe Dosierungen eine Wirkung erzielen und das Antibiotikum innerhalb eines kurzen Zeitraumes komplett wieder aus dem Körper ausgeschieden wird. Das bedeutet, dass sich der größte Teil des aufgenommenen Antibiotikums in der Umwelt anreichert. (Thiele-Bruhn)

Die Gülle die bei der Viehzucht entsteht wird entweder direkt auf die Felder ausgetragen oder erst zwischengelagert, so dass Abbau stattfinden kann (mehr zum Abbau in Kapitel 5.2) und dann ebenfalls auf die Felder ausgetragen. Von dort aus können die Arzneimittel über den Oberflächenfluss in das Grundwasser oder in andere Oberflächengewässer, die an das gedüngte Feld angrenzen, gelangen. Bei Regenschauern wird dieser Prozess beschleunigt und die Arzneimittel werden nicht im Boden gebunden sondern ausgewaschen. Sie gelangen in den Wasserkreislauf, wo sie durch die Bodenschichten perkolieren und entweder das Grundwasser oder den Zwischenabfluss erreichen.

Die resultierenden Rückstandskonzentrationen von Arzneimitteln durch das Auftragen von Gülle liegen in einem Bereich von wenigen μg bis g/kg und entsprechen damit etwa den Konzentrationen von Pflanzenschutzmitteln (Thiele-Bruhn).

Bei Weidetieren werden Urin und Fäkalien direkt auf den Feldern ausgeschieden und haben somit die gleichen Eintragspfade in die Umwelt wie die Gülle.

Arzneimittel werden zudem Äußerlich angewandt. Dies ist besonders bei Schafen der Fall, die oft unter Insekten leiden. Dazu werden die Schafe in Eintauchbecken gebracht. Das Abwasser aus diesen mit Arzneimitteln kontaminierten Becken kann anschließend in den Wasserkreislauf gelangen wenn es nicht fachgerecht entsorgt wird. Bei Schafen besteht zudem die Gefahr, dass die Wolle vor dem Verkauf gewaschen wird und sich im Fell befindende Arzneimittelrückstände bei dem Waschvorgang in den Wasserkreislauf oder in Böden gelangen.

Werden Arzneimittel äußerlich bei Weidevieh angewandt, kann es passieren, dass es kurz nachdem die Arzneimittel aufgetragen wurden anfängt zu regnen. Dies führt dazu, dass die Arzneimittel abgewaschen werden und in den Boden gelangen. Durch den Oberflächenabfluss kann dieses Wasser in einen Vorfluter gelangen.

Beim Transport von Tieren und auf Märkten ist es möglich, dass Tiere die kurze Zeit vor dem Transport gewaschen wurden, anschließend diese Wassermengen verlieren und abtropfen in denen sich Arzneimittelrückstände befinden. Die Flüssigkeit trifft dann auf Straßen oder Böden, von wo aus sie ungehindert in Oberflächen- und Grundwasser gelangen kann. Auf Märkten wird des Öfteren verlangt, dass die Tiere vor betreten des Grundstücks durch ein Eintauchbecken gehen müssen, damit Krankheiten sich nicht ausbreiten können. Dies führt allerdings dazu, dass das Wasser anschließend unkontrolliert auf den Boden der Stellplätze tropft, während die Tiere auf den Verkauf warten.

Haustiere haben keinen großen Einfluss auf Kontaminationen durch Arzneimittel in der Umwelt, da sie in der Regel einzeln gehalten werden und damit ihre Masse gering ist, verglichen mit großen Farmen (Boxall 2004).

4.3 Aquakulturen

In Aquakulturen werden Arzneimittel hauptsächlich dazu eingesetzt um infizierte Fische zu medikamentieren. In der Regel werden die Arzneimittel in das Futter gegeben, damit die Fische es über die Nahrung aufnehmen. Ein Nachteil hierbei ist, dass Fische die erkrankt sind geringere Mengen von Nahrung aufnehmen, was dazu führt, dass Arzneimittel in dem Futter nicht gefressen werden und sich im Sediment ablagern. Zudem ist die Abbaurate die im Körper des Fisches stattfindet bei z.B. vielen antibakteriellen Substanzen gering, so dass durch die Fäkalien und den Urin ein hoher Anteil der Arzneimittel wieder ausgeschieden wird und sich ebenfalls im Sediment ablagert. Von dort aus kann das Arzneimittel in andere Kompartimente gelangen. Dies ist besonders dann der Fall, wenn Schlamm aus Aquakulturen als Gülle auf Felder aufgetragen wird.

Die Arzneimittel die sich im Sediment abgelagert haben können sich aus diesem wieder lösen und zurück in das Wasser gelangen. Damit haben sie die Möglichkeit von den Fischen wieder aufgenommen werden.

Arzneimittel werden häufig direkt in das Wasser gegeben, was dazu führt, dass sich im Abwasser Rückstände befinden, die in andere Gewässer gelangen können und dort von wildem Fisch und Krustentieren aufgenommen werden. Das kann passieren, da Aquakulturen sich in

der Regel in natürlichen Gewässern, oder künstlich angelegten Gewässern in der Nähe von natürlichen Gewässern befinden. Die Aquakulturen stellen somit kein geschlossenes System da, sondern sind mit den räumlich dichten Oberflächen- und Grundgewässern verbunden. Es ist möglich, dass ein natürliches an eine Aquakultur angrenzendes Gewässer belastet ist und Tiere die aus ihm trinken die Arzneimittelrückstände aufnehmen. Hinterher können in den wildlebenden Tieren geringfügige Konzentrationen nachweisen werden (Boxall 2004).

4.4 Abfälle

Arzneimittel, die aus den unterschiedlichsten Gründen nicht mehr gebraucht werden, werden weggeworfen. Diese müssen allerdings fachgerecht entsorgt werden, damit sie nicht in die Umwelt gelangen.

In privaten Haushalten werden Arzneimittel häufig entweder in der Toilette herunter gespült, oder mit dem Restmüll entsorgt. Beides sind nicht die Entsorgungswege, die auf der Packung beschrieben werden. Für private Haushalte ist es möglich die Arzneimittel beim Tierarzt oder in der Apotheke abzugeben. Der Tierarzt und die Apotheke sorgen dann für eine fachgerechte Entsorgung.

In der Viehwirtschaft sind Abfälle z.B. Eintauchbecken, die gesondert behandelt werden müssen, und deswegen zu Verbrennungsanlagen gebracht werden (Boxall 2004).

Zum heutigen Stand der Forschung sind die Auswirkungen von abgelaufenen und nicht benutzen Arzneien aus dem Abfall nicht bekannt. Es wird vermutet, dass diese Eintagswege nicht annähernd so relevant sind wie die Emissionen von Aquakulturen und der Viehwirtschaft (Boxall 2003).

4.5 Luft

Neue Studien vermuten, dass vermuten, dass Veterinärarzneien durch Aerosole und Staub in die Atmosphäre gelangen, ob diese Mengen signifikant sind ist noch nicht bekannt. (Boxall 2003)

4.6 Transport

Der Grad des Abbauprozesses und des Transportes von Veterinärarzneien wird stark von der Desorptionsrate von dem eingetragenen Material bestimmt. Substanzen die kaum oder gar nicht an anderen Stoffen im Boden adsorbieren werden schnell in Oberflächengewässer transportiert. Wohingegen Substanzen mit einer hohen Adsorptionsrate noch Monate nach dem Ausstrag in den Ableitungskanal anzufinden sind (Boxall 2003).

Wenn eine Substanz hydrophil ist gerät sie leicht in den Wasserkreislauf, das heißt Grundwasser, Oberflächengewässer etc. Es ist wahrscheinlich, dass Veterinärarzneien sich an Kol-

loide heften und sich mit ihnen durch Makroporen des Bodens bewegen. Die Geschwindigkeit der Transportbewegung hängt von den verschiedenen Bodentypen ab, z.B. werden Sulfonamide in tonigen Böden schneller als in sandigen Böden transportiert. Aufgetragener Schlamm beeinflusst wahrscheinlich die Transportgeschwindigkeit (Kaupenjohann 2004).

5. Abbau

5.1 Abbau im Körper

Arzneimittel können im Körper des Tieres abgebaut und umgewandelt werden. Die Abbaurate hängt von der Art des Arzneimittels, der Tierart, dem Alter des Tieres und seiner Kondition ab (Boxall 2003). Die Abbaurate ist unterschiedlich groß, es kann sein, dass 90% der Ausgangssubstanz durch den Urin ausgeschieden werden und in die Umwelt gelangen. Z.B. Bis zu 80% des eingenommenen Amoxicillin kann ausgeschieden werden. Bei den Sulfaziden werden 50% der Ausgangssubstanz und 50% als Azetyl- oder Glucuronylpaare ausgeschieden (Kaupenjohann 2004).

5.2 Abbau in der Gülle

Gülle oder Schlamm aus der Viehwirtschaft werden oft über längere Zeiträume gelagert bis sie auf die Felder ausgetragen werden, da sehr große Mengen anfallen. In dieser Zeit besteht die Möglichkeit, dass sie Arzneien weiter abgebaut werden. Die Abbauraten schwanken für die verschiedenen Substanzen von einigen Tagen bis zu mehreren Monaten. Zudem hängt die Abbaurate von der Art des Stallmistes ab (vom Schwein, von der Kuh o.Ä.) (Boxall 2003). Der Abbau im Gülle gedüngten Boden wird von den stoff- sowie bodenspezifischen Eigenschaften und den Eigenschaften der Güllematrix mit ihrem Gehalt an organischer Substanz sowie an Nährstoffen beeinflusst (Kreuzig).

5.3 Abbaurate im Boden

Im Boden haben die unterschiedlichen Stoffe verschiedene Abbauraten. In Böden werden Arzneimittel zu großen Teilen in aeroben biologische Prozessen abgebaut. Die Halbwertszeiten der Arzneimittel können von einigen Tagen bis zu mehreren Jahren andauern (Boxall 2004). Z.B. Tylosin wird schnell abgebaut, wohingegen Tetracyclinen sich persistent verhält und eine Halbwertszeit von 20-105 Tagen hat und Oxytetracycline haben eine Halbwertszeit von etwa 270 Tagen (Kaupenjohann 2004).

Die Abbaurate hängt von der Temperatur, dem Sorptionsverhalten des Bodens, dem pH-Wert des Bodens und der Anwesenheit von Bakterien ab, die Methoden entwickelt haben um die Arzneimittel abzubauen. Eine höhere Temperatur fördert z.B. die Abbaurate von Ivermectin.

So liegt die Halbwertszeit im Winter bei 91-217 Tagen und im Sommer bei 7-14 Tagen. Das bedeutet, dass der Zeitpunkt zu dem Gülle auf die Felder aufgetragen wird relevant ist (Boxall 2004).

Es gibt viele Faktoren die die Abbaurrate beeinflussen, so werden Antibiotika in Böden schneller abgebaut, wenn Schlamm aufgetragen wird. Auch wird Antibiotika in sterilen Exkrementen deutlich langsamer abgebaut, als in normalen. Wenn sich Antibiotika im Boden befindet kann es von den Poren und der Bodenmatrix gehalten und geschützt werden, was den biologischen Abbau verlangsamt.

Abbau kann durch aerobe und anaerobe Prozesse stattfinden. Bei Xenobiotika ist der aerobe Abbau höher als der anaerobe. Xenobiotika sind Substanzen die eine toxische und/oder endokrine Wirkung haben (Thiele-Bruhn).

5.4 Abbau in Gewässern

In Gewässer werden die Substanzen meist abiotisch durch Photodegradation und/oder durch Hydrolyse oder biologisch durch aerobe und anaerobe Organismen abgebaut. Photodegradation steht besonders bei Substanzen wie Ivermectin und Tetracyclinen im Vordergrund, deren Halbwertszeiten liegen bei <1 Stunde und 22 Tagen (Boxall 2004).

5.5 Umwandlungsprodukte/ Metaboliten

Beim Abbau einer Arznei wird in der Regel die Wirksamkeit des Arzneimittels herabgesetzt. Allerdings ist bei einigen Substanzen der durch den Abbau umgewandelte Stoff genauso toxisch oder toxischer als der Ausgangsstoff. Auch wenn das Zwischenprodukt nicht genau so toxisch wie die ursprüngliche Substanz ist kann es dennoch sein, dass es Schäden in der Umwelt anrichtet. Zudem können sich Eigenschaften verändern, wie z.B. das Sorptionspotential, so dass das Zwischenprodukt schneller in Oberflächengewässer gelangt (Boxall 2003).

6. Auswirkungen auf die Umwelt

Der Zweck von Arzneimitteln ist „Krankheiten, Leiden, Körperschäden oder krankhafte Beschwerden zu heilen, zu lindern, zu verhüten oder zu erkennen, oder Krankheitserreger, Parasiten oder körperfremde Stoffe abzuwehren“. Das führt dazu, dass sie starke Auswirkungen auf die Umwelt haben, wenn sie in diese gelangen. Denn Arzneimittel sollen sich möglichst lange halten, infolge dessen sind die viele Arzneimittel persistent (LfU) (siehe auch Tabelle 6)

Arzneimittelklasse	Einsatzbereich	Mögliche Schädwirkungen in der Umwelt
Antibiotika	Keimabtötend	Ausbildung von Resistenzen, die auf den Menschen zurückwirken können (s. Publikation Antibiotika und Antibiotikaresistenzen)
Antiparasitika	Häufig gegen Parasiten bei Weidetieren eingesetzt	Auch für Nichtzielorganismen schädlich, z. B. für Bienen, Nützlinge und aquatische Organismen

Tabelle 6 (LfU)

Sobald die Arzneien und ihre Umwandlungsprodukte in die Umwelt gelangt sind lagern sie sich in Luft, Wasser, Böden oder Sediment ab. Wo sich die Substanzen ablagern hängt von physikochemischen Eigenschaften ab. In der Umwelt beginnen die chemischen Eigenschaften, wie die Wasserlöslichkeit, der pH-Wert der Matrix, die Flüchtigkeit der Substanz und das Sorptionspotential auf das Arzneimittel zu wirken (Boxall 2003).

Es lässt sich noch nicht viel über die Auswirkungen auf die Umwelt sagen, da Langzeitstudien, allgemeine Methoden, Informationen über die Auswirkungen der Umwandlungsstoffe (Metaboliten) und die Wirkung mehrerer Wirkstoffe miteinander fehlen (LfU). Es wird jedoch vermutet, dass Veterinärarzneien auf lange Sicht verschiedene Organismen beeinflussen (Boxall 2003).

6.1 Auswirkungen auf Mikroorganismen

Nach Art und Konzentration der Substanz beeinflusst diese verschiedene Organismen, z.B. weisen Bodenmikroben eine höhere Todesrate auf, wenn sie mit antimikrobielle Substanzen in Berührung kommen (Boxall 2003). Antibiotika wird zum größten Teil hergestellt um Mikroorganismen zu beeinträchtigen. Das geschieht dementsprechend nicht nur im Körper des Tieres sondern auch in der Umwelt. Es gibt Antibiotika die Mikroorganismen hemmen und andere wiederum fördern das Wachstum der Mikroorganismen. Dadurch verändern sich die Populationen und das natürliche Gleichgewicht in den Böden (Thiele-Bruhn). Es wurde bis auf wenige Studien nicht überprüft, ob sich die Funktionsweise von Böden und Sedimenten durch Arzneimittel ändert. In diesen Studien zeigte sich, dass veterinäre Antibakteria die Sulfatreduktion in Böden beeinträchtigen können und dass sie den Abbau von organischem Dung in Böden hemmen (Boxall 2003).

6.2 Resistenz

Wenn Antibiotika verabreicht werden kommt es im Körper des behandelten Lebewesens zu einer Resistenzbildung von Mikroorganismen. Diese werden durch die Fäkalien wieder ausgeschieden und gelangen so in die Umwelt. Handelt es sich hierbei um resistente Krankheitserreger, so ist das Risiko einer Übertragung auf Mensch und Tier mit einer nicht therapierbare Infektion erhöht (Thiele-Bruhn). Es ist erwiesen, dass antibakterielle Resistenzen aus der Landwirtschaft sich auch auf den Menschen übertragen können.

Es wurden Bakterien in der Umgebung von Viehzucht gefunden, die resistent gegen Antibiotika waren. Doch in der Regel bezog sich diese Resistenz nur auf eine bestimmte Form von

Antibiotika. Resistente Bakterien wurden auch in den umgebenden Böden gefunden. Es wurde in 70% von 200 getesteten Bakterien in Schlämmen eine Resistenz gegen eine von sechs getesteten Antibiotika gefunden. Am häufigsten gab es eine Resistenz gegen Tetracyclinen. Diese Bakterien wurden in Böden und aquatischen Lebensräumen und in der Nähe von Schweinefarmen gefunden. Dies lässt darauf schließen, dass Antibiotikaresistente Gene über Wasser und Boden in die Nahrungskette des Menschen gelangen könnten (Kaupenjohann 2004).

Resistenzen werden nicht nur durch den Menschen verabreichte Arzneimittel entwickelt, sondern Mikroorganismen haben eine natürliche Resistenz gegen Arzneimittel (Thiele-Bruhn).

6.3 Konzentrationen in der Umwelt

Es werden je nach Substanz andere Konzentrationen in der Umwelt gefunden. In den meisten Fällen ist die Konzentration der in Boden gefundenen Arzneien geringer als die Ursprüngliche. Deswegen ist davon auszugehen, dass der größte Teil der Substanzen keinen großen Schaden in der Umwelt anrichten. Allerdings wurden einige Konzentrationen gefunden die höher als Grenzwerte sind, die Organismen negativ beeinflussen (Boxall 2003). Z.B. hatten in einer Studie von Kreuzig Benzimidazole bei sechs von neun Spezies eine Wirkung. Ivermectin hatte auf alle untersuchten Arten eine toxische Wirkung und Sulfonamide stellten als nicht toxisch gegenüber einer Testspezies heraus (Kreuzig).

Die Grenzwerte für die einzelnen Substanzen variieren, Antiparasiten wie Coumaphos und Cypermethrinsind sind für Insekten, Krustentiere und Fische schon im ng/L und µg/L Bereich toxisch. Sie sind auch besonders für Regenwürmer in Konzentrationen von 25,8 µg/L toxisch. Wohingegen Antibakteria für die meisten aquatischen Lebewesen ab einem mg/L Bereich toxisch sind. Es gibt allerdings Lebewesen, wie einige Algenarten, die schon auf geringere Mengen weitaus sensibler reagieren.

Die Gruppe von Avermectinen ist ein starkes Insektizid, die starke Auswirkungen auf die Umwelt haben. Bei dem Einsatz von Avermectinen sterben Insekten im Erwachsenenalter sowie im Lavenzustand, die Fütterung der Jungtiere wird beeinträchtigt, das Wassergleichgewicht wird gestört, die Wachstumsrate sinkt, und das Paarungsverhalten wird verändert.

Es sind zudem vier Veterinärarzneien mit östrogenen Wirkung bekannt. Es handelt sich hierbei um Estradiol, Ethinylestradiol, Diazinon und Permethrin. Ethinylestradiol reduziert die Eiablagerungen bei Konzentrationen von 10 ng/L. Insgesamt sind diese Stoffe noch wenig untersucht und deswegen nur wenig Daten vorhanden. Da es keine oder kaum Methoden gibt um Substanzen auf alle ihre Wirkungen zu testen kann es sein, dass es weitere Arzneimittel gibt, die eine östrogene Wirkung haben (Boxall 2004).

6.4 Auswirkungen auf Flora und Fauna

Hier werden einige Substanzen und ihre Wirkung beispielhaft vorgestellt, da die Auswirkungen stark variieren.

Oxytetracycline und Tylosin haben unterhalb von einer Konzentration von 3g/kg (Boden) keine beeinträchtigen Effekte auf Regenwürmer und Springschwänze.

Pflanzen nehmen Antibiotika in der Regel nur in geringen Mengen auf, allerdings wurden schon Pflanzen beobachtet wo das Antibiotikum Auswirkungen auf ihr Wachstum hatte. So wurde das Wurzelwachstum von höheren Pflanzen bei einer Antibiotikakonzentration von größer 10 mg/L und Bodenkonzentrationen von 200 mg/kg gehemmt. Diese Konzentration ist in der Regel nicht in den Böden zu finden. Es kann aber dennoch passieren, dass sich die Arzneimittel in Flora und Fauna des Bodens anreichern und somit in die Nahrungskette gelangen (Thiele-Bruhn).

Antibiotika beeinträchtigen verschiedene Mikroorganismen unterschiedlich stark. Durch die Kontamination kann es zu einer Veränderung der funktionellen und strukturellen Diversität kommen und möglicherweise Konsequenzen für den Ernährungskreislauf haben (Kaupenjo-hann 2004).

Arzneimittelrückstände können auch wenn sie schon zum Teil abgebaut wurden noch Auswirkungen auf die Umwelt haben. Es kann z.B. bei wirbellosen Organismen eine Störung des Wassergleichgewichts, eine Reduzierung der Geburtenrate, eine Hemmung der Verpupung etc. auftreten. Dies kann die ganze Nahrungskette, die sich von den Wirbellosen ernährt durcheinander bringen. (Boxall 2003)

6.5 Reaktionen der verschiedenen Substanzen miteinander

Es besteht die Frage, inwieweit Arzneimittel mit anderen Arzneimittel und Pestiziden, die in der näheren Umwebung aufgetragen werden, miteinander reagieren. Es ist möglich, dass z.B. Antibakteria mit anderen antibakteriellen Substanzen reagieren und es zu einem größeren Effekt in der Umwelt kommt.

Arzneien können Abbauprozesse anderer Kontaminationen stören. Etwa sind Antibakteria für Bodenmikroben toxisch und verhindern somit, dass diese eine andere Substanz die den Boden kontaminiert abbauen (Boxall 2003).

7. Zusammenfassung

Es werden jedes Jahr große Mengen an Veterinärarzneien Produziert und verabreicht. Diese gelangen als Ausgangsprodukt oder Metaboliten in die Umwelt. Die beiden Haupteintagswege sind die Viehzucht und Aquakulturen. Über z.B. Gülle gelangen große Mengen an Arzneimittel in Böden und Gewässer, wo die Arzneimittel weiter wirken. Dies kann je nach Arzneimittel negative Auswirkungen auf die Umwelt haben. Da jedes Arzneimittel anders Wirkt

und sich unterschiedlich auf die verschiedenen Abbaufaktoren wie Temperatur, pH-Wert des Bodens etc. verhält ist es notwendig, dass weitere Forschung für die einzelnen Arzneimittel betrieben wird. Da es etwa 3000 Präparate gibt, sollte die Forschung sich die Arzneimittel vornehmen, die den größten Anteil an der Produktion und Verabreichung haben.

Literatur

- Boxall 2003, Are Veterinary Medicines Causing Environmental Risks? , Environmental Science and Technology Vol. 37.
- Kaupenjohann, M. (Responsible Scientist): Proposal for establishing a DFG-Forschergruppe "Veterinary medicines in soil: Basic research for risk analysis.", Stand: Juni 2004
- Boxall et. al. 2004, Veterinary Medicines in the Environment, Springer Verlag
- S. Thiele-Bruhn, Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review, J. Plant Nutr. Soil Sci. 2003, 166, 145-167
- T. Heberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, Toxicology Letters 131, 2002, 5-17
- Robert Kreuzig, Untersuchungen zum Abflussverhalten von Veterinärpharmaka bei Ausbringung von Gülle auf Ackerland und Weide – Runoff-Projekt –, Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Forschungsbericht 202 67 435 UBA-FB 001016
- Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (LfU), Augsburg , Arzneistoffe in der Umwelt, 2005
- Stadtentwässerungswerk Lindau (B), Die Stadtentwässerungswerke informieren, „Segen und Fluch: Arzneimittelrückstände in Gewässern“,
- Anne Grudzinski, Mai 2006, Bachelorarbeit: Umweltrelevanz von Antibiotika in der Landwirtschaft

IV. Resistenzbildung durch den Einsatz von Veterinärarzneien

Michael Beer

1. Einleitung

Es ist eine Eigenheit der Geschichte, dass sich das Ende wie der Beginn einer Epoche selten genau ausmachen lässt. Ein Jahrzehnt als den Beginn der Bronzezeit, das Ende der Antike oder das Ende der Ära der Ritter zu bestimmen ist praktisch unmöglich. Daten, die als derartige Scheidemarken bezeichnet werden, sind meist, wie die Absetzung des letzten Kaisers des alten römischen Reiches als Ende der Antike, willkürlich festgelegt. Geschichte ist selten Bruch als vielmehr Kontinuität. Der September des Jahres 1928 stellt insofern eine Ausnahme dar: Als Alexander Fleming feststellte, dass ein Schimmelpilz das Wachstum von Bakterienkulturen hemmen kann, läutete er damit eine neue Ära in der Medizin ein – die der Antibiotika. Diese von Organismen, insbesondere Pilzen, produzierten Substanzen behindern den Stoffwechsel von Bakterien und können so deren Vermehrung hemmen oder diese sogar abtöten. Diese hochwirksamen Stoffe sind auf Grund ihrer Wirkweise für den menschlichen Körper gut verträglich und daher inzwischen eine oft eingesetzte Therapiemethode. Die Herkunft dieser Substanzen birgt allerdings auch einen Wermutstropfen. Dadruch, dass diese seit langer Zeit natürlich vorkommen, hatten die betroffenen Bakterienstämme die Gelegenheit, sich an diese Substanzen anzupassen. Resistenzen traten auf. Solange diese Mikroorganismen nur beschränkt mit diesen Stoffen in Kontakt kamen, konnten sich die resistenten Bakterienstämme nicht allgemein durchsetzen. In der heutigen Zeit treten resistente Stämme allerdings zunehmend auf und sind eines der Probleme in der heutigen Medizin. Naturgemäß finden Antibiotika nicht nur beim Menschen, sondern insbesondere auch in der Tierzucht Verwendung. Die Gefahren, die sich hierbei ergeben, beinhalten insbesondere die Resistenzbildung und deren Auswirkungen auf den Menschen. Diese darzulegen wird hier der Versuch unternommen. Resistenzbildung tritt nicht nur im Falle von Antibiotika auf, dass sich hier jedoch im Wesentlichen auf diese beschränkt wird, liegt an deren Bedeutung und dem Maß, in welchem inzwischen Resistenzen gegen sie aufgetreten sind. Weiterhin sind zumindest die prinzipiellen Abläufe und Wirkweisen bei anderen Organismen bzw. Stoffen ähnlich. Daher wird Grundsätzliches zunächst allgemein formuliert, die anschließenden konkreteren Ausführungen können auf andere Bereiche übertragen werden.

2. Resistenz

Die erste Frage, die hier beantwortet werden muss, ist die, was genau unter Resistenz zu verstehen ist und wie diese entstehen kann.

2.1 Definition

Der zentrale Begriff, welcher diesen Artikel beherrscht, ist *Resistenz*. Zunächst festzulegen, was genau hierunter zu verstehen ist, ist daher unerlässlich. Wie mit den meisten Begriffen existieren auch hierzu mannigfaltige Definitionen, die sich in den verschiedensten Details unterscheiden.¹¹

Die hier vorgestellte Version versucht, nicht spezielle, sondern grundlegende Eigenschaften von Resistenz herauszustellen und so zu einer möglichst kompakten, eingängigen Form zu gelangen. Sie kann somit als Quintessenz der recherchierten Definitionen angesehen werden. Somit soll Resistenz in diesem Artikel stets verstanden werden im Sinne folgender

Definition: Resistenz bezeichnet eine im Vergleich zu Artgenossen erhöhte Widerstandskraft eines Organismus gegen bestimmte äußere Einflüsse.

Diese Form mag zunächst wenig greifbar erscheinen, doch ist der Zweck dieser Definition ja keineswegs, daraus z.B. einfache Diagnosemöglichkeiten abzuleiten, sondern zur Vermittlung eines grundlegenden Begriffsverständnisses zu gelangen. Sie beschränkt sich so auch bewusst weder auf Bakterien als Träger von Resistenzen, noch auf Antibiotika als die Prominentesten, gegen die sich Resistenzen gebildet haben, da dies wie erwähnt den Blick unnötig beschnitte und dafür eigentlich keine Gründe vorliegen. Was klar wird, ist, dass Resistenz anscheinend keine absolute, sondern eine *relative* Eigenschaft ist, und dies in mehrerlei Hinsicht. Zum Einen gibt es wenige Organismen, die gegen ein bestimmtes Präparat eine totale Immunität entwickeln, meist erhöht sich lediglich die Toleranzgrenze. Zum Zweiten kann kein Organismus gegen jede denkbare Art von äußeren Einflüssen immun sein, Resistenz muss sich daher immer speziell auf eine bestimmte Substanz beziehen. Zuletzt kann kein Organismus als absolut resistent gelten, vielmehr kann eine derartige Aussagenur durch den Vergleich mit Artgenossen getroffen werden. Vor diesem Hintergrund ist es eigentlich hinfällig, von *resistenten* oder *nichtresistenten Organismen* zu sprechen. Aus Gründen der Einfachheit wird dies hier dennoch geschehen, und versteht sich dabei als Organismen *resistenter bezüglich der Ausprägung ihrer Art, wie sie ursprünglich mehrheitlich (in der freien Natur) vorkamen*.

¹¹ Siehe hierzu European Food Safety Authority 2008.

2.2 Resistenzarten

Wie bereits erwähnt sind die Definitionen von Resistenz mannigfaltig. Dies ist auf Differenzierungen unter der Berücksichtigung verschiedener Kriterien zurückzuführen. Eine praktikable ist eine Unterteilung nach der Art des die Resistenz hervorrufenden Mechanismus.¹² Es treten physiologische und Verhaltensresistenzen auf. Erstere sind dadurch gekennzeichnet, dass eine Veränderung des Stoffwechsels zu einer höheren Widerstandsfähigkeit führt, welche durch eine entsprechende Veränderung des Erbgutes hervorgerufen wird, bei Letzterer eignen sich bestimmte Individuen ein gewisses Verhalten, welches diesen auf die ein- oder andere Art einen Vorteil im Umgang mit dem jeweiligen äußeren Einfluss verschafft, an. Beispielsweise zeigen sich bei den Larven des Maiszünslers, welche normalerweise die Kolben der Maispflanze befallen, dass diese nach Einführung des so genannten „BT-Maises“, welcher gentechnisch derart modifiziert wurde, dass seine Kolben eine für eben jene Larven toxische Substanz produzieren, begannen, statt der für sie giftigen Kolben die weniger Gift enthaltenden Blätter zu befallen.¹³ Die Aneignung einer Verhaltensresistenz erfolgt in der Regel ebenfalls über eine Veränderung des Erbgutes, kann aber auch durch Lernen erworben werden. Weiter unterscheidet man bei der physiologischen Resistenz nach dem Zeitpunkt der Ausbildung die sogenannte natürliche und die erworbene Resistenz, wobei die erworbene erst nach dem Einsatz von Antibiotika usw. auftritt, die natürliche bereits zuvor, also gleichsam in „natürlicher“ Umgebung erworben wurde. Somit ergibt sich nunmehr folgender Gliederung:

1. Physiologische Resistenz
 1. natürliche Resistenz
 2. erworbene Resistenz
2. Verhaltensresistenz

Im Zusammenhang mit Antibiotika ist die Verhaltensresistenz unwichtig, im Folgenden werden also mit den Antibiotika ausschließlich physiologische Resistenzen betrachtet. Diese sind auch bei Weitem die wichtigsten, da sie die größten Effekte auf Wirtschaft und Gesundheit des Menschen besitzen.

2.3 Resistenzerwerb

Ein interessanter und in diesem Zusammenhang äußerst wichtiger Punkt ist die Art und Weise, wie eine Resistenz grundsätzlich entsteht. Dabei fällt auf, dass mit Ausnahme der eher unwichtigen Verhaltensresistenz alle Resistenzarten eine Veränderung des Erbgutes voraussetzen. Drei Schritte, die letztendlich zu einer genetisch bedingten Resistenz führen, werden hier kurz umrissen. Auch ist von Interesse, unter welchen Bedingungen Resistenzbildungen begünstigt werden.

¹² Zur Einteilung in Resistenzarten siehe bspw. European Food Safety Authority 2008.

¹³ Meise 2003, Abschnitt 3.7.

(1) Entstehung

Wie schon erwähnt, ist eine Veränderung des Erbgutes, also eine Modifikation eines DNS-Moleküls, d.h. eine *Mutation*, zur Entstehung einer Resistenz unbedingt nötig, die hier unbedeutende Verhaltensresistenz außer Acht gelassen. Diese Modifikation geht in der Natur auf natürliche Weise vor sich und tritt regelmäßig, z.B. als Folge natürlicher Strahlungseinwirkung oder als Fehler beim Vervielfältigen des DNS-Stranges auf. Daher haben sich in Zellen Mechanismen entwickelt, welche derartige Makel in der DNS korrigieren. Zur Entstehung einer Mutation müssen also diese natürlichen Sicherungsmechanismen versagen. Hier ist nicht der Platz, dies in epischer Breite darzulegen, daher wird sich hier auf die Erwähnung beschränkt, dass dies durchaus vorkommt. Ist eine derartige Veränderung fest in der Erbsubstanz eines Organismus etabliert, eine Mutation also erfolgt, bestehen verschiedene Möglichkeiten. Wahrscheinlich ist, dass der veränderte Abschnitt des DNS-Moleküls kein Protein kodiert, also keine Funktion besitzt und die Mutation so folgenlos bleibt. Ist dies nicht der Fall, wird sich die Veränderung des DNS-Stranges in einer Veränderung des entsprechenden Proteins niederschlagen und so unter Umständen dessen Eigenschaften modifizieren, was sich auf den Stoffwechsel oder die Physiognomie der Zelle niederschlagen kann. Diese Veränderung kann die Konkurrenzfähigkeit der Zelle vermindern, unverändert lassen oder erhöhen. Je nachdem wird sich die entsprechende Mutation über die Nachfahren der Zelle verbreiten oder beim Ausbleiben derselben wieder verschwinden. Dies nennt sich *Selektion*. Dies ist einfach das Prinzip der *Evolution*¹⁴. Hat die Mutation eine verbesserte Widerstandsfähigkeit gegen ein bestimmtes äußeres Einwirken zur Folge, so hat sich eine Resistenz gebildet.

(2) Begünstigende Faktoren

Es gibt gewisse Faktoren, welche die Herausbildung von Mutationen und damit von Resistenzen begünstigen. Allein durch logisches Nachdenken kommt man bei Betrachtung der Resistenzbildung zu dem Schluss, dass eine hohe Zahl Individuen einer Art zu einer höheren Wahrscheinlichkeit einer günstigen Mutation führt. Um zu einer Resistenz zu führen, ist es weiter von Vorteil, wenn diese Individuen mit dem entsprechenden Stoff in Kontakt kommen, andernfalls entstünde vielleicht eine Resistenz, durch den fehlenden Selektionsdruck hätten die betroffenen Individuen aber keinen Nutzen davon, die entsprechende Resistenz würde sich nicht in der Population ausbreiten und unter Umständen wieder verschwinden. Dies zeigt, warum gerade Bakterien, aber auch Insekten schnell Resistenzen ausbilden können: Sie kommen auf Grund ihrer hohen Vermehrungsrate in großer Zahl vor. Weiterhin werden Resistenzen nie absolut, sondern stets nur in mehr oder weniger großen Schritten erworben, was sich bei Antibiotika darin äußern kann, dass die mutierten Mikroben höhere Dosen eines Antibiotikums noch überleben können. So gelangt man für Antibiotika in der Tierhaltung unmittelbar zu Resistenzen begünstigende Faktoren¹⁵:

¹⁴ Siehe auch Madigan/Matrinko 2006.

¹⁵ Siehe hierzu Huther 2007.

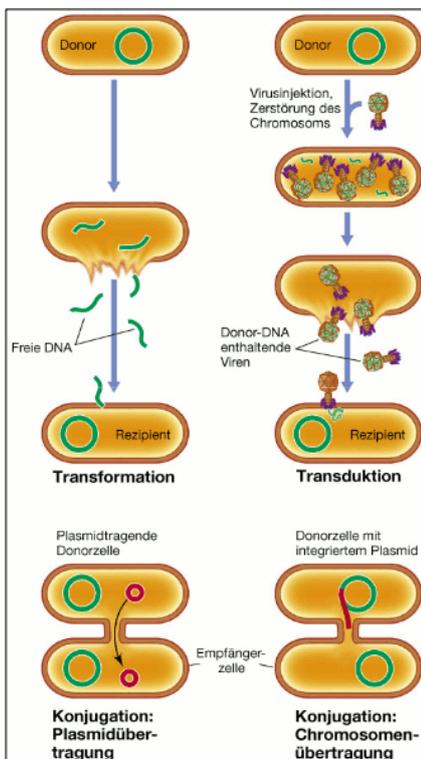
1. Eine hohe Zahl Keime wird durch große Viehbestände erreicht.
2. Ein lange andauernder Antibiotikaeinsatz sorgt für dauernden Selektionsdruck.
3. Niedrige Dosierung begünstigt das Überleben von „etwas besser“ angepassten Arten.

Besonders problematisch ist hierbei die inzwischen EU- aber nicht weltweit verbotene Praxis der Antibiotikagabe als Leistungsförderer, da diese kontinuierlich in kleinen Dosen verabreicht gleich zwei der obigen Punkte genügen und die Gabe darüberhinaus medizinisch nicht notwendig ist. Weiterhin ist es insbesondere außerhalb der europäischen Union teils gängige Praxis, Tierbestände durch Antibiotikabeimischungen zum an einen ganzen Bestand ausgegebenen Futter zu behandeln. Dies führt neben dem Problem der Dosierbarkeit vor allem dazu, dass auch viele gesunde Tiere dem Antibiotikum ausgesetzt sind. Kommt man einer Infektion, deren Auslöser sich resistent gegenüber des eingesetzten Antibiotikums gezeigt haben, meist noch einfach durch Einsatz eines anderen Antibiotikums bei, so ist dies bei Keimen, die multiple Resistenzen erworben haben, nicht mehr der Fall. In einem solchen Fall spricht man von *Kreuzresistenz*. Besondere Brisanz erhält diese Erscheinung vor dem im folgenden Abschnitt Ausgeführten.

(3) Resistenztransfer bei Bakterien

Die erläuterte Bildungsweise ist grundlegend und für alle Lebewesen identisch. Da diese Art der Resistenz auf der Erbsubstanz basiert, kann also auch nur

durch Weitergabe von Erbsubstanz auf andere Individuen übertragen werden. Dies geschieht in der Regel ausschließlich durch Fortpflanzung. Bakterien jedoch sind in der Lage, Erbgut auch auf anderem Wege auszutauschen (siehe Abb. 1).



Es gibt verschiedene Arten dieses Austausches. Am wichtigsten sind die als *Konjugation* zusammengefasst. Hierbei überträgt eine Bakterie aktiv Erbsubstanz an eine zweite. Entscheidend dafür ist, dass Bakterien keinen Zellkern besitzen und so generell jede im Zellplasma enthaltene DNS der eigentlichen Erbsubstanz gleichberechtigt ist, insbesondere verarbeitet und kopiert wird. Es treten tatsächlich oft in Bakterienzellen neben dem eigentlichen Chromosom weitere Erbgutstücke auf. Diese werden Plasmiden genannt und sind im Wesentlichen relativ kurze DNS-Ringe, welche ein, in der Regel jedoch mehrere Gene tragen. Ein Teil dieser Gene versetzt das Bakterium in die Lage, beim Treffen mit einem „kompatiblen“ Bakterium eine sogenannte „Plasmabrücke“ auszubilden und das betreffende Plasmid auf das andere Bakterium zu übertragen. Oft befinden sich auf diesen

Plasmiden Resistenzgene, so dass hier eine effiziente Verbreitungsmöglichkeit von Resistenzgenen vorliegt. Es sei noch erwähnt, dass in einem Bakterium mehrere dieser Plasmiden vorliegen können und durchaus die Möglichkeit besteht, dass Gene zwischen diesen hin- und herwandern sowie ins Chromosom eindringen können. Es ist daher keine Seltenheit, dass

ein Plasmid mehrere Resistenzen transportiert. Auch besteht die Möglichkeit einer Übertragung direkt aus dem Chromosomenapparat einer Zelle in den einer zweiten. Verglichen mit der Übertragung von Plasmiden spielt dies jedoch eine untergeordnete Rolle und erfolgt im Wesentlichen wie bereits oben beschrieben, so dass auf eine genauere Erläuterung hier verzichtet wird.¹⁶ Daneben sind noch zwei andere, jedoch weniger bedeutende Möglichkeiten der Genübertragung bei Bakterien vorhanden¹⁷. *Transformation* fußt auf der Möglichkeit, dass Bakterienzellen freie DNS-Stränge aufnehmen können. Stammen diese von einem resistenten Bakterium, kann damit auch Resistenz übertragen werden. *Transduktion* beruht auf der Übertragung durch Bakteriophagen, also Bakterien befallende Viren. Diese bringen ihre Erbsubstanz in eine Bakterienzelle ein und veranlassen diese so, Viren aus der Zellmasse zu synthetisieren, bis die Zelle abstirbt. Dabei ist es möglich, dass in einige der synthetisierten Viren DNS des Wirtsbakteriums gelangt, die dann von diesen "defekten" Viren in andere Bakterien eingebracht wird. Es besteht die Möglichkeit, dass derartig übertragene DNS-Bruchstücke Resistenzgene enthalten. In jedem Fall erleichtern derartige Übertragungsmöglichkeiten das Auftreten von Keimen mit Kreuzresistenzen, da selbstverständlich auch bereits gegen ein Antibiotikum resistente Keime so noch zusätzliche Resistenzgene erwerben können.

3. Antibiotika

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt der Begriff, die Entstehung und Übertragung von Resistenzen behandelt wurde, muss nun der Augenmerk auf die Substanzen, welche zur Bekämpfung von Bakterien verwandt werden und die Optionen, welche Bakterien zur Wahl stehen, sich gegen diese Stoffe zur Wehr setzen, gerichtet werden.

3.1 Überblick

Antibiotikum	Entdeckung	Klinische Anwendung	Resistenz
Penicilin	1940	1943	1940
Streptomycin	1944	1947	1947, 1956
Tetrazykline	1948	1952	1956
Erythromycin	1952	1955	1956
Vancomycin	1956	1972	1987
Gentamicin	1963	1967	1970

Tabelle 1: Antibiotika - Jahr ihrer Entdeckung und dem ersten Auftreten einer Resistenz. (Hensel/Helmuth 2005)

¹⁶ Genaueres kann einmal mehr in Madigan/Martinko 2006 nachgelesen werden.

¹⁷ Siehe hierzu Nohlte 2004, Abschnitt 5.4 sowie Madigan/Martinko 2006.

Die Ära der Antibiotika wurde durch eine Entdeckung Alexander Flemings (1881-1955) eingeläutet. In einer Petrischale hatte sich neben der gezüchteten Bakterienkolonie der Schimmelpilz *Penicillium notatum* gebildet. Es zeigte sich, dass dieser eine Substanz produziert, die Bakterien absterben lässt. Auf Grund des Schimmelpilzes wurde diese *Penicillin* getauft. In der Folgezeit wurden immer mehr von Organismen erzeugte, keimabtötende Stoffe entdeckt und diese neue Gruppe organischer Substanzen als Antibiotika bezeichnet. Ein Merkmal dieser Wirkstoffklasse ist zum Einen, dass diese sehr spezifisch wirken und daher in der Regel wenig Nebenwirkungen bei der Anwendung auftreten, sie zum Anderen viel wirksamer als die bis dahin verwandten anorganischen Stoffe sind. Bald wurde jedoch auch klar, dass eine Substanz nach der anderen an Wirkkraft einbüßt und mit der Zeit Bakterienstämme auftreten, die völlig immun gegen sie sind (siehe hier Tabelle 1, die dem Jahr der Entdeckung verschiedener Antibiotika das Jahr der ersten Resistenzauftritts gegenüberstellt). Das Phänomen der Resistenzausbildung war entdeckt. Zum Verständnis der vorteilhaften Eigenschaften der Antibiotika wie auch deren Wirkungsauflösung durch resistente Stämme wird ein kurzer Überblick über Wirkweise der Antibiotika und Resistenzmechanismen.

3.2 Wirkmechanismen

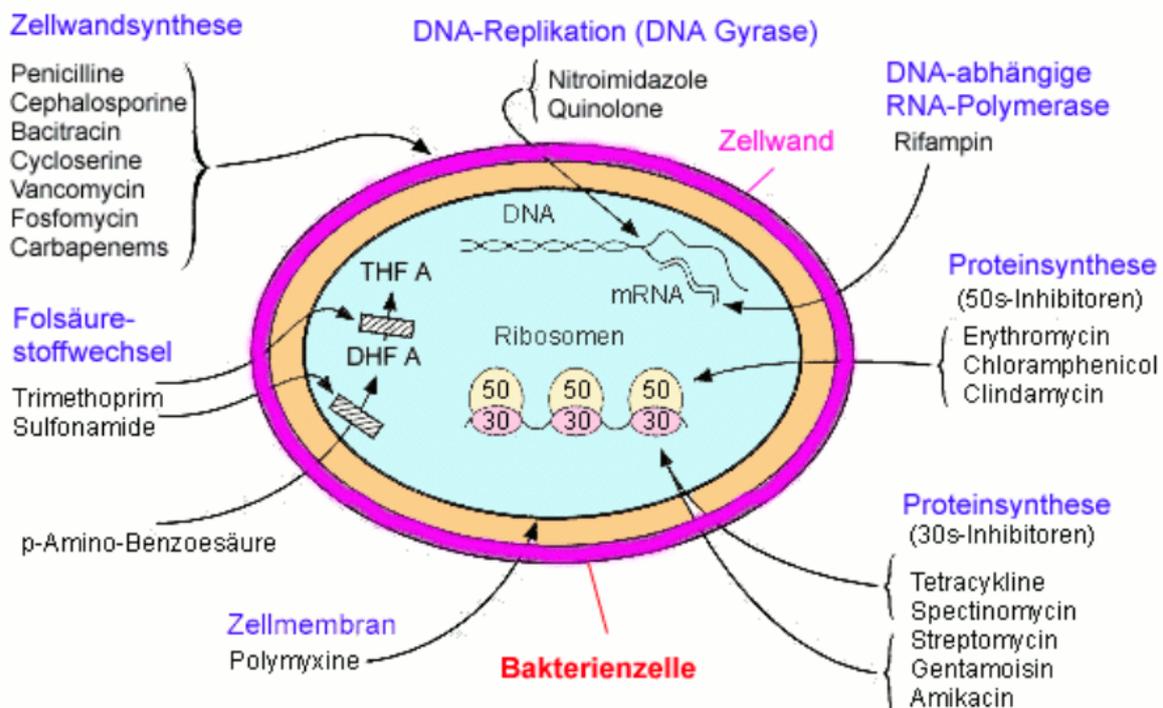


Abbildung 1: Angriffspunkte von Antibiotika. (Universität des Saarlandes - Organische Chemie - PD Dr. A. Speicher)

Wie bereits kurz umrissen ist der Schlüssel zur nebenwirkungsarmen Wirkweise der Antibiotika die Art der Wirkmechanismen. Antibiotika wirken grundsätzlich, indem sie den Stoffwechsel der betreffenden Zellen stören oder indem sie direkt die Zellstruktur angreifen. In der Regel sind Antibiotika Proteine und daher mit normalen Enzymen vergleichbar. Ähnlich die-

sen sind sie in ihrem Vermögen auf spezielle Funktionen beschränkt. Dies führt dazu, dass sie ihre Wirkung nur an ganz speziellen Stellen des Stoffwechsels bzw. der Zellstruktur entfalten. Ein Antibiotikum hemmt genau einen einzigen Vorgang im Stoffwechsel der Zielzelle und bringt dadurch letztendlich den gesamten Stoffwechsel aus dem Gleichgewicht, im Idealfall bis zum Absterben der Zelle. Dieser Angriffspunkt ist oft die Hemmung eines speziellen Enzymes, welches inaktiviert wird. Abhängig davon, welche Aufgabe das Enzym erfüllt, wird damit eine bestimmte Zellfunktion gestört. So gibt es eine Klasse von Antibiotika, welche die DNS-Replikation blockieren, die Zellwandsynthese hemmen, aber auch Radikale bilden, die die Zellbestandteile angreifen sowie viele andere (siehe Abb. 2). Dadurch, dass es jeweils Gruppen von Antibiotika gibt, die auf dieselbe Art wirken, also beispielsweise das selbe Enzym hemmen, führt eine Anpassung der Zelle unter Umständen zu einer Resistenz gegen mehrere oder sogar alle zu dieser Gruppe gehörenden Wirkstoffe, indem beispielsweise das betroffene Enzym ersetzt wird.

3.3 Resistenzmechanismen

Es stellt sich nunmehr die Frage, welche Strategien Bakterien anwenden können, um der schädigenden Wirkung eines Antibiotikums zu entgehen.

Aus der spezifischen Art und Weise, wie Antibiotika wirken, wird deutlich, dass unter Umständen bereits eine geringfügige Modifikation der Stoffwechselfvorgänge dazu ausreichen kann. Zwei grundsätzliche Möglichkeiten stehen der Bakterienzelle dabei zur Wahl. Sie kann das Antibiotikum daran hindern, zum Wirkort vorzudringen oder den Wirkort so modifizieren, dass das Antibiotikum nicht mehr effektiv wirken kann.

Hemmt das Antibiotikum ein Enzym, so reicht es völlig, wenn das Enzym durch ein anderes ersetzt wird. Oft ist sogar nur eine leichte Änderung der chemischen Struktur des Enzymes nötig, so dass das Antibiotikum sich nicht mehr am Enzym anlagern und so Einfluss auf seine chemische Struktur ausüben kann. Es ist zu bemerken, dass dadurch unter Umständen Resistenz gegenüber einer ganzen Antibiotikagruppe erworben wird, eben aller Antibiotika, welche am betreffenden Enzym ansetzen bzw. auf ähnliche Weise wirken.

Verhindern kann die Zelle das Erreichen des Wirkortes durch das Antibiotikum einerseits durch den aktiven Transport der Antibiotikumsmoleküle aus dem Zellplasma durch die Zellmembran. Andererseits kann die Zelle auch Enzyme bereitstellen, welche das Antibiotikum in der Zelle abbauen, bevor es seine Wirkung vollens entfalten kann. Für Genaueres sei hier jedoch auf (Huther 2007, Abschnitt 2.2.1) verwiesen.

4. Auswirkungen auf den Menschen

Von besonderem Interesse ist in diesem Text die Frage, ob und inwiefern der Einsatz von Antibiotika in der Tierzucht Auswirkungen auf den Menschen hat. Ihr wird nun im Folgenden nachgegangen.

4.1 Überblick

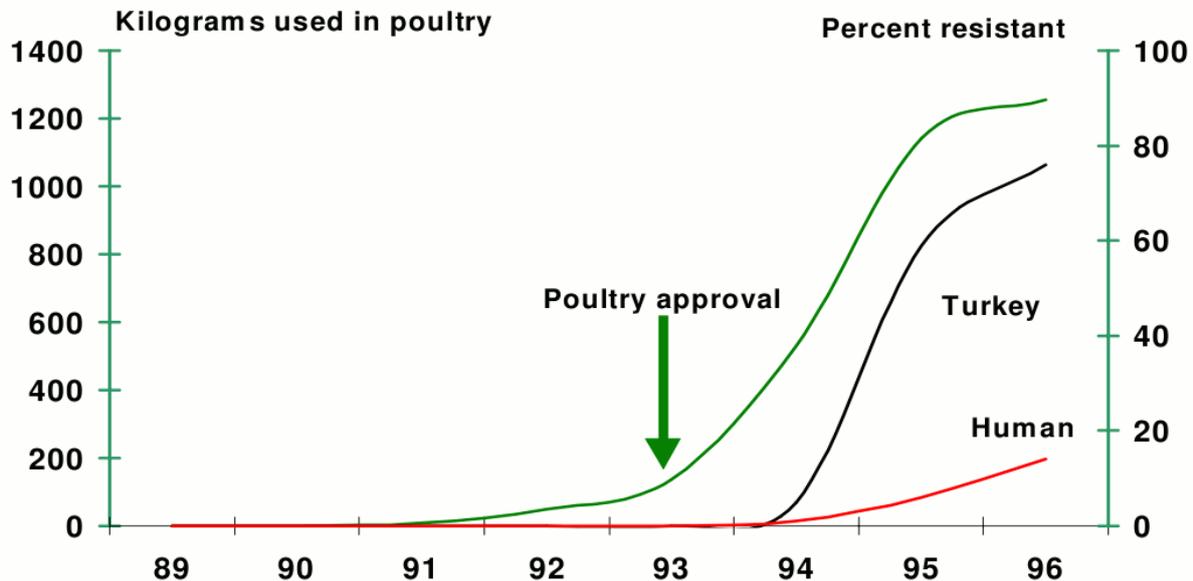


Abbildung 2: Einsatz von Fluoroquinolon und Auftreten von resistenten Typhimurium-Stämmen bei Geflügel und Mensch. Grün die eingesetzte Antibiotikumsmenge, schwarz der Anteil der resistenten Stämme in der Truthahnzucht, rot der beim Menschen. (Hensel/Helmuth 2005)

Dass der Einsatz von Antibiotika in der Tierzucht überhaupt auf den Menschen rückwirken kann, ist natürlich zu vermuten, immerhin ist es Ziel der Tierhaltung, Nahrungsmittel zu erzeugen, welche zum Verzehr durch den Menschen vorgesehen sind. Betrachtet man verschiedene Daten, so wird dieser Verdacht noch genährt. In Abb. 3 ist der zeitliche Verbrauch von *Fluoroquinolon* in der Truthahnzucht angetragen. Daneben sind der Anteil von dagegen resistenten Keime von *S. Typhimurium* bezogen auf die Gesamtzahl der gefundenen Keime von *S. Typhimurium* in der Truthahnzucht und beim Menschen angegeben. Es ist offensichtlich, dass mit Einsatzzunahme dieses Antibiotikums auch die Resistenzrate beim Truthahn und beim Menschen, jeweils etwas zeitlich verzögert zunimmt. Dieser scheinbare Zusammenhang zwischen dem Antibiotikaeinsatz in der Zucht und resistenten Keimen beim Menschen wird durch eine Reihe von Datenreihen bestärkt. Sich die möglichen Wege, über welche diese Korrelation zustande kommt vor Augen zu führen ist daher sicherlich sinnvoll.

4.2 Übertragungswege

Der Zusammenhang zwischen Resistenzen bei Tier und Mensch muss natürlich auf irgendeiner Form des Austausches basieren. Dabei stellen sich zwei Fragen, *was* ausgetauscht wird und *wie* dieser Austausch von Statten geht. Die Suche nach dem Vermittler der Resistenz führt zu zwei möglichen Trägerarten. Dies sind die direkte Übertragung der resistenzverursachenden Gene oder die Aufnahme von Antibiotikarückständen durch den Menschen über die

Nahrung. Im ersten Fall erfolgt die Resistenzbildung in den Tieren, übertragen werden Resistenzgene. Die Genübertragung erfolgt in der Regel durch Aufnahme von resistenten Bakterienstämmen durch die Nahrung. Es ist hier jedoch wichtig zu betonen, dass hier nicht die Übertragung der lebenden resistenten Bakterien, sondern lediglich die Übertragung der resistenzauslösenden Gene entscheidend ist. Daher ist es theoretisch ausreichend, dass die Nahrung Plasmidringe oder andere freie Erbgutstücke, welche Resistenzen codieren, enthält. Hierbei ist also keineswegs notwendig, dass lebende Bakterien in der Nahrung enthalten sind, womit dieser Übertragungsart nicht notwendigerweise mit sorgfältigem Abkochen beizukommen ist. Allerdings steht dieser Weg natürlich nur Bakterien offen, welche sowohl das betreffende Tier wie auch den Menschen zum Wirt haben können. Die Übertragung durch reine Erbsubstanz ist bisher wenig untersucht. Durch die Möglichkeit des Genaustausches wie in Abschnitt 2.3.3 dargelegt können aber auch für den Menschen unbedenkliche Bakterien die Resistenz vom Tier zum Menschen tragen, und im Menschen die Resistenzgene an pathogene Keime übertragen.

Bei der zweiten Art der Übertragung werden keine Gene, sondern Antibiotikarückstände vom Tier an den Menschen weitergegeben. Diese Rückstände können in Produkte wie Fleisch, Milch, Milchprodukten und Eiern, aber über die Gülle auch auf Felder und so in Obst und Gemüse gelangen. Der Mensch nimmt diese Rückstände auf und ermöglicht dabei die Herausbildung einer Resistenz bei pathogenen Keimen.

Es ist zu beachten, dass beide Möglichkeiten, Übertragung von Genen oder die Übertragung von Antibiotikarückständen vom Tier auf den Menschen nur die zwei Grundformen darstellen. Durchaus können Antibiotikarückstände in der Gülle dazu führen, dass gewisse Bodenbakterien Resistenzen gegen diese herausbilden und diese Resistenzen schließlich auf andere Bakterien im Gemüse übergehen, welches wiederum vom Menschen verzehrt dazu führt, dass die entwickelte Resistenz von diesen Bakterien an pathogene Stämme im Menschen übertragen werden kann. Es sind also beliebige Fahrten der Übertragung möglich. Allerdings sind diese Wege offenbar noch wenig untersucht, man beschränkt sich zumeist auf die Untersuchung der Aufnahme resistenter pathogener Keime durch die Nahrung¹⁸.

5. Vorgeschlagene Maßnahmen

Die potentielle Gefahr, über den Antibiotikaeinsatz multipel resistente pathogene Keime zu begünstigen ist immens. Maßnahmen, um dieser zu begegnen, ergeben sich vor allem aus der möglichst vollständigen Vermeidung der in Abschnitt 2.3.2 genannten Einflüsse, welche die Resistenzbildung begünstigen. Es sind dies die Punkte¹⁹:

1. Reduktion des Arzneimitteleinsatzes
2. Vermeidung exotischer Antibiotika

¹⁸ Zum Vorkommen von Antibiotika in Böden siehe BLAC 2003, zur Belastung von Nahrungsmitteln Bayerisches Landesamt für Umwelt 2002.

¹⁹ Siehe hierzu European Food Safety Authority 2008.

3. Hygiene
4. Fachgerechte Entsorgung
5. Wissenhorizont erweitern

Der erste Punkt ist einmal durch die Beschränkung des Antibiotikaeinsatzes auf sinnvolle und notwendige Situationen, also insbesondere den Verzicht des Einsatzes als Leistungsförderer erreichbar. Darüber hinaus ist ein Umstieg auf alternative Behandlungsmethoden sinnvoll. Diese stehen z.B. mit der Anwendung von Bakteriophagen zur Therapie²⁰ teils bereits zur Verfügung, teils müssen sie noch entwickelt werden.

Durch das Zurückhalten bestimmter Antibiotika wird vermieden, dass sich gegen dieses Resistenzen ausbilden. Man hat daher die Möglichkeit, auf diese zurückzugreifen, falls andere Antibiotika gegen einige Stämme wirkungslos werden.

Auf Hygiene zu achten beschränkt vor allem die Möglichkeit, dass resistente Bakterien über die Nahrung zum Menschen gelangen.

Weiterhin muss wo möglich verhindert werden, dass Antibiotikarückstände auf Felder und in Gewässer gelangen. Daher ist es nötig, für eine fachgerechte Entsorgung derselben zu sorgen.

Natürlich ist dies derzeit für Rückstände in Gülle etc. noch nicht praktikabel möglich. Für den effizienten Umgang hiermit ist weitere Forschung unerlässlich.

6. Schlussbemerkungen

Die Gefahr, welche vom Einsatz von Antibiotika in der Tierhaltung für den Menschen ausgeht, liegt vor allem in der Resistenzübertragung begründet. Die vielfältigen Übertragungswege, die hierbei in Betracht kommen, sowie die Fähigkeit der Bakterien, Resistenzgene an andere Mikroben weiterzugeben, geben dieser Problematik zusätzliche Brisanz. Besonders sei hier nochmals die dadurch besonders hohe Wahrscheinlichkeit, Kreuzresistenzen zu entwickeln, hingewiesen. Es ist daher dringend anzuraten, alles zu tun, um diese möglichen Entwicklungen möglichst auszuschließen. Auch wenn dies naturgemäß nie vollständig geschehen kann, bestehen durchaus Möglichkeiten, das Risiko hierfür zu minimieren. Sie sollten genutzt werden.

²⁰ Siehe Loessner 1999.

Literatur

- Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg., 2002): Antibiotika und Antibiotika-Resistenzen in Lebensmitteln und Umwelt, München
- Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC) (Hrsg., 2003): Arzneimittel in der Umwelt Auswertung der Untersuchungsergebnisse, Berlin.
- European Food Safety Authority (Hrsg., 2008): Foodborne antimicrobial resistance as a biological hazard. Draft Scientific Opinion of the Panel on Biological Hazards, Brüssel. Online unter: http://www.efsa.europa.eu/EFSA/DocumentSet/biohaz_public_cons_amr_en.pdf (18.6.2008).
- Hensel, Andreas / Helmuth, Reiner (2005): Aktuelles zur Antibiotikaresistenz. Das Problem aus veterinärmedizinischer Sicht. Vortrag des Bundesinstituts für Risikobewertung
- Huther, Sabine K. (2007): Zum Vorkommen von Antibiotika-resistenten Bakterien und ausgewählten Resistenzgenen in Fleisch. Dissertation, München.
- Loessner, Martin J. (1999): Therapeutische Bakteriophagen: Eine Alternative zu Antibiotika?, Heidelberg.
- Madigan, Michael T. / Martinko, John M. (2006): Brock Mikrobiologie, München.
- Meise, Thomas (2003): Monitoring der Resistenzentwicklung des Maiszünsler (*Ostrinia nubilalis*, Hübner) gegenüber Bt-Mais. Dissertation, Göttingen.
- Nolte, Dr. Oliver (2004): Vorlesung Biologie/Mikrobiologie für Mediziner. Skript für das Sommersemester 2004, Heidelberg.

V. Duftstoffe

Paul Vincent Kuper

1. Überblick

Duftstoffe kommen heutzutage in den unterschiedlichsten Produkten zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um klassische Parfums, Deodorants oder andere Körperpflegemittel. Ebenso wie um Raumdüfte, Düfte welche auf Möbel aufgetragen werden oder in unsere Speisen gelangen. Sie nehmen allesamt auf unterschiedliche Art und Weise Einfluss auf unser Bewusstsein. Das Spektrum ihrer Anwendung wird immer größer.

Einige sollen einen sexuellen Lockstoff nachahmen oder positive Gefühle zu dem jeweiligen Produkt hervorrufen während wiederum andere Düfte dazu dienen die Arbeitsproduktivität zu steigern. (Umweltbundesamt – Duftstoffe Hintergrundpapier, 2006)

Der Siegeszug der Duftstoffe begann mit dem Aufleben der Kultur. Seit Jahrtausenden werden Duftstoffe zu unterschiedlichsten Anlässen und Zwecken verwendet. Sei es nun der Weihrauchduft in der Kirche oder das belebend wirkende 4711 Echt Kölnisch Wasser. Das größte und bedeutendste Einsatzgebiet ist allerdings die Kosmetik.

Während bis zum Ende des 19. Jahrhunderts hauptsächlich natürliche Duftstoffe aus Pflanzen- oder Tierextrakten verwendet wurden, wird in der heutigen Zeit der Großteil, der auf dem Markt erhältlichen Duftstoffe, synthetisch hergestellt.

Geändert hat sich auch die Menge der verwendeten Stoffe. Zu Anfang des 20. Jahrhunderts waren Duftstoffe hauptsächlich in teuren Parfümen erhältlich und erst mit ihrer Synthetisierung kam es in den letzten Jahrzehnten zu einer Allgegenwärtigkeit der Düfte für Jedermann.

Im Durchschnitt gibt heutzutage jeder Bürger 142€ pro Jahr für Körper- und Haushaltspflegeprodukte aus. (Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel)

Wir finden synthetische Duftstoffe in fast allen Körper- und Haushaltspflegeprodukten. Die Produktion dieser Stoffe ist in den letzten Jahrzehnten rasant angestiegen. Ca. 30 dieser Stoffe sind hierbei mit einer weltweiten Produktionsmenge von je über 1000t pro Jahr besonders hervorzuheben, da dies etwa 95% der gesamten Produktionsmenge entspricht.

Allein 1999 wurden in Deutschland 5700 t Duftstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt (Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel).

Ihr täglicher Gebrauch und der damit verbundene Kontakt mit unserem Körper wirft natürlich die Frage auf, wie sicher bzw. schädlich diese Stoffe sind und welchen Einfluss sie auf unse-

ren Alltag und unsere Umwelt nehmen. Die vorliegende Ausarbeitung versucht dem Leser Einblicke in die uns alle betreffende Problematik zu geben.

2. Einteilung der Duftstoffe

Duftstoffe sind chemische Stoffe, die sowohl in der Tier- als auch in der Pflanzenwelt vorkommen. In der Tierwelt wirken diese Stoffe anregend auf den Geruchssinn und dienen so der Kommunikation zwischen Tieren oder auch zur Markierung des eigenen Territoriums. Bei Pflanzen werden Duftstoffe bei der Anlockung von Insekten, der Verbreitung von Pollen, Samen und Sporen oder auch zur Abschreckung von Feinden eingesetzt. Auch der Mensch setzt eigene Duftstoffe, so genannte Pheromone, zur sexuellen Kommunikation ein.

Insgesamt lassen sich Duftstoffe in drei Hauptgruppen unterteilen:

- Tierische Duftstoffe
- Pflanzliche Duftstoffe
- Synthetische Duftstoffe

2.1 Tierische Duftstoffe

Bei den tierischen Duftstoffen handelt es sich hauptsächlich um Drüsenausscheidungen. Der bekannteste tierische Duftstoff ist Moschus, das Sekret des männlichen Moschustiers. Moschustiere (Moschidae) sind eine mit den Hirschen verwandte geweihlose Familie der Paarhufer, die vorwiegend in Gebirgen Koreas, Chinas und der Mongolei leben. (Umbach, Wilfried, 1995)

Das Sekret der Moschustiere wird in einer Drüse, dem Moschusbeutel, abgesondert, der etwa die Größe eines Tischtennis-Balls hat. Früher wurden die Tiere getötet, um ihnen die Drüse anschließend zu entfernen. Im 20. Jahrhundert begannen die Versuche, lebenden Moschushirschen in Zuchtfarmen das Sekret zu entnehmen. Ende des 19. Jahrhunderts wurde Moschus erstmals künstlich synthetisiert. Der Beliebtheit des tierischen Moschus ist dennoch hoch, da dieser in der Traditionellen Chinesischen Medizin immer noch von großer Bedeutung ist und dort kein synthetischer Moschus eingesetzt wird. (Wikipedia, Artikel Moschus 2008)

Der Begriff Moschus wird heute auch auf Drüsensekrete anderer Tiere und auch auf Pflanzensekrete angewandt, die einen ähnlichen Geruch haben.

2.2 Pflanzliche Duftstoffe

Eine große Gruppe bei den pflanzlichen Duftstoffen bilden die ätherischen Öle. Dies sind farblose oder farbige, meist dünnflüssige und leicht flüchtige Pflanzenextrakte, die in Drüsen-

bzw. Sekretzellen gebildet werden und in bestimmten Pflanzenteilen wie Blüten, Früchte und Wurzeln enthalten sind. Sie sind überwiegend stark lipophil.

Die Gewinnung der pflanzlichen Duftstoffe erfolgt meist durch eine Wasserdampf-Destillation des vorher aufbereiteten Pflanzenmaterials. Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von ätherischen Ölen ist die Expression bei Zitrusölen, bei der aus der äußeren Fruchtschale das Öl kalt heraus gepresst wird, da dieses unter Wärmeeinfluss eine andere Zusammensetzung erhält. Eine weitere Art, welche häufig bei der Gewinnung von Blütenölen verwendet wird, ist der Gebrauch verschiedener Lösungsmittel mit Hilfe derer der Duftstoff von den übrigen Bestandteilen getrennt wird.

2.3 Synthetische Duftstoffe

Die Zahl der tierischen und pflanzlichen Duftstoffe (auch als natürliche Duftstoffe bezeichnet) ist begrenzt und die Nachfrage an Duftstoffen ist in den letzten Jahrhunderten kontinuierlich gestiegen. So ist es ökologisch nicht vertretbar, die natürlichen Duftstoffe auf Dauer zu verwenden.

Man unterscheidet bei synthetischen Duftstoffen zwischen vollsynthetischen und halbsynthetischen Stoffen. Die vollsynthetischen Duftstoffe werden aus rein chemisch zugänglichen Materialien gewonnen, während halbsynthetische Duftstoffe aus Verbindungen isolierter natürlicher Duftstoffe bestehen, welche chemisch umgewandelt wurden. (Träger, Lothar, 1989)

Bei den voll- und halbsynthetischen Duftstoffen werden Vertreter aus allen organischen Verbindungsklassen gefunden. So gehört beispielsweise das zitronenartig riechende Limonen zur Gruppe der monocyclischen Terpene, das im weiteren Verlauf noch genauer betrachtet wird.

Grundsätzlich sind synthetische Duftstoffe aus parfümistischer Sicht mit den natürlichen Duftstoffen gleichzustellen. Heutzutage werden aber nicht nur natürliche Duftstoffe mit Hilfe der Chemie reproduziert, es werden auch vollkommen neue, in der Natur nicht vorkommende Duftstoffe so genannte „Phantasiedüfte“ synthetisiert. (Wundram, Dieter, 1988)

Der Vorteil der synthetisch hergestellten Duftstoffe liegt vor allem in der gleich bleibenden Qualität der Duftstoffe, welche keinen natürlichen Schwankungen unterliegt. Diese Qualität liegt oftmals sogar über der Qualität von natürlichen Duftstoffen. Ein anderer entscheidender Faktor ist der vergleichsweise günstige Preis gegenüber natürlich gewonnenen Duftstoffen. So würde beispielsweise natürlicher Jasminextrakt etwa 5000\$ Kg⁻¹ kosten, während synthetischer Extrakt mit 500\$ Kg⁻¹ günstiger zu erwerben ist.

Auch der ethische Aspekt darf nicht außer Acht gelassen werden. So werden dank der synthetischen Herstellung von Moschus, Moschushirsche nicht mehr zur Duftstoff-Herstellung getötet.

3. Wirkungsweise von Duftstoffen

Mit der eingeatmeten Luft gelangen Duftstoffe in die Nasenhöhle der Menschen. Sie ist mit einer Schleimhaut ausgekleidet, welche im oberen Bereich der Nasenhöhle die Riechfelder bildet. Hier befinden sich die für den Geruchssinn zuständigen Riechzellen.

Der Geruchseindruck kommt zustande, indem es zu einer Wechselwirkung zwischen Riechstoff-Molekülen und so genannten Rezeptoren in der Nasenschleimhaut kommt. Durch die Bindung eines Duftstoff-Moleküls an seinen Rezeptor wird in einer zugehörigen Nervenzelle ein elektrisches Signal ausgelöst, welches im Gehirn weiterverarbeitet wird. Dem Menschen stehen etwa 10 Millionen Rezeptoren zur Geruchsempfindung zur Verfügung, mit denen er ca. 10000 verschiedene Gerüche unterscheiden kann. Damit der Mensch einen Duft wahrnehmen kann, muss die Konzentration an Duftstoff-Molekülen in der Luft eine bestimmte Anzahl übersteigen, welche bei unterschiedlichen Gerüchen variieren kann.

Durch den Geruchsschwellenwert wird die Grenze der Wahrnehmbarkeit von Gerüchen markiert. Dieser Wert hängt von Alter, körperlicher oder geistiger Ermüdung ab. Starkes Rauchen beeinträchtigt das Riechvermögen ebenfalls. (Träger, Lothar, Chemie in der Kosmetik 1989 S.138)

Riechrezeptoren gibt es allerdings nicht nur in der Riechschleimhaut, sondern auch in anderen Zelltypen wie z.B. den Samenzellen. So wurde gezeigt, dass die Bewegung von Samenzellen durch verschiedene Duftstoffe beeinflusst werden kann. Zu diesen Duftstoffen zählen Bourgeonal und Undecanal.

Des Weiteren reagieren auch Schmerz- und Temperaturrezeptoren auf bestimmte Duftstoffe wie etwa Menthol (Kälteeindruck) und Capsaicin (Hitze- und Schmerzdruck). (Umweltbundesamt – Duftstoffe Hintergrundpapier, 2006)

Die Industrie versucht diese Rezeptorbindung und die damit verbundene Signalübermittlung zu verstärken um mit weniger Duftstoff einen größeren Effekt zu erreichen.

Dies erhöht die Biologische Wirkung des Duftstoffes und birgt dadurch ein hohes Risikopotential, da alle Konsequenzen einer Duftstoff-Rezeptorbindung noch nicht erforscht sind.

4. Die negative Seite der Duftstoffe

Heutzutage kommt es zu einer immer häufigeren und vielleicht auch überdosierten Verwendung von Duftstoffen. So sind Körper- und Haushaltspflegeprodukte kaum noch ohne einen Zusatz von Duftstoffen zu bekommen, wobei es sich bei diesem Zusatz häufig um einen Cocktail aus unterschiedlichen Stoffen handelt von denen der Hersteller oftmals gar nicht genau weiß welche Inhaltsstoffe nun genau verwendet werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Hersteller von Körper- und Haushaltsprodukten meist vordefinierte Duftnoten von Duftstoffherstellern erwerben, welche ihrerseits aus vielen unterschiedlichen Sorten die Produkte mischen. (Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 2001)

Dabei gelten viele der verwendeten Stoffe als Allergie auslösend bzw. fördernd. So verursachen Duftstoffe nach Nickel die häufigsten Kontaktallergien. Vor allem bei Jugendlichen ist in den letzten Jahren ein starker Anstieg zu verzeichnen. Bis zu 13% der Jugendlichen sollen sensibel auf bestimmte Duftstoffe reagieren. (Schmid-Grendelmeier, Peter, 2008)

Dies ist insofern besonders bedenklich, da laut der Studie des Niedersächsischen Ministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten über 90% der getesteten Körper- und Haushaltsprodukte Duftstoffen enthielten. Der überwiegende Teil auch einen oder mehrere stark allergene Stoffe.

Seit dem 1. Juli 2004 müssen EU-weit 26 allergene Duftstoffe auf den Verpackungen von Kosmetika deklariert werden. Einer dieser Stoffe ist das im folgenden Abschnitt angesprochene Limonen. (76/768/EWG)

4.1 Duftstoff Limonen als Allergieauslöser

Im Alltag gehört bei der Reinigung von Gegenständen nicht nur die optisch sichtbare Schmutzentfernung, sondern auch eine damit verbundene Wahrnehmung der Sauberkeit. Insbesondere frische Duftnoten werden mit Sauberkeit assoziiert, so dass, bei ansonsten gleicher Rezeptur der Reinigungsmittel, ein Produkt, das mit Duftstoffen versetzt ist, eine wesentlich höhere Akzeptanz findet als eine geruchlose Variante.

Viele Hersteller werben mit einem „Frühlingsduft“, „Meeresfrische“ oder „Orangenblüte“.

Gerade in Reinigungsmitteln werden Zitronen- und Orangendüfte zugegeben, die aber bei Berührung mit der Haut sensibilisierend wirken, das heißt Allergien auslösen.

Zu den bedeutendsten dieser Allergenen Stoffe gehört der Zitronenduft Limonen, welche in einer Studie des Niedersächsischen Ministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten von 210 untersuchten Haushaltspflegeprodukten in 84 Fällen nachgewiesen werden konnte. (Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten “Duftstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln“, 2001, S. 26)

Er ist auf Grund seines frischen zitronenartigen Geruchs und seiner geringen Kosten zu einem der weit verbreitetsten Duftstoffe geworden. Zusätzlich wird er Lösungsmitteln zugesetzt, dient als Reiniger und Verdünnungsmittel und wird als pflanzliches Insektizid verwendet.

Die nachfolgende Tabelle ist ein Auszug der vom Niedersächsischen Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten durchgeführten Studie:

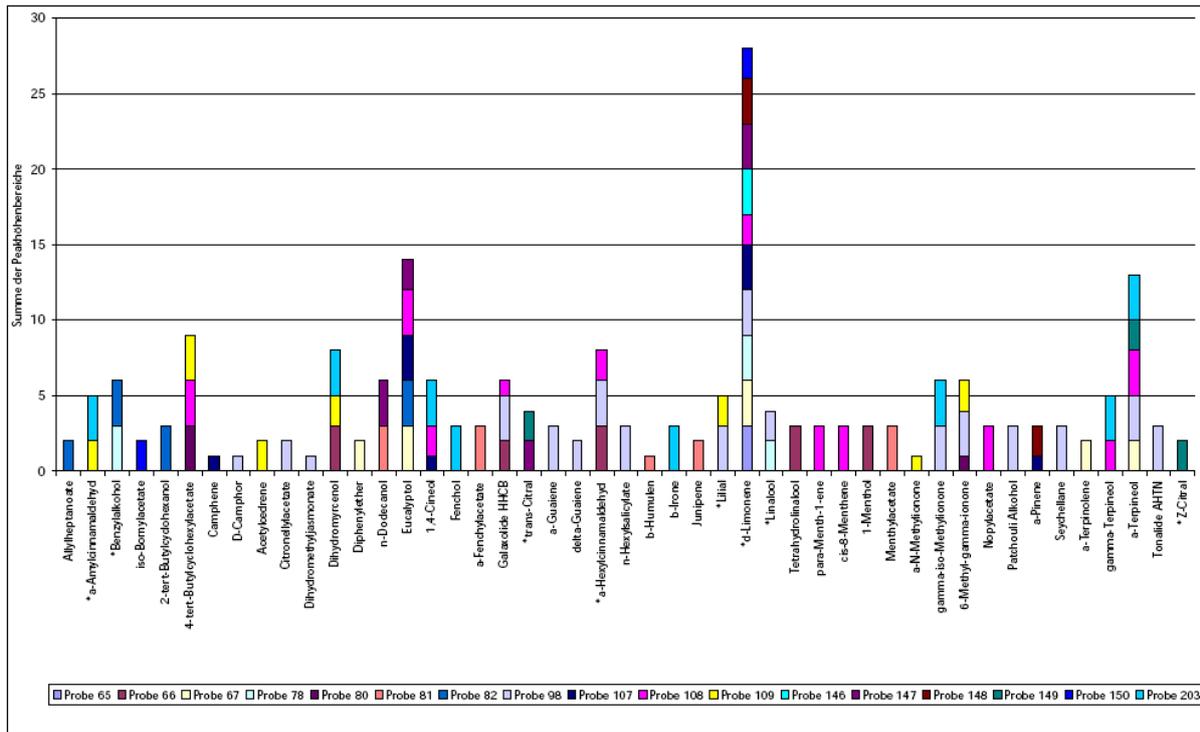


Abbildung 1: Duftstoffe in unterschiedlichen Allzweckreinigern. (Duftstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln S.14)

Es handelt sich in diesem Falle um die Untersuchung von Allzweckreinigungsmitteln für den Häuslichen Bedarf auf Duftstoffe.

Limonen wurde hierbei in 60% der Proben nachgewiesen. Hierbei war auch die Menge des verwendeten Duftstoffes signifikant hoch. Dies verdeutlicht noch einmal die weite Verbreitung des Stoffes in Haushaltspflegeprodukten. Wie in Kapitel 2 erwähnt gehört Limonen zur Gruppe der Terpene, insbesondere der monocyclischen Monoterpene. Terpene gehören zu den wasserunlöslichen Kohlenwasserstoffen, den Isoprenen. Die Summenformel lautet $C_{10}H_{16}$.

Es gibt zwei Enantiomere von Limonen - (R)-(+)-Limonen und (S)-(-)-Limonen. Enantiomere sind chemische Verbindungen, die die gleiche Konstitution, aber entgegengesetzte Konfiguration besitzen. In der nachfolgenden Abbildung ist das R-Limonen dargestellt.

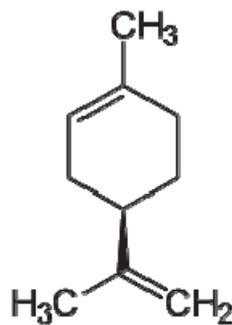


Abbildung 2: Strukturformel von (R)-(+)-Limonen. (Wikipedia Commons)

In der Natur kommt Limonen in vielen Pflanzen beispielsweise in Fenchel und Kümmel vor, insbesondere aber in Schalen von Zitrusfrüchten. Hauptsächlich wird der Duftstoff Limonen durch Extraktion gewonnen. (R)-(+)-Limonen fällt in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Orangensaftherstellung an. (S)-(-)-Limonen wird in geringerer Menge aus den entsprechenden Ölen extrahiert. Das racemische Limonen (Gemisch aus R- und S-Limonen) fällt als Nebenprodukt bei der säurekatalysierten Isomerisierung von α - und β -Pinen an. (www.wikipedia.org)

Trotz des wohlriechenden frischen Duftes ist Limonen als Gefahrstoff zu deklarieren und mit den entsprechenden Risiko- und Sicherheitssätzen zu versehen. In den Gefahrstoffdatenbanken (GESTIS) ist Limonen als XI (reizend) und N (umweltgefährlich) eingestuft. Es besitzt außerdem einen LD_{50} von 4400 mg Kg^{-1} .

Mit LD ist die letale Dosis gemeint, welche für ein Lebewesen, oftmals werden Ratten verwendet, die tödliche Dosis eines Stoffes darstellt. Es existieren für die letale Dosis verschiedene Messgrößen, dabei hat sich die Größe durchgesetzt, die sich auf 50% der beobachteten Populationen bezieht. So spricht man dann von einer mittleren letalen Dosis (LD_{50}). Der Wert für die mittlere letale Dosis wird dabei meist in Milligramm Stoff pro Kilogramm Körpergewicht (mg Kg^{-1}) angegeben.

Mit einem LD_{50} von 4400 mg Kg^{-1} ruft Limonen nur bei unmittelbarem Hautkontakt eine Gesundheitsgefährdung hervor. Dies äußert sich durch Brennen und Jucken bis zu Entzündungen der Haut und der Augen. Zusätzlich entfettet Limonen die Haut. Diese Gefahren lassen sich aber durch das Benutzen von Schutzhandschuhen beispielsweise beim Putzen und durch begleitende Hautpflegemaßnahmen wie Eincremen vermeiden. Personen, welche eine Allergie gegen den Duftstoff Limonen haben, sollten möglichst diesen Stoff ganz meiden und auf anders parfümierte Mittel ausweichen. Während Allergiker auf die Verwendung von Duftstoffen im persönlichen Lebensbereich meist verzichten, stehen sie durch das unkontrollierte Einbringen der Duftstoffe in die Innenraumluft durch andere Menschen hilflos gegenüber. Des Weiteren wird Limonen nicht nur in Haushaltsreinigern verwendet, sondern auch in Waschmitteln, Duschgelen und manchen Deodorants. Da bei diesen Produkten ein Hautkontakt bei Benutzung unvermeidbar, scheint sind sie für Allergiker ungeeignet. Auf Grund der 2004 eingeführten Kennzeichnungspflicht haben Allergiker nun die Chance solche Produkte zu vermeiden, während davor der Duftstoff Limonen in Haushalts- und Körperpflegeprodukten in den meisten Fällen undeklariert geblieben ist.

4.2 Umweltverträglichkeit am Beispiel Moschus

Moschusverbindungen gehören zu den für die Umwelt bedeutendsten Duftstoffen, was hauptsächlich sowohl an ihrem verbreiteten Einsatz in vielen Parfümen, Shampoos und Cremes als auch an ihrem Verhalten in der Umwelt liegt.

Wie schon in Kapitel 2 erwähnt, ist Moschus die Bezeichnung für ein Drüsen-Sekret des Moschushirsches. Bis zu 30 g Moschus befindet sich in der Drüse am Bauch des Hirsches vor den Geschlechtsorganen. Zur Gewinnung des Moschus wurde den erlegten Tieren früher die Drüse entfernt und getrocknet, wobei die ursprünglich salbenartige rotbraune Masse schwarz und pulvrig wird.

Neben den Duftkomponenten des echten Moschus gibt es ca. 1000 Substanzen, die einen Moschus-ähnlichen Geruch haben. Als Moschus-Ersatz sind davon nur etwa 30 von Bedeutung. Da der echte Moschus sehr teuer und selten ist, wird heutzutage eine Vielzahl an synthetischen Moschusverbindungen hergestellt. Vor allem Nitro-Moschusverbindungen und polycyclische Moschusverbindungen sind relativ einfach und billig herzustellen. Doch diese günstigen Moschusverbindungen weisen für die Umwelt problematische Eigenschaften auf. Über ihr Verhalten in Kläranlagen, Flüssen und ihrer Anlagerung im Fettgewebe von Fischen gibt es zahlreiche Studien.

Die wichtigsten synthetisch hergestellten Moschus Verbindungen sind Tonalide (AHTN) und Galaxolide (HHCB). Weitere wichtige polyzyklische Moschusverbindungen sind Celestolide (ADBI), Phantolide (AHDI), Traseolide (ATII) und Versalide (ATTN). Nitro-Moschusverbindungen werden auf ihrer ungünstigen toxischen Eigenschaften heutzutage kaum noch verwendet und verlieren daher immer weiter an Bedeutung.

Das Hauptaugenmerk der Forschung liegt allerdings, auf Grund ihrer hohen weltweiten Produktionsmenge von zusammen über 5000t pro Jahr, auf Tonalide (AHTN) und Galaxolide (HHCB) welche auch etwa 95% der nachgewiesenen Moschusverbindungen in Klärwerken ausmachen. (Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie)

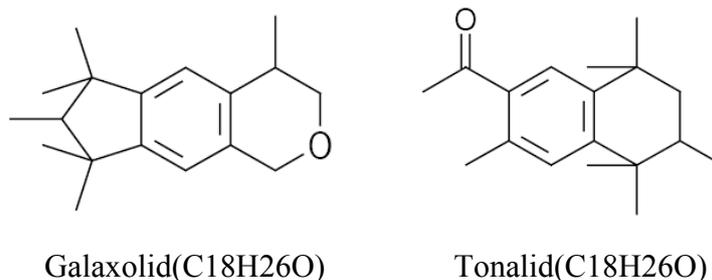


Abbildung 3: Strukturformel von Galaxolid und Tonalid. (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Forschungsbericht 299 71 237, 2002)

Polyzyklische Moschusverbindungen stammen hauptsächlich aus privaten Haushalten. Die Frachten aus Industrie, Gewerbe und atmosphärischer Deposition sind vernachlässigbar.

Des Weiteren sind diese beiden Moschus Verbindungen nicht nur in allen Flüssen Deutschlands, sondern auch sogar in der Nordsee nachweisbar. (Bester, Kai, 2007)

Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Stoffe mit einem hohen Log K_{ow} von 5.7-6.0, so dass sich diese Stoffe schnell im Fettgewebe ansammeln und in mehreren Untersuchungen schon in dem Fettgewebe verschiedener Fische nachgewiesen wurden.

Diese Entwicklung ist besonders bedenklich, da Tonalide (AHTN) und Galaxolide (HHCB) eine Östrogene Wirkung besitzen sollen. (Seinen, Willem, 1999)

Auf Grund der Tatsache, dass diese Stoffe oftmals in Shampoos, Parfums, Cremes usw. Anwendung finden ist mit einem hohen Eintrag über die Abwässer in die Klärwerke zu rechnen, welches sich in unterschiedlichen Messungen auch bestätigt hat.

Besonderes Interesse sollte aus diesem Grund auf das Verhalten von AHTN und HHCB in den Klärwerken gelegt werden.

Kai Bester beschreibt eine solche Untersuchung, welche in mehreren Klärwerken im Ruhrgebiet durchgeführt wurde. Hierbei wurde herausgefunden, dass es nicht nur wichtig ist sich den In- und Output der im Wasser gelösten Stoffe zu betrachten, sondern auch den Klärschlamm zu untersuchen, welcher auf Grund des hohen Log K_{oc} von 3,35 für HHCB und 3,41 für AHTN einen großen Anteil der Moschusverbindungen absorbiert. (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Forschungsbericht 299 71 237)

	Einfluss (ng L^{-1})	(ng Ausfluss L^{-1})	(ng Sorbtion (%))	Klärschlamm	Ausfluss in % des Einflusses
AHTN (Tonalide)	580 (± 100)	210 (± 17)	63 (± 10)		37 ($\pm 5,9$)
HHCB (Galaxolide)	1900 (± 350)	700 (± 58)	63 (± 11)		37 ($\pm 6,6$)
HHCB-lactone	230 (± 40)	370 (± 34)			162 (± 22)

Abbildung 4: Input/Output/Sorbtion von Moschusverbindungen in einem Klärwerk (Quelle: Kai Bester, Personal Care Compounds in the Environment, S. 13)

Interessant ist, dass es sich hierbei um ein großes Klärwerk im Raum Dortmund handelt, welches zu gleichen Teilen Haushalts und Industrieabwässer, hauptsächlich Brauereiabwässer, verarbeitet. Es werden ca. 200.000m³ Abwässer pro Tag verarbeitet.

Diese Mengenangaben sind durchaus auf andere in Deutschland stationierte Klärwerke übertragbar. Auch Studien aus Schweden und Kanada weisen ähnliche Ergebnisse auf. In den U.S.A. hingegen wurden Klärwerke untersucht, welche teilweise Konzentrationen von über 10.000 ng L^{-1} aufwiesen. Dies, so wird es angenommen, erklärt sich zum einen dadurch, dass es sich um ein Klärwerk handelt, welches weniger Industrie und mehr Haushaltsabwässer verarbeitet und zum anderen dadurch, dass in den U.S.A. größere Mengen dieser polyzyklischen Moschusverbindungen verbraucht werden.

Interessant ist außerdem die Differenz zwischen dem Verbrauch an Moschusverbindungen und der Menge welche später in die Kläranlagen gelangt. So müsste der Eintrag Berechnungen welche den Verbrauch dieser Substanzen zu Grunde legen etwa um den Faktor 6 höher liegen als der tatsächliche Eintrag in die Klärwerke. Es wird vermutet, dass sich die polyzyklischen Moschusverbindungen zum Teil schon vor dem Eintrag in das Klärwerk abbauen, was allerdings angesichts der niedrigen Abbauraten äußerst unwahrscheinlich scheint. Eine andere Ursache dieser Differenz könnte sein, dass der Eintrag in die Abwässer doch geringer ausfällt als allgemein angenommen wird. (Projekt SEA, 2003)

Es ist unklar auf welche Art und Weise diese Substanzen abgebaut werden, aber bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass im Abflusswasser des Klärwerks nur noch ca. 37% der Substanzen vorhanden sind, wobei etwa 7% des HHCB während des Klärprozesses zu HHCB-lactone oxidiert wurde. Darüber hinaus findet kein bedeutender Abbauvorgang statt. Stattdessen befindet sich der Großteil der Substanzen nach dem Durchlauf des Klärwerkes in dem Klärschlamm.

Interessant ist, dass HHCB-lactone auch schon im Einfluss des Klärwerks gemessen wird, was ein Hinweis auf eine vorangegangene Oxidation von HHCB außerhalb des Klärwerks schließen lässt.

Der allgemein sehr niedrige Abbau von HHCB und der nicht vorhandene Abbau von AHTN in den Klärwerken ist unter anderem dadurch zu erklären, dass Klärwerke nicht dafür gebaut wurden Substanzen wie polyzyklische Moschusverbindungen abzubauen, ihre Hauptaufgabe ist es die Abwässer von Schwebstoffen und organischen Substanzen zu befreien.

Von dem Galaxolideintrag (HHCB) werden etwa 50% vom Klärschlamm absorbiert und von dem Tonalideintrag (AHTN) etwa 80%. (Bester, Kai, "Personal Care Compounds in the Environment", 2007, S. 17)

Wobei eine andere Studie des Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie von einer gesamten Sorbtion von etwa 69-86% beider Stoffe im Klärschlamm ausgeht. Einig sind sich jedoch beide Studien über die Gewichtung der Sorbtion als bedeutendster Eliminationsfaktor.

Um den Eintrag in den Wasserkreislauf zu verringern wird vorgeschlagen, das Sorptionsverhalten des Klärschlammes weiter zu verbessern. (Bester, Kai 2007)

Allerdings ist diese Anreicherung im Klärschlamm auch bedenklich, da dieser unter anderem in nachbehandelter Form in der Landwirtschaft als Düngemittel verwendet wird und sich so die Moschusverbindungen durch die auf den Feldern wachsenden Nutzpflanzen in der Nahrungskette anreichern können. Allein 2003 wurden über 50% des nachbehandelten Klärschlammes als Düngemittel in der Landwirtschaft eingesetzt. (Deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall)

Allein beim Betrieb eines größeren Klärwerkes, wie jenes in der Nähe von Dortmund fallen pro Tag etwa 150t Klärschlamm an.

Entwässerter Klärschlamm enthält laut einer Studie des Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, welche den Klärschlamm von neun unterschiedlichen Klär-

anlangen untersucht hat, durchschnittlich $12,8 \text{ mg Kg}^{-1}$ HHCB und 4 mg Kg^{-1} ATHN. Die Werte des Dortmunder Klärschlammes liegen mit etwa $3,1 \text{ mg Kg}^{-1}$ für HHCB und $1,5 \text{ mg Kg}^{-1}$ ATHN ein wenig unter diesen Werten. Dies lässt sich durch den hohen Anteil an Industrieabwässern und der allgemein relativ hohen Varianz der gefundenen Werte erklären.

Ist der Klärschlamm als Düngemittel aufgetragen worden, so ergeben sich sehr schlechte Abbauraten für die polyzyklischen Moschusverbindungen. Bei einem Experiment des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit wurde Klärschlamm auf ein Feld aufgetragen und nach entsprechend langer Zeit wieder untersucht. Hierbei hat man einen DT-50 von 1-2 Jahren für Galaxolide und einen DT-50 von 2 bis 24 Jahren für Tonalide herausgefunden. (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Forschungsbericht 299 71 237)

Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit hat zusätzlich untersucht, inwieweit diese Substanzen von Nutzpflanzen aufgenommen werden. Als Versuchspflanzen dienten Karotten und Kopfsalat. Eine nennenswerte Aufnahme der Substanzen wurde nur in der Karottenwurzel festgestellt. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass auf Grund der in der Karottenwurzel vorhandenen Depots von ätherischen Ölen ein Verteilungsgleichgewicht mit den umliegenden Moschusverbindungen einstellen kann.

Die Substanzen wurden von der Wurzel allerdings nur im geringsten Maße zu den weiteren Bestandteilen weitergeleitet und der Kopfsalat hatte auf Grund des nicht vorhandenen Depots an ätherischem Öl keinen nennenswerten Gehalt an HHCB oder AHTN.

Ein anderer Weg in die Umwelt führt über den Output eines Klärwerks in den Wasserkreislauf. Dieser Output enthält etwa noch 37% der im Input vorkommenden polyzyklischen Moschusstoffe und produziert dadurch hohe Konzentrationen in Deutschlands Flüssen.

Die durchschnittliche Konzentrationen der Moschusverbindungen in unterschiedlichen Flüssen innerhalb des von Kai Bester untersuchten Gebietes legt folgende Tabelle dar, wobei die Konzentration in Quellnähe verständlicher Weise am geringsten ist. :

	HHCB in ng L^{-1}	AHTN in ng L^{-1}	HHCB-lactone in ng L^{-1}
Ruhr	60	10	20
Rhein	20	4	20
Lippe	75	12	30

Abbildung 5: Konzentrationen der wichtigsten Moschusverbindungen in ausgewählten, deutschen Flüssen (Bester, Kai, „Personal Care Compounds in the Environment“)

Wie sich auf den ersten Blick erkennen lässt sind die Werte im Vergleich zu den Werten in den Klärwerken, welche im Ausfluss mit etwa 700 ng L^{-1} für HHCB, 210 ng L^{-1} für AHTN und 370 ng L^{-1} für HHCB-lactone nicht sehr stark abweichen, auf einem sehr hohen Niveau, was wohl dadurch zu erklären ist, dass auch in der Natur nur ein sehr langsamer Abbau der

Substanzen stattfindet. Dies ist auch der Grund dafür, dass alle drei Verbindungen auch in der Nordsee noch nachweisbar sind.

Gegenüber 1993 hat sich die Situation allerdings verbessert, was durch eine Umverteilung der Abwässer auf größere und mit modernerer Technologie ausgestattete Klärwerke zu erklären ist. Im Vergleich zu früheren Studien hat sich außerdem eine Änderung des Verhältnisses von HHCB und AHTN ergeben, so wird in den letzten Jahren vermehrt HHCB in die Klärwerke eingetragen. Betrachtet man einmal eine größere Zeitspanne so ist ein Rückgang der Nitro-Moschusverbindungen zu Gunsten der polyzyklischen Moschusverbindungen zu verzeichnen, welche aus diesem Grunde auch nur noch fast ausschließlich einer näheren Betrachtung unterworfen werden. Die Nitro-Moschusverbindungen werden auf Grund ihrer ungünstigen toxischen Eigenschaften heutzutage kaum noch verwendet. (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Forschungsbericht 299 71 237)

5. Zusammenfassung

Die meisten Menschen gehen mit den Duftstoffen, welche wir im alltäglichen Leben benutzen, relativ sorglos um ohne sich über die Folgen Gedanken zu machen. Dabei wird bei näherer Betrachtung schnell klar, welche Risiken von den oftmals sorglos verwendeten Stoffen ausgehen.

Vor allem Allergiker sind in besonderer Weise betroffen, da ein Großteil der am häufigsten verwendeten Duftstoffe allergen wirken kann und ihnen oftmals die Duftstofffreien Alternativen fehlen. Darüber hinaus gibt es dank moderner mit Duftstoff versehenen Kaufhaus- oder Bürobelüftungsanlagen, welche oftmals mit knapp unter der Wahrnehmungsschwelle versiehenden Duftstoffzusätzen agieren, an manchen Orten keinen Duftstofffreies Atmen mehr.

Eine gute Möglichkeit mehr Transparenz bei duftstoffhaltigen Produkten zu schaffen wäre eine verbesserte Deklaration der verschiedenen Inhaltsstoffe. Diese könnte beispielsweise folgendermaßen aussehen: „Enthält Parfüm (165 Einzelstoffe) mit dem Hauptbestandteil Limonen“.

An anderer, vielleicht sich nicht direkt auf den Menschen auswirkende Problemgebiet ist das weitere Umweltverhalten dieser Duftstoffe. Moschus ist zurzeit nicht nur in jedem deutschen Fluss nachweisbar, sondern auch in etlichen untersuchten anderen Substanzen, bis hin zur Muttermilch. (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Forschungsbericht 299 71 237)

Dies ist nicht verwunderlich, da es in den heutigen Klärwerken bisher nicht in einem befriedigenden Maße abgebaut werden kann und deswegen in Flüssen wie dem Rhein gelangt aus dem auch Trinkwasser gewonnen wird. Ein anderer Eintragungsweg führt über die Nahrungsmittel, da der Klärschlamm, welcher zur Düngung verwendet wird, einen hohen Anteil an polyzyklischen Moschusverbindungen aufweist, welche sich in den Öldepots von auf diesen Feldern wachsenden Pflanzen ansammeln können. (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Forschungsbericht 299 71 237)

Nicht zuletzt auf Grund der östrogenen Wirkung, welche von diesen Stoffen ausgehen soll, ist es nötig nach Möglichkeiten zu forschen die Moschusverbindungen in den Klärwerken abzubauen, anstatt sie nur an den Klärschlamm zu binden. Ansonsten reichern sich in Zukunft noch größere Mengen solcher Stoffe im Nahrungsmittelkreislauf an, da mit einem Rückgang der Verwendung dieser Stoffe in naher Zukunft nicht zu rechnen ist.

Auch weitere Möglichkeiten die Sorbtion an den Klärschlamm zu verbessern, was wenigstens den Anteil an Moschusverbindungen in den Fließgewässern reduzieren würde, wurden bisher nicht erforscht, da hierfür intensive Laborforschungen von Nöten wären, welche erhebliche Kosten verursachen würden.

Literatur

- Bester, Kai (2007): Personal Care Compounds in the Environment
- Umbach, Wilfried (1995): Kosmetik: Entwicklung, Herstellung und Anwendung kosmetischer Mittel
- Wundram, Dieter (1988): Chemie auf Haut und Haaren
- Träger, Lothar (1989): Chemie in der Kosmetik : eine Einführung für Kosmetikerinnen und Kosmetik-Ingenieure
- Seinen, Willem (1999): AHTN and HHCB show weak estrogenic — but no uterotrophic activity
- Umweltbundesamt (2006): Duftstoffe: Wenn Angenehmes zur Last werden kann – Hintergrundpapier (<http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/hintergrund/duftstoffe.pdf>)
- Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel (<http://www.ikw.org>)
- Müller, Thomas (2005): Möglichkeiten und Grenzen zur Behandlung des Themas „Duft- und Aromastoffe“ – Konsequenzen aus einem Projekttag zu diesem Thema an der Universität zu Köln
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2002): Forschungsbericht 299 71 237 „Untersuchung des Stoffverhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Klärschlamm und Boden“ (<http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2425.pdf>)
- Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (2001): Duftstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln (http://cdl.niedersachsen.de/blob/images/C1549948_L20.pdf)
- Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (2007): Organische Schadstoffe: Verhalten im Boden und Wirkung auf Bodenorganismen nach Eintrag über Klärschlämme und andere Düngemittel
- Schmid-Grendelmeier, Peter (2008): Kontaktallergien auf Duftstoffe und Kosmetika (<http://www.kosmetikanalyse.com/publications/kontaktallergien-auf-duftstoffe-und-kosmetika>)
- Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL) Abteilung Gewässerschutz und Fischerei (2003): Konzentration und Frachten von polyzyklischen Moschus-Verbindungen im Klärschlamm ausgewählter Standorte des SEA Beobachtungsnetzes (http://www.sea.eawag.ch/inhalt/sites/projekte/pdf/SB_PMV_t2_2003.pdf)
- Wikipedia, Moschus (2008) (<http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Moschus&oldid=49174374>)
- Limonen (2008) (<http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Limonen&oldid=50126090>)

VI. Bakterizide in Körperpflege- und Reinigungsprodukten – eine emergente Schadstoffgruppe?

Stefan Metzner

1. Einleitung

1.1 Problemstellung

Antibakteriell und allgemein antimikrobiell wirksame Substanzen besitzen ein sehr breit gefächertes Einsatzgebiet. Abgesehen von den natürlichen Abwehrmechanismen des Immunsystems bei Menschen oder Tieren sowie den zahlreichen pflanzeigenen Verteidigungsmechanismen gegen Pathogene, betrifft der künstliche, anthropogene Gebrauch von Bakteriziden mittlerweile auch viele unserer Lebensbereiche. Ein großes Anwendungsgebiet stellt die Human- und Veterinärmedizin mit pharmazeutischen Produkten wie Antibiotika und Mitteln zur Desinfektion und Sterilisation in Krankenhäusern und Laboren dar. Höhere Produktstandards- und normen verlangen zudem in vielen Bereichen der Industrie den Einsatz antimikrobieller Agenzien und gelangen zum Beispiel in Form von Konservierungsstoffen in Nahrungsmitteln, Textilien, Plastik- und Holzprodukten auch zum Verbraucher. Ein weiteres großes Feld stellt die Agrarwirtschaft unter anderem mit der Verwendung von Pflanzenschutzmitteln dar, die in der Regel schädliche Organismen abtöten oder bekämpfen sollen.

Einen neueren Trend bildet der Einsatz keimtötender Substanzen in typischen Haushaltsprodukten wie Hausreinigungsmitteln oder Körperpflegeprodukten. Viele Unternehmen dieser Branche führen bereits eigene Produktlinien mit antibakteriell wirksamen Agenzien und erobern damit zunehmend die entsprechenden Marktsegmente (UBA, 2002, S. 98). Dabei werden in der Werbung Mittel mit Keimabtötender Wirkung dem Verbraucher oft unverantwortlich angeboten (UBA, 2003).

Beim zunehmenden und häufig nicht sachkundigen Einsatz antibakterieller Substanzen drängt sich somit immer mehr die Frage auf, in wie weit dieser sinnvoll ist bzw. welche Risiken damit in Verbindung stehen. Eine wichtige Fragestellung beschäftigt sich mit der Umweltverträglichkeit von Bakteriziden und allgemeiner Bioziden. Während Pflanzenschutzmittel bereits seit mehreren Jahrzehnten dahingehend untersucht werden, rückte erst seit dem Nach-

weis des Lipidsenkermetaboliten Clofibrinsäure²¹ im Berliner Grundwasser Anfang der 1990er Jahre²², dem ersten Arzneimittelnachweis in der Umwelt (Kern, 2004, S.2; UBA, 2005, S. 4), das Umweltverhalten von Arzneimitteln und wenig später auch von aller Art von nicht landwirtschaftlich genutzten Bioziden und ihren Intermediaten stark in den Fokus der Wissenschaft und Öffentlichkeit. Heute existieren zahlreiche Belege über das Vorkommen von beispielsweise Antibiotika oder antibakteriellen Substanzen aus Körperpflege- und Reinigungsprodukten in Boden, Biota, dem aquatischen Kompartiment und letztendlich auch wieder beim Menschen in Nahrungsmitteln und zum Beispiel der Muttermilch. Ungeklärt und unerforscht ist in vielen Fällen jedoch das von den Stoffen ausgehende ökologische Risiko. Für einzelne Substanzen sind allerdings auch schon schädliche Auswirkungen insbesondere auf aquatische Organismen festgestellt worden. Ein häufig zitiertes Beispiel aus dem Arzneimittelbereich ist das Kontrazeptiva-Estrogen 17- α -Ethinylestradiol²³, welches Fortpflanzungsstörungen und Eidotterausbildung bei männlichen Fischen bewirkt (Kern 2004, S. 2). Welchen Einfluss haben jedoch antibakterielle Substanzen in beispielsweise Kosmetika oder Haushaltsreinigern auf Mensch und Umwelt?

1.2 Aufbau der Arbeit

In Bezug zu der vorgestellten Problemstellung liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit also auf dem Umweltverhalten und Umweltrisiko von antibakteriell wirksamen Agenzien in Körperpflege und Reinigungsprodukt. In diesem Rahmen sollen einleitend die Begriffe Biozide und Bakterizide näher erläutert werden und im Anschluss der Versuch unternommen werden, diese beiden Stoffgruppe aus unterschiedlichen Sichtweisen weiter zu untergliedern. Dabei werden wir feststellen, dass insgesamt die Klasse der verwendeten Bakterizide im Bereich der Körperpflege- und Reinigungsmittel jedoch viel zu groß ist und in Hinblick auf ihre ökologischen Eigenschaften zu verschieden, um allgemeine Aussagen über das Verhalten in der Umwelt treffen zu können. Daher beschränkt sich der folgende anschließende Teil der Arbeit auf die Vorstellung einer bakteriziden Substanz am Beispiel des Triclosan. Dabei sollen zunächst kurz der Einsatzbereich und die Eigenschaften von Triclosan und seinen Metaboliten vorgestellt werden. Anknüpfend werden die Ergebnisse verschiedener Arbeiten vorgestellt, um anhand dessen den Pfad in der Umwelt des Triclosan und seiner Folgeprodukte zu skizzieren und abschließend mögliche Risiken insbesondere für Biota benennen und bewerten zu können.

Zuletzt sollen in einem Fazit die wesentlichen Probleme und Aufgaben im Zusammenhang mit antibakteriell wirksamen Substanzen zusammengefasst werden.

²¹ „Clofibrinsäure ist ein Abbauprodukt eines Lipidsenkers vom Fibtattyp, der gegen erhöhte Blutfettwerte eingenommen wird“ (Kern 2004, S. 2).

²² Vgl. Stan/Linkerhägner 1992 und Stan/Herber/Linkerhägner 1994

²³ Ethinylestradiol ist ein synthetisch aus Estron hergestelltes Hormon und stellt die estrogen Komponente in zahlreichen oralen Kontrazeptiva dar (Römpp-online, 2008)

2. Kontrolle organischen Wachstums - Biozide

2.1 Begriffseingrenzung und -definition

Bei Substanzen zur Wachstumskontrolle von Organismen müssen zwei Begriffe unterschieden werden. Auf der einen Seite existieren die biostatistischen Agenzien²⁴, die bei ihrem Einsatz zur Inhibition oder zum Halt des organischen Wachstums führen sollen. In der Encyclopedia of Microbiology finden wir folgende Definition:

A biostatic agent is „an agent that inhibits or halts growth and multiplication of organisms. This means that when the agent is removed, the organism resumes growth and multiplication“(Sondossi, 2000, S. 445).

Demgegenüber stehen die Biozide²⁵ oder bioziden Stoffe, die im Folgenden näher betrachtet werden sollen. Hierbei handelt es sich allgemein um Organismen abtötende Substanzen. Jedoch ist diese Begriffseingrenzung nicht ausreichend und zu weit gefasst. Als Anhaltspunkt für eine genauere Definition orientieren wir uns wieder an der Encyclopedia of Microbiology:

„The simplest definition of a biocide is evident from the terminology: bio, meaning life, and cide, referring to killing – an agent that destroys life. Therefore, any word with the suffix cide would be classified under the category biocides. This broad literal meaning encompasses many other topics in this and other encyclopedias. The terms herbicide and insecticide indeed have biocidal activities. Therefore, the topic biocides has to be defined more narrowly in relation to specific subjects and applications“(Ebd. S. 445).

Um den Begriff Biozid besser eingegrenzt definieren zu können, ist es also insbesondere notwendig, die speziellen Anwendungsbereiche genauer zu betrachten, was im folgenden Abschnitt ausführlicher diskutiert werden soll. Zuvor wollen wir noch eine dritte Definition vorstellen für den Begriff Biozidprodukte. Hierbei handelt es sich laut EG Biozid-Richtlinie Artikel 2, Absatz 1 a um

„Wirkstoffe und Zubereitungen, die einen oder mehrere Wirkstoffe enthalten, [...] und die dazu bestimmt sind, auf chemischen oder biologischem Wege Schadorganismen zu zerstören, abzuschrecken, unschädlich zu machen, Schädigung durch sie zu verhindern oder sie in andere Weise zu bekämpfen“.

2.2 Untergliederung von Bioziden

Nach den Angaben des Umwelt Bundesamtes (UBA, 2006, S. 92) befanden sich 2006 rund 290 biozide Wirkstoffe auf dem deutschen und ungefähr 350 auf dem europäischen Markt, die sich wiederum auf mehr als 18.000 der oben genannten Biozidprodukte verteilten. Es handelt

²⁴ Bio(s) [griechisch], Leben und statisch [griechisch], stillstehend

²⁵ -zid von lateinische caedere = töten

sich also offensichtlich um eine sehr große und zudem heterogene Gruppe. Um diese besser erfassen zu können, wollen wir im Folgenden eine Unterteilung nach verschiedenen Kriterien vornehmen.

Eine grundlegende Einteilung haben wir schon implizit vorgenommen. Natürlich beziehen wir uns nur auf die industriellen, also künstlich erzeugten und vom Menschen verwendeten Biozide. Sämtliche in der Natur vorkommenden und eingesetzten Substanzen mit dem Potential Organismen zu töten, wie zum Beispiel Schlangentoxine, müssten nach der oben genannten allgemeinen Definition ebenfalls als „natürliche Biozide“ aufgefasst werden. In der Regel und insbesondere in dieser Arbeit werden diese Substanzen allerdings nicht dazugezählt.

Weitere Klassifizierungen sollen nun nachfolgend nach den Kriterien Einsatzbereich und Wirkungsweise vorgenommen werden. Eine Gliederung nach chemischen Eigenschaften hingegen soll an dieser Stelle nicht durchgeführt werden, da sich diese für eine derart heterogene Gruppe als sehr schwierig erweist und nur recht eingeschränkt möglich ist (vgl. Sondossi, 2000, S. 449).

Die Anwendungsgebiete von Bioziden sind sehr breit gefächert. Tabelle 1 präsentiert eine Zusammenstellung vieler wichtiger Verwendungsbereiche. Dabei lassen sich im Wesentlichen die einleitend vorgestellten großen Anwender Human- und Veterinärmedizin, Landwirtschaft, Industrie und dazugehörig im Bereich der Haushaltsprodukte die Körperpflege- und Reinigungsmittel wieder finden. Darüber hinaus stellt die öffentliche und private Aufbereitung von (Trink)-wasser ein weiteres zentrales Nutzungsfeld dar.

Abb. 1: Ausgewählte Einsatzbereiche von Bioziden

Trinkwasser-Desinfektions- und Reinigungsmittel	Lubrikanzien und hydraulische Flüssigkeiten in der Metallverarbeitung
Süßwasseralgizide	Papier und Zellstoffe
Swimmingpools	Kraftstoffe
Viehzucht	Textilien
Konservierungsstoffe für Tierfutter	Konservierungsmittel für Farben und Lacke
Hygiene bei Lebensmittelverarbeitung	Holzkonservierungsstoffe
Konservierungsstoffe für Lebensmittel	Plastik
Medizinische Desinfektionsmittel und Antiseptika	Kunstharz
Arzneimittel	Polymere, Latex, Klebstoffe
Kosmetika	Gerberei
Körperpflegeprodukte	Baugewerbe
Kühlwasseraufbereitung	Pflanzenschutz

(Quelle: Eigene Darstellung nach Sondossi, 2000, S. 448)

Die in Abbildung 1 aufgeführten zur Landwirtschaft zugehörigen Bereiche werden vor allem in einem ökologisch motivierten Kontext jedoch nicht zu den Bioziden gezählt (vgl. unter anderem UBA AT, 2005; UBA, 2006). Das verdeutlicht auch die in Europa getrennte Behandlung von Bioziden und Pflanzenschutzmitteln in den getrennten EG-Richtlinien 98/8/EG bezüglich Biozid-Produkten und 91/414/EWG über Pflanzenschutzmittel (Directorate General for 'Health and Consumers', 2006).

Im weiteren Verlauf betrachten wir also nur noch die industriellen und nicht agrarwirtschaftlich genutzten Biozide. Diese lassen sich neben ihrem Einsatzfeld auch nach ihrer Wirkungsweise unterscheiden, die wiederum nach Zielregion und Zielorganismus differenziert werden kann. Im Zusammenhang mit der Zielregion versteht man, ob das biozide Agens beispielsweise Membran-aktiv, Zellwand-inhibitierend, zytotoxisch oder genotoxisch wirkt (Sondossi, 2000, S. 449). An dieser Stelle wollen wir dies allerdings nicht genauer untersuchen und Biozide nun hinsichtlich der Zielorganismen unterscheiden.

Biozide	Pflanzenschutzmittel
Akarizide (gegen Milben)	
Algizide (gegen Algen)	
Insektizide (gegen Insekten)	
Mikrobizide (antimikrobiell):	
Bakterizide (gegen Bakterien)	
Viruzide (gegen Viren)	
Fungizide (gegen Pilze)	
Algizide (gegen Mikro-Algen)	
Sporizide (gegen Sporen)	
Molluskizide (gegen Schnecken)	
Nematizide (gegen Fadenwürmer)	
Rodentizide (gegen Nagetiere)	
	Avizide (gegen Vögel)
	Herbizide (gegen Unkraut)
	Graminizide (gegen unerwünschte Gräser)
	Ovizide (gegen Milben/Insekten Eier)
	Larvizide (gegen von Milben/Insektenlarven)
	Adultizide (gegen Milben/Insekten Adulte)
	Aphizide (gegen Blattläuse)

Abb. 2: Biozide und Pflanzenschutzmittel nach Zielorganismen

(Quelle: Eigene Darstellung nach Sondossi, 2000, S. 446; UBA, 2006a; EPA, 2008)

In diesem Zusammenhang sind in der oben dargestellten Abbildung 2 die für die meisten Organismen schädlich wirkenden Stoffgruppen aufgeführt und den beiden Bereichen Biozid und Pflanzenschutzmittel zugeordnet. Dabei fällt auf, dass hinsichtlich der Zielorganismen eine große Schnittmenge zwischen den beiden Gruppen besteht, was darauf hindeutet, dass es auch zahlreiche Grenzfälle in Bezug auf die Anwendung der Pflanzenschutzmittel- und Biozid-Produkt-Richtlinie gibt. In der Regel wird gegebenenfalls nach dem Anwendungsbereich und der Frage unterschieden, ob der Zielorganismus schädlich für Pflanzen oder für den Menschen, seine Tätigkeit und Produkte ist. Unter Umständen ist aber auch eine zweifache Zulassung nach beiden Richtlinien notwendig (Directorate General for 'Health and Consumers', 2006). Bei der Betrachtung der bioziden Agenzien ist festzuhalten, dass diese sich vor allem gegen Mikroben und typische Haushaltsschädlinge wie zum Beispiel Milben, Insekten oder Pilze richten. Unter die gegen Mikroorganismen eingesetzten Substanzen fällt auch die Gruppe der Bakterizide, die im nächsten Abschnitt näher untersucht werden soll.

3. Kontrolle bakteriellen Wachstums - Bakterizide

3.1 Begriffseingrenzung und -definition

Die Wachstumskontrolle von Bakterien kann auf physikalischer oder chemischer basiert durchgeführt werden. Die physikalische Basis bildet vor allem die Hitze-, Strahlungs- oder Filtersterilisation, die im Wesentlichen im In-vitro-Bereich angewendet wird und hier nicht weiter von Belang ist (Madi-gan/Martinko, 2006, S. 761 ff.).

Die chemische Basis bilden bakteriostatisch, bakterizid und bakteriolytisch wirksame Substanzen. Die unterschiedliche Wirkungsweise dieser Agenzien veranschaulicht Abbildung 3. Analog zu den biostatistischen Stoffen hemmen die bakteriostatischen das Wachstum von Bakterien, während die Bakterizide diese abtöten. Eine dritte Gruppe bilden die bakteriolytischen Agenzien, die die Bakterienzellen vollständig auflösen (Ebd., S. 768 ff.).

Im Folgenden liegt der Fokus auf den Bakteriziden. Diese unterscheiden sich im Hinblick auf ihr Angriffsspektrum in selektiv toxische Substanzen,

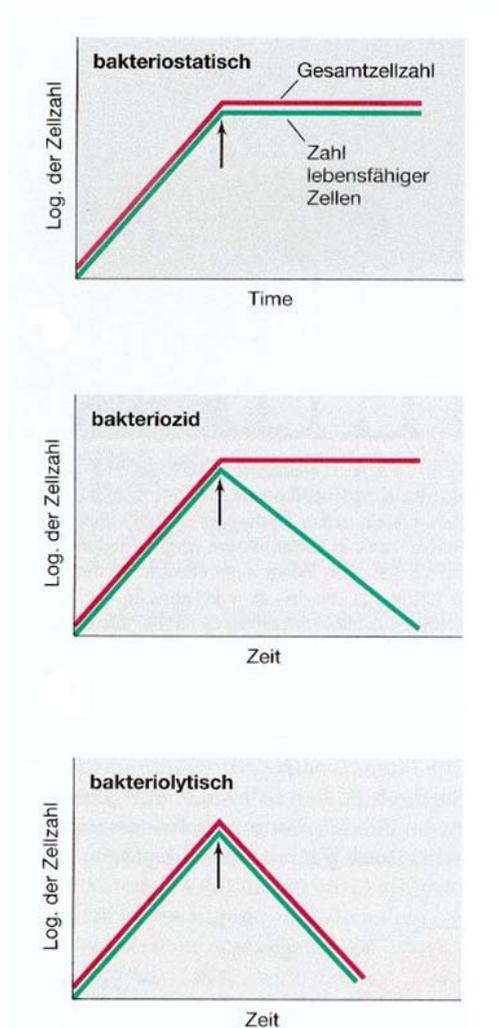


Abb. 3: Drei Wirkungsmechanismen anti-bakterieller Agenzien (Quelle: Madi-gan/ Martinko, 2006, S. 769)

die nur bestimmte Bakterien schädigen und nicht-selektiv toxische Stoffe. Die erste Gruppe findet vor allem Anwendung in der Medizin oder beispielsweise in Deos. Hingegen werden Bakterizide mit nicht-selektiver Toxizität zum Beispiel in Reinigungsmitteln eingesetzt (Umbach, 1998, S. 143; Madigan/Martinko, 2006, S. 769).

Entsprechend Kapitel 2 soll nachfolgend die Gruppe der Bakterizide kurz hinsichtlich ihrer Einsatzbereiche unterschieden und im Anschluss die Stoffeigenschaften einiger Substanzen näher beleuchtet werden.

3.2 Eigenschaften von Bakteriziden

Das Anwendungsgebiet bakterizid wirksamer Substanzen als Untergruppe der Biozide beläuft sich im Wesentlichen auf die Veterinär- und Humanmedizin und die industrielle Verwendung. Im medizinischen Bereich werden Bakterizide in Antiseptika, Desinfektionsmittel, Arzneimittel und speziell Antibiotika, in der Industrie besonders in Reinigungsmitteln, Kosmetika und zum Beispiel Textilien eingesetzt (vgl. unter anderem UBA, 2002, S. 98; Vollmer/Franz, 1991, S. 104). Somit gelangen viele antibakterielle Agenzien als Inhaltstoffe zahlreicher Produkte und Arzneimittel über Krankenhäuser und besonders die Haushalte weiter in die Abwassersysteme und die Umwelt, ohne dass sich in den meisten Fällen der Verbraucher dessen bewusst ist und über einen sachgerechten Umgang aufgeklärt ist (UBA, 2003). Um zu veranschaulichen, dass viele Bakterizide in der Umwelt potentielle Schadstoffe darstellen, wollen wir nun exemplarisch die Eigenschaften einiger Desinfektionsmittel näher betrachten.

Abbildung 4 zeigt in diesem Zusammenhang die Formeln wichtiger Antiseptika und einige ausgewählte Merkmale der Stoffe. Bei allen abgebildeten Agenzien handelt es sich um organische Verbindungen, die Bakterizide oder Bakteriostatika sind. Die meisten der Substanzen wirken darüber hinaus auch schädlich gegen weitere Organismen wie zum Beispiel Triclosan und Chlorhexidingluconat allgemein antimikrobiell oder Gentiaviolett zusätzlich gegen Pilze und Würmer. Weiterhin ist auffällig, dass von allen Stoffen ein recht hohes Gefahrenpotential ausgeht und die meisten Substanzen entweder umwelt- bzw. wassergefährdend oder gesundheitsschädlich sind. Die Formeln in der linken Spalte gehören außerdem zu den Triarylmethan-Farbstoffen, die sich besonders durch intensive, leuchtende Färbungen hervorheben. Deshalb werden sie auch bevorzugt beim Bedrucken von Textilien, Leder und Papier, als Tinten, Lebensmittel- und Mikroskopierfarbstoffe etc. eingesetzt und gelangen somit in noch weitaus größeren Mengen in die Umwelt.

In Hinblick auf Körperpflegeprodukte sind an dieser Stelle vor allem Chlorhexidingluconat (beispielsweise Mundpflegemittel) und Triclosan (zum Beispiel Zahnpasta, Creme etc.) zu nennen. Besonders problematisch ist in diesem Zusammenhang die rechtliche Regelung. Da die beiden genannten Substanzen vornehmlich in Kosmetika eingesetzt werden, sind für diesen Bereich die rechtlichen Vorgaben in der Kosmetikverordnung festgelegt. Diese gibt lediglich eine Höchstkonzentration vor und setzt kein Zulassungsverfahren wie zum Beispiel die EG-Biozid-Richtlinie voraus. Damit ergibt sich insbesondere im Bereich der Körperpflege- und Reinigungsprodukte ein rechtliches Versäumnis in Bezug auf Bakterizide. Denn obwohl

sie als Untergruppe zu den Bioziden zählen, greifen in diesem Bereich zum Beispiel die Kosmetik- oder Detergentienverordnung, die trotz einem hohen Gefahrenpotential für die Umwelt kein Zulassungsverfahren vorschreiben (UBA, 2002, S. 98).

Das tatsächliche Schadstoffpotential von Bakteriziden zu bewerten, würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen. Daher wollen wir im nachfolgenden Kapitel das Umweltverhalten am Beispiel des Triclosan näher untersuchen und bewerten.

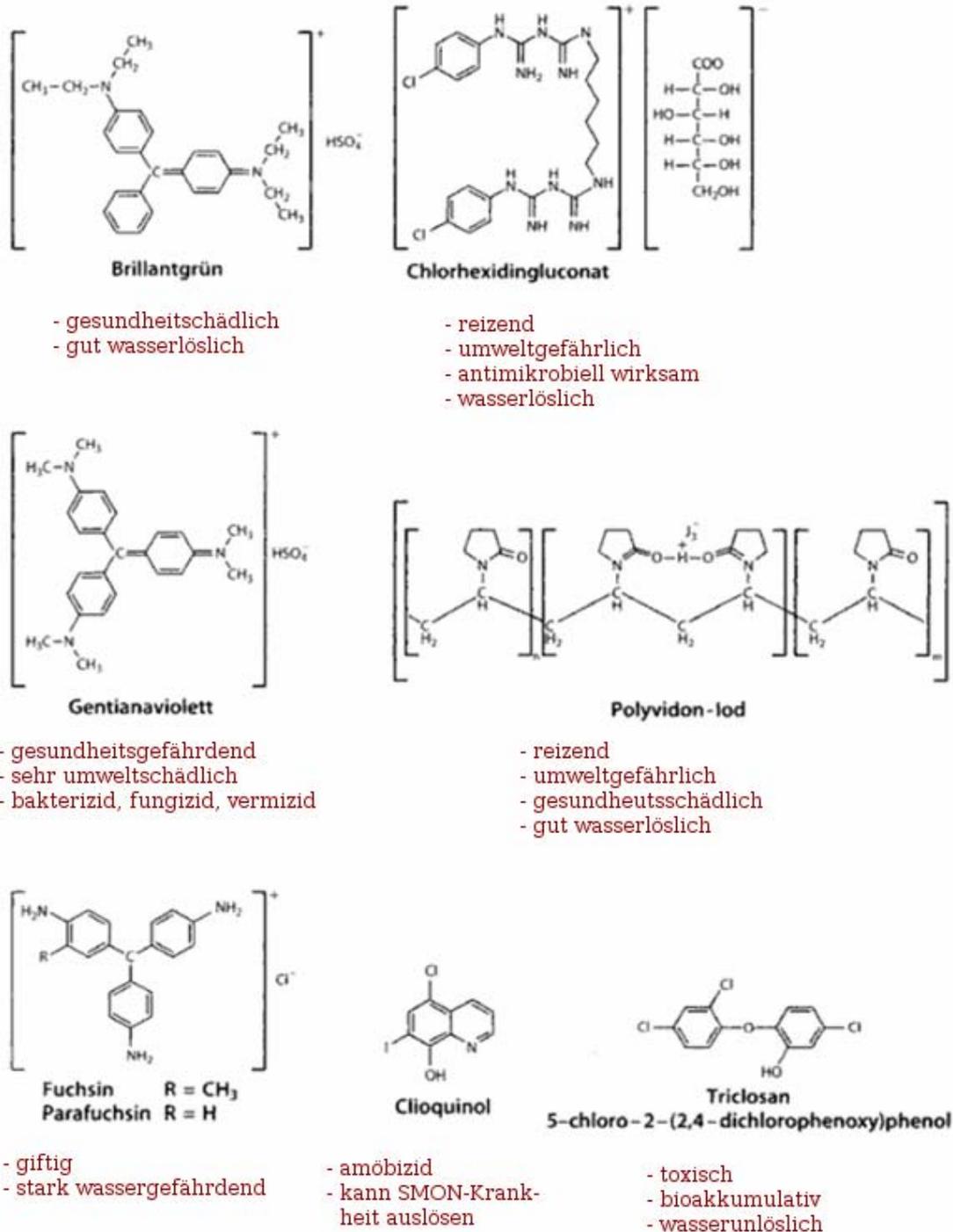


Abb. 4: Formeln wichtiger Antiseptika und relevante Stoffeigenschaften (Quelle: Eigene Darstellung nach Gloor/Thoma/Fluhr, 2000, S. 222 und Römpp Online Lexikon, 2008)

4. Der Umweltpfad eines Bakterizids am Beispiel Triclosan

4.1 Vorstellung von Triclosan

Triclosan oder 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether ist eine organische Verbindung bestehend aus zwei über ein Etherbrücke verbundene Phenylgruppen, einer OH-Gruppe und drei Chloratomen. Im festen Zustand handelt es sich um ein weißes, kristallines Pulver, das schwach persistent und bioakkumulativ ist. Des Weiteren gilt es als reizend und umweltgefährlich. Insbesondere für Wasserorganismen ist es giftig und kann in Gewässern langfristige Schäden anrichten (Römpp Online Lexikon, 2008, Rüdell/Müller/Wenzel, 2004, S. 4 ff.).

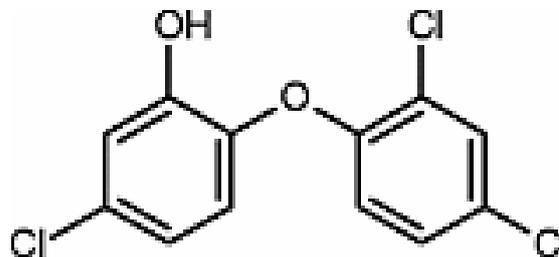


Abb. 5: 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether
(Quelle: Römpp Online Lexikon, 2008)

Seit den 1960er Jahren als Bakterizid bzw. Bakterienhemmer bekannt, wird es in der Medizin als Desinfektionsmittel und in zahlreichen Haushaltsprodukten wie Zahnpasta, Deodoranten, Cremes und Textilien eingesetzt. Die Verordnung über kosmetische Mittel schreibt für Triclosan eine Höchstkonzentration von 0,3 % vor, wobei die durchschnittliche Einsatzkonzentration in Triclosanhaltigen Kosmetika bei ungefähr 0,15 % liegt. Nach Schätzungen wurden 2002 ca. 70 t Triclosan verwendet, dabei sind allerdings Triclosanhaltige Importprodukte nicht berücksichtigt (Rüdell/Müller/Wenzel, 2004, S. 6).

Das Wissen über das Umweltverhalten und Umweltrisiko von Triclosan und seinen Metaboliten ist von großer Bedeutung, da diese mittlerweile in der Umwelt in Oberflächen- und Fließgewässern, in Fischen, in Muttermilch und Humanblut, in Klärschwämmen und -anlagenläufen sowie im Sediment nachgewiesen wurden.

4.2 Vorstellung der Metabolite

Methyltriclosan:

Methyltriclosan oder auch 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxymethyl-diphenylether unterscheidet sich von Triclosan durch die Methylgruppe an Stelle der OH-Gruppe. Methyltriclosan wird zwar als Ausgangsprodukt bei der Herstellung von Triclosan verwendet, scheinbar tritt es jedoch auch als Metabolit im Abbauprozess auf (Lindström et al., 2002, S. 2325). Im Gegensatz zu Triclosan ist es viel stärker bioakkumulativ und persistent kann vermehrt in

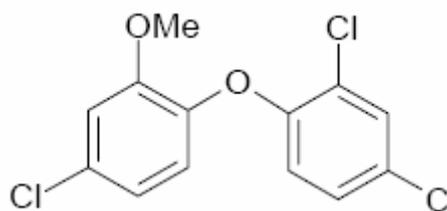


Abb. 6: 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxymethyl-diphenylether
(Quelle: Rüdell/Müller/Wenzel, 2004, S. 7)

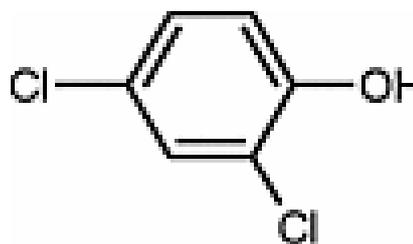
Fischen nachgewiesen werden (Rüdel/Müller/Wenzel, 2004, S. 6 ff.).

Die auftretenden Abbauprozesse bezüglich Triclosan sind die Hydrolyse, Photolyse und der biologische Abbau. Der Einfluss des ersten Vorgangs ist sehr gering, da Triclosan bei pH-Werten zwischen 4 und 9 hydrolytisch stabil ist. Viel wichtiger ist der Photoabbau, der in natürlichen Gewässern zu 80-Prozentigen Eliminationsraten von Triclosan führt. Außerdem entsteht Methyltriclosan bereits in der biologischen Klärstufe.

Durch den Photoabbau und einen weiteren biologischen Abbaumechanismen, den anaeroben Abbau im Boden kann zudem ein weiterer Metabolit des Triclosan gebildet werden.

Dichlorphenol:

Dichlorphenol oder 1-Hydroxy-2,4-dichlorbenzol entsteht aus Triclosan indem die Etherbindung des Triclosan-Moleküls aufgebrochen wird. 2,4-Dichlorbenzol ist kaum wasserlöslich, umweltgefährlich und giftig. Wie viele chlorierte Verbindungen wirkt es schädigend auf Leber, Niere und das Zentralnervensystem.



2,4-D.

Neben Dichlorphenol als Produkt der Photolyse kann so auch ein Dioxin entstehen.

Abb. 7: 1-Hydroxy-2,4-dichlorbenzol

(Quelle: Römpp Online Lexikon, 2008)

2,8-Dichlordibenzo-p-dioxin (2,8-DCDD):

Dieser Metabolit ist jedoch im Abbauprozess von Triclosan nur nebensächlich. Neben der geringen entstehenden Menge wird 2,8-DCDD im Gegensatz zu vielen anderen Dioxinen als nur sehr schwach toxisch eingeschätzt und darüber hinaus weiter photolytisch abgebaut (Ebd., S. 10 ff.).

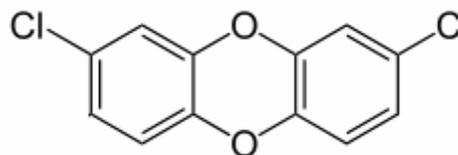


Abb. 8: 2,8-Dichlordibenzo-p-dioxin

Im Folgenden soll daher in erster Linie das Umweltverhalten von Triclosan und Methyltriclosan skizziert werden, die beiden anderen Metabolite Dichlorphenol und 2,8-DCDD werden nicht weiter untersucht.

4.3 Umweltverhalten von Triclosan und Methyltriclosan

Der Weg von Triclosan und Methyltriclosan in die Umwelt beginnt in der Regel über die Haushaltsabwässer. Als erstes wollen wir folglich den Abbau in den Kläranlagen untersuchen, gefolgt von den limnischen und dann den marinen Gewässern. Zuletzt werden wir dann noch

einen Blick auf die Organismen in den genannten Gewässern werfen und den Einfluss von Triclosan und Methyltriclosan diskutieren.

Abbau und Vorkommen in Kläranlagen:

Die Eliminierung von Triclosan in den Haushaltsabwässern erfolgt bereits zu einem Großteil in den Kläranlagen jedoch abhängig vom Kläranlagentyp.

In adaptiven Kläranlagen mit zweifacher biologischer Reinigungsstufe können die Triclosan-Konzentration in erster Linie durch Mineralisierung (bis zu 89 %) und des Weiteren durch Adsorption an Partikel im Vergleich zwischen Zulauf und Ablauf um bis zu 99 % reduziert werden (Rüdel/Müller/Wenzel, 2004, S. 11 ff.). Abbildung 9 stellt die Triclosan-Konzentrationen in den verschiedenen Klärstufen in einer Kläranlage mit zweifacher biologischer Reinigungsstufe dar. Die Werte mit ca. 7300 ng/l Triclosan im Zulauf und ungefähr 400 ng/l im Ablauf, also einer Abbaurate von rund 95 % bestätigen die oben genannten Daten (Bester, 2007, S.57 f.).

Demgegenüber stehen die heute in Deutschland mittlerweile seltenen Tropfkörperkläranlagen mit einer biologischen Reinigungsstufe. Hier ist mit deutlich geringeren Abbauraten zwischen 58 und 86 % zu rechnen (Rüdel/Müller/Wenzel, 2004, S. 11 ff.). Die Werte der unteren Abbildung, die von einer Kläranlage mit einfacher biologischer Reinigungsstufe stammen, belegen wiederum mit Konzentration im Zufluss von rund 4800 ng/l, im Abfluss von 620 ± 1500 ng/l und einer Eliminierungsrate von 87 % die Werte bezüglich Tropfkörperanlagen (Bester, 2007, S.58 f.).

Bei den relativen hohen Abbauraten bleibt allerdings zu beachten, dass im Gegensatz zum mineralisierten Triclosan der Anteil der Triclosan-Moleküle, die über den Kläranlagenauslauf an Partikel adsorbiert in die Gewässer gelangen, weiterhin eine mögliche Belastung darstellen können. Adsorptionsbindungen können beispielsweise durch Säuren wieder gelöst werden.

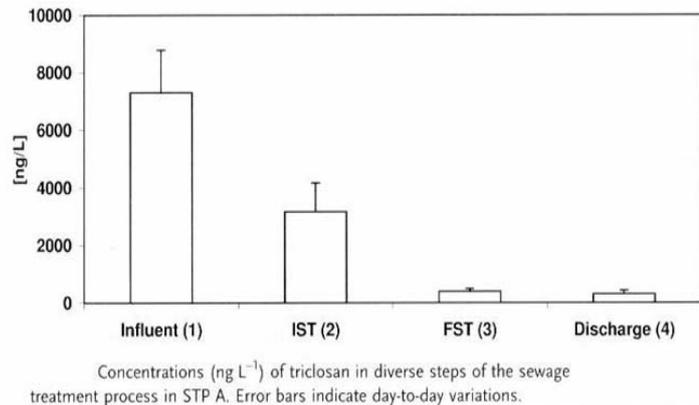


Abb. 9 (Quelle: Bester, K. (2007): Personal Care Compounds in the Environment: Pathways, Fate and Methods for Determination, S. 59)

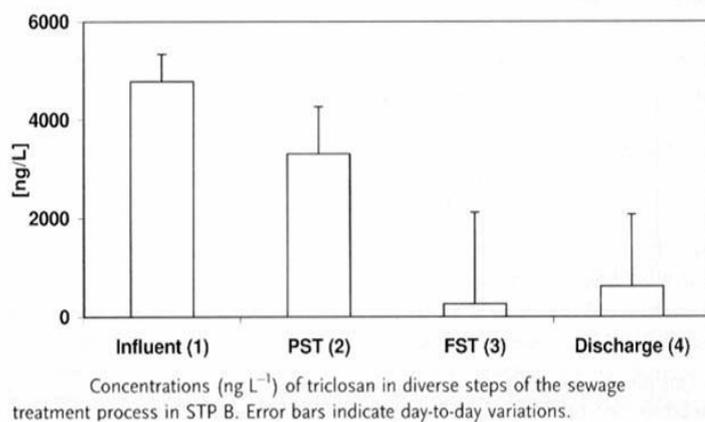


Abb. 10 (Quelle: Bester, K. (2007): Personal Care Compounds in the Environment: Pathways, Fate and Methods for Determination, S. 59)

Betrachtet man den Metaboliten Methyltriclosan, lässt sich dieser ebenfalls bereits in Haushaltsabwässern nachweisen, allerdings in weitaus geringeren Konzentrationen (Lindström et al., 2002, S. 2325). Die für Abbildung 9 und 10 analogen Diagramme 11 und 12 bezüglich Methyltriclosan weisen in den Kläranlageneinleitern Konzentrationen von weniger als 2 ng/l auf. Allerdings entsteht Methyltriclosan beim Abbau von Triclosan insbesondere durch Methylierung im Nachklärbecken unter anaeroben Bedingungen (Rüdel/Müller/Wenzel, 2004). Das führt zu Konzentration von Methyltriclosan in den Ausflüssen von ungefähr 7 ng/l bei der Anlage mit zweifacher biologischer Stufe bis zu 14 ng/l in der zweiten Anlage.

Insgesamt ist der Anteil von Methyltriclosan im Vergleich zu Triclosan im Ausfluss relativ gering und liegt in der Regel zwischen 0,1 % und 2 % (bzw. 2,2% in Abb. 11 und 1,75 % in Abb. 12).

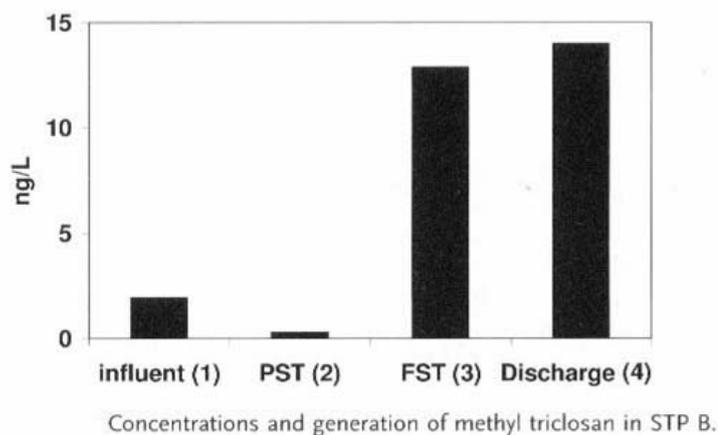
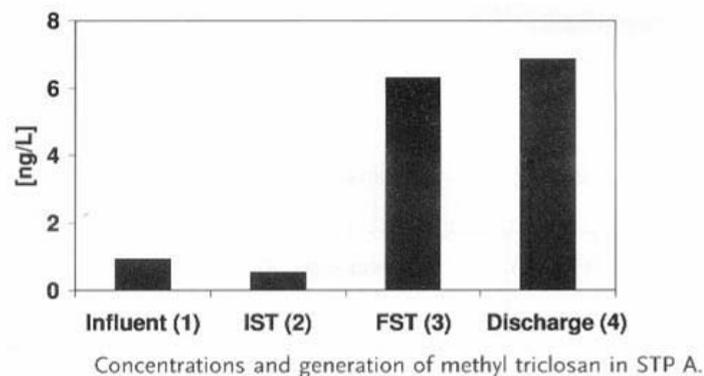


Abb. 11/12: (Quelle: Bester, K. (2007): Personal Care Compounds in the Environment: Pathways, Fate and Methods for Determination, S. 62)

Abbau und Vorkommen in limnischen Gewässern

Die Vorkommen von Triclosan und seinen Metaboliten in Binnengewässern und insbesondere in Fließgewässern variieren stark in Abhängigkeit von den Abbauprozessen, den Umweltfaktoren und der Position der Kläranlageneinleiter.

Als einen wesentlichen Abbauprozess bei dem Triclosan vornehmlich zu Methyltriclosan aber auch zu 2,8-DCDD umgewandelt wird, haben wir den Photoabbau identifiziert. Der entscheidende Faktor bei diesem Prozess ist die Lichtintensität, die von Umweltfaktoren wie Breitengrad, Jahres- und Tageszeit oder Wetter bestimmt wird. Weiterhin spielt die Adsorption an Partikel eine Rolle. Folglich nimmt die Triclosan-Konzentration vertikal nach unten zu, da der Photoabbau an der Wasseroberfläche am stärksten stattfindet. Des Weiteren differiert sie stark im Sommer und im Winter (Ebd., S. 15 ff.).

Die Zahlen bezüglich der Triclosan-Konzentration in europäischen Binnengewässern schwanken zwischen 2 und ungefähr 80 ng/l, für Methyltriclosan zwischen 0,5 und 2 ng/l. Die Datenlage zur Halbwertszeit von Triclosan in Fließgewässern umfasst ebenfalls ein sehr großes Intervall und liefert Werte zwischen 2 und maximal 2000 Tage. In der Regel wird Triclosan aber relativ schnell im Vergleich zu Methyltriclosan und weit unterhalb von 2000 Tagen abgebaut.

Triclosan und Methyltriclosan sind außerdem im Sediment von Seen nachweisbar und liegen dort bei maximal 75 ng/g bzw. 130 ng/g.

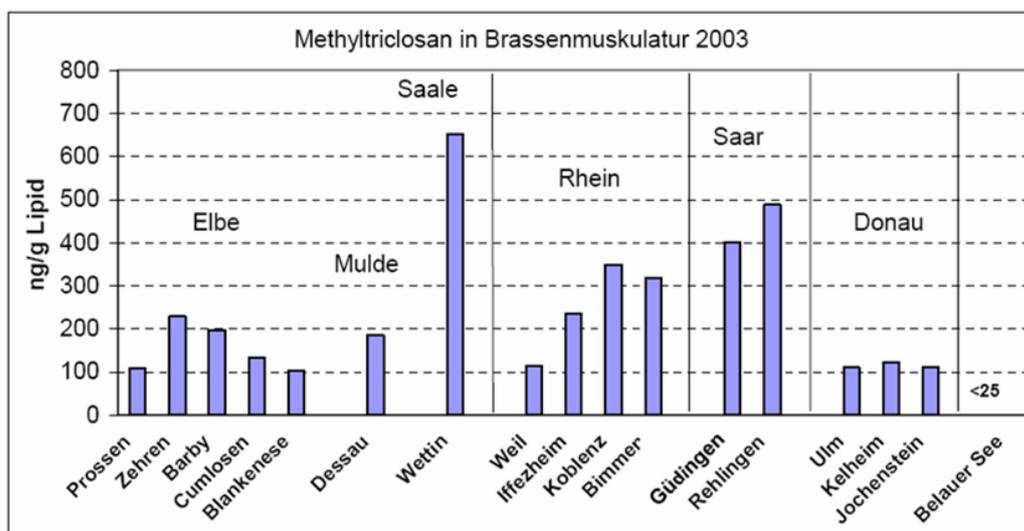
Abbau und Vorkommen in marinen Gewässern

Über den Abbau und das Vorkommen von Triclosan und seinen Metaboliten im Meer existieren kaum Daten. Allerdings ist bei Kläranlagen in Küstennähe mit messbaren Konzentrationen zu rechnen. Im marinen Sediment in der Nähe von Kläranlagen bei der spanischen Stadt Almeria konnten auch bereits Triclosan und Methyltriclosan nachgewiesen werden.

Während im Meerwasser selbst bis jetzt kein Triclosan aufgezeigt werden konnte, existieren jedoch Zahlen zum Vorkommen in aquatischer Biota, die im nächsten Abschnitt näher vorgestellt werden sollen (Ebd., S. 17).

Vorkommen und Auswirkungen auf aquatische Organismen

Triclosan und insbesondere Methyltriclosan sind bioakkumulativ und daher auch in zahlreichen Süß- und Salzwasserorganismen zu finden. Dabei schwanken die Konzentrationen sehr stark in Abhängigkeit vom Organismus und der Position der Messstelle (vgl. Abbildung 13).



Gehalte an Methyl-Triclosan in Brassen aus den untersuchten Gewässern im Jahr 2003 (auf den Fettgehalt bezogen). Bei den Brassen aus dem Belauer See lag die Methyl-Triclosan-

Abb. 13: (Quelle: Rüdell/Müller/ Wenzel, 2004, S. 26)

So wurde für Triclosan bei Karpfen ein Bioconcentration Factor (BCF, hier und im Folgenden bezogen auf das Frischgewicht) von 2,7 – 90 (L/kg) gemessen. In diesem Fall ist das Triclosan also nur schwach bis mäßig bioakkumulativ. Bei dem karpfenartigen Zebrabärbling hingegen wurde ein BCF von 1.000 bis 8.000 (L/kg) gemessen, was ein hohes Akkumulationspotential bedeutet. Für Methyltriclosan existieren ebenfalls stark schwankende Zahlen je nach Organismus. Ein relativ hoher BCF mit 2.000 bis 5.200 (L/kg) konnte beispielsweise bei den Rotaugen nachgewiesen werden (Ebd., S. 17 ff.).

Neben weiteren Fischen wie zum Beispiel Hecht, Aal oder Hering konnte Triclosan auch in Wasserpflanzen mit Konzentrationen bis zu 1,5 µg/g Trockengewicht aufgefunden werden.

Nachdem wir nun festgestellt haben, dass bei einigen und vermutlich noch viel mehr aquatischen Organismen eine deutliche Anreicherung von Triclosan und Methyltriclosan vorliegt, müssen wir uns die Frage stellen, welche Auswirkungen damit zum Beispiel für Fische und Wasserpflanzen verbunden sind. Werte wie EC₅₀, LC₅₀, NOEC oder PNEC geben darüber mehr Aufschluss. Demnach sind durch Triclosan insbesondere Süßwasseralgen betroffen. Hier liegt die mittlere effektive Konzentration bei nur 0,5 bis 19,1 µg/L. Marine Algen sind mit einem EC₅₀ > 66 µg/L hingegen weniger betroffen. Für Kleinkrebse (40 µg/L ≤ EC₅₀ ≤ 390 µg/L) und Fische (34,1 µg/L ≤ LC₅₀ ≤ 2.040 µg/L) sind die Werte je nach Organismus sehr unterschiedlich aber insgesamt weitaus weniger bedenklich als bei Süßwasseralgen.

Für den Metaboliten Methyltriclosan liegen keine Messwerte vor, sondern nur mittels quantitativer Struktur-Wirkungs-Beziehungen ermittelte NOECs. Diese lagen für Fische bei 38,4 µg/L und bei Daphnien bei 14,7 µg/L. Verrechnet man diese mit einem Sicherheitsfaktor von 1.000 erhalten wir einen PNEC von rund 15 ng/L (Ebd., S. 21 ff.).

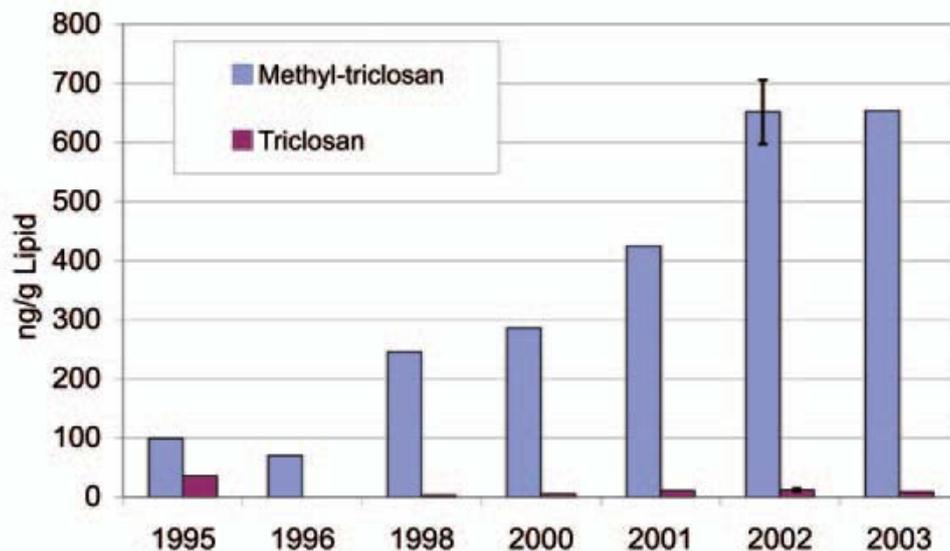


Abb. 14: Triclosan und Methyltriclosan Konzentrationen in der Brassenmuskulatur im Fluss Saale (http://www.ime.fraunhofer.de/Images/2004_UPB_Triclosan_Fish_tcm213-63497.pdf)

Betrachtet man abschließend die vorgestellten Werte, ist keine unbedingt einheitliche Schlußfolgerung für das Schadstoffpotential von Triclosan zu ziehen. Insbesondere der relativ schnelle Photoabbau und die eher schwache Persistenz weisen Triclosan nicht als besonderen Schadstoff aus. Allerdings müssen auch die Metaboliten betrachtet werden. Dabei ist insbesondere ein starker Anstieg bei dem recht persistenten Methyltriclosan in letzter Zeit zu beobachten (vgl. Abbildung 14). Daher scheint eine Begrenzung des Triclosaneintrags als empfehlenswert (Edb., S. 36).

5. Fazit

Insgesamt ist die Datenlage über Triclosan und allgemein Bakterizide im Bereich der Körperpflege- und Reinigungsprodukte sowie die entstehenden Metaboliten nicht ausreichend, um eine fundierte Abschätzung über das ausgehende Risiko für Menschen und Tiere zu geben. Langzeitwirkungen sind in der Regel überhaupt nicht erforscht. Deutliche Anzeichen sind jedoch der zukünftige Verzicht einiger Hersteller auf den Einsatz von Triclosan in ihren Produkten und die Warnung zahlreicher Institute, wie das Umweltbundesamt, das Robert-Koch-Institut, das Bundesinstitut für Risikobewertung oder etwas der Öko-Test Verlag, vor den Gefahren (Öko-Test, 2006). Daher ist es in erster Linie notwendig, dass diese Stoffgruppe wie die meisten Biozide in die Zuständigkeit der EG-Biozid-Richtlinie fällt. Damit müssten die betroffenen Produkte einem Zulassungsverfahren unterzogen werden, wodurch sich auch die Datenlage erweitern und verbessern könnte. Ein weiterer Ansatzpunkt ist die verbesserte Aufklärung von Verbrauchern im Umgang mit keimtötenden Produkten (UBA, 2003). Abgesehen davon, dass viele Anwender sich nicht dem potentiellen Umweltrisiko bewusst sind, ist auch das allergene Potential, die abtötende Wirkung von nützlichen und notwendigen Bakterienkulturen auf Haut und Schleimhäuten sowie die geförderte Resistentbildung durch den erhöhten Selektionsdruck bei falscher Dosierung von Desinfektionsmitteln unter Verbrauchern zu wenig bekannt. Auf Grund dessen und häufig unverantwortlich angebotener Produktwerbung wird bei Konsumenten Hygiene und Sicherheit häufig mit antibakteriellen Substanzen verbunden (BfR, 2006). Das Bundesumweltamt bewertet den Einsatz von antimikrobiellen Agenzien im Haushalt hingegen als nicht notwendig. Hygiene im Haushalt kann durch einfache Maßnahmen wie ausreichende Reinigung unter Verwendung einfacher Putzmittel, häufiges Wechseln der Putzlappen, oftmalige Leerung der Abfalleimer und beispielsweise Händewaschen erreicht werden (UBA, 2003).

Um in Zukunft den unbekanntem aber möglichen Gefahren von Triclosan und insbesondere Methyltriclosan besser aus dem Weg zu gehen und beispielsweise die vermutlich im Zusammenhang mit dem Einsatz von Triclosan stehenden zunehmend auftretenden Kreuzresistenzen gegen therapeutisch angewandte Antibiotika zu mindern (BfR, 2006), muss der besonders in den letzten Jahren stark zugenommen Einsatz von Triclosan wieder reduziert werden. Daher ist ein Zulassungsverfahren für Triclosan und allgemein Bakterizide in diesem Produktsegment notwendig. Des Weiteren liegt eine große Herausforderung in der verstärkten Aufklärung der Verbraucher, um ein Umdenken zu erreichen.

6. Literatur

- Bester, K. (2007): Personal Care Compounds in the Environment: Pathways, Fate, and Methods for Determination. Weinheim: WILEY-VCH.
- BfR (2006). Triclosan gehört in die Klinik und die Arztpraxis! <http://www.bfr.bund.de/cd/7970> (zuletzt aufgerufen am 17.09.2008).
- Directorate General for 'Health and Consumers' (2006): Pflanzenschutzmittel – Leitlinien. http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/borderline_de.htm (zuletzt aufgerufen am 17.09.2008).
- Eisenbrand, G. (Hrsg.) (1995). Römpp-Lexikon Lebensmittelchemie. Stuttgart: Thieme.
- EPA (2008): Types of Pesticides. <http://www.epa.gov/pesticides/about/types.htm> (zuletzt aufgerufen am 17.09.2008).
- Gloor, M., Thoma, K. und Fluhr, J. (2000): Dermatologische Externathrapie – Unter besonderer Berücksichtigung der Magistralrezeptur. <http://books.google.de/books?id=u1CoCPKJSbUC&printsec=frontcover&dq=dermatologische+externatherapie&sig=ACfU3U3btW2quwym-TXxOfVlm2w4oyD-Dw> (zuletzt aufgerufen am 17.09.2008).
- Kern, K. (2004): Umweltauswirkungen von Arzneimitteln – Bestandsaufnahme und Reformbedarf. In: UFZ-Diskussionspapiere (5/2004).
- Lindström, A., Buerge, I. J., Poiger, T., Bergquist, P.-A., Müller, M. D. und Buser, H.-R. (2002): Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater. *Environmental Science & Technology* 36(11), 2322-2329.
- Madigan, M. T. und Martinko, J. M. (2006): Brock Mikrobiologie. München: Pearson Studium, 11. Auflage.
- Öko-Test (2006): Auf den Keim gegangen. <http://www.oekotest.de/cgi/ot/otgs.cgi?doc=40575> (zuletzt aufgerufen am 17.09.2008).
- Römpp Online Lexikon (2008). Georg Thieme Verlag, Version 3.2.
- Rüdel, H., Müller, M. und Wenzel, A. (2004): Retrospektives Monitoring von Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank Teil II – Bewertung der Analysen von Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank. http://www.umweltbundesamt.de/umweltproben/publikat/UPB_Triclosan_Brassen_Teil2_Bewertung.pdf (zuletzt aufgerufen am 17.09.2008).

- Sondossi, M. (2000): Biocides. In: Lederberg, J. (HG.) (2000): Encyclopedia of Microbiology, Volume 1. San Diego: Academic Press, 2. Auflage, S. 445 – 460.
- Stan, H.-J., Heberer, T. und Linkerhägner, M. (1994): Vorkommen von Clofibrinsäure im aquatischen System – Führt die therapeutische Anwendung zu einer Belastung von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser? In: Vom Wasser 1994 (Heft 83), S. 57 – 58.
- Stan, H.-J. und Linkerhägner, M. (1992): Identifizierung von 2-(4-Chlorphenoxy)-2-methylpropionsäure im Grundwasser mittels Kapillar-Gaschromatographie mit Atomemissionsdetektion und Massenspektrometrie. In: Vom Wasser 1992 (Heft 79), S.75 – 88.
- UBA (Hrsg.) (2002): Jahresbericht 2002. <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2315.pdf> (zuletzt aufgerufen am 17.09.2008).
- UBA (2003): Desinfektionsmittel nur mit Vorsicht einsetzen!
http://www.umweltbundesamt.at/presse/lastnews/newsarchiv_2003/news031112/ (zuletzt aufgerufen am 17.09.2008).
- UBA (Hrsg.) (2005): Arzneimittel in der Umwelt - Zu Risiken und Nebenwirkungen fragen Sie das Umweltbundesamt. <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2976.pdf> (zuletzt aufgerufen am 17.09.2008).
- UBA (Hrsg.) (2006): Jahresbericht 2006. http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/uba_jahresbericht2006.pdf (zuletzt aufgerufen am 17.09.2008).
- UBA (Hrsg.) (2006a): Gesundheitsschutz durch Schädlingsbekämpfung – weiterhin möglich? Wieviel Biozid braucht der Mensch? <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3059.pdf> (zuletzt aufgerufen am 17.09.2008).
- UBA AT (2005): Biocides. <http://www.umweltbundesamt.at/umweltschutz/biozide/?&tempL=1> (zuletzt aufgerufen am 17.09.2008).
- Umbach, W. (Hg.) (1988): Kosmetik: Entwicklung, Herstellung und Anwendung kosmetischer Mittel. Stuttgart: Thieme.
- Vollmer, G. und Franz, M. (1991): Chemie in Küche und Bad: Körperpflege, Kosmetika, Arzneimittel, Getränke, Nahrungsmittel. Stuttgart: dtv, Thieme.

VII. Von den FCKW zu neuen Kältemittel

Wenjing Du

1. Einleitung

In den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts wurden FCKW durch einen US-amerikanischen Maschinenbau-Ingenieur synthetisiert, um damit die giftigen oder explosiven Kältemittel (z.B. Diethylether und Ammoniak) zu ersetzen. Wegen der zahlreichen positiven Eigenschaften wurden FCKWs lange Zeit in vielen Bereichen verwendet. Seit 1985 durch die Entdeckung des Ozonlochs wurde es bestätigt, dass die FCKW in der Stratosphäre die Ozonschicht zerstören. Außerdem tragen sie auch die globale Klimaerwärmung bei.

Um diese negativen Umweltwirkungen zu vermeiden oder zu verringern, wurden bislang viele internationale Aktivitäten durchgeführt. Am 16. September 1987 unterzeichneten 24 Staaten das Montrealer Protokoll. Im Jahr 1991 trat die deutsche FCKW-Halon-Verbotsverordnung in Kraft. Bereits im ersten Halbjahr 1994 war Deutschland die Produktion von FCKW vollständig einstellte. Im Juli 2007 schloss China, der zu diesem Zeitpunkt weltgrößte Hersteller von FCKW und Halonen, fünf seiner sechs Produktionsanlagen, zweieinhalb Jahre vor dem im Montrealer Protokoll vorgeschriebenen Ausstiegsdatum. Die Reduzierung von Ozonschädigende Substanzen, die im Montrealer Protokoll regulierten wurde, ist nicht ausreichend, wurde das Protokoll 1990 (London), 1992 (Kopenhagen), 1995 (Wien), 1997 (Kyoto) und 1999 (Peking) 5-mal verschärft. Jetzt 191 von 196 Staaten ratifizierten dieses Protokoll.

Die Europäische Union hat im Jahr 2000 ihre Verordnung über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen (1994), überarbeitet. In dieser Verordnung wurden die im Montrealer Protokoll festgelegten Fristen teilweise vorgezogen und Zwischenschritte formuliert (FCKW und FCKW-Ersatzstoffe, Bayerisches Landesamt für Umwelt).

Bis jetzt haben die meiste Kältemittel kein Ozonabbaupotenzial. Aber die fluorierten Gase haben immer noch starke Erderwärmungspotenziale. Deshalb muss man noch geeignete konkrete Maßnahmen und neue Technik entwickeln.

2. Umweltprobleme

FCKW(Fluorchlorkohlenwasserstoffe) sind eine umfangreiche chemische Gruppe, bei denen einige oder alle Wasserstoffe durch Fluor und Chlor ersetzt wurden. Sie sind sehr stabil, un-

brennbar, geruchlos, durchsichtig und weisen keine oder nur eine sehr geringe Toxizität auf. Die wurden als Sicherheitskältemittel für fast 50 Jahre produziert und benutzt.

Aber heute weiß man, dass FCKW wesentlich an den globalen Umweltproblemen 'Ozonabbau' und 'Treibhauseffekt', sowie an lokalen Umweltproblemen, wie beispielsweise Grundwasserunreinigungen und saurer Regen beteiligt sind.

2.1 Ozonabbau

Ozonschicht befindet sich in der unteren Stratosphäre in einer Höhe zwischen 20 und 30 Kilometer. Sie filtert die energiereiche UV-C-Strahlung fast vollständig aus und schwächt die weniger gefährliche UV-B-Strahlung. Diese Strahlung zerstört die wichtigen Bausteine des Lebens, deshalb Ohne Ozonschicht wäre Leben auf der Erde nicht möglich.

Aber FCKW zerstören die Ozonschicht. Wegen ihrer Reaktionsträgheit können FCKW in der Atmosphäre 44-180 Jahre verweilen. Sie steigen deshalb in der Stratosphäre auf und werden durch die UV-B-Strahlung aufgespalten. Dadurch entstehen Halogen-Radikale, nämlich Chlor-, Brom-Radikale (siehe Abb.1). Diese Radikale entziehen dem Ozon eines seiner Sauerstoffatome und reagieren damit zu ClO(Chloroxid) bzw. BrO(Bromoxid). Chloroxid und Bromoxid sind selbst wieder die Radikale. Wenn ClO bzw. BrO ein weiteres Ozonmolekül trifft, entzieht es ihm ebenfalls ein Sauerstoffatom und es entstehen zwei Sauerstoffmoleküle. Die Halogen-Radikale werden wieder freigesetzt. Diese chemische Reaktion passiert in der Ozonschicht zyklisch, sog. Katalytischer Zyklus und Ozon wird auf diese Weise in normalen molekularen Sauerstoff O_2 umgewandelt. Ein einziges Chloratom kann schon bis zu 100.000 Ozonmoleküle zerstören und ein Bromradikal kann 50-60-mal mehr Ozon spalten (<http://de.wikipedia.org/wiki/Ozonabbau>, Der chemische Ablauf des Ozonabbaus).

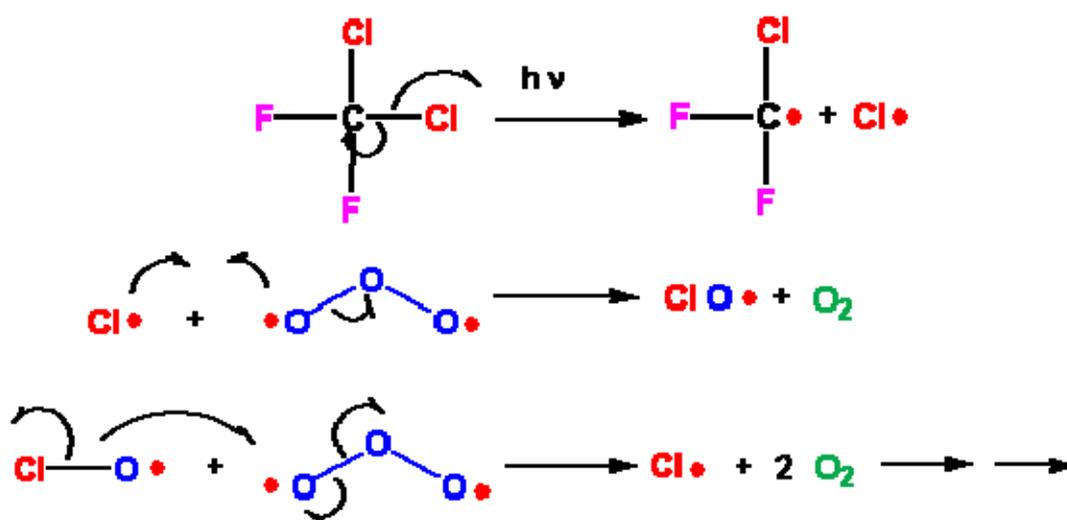


Abb.1 Der chemische Ablauf des Ozonabbaus

(R12, Dichlor-difluormethan(CF_2Cl_2) als Beispiel)

Um solche Zerstörung zu vermeiden, seit der Unterzeichnung des Montrealer Protokolls (1987) wurden FCKW durch andere Ersatzstoffe ersetzt. Das Ozonzerstörungspotenzial von neuen Ersatzstoffen wurde auch untersucht. Um die schädliche Wirkung der verschiedenen

Stoffe vergleichen und bewerten zu können, wurde ein Standard festgelegt, sog. ODP-Wert (Ozone Depletion Potential). Dieser gibt das Ozonabbaupotenzial relativ zu dem Ozonabbaupotenzial des Stoffes R 11 (Trichlorfluormethan, FCKW) an; das heißt $ODP(R\ 11) = 1$. Mit R 11 wird das FCKW Trichlorfluormethan bezeichnet (<http://www.stala.sachsen-anhalt.de/Definitionen/O/Ozonabbaupotenzial.html>).

2.2 Treibhauseffekt

Treibhauseffekt unterscheidet sich zwischen natürlichem und anthropogenem Treibhauseffekt. Wasserdampf, Kohlendioxid, Methan und Lachgas gehören zu natürlichem Treibhauseffekt. Die geringe Konzentration davon ermöglicht das Lebewesen auf der Erde. Die anthropogenen Treibhausgase sind die halogenierten Verbindungen- FCKW und ihre Ersatzstoffe.

Die Klimawirksamkeit von FCKW ist 100 bis 24.000-mal höher als CO_2 . Eine aktuelle Hypothese zeigt, dass FCKW eine indirekte Wirkung am Klimawandel: ‚Der Mensch produziert Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) und zerstört dadurch die Ozonschicht. Das so entstehende Ozonloch lässt die gefährliche UV-B-Strahlung hindurch, die das Plankton in den Weltmeeren schädigt. Dadurch können diese Einzeller weniger Kohlendioxid aufnehmen. Das wäre aber dringend notwendig, weil durch die Verbrennung fossiler Energieträger immer mehr CO_2 in die Atmosphäre gelangt. Der Treibhauseffekt wird verstärkt, die globale Oberflächentemperatur steigt schneller.‘ (<http://www.lerntippsammlung.de/DerTreibhauseffekt.html>, Ozonloch und Treibhauseffekt) Seit die klimaschädigende Wirkung bekannt ist, wird die Verwendung von FCKW stark eingeschränkt.

Um diese negative Klimawirkung von neuen entwickelten Ersatzstoffen zu untersuchen, wird ein Maß Erderwärmungspotential GWP-Wert (Global warming potential) festgelegt. Dieser Wert gibt an, welchen Wechselwirkungseffekt eines Gases im Vergleich zu Kohlendioxid (CO_2) hat, d.h. $GWP(CO_2) = 1$.

3. Ersatzstoffe

1987 unterzeichneten 24 Staaten und die Europäische Gemeinschaft das Montrealer Protokoll über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen. Danach wurden die Produktion und Verwendung von FCKW stark eingeschränkt und deshalb wurden zahlreiche Ersatzstoffe entwickelt. Sie müssen denselben technischen und toxikologischen Eigenschaften wie die vollhalogenierten FCKW haben. Zusätzlich sollen sie ein deutlich geringeres bzw. kein Ozonabbaupotenzial aufweisen und den Treibhauseffekt sollen sie auch möglichst nicht verstärken.

Die Ersatzstoffe von FCKW werden in verschiedenen Verbindungsgruppen verteilt. Sie unterscheiden sich durch Art und Anteil der Halogene im Molekül. Sie sind meistens in folgenden Gruppen zugeordnet: H-FCKW, FKW, H-FKW, CKW, KW.

3.1 Teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (H-FCKW)

Bei H-FCKW wurden die Wasserstoffatome nur teilweise durch die Halogene Fluor und Chlor ersetzt. Sie sind ungiftig, unbrennbar sowie geruchs- und geschmackslos. Sie sind chemisch stabil, aber im Vergleich zu den FCKW ist es viel leichter, sie abzubauen. In der Troposphäre werden sie schon abgebaut und gelangen nur teilweise in die Stratosphäre. Deshalb haben sie nur geringeres Ozonabbaupotential (ODP: 0,06-0,02) und auch geringeren direkten Treibhauseffekt (GWP: 76-12.100). Die Vertreter davon sind R22, R123, R124, R141b, R142b. In Europa sind H-FCKW als Kältemittel in Neuanlagen nicht mehr erlaubt.

3.2 Fluorkohlenwasserstoffe (FKW und H-FKW)

Die Wasserstoffatome von diesen Alternativen werden teilweise (H-FKW) oder vollständig (FKW) durch Fluoratome ersetzt. Die beiden Gruppen haben die positiven Eigenschaften von FCKW und weil sie keine Chloratome enthalten, sind sie ozonschichtfreundlich. Aber FKW haben aufgrund der vollständigen Substitution der Wasserstoffatome durch Fluor einen sehr hohen direkten Treibhauseffekt (GWP = 5.820-12.010) und eine extrem hohe Lebensdauer (3.200-50.000 Jahre). Im Vergleich zu den FKW haben HFKW einen geringeren direkten Treibhauseffekt (GWP = 122-14.310) und eine geringere Lebensdauer (1,4-270 Jahre). Der Einsatz von FKW und HFKW soll entsprechend der europäischen F-Gas Verordnung und dem Kyoto-Protokoll stark reduziert werden. Seit 1995 werden sie als Ersatzstoffe von FCKW und H-FCKW in vielen Verwendungsbereichen eingesetzt.

Der Vertreter von FKW ist R14(CF₄) und die Vertreter von H-FKW sind R41, R32, R23, R152a, R143a, und R134a etc.

3.3 Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW)

Bei dieser Gruppe ist mindestens ein Wasserstoffatom durch Chloratom ersetzt. Je mehr Chloratome sie enthalten, desto schwieriger sie abzubauen. Sie sind stabil, wird in dem Industriebereich weit benutzt. Aber sie sind gefährlich für Menschen und Tiere:

- CKW-Dämpfe bewirken eine Reizung der Augenschleimhaut und der Atmungsorgane, können zur Lungenentzündung und sogar zum Lungenödem führen.
- Durch hohe CKW-Konzentration besteht die Gefahr von Erstickenanfällen und Bewusstlosigkeit.
- Sie reichern sich in Körperorganen wie Gehirn, Herz, Lunge, Leber, Niere an und können chronische Schäden hervorrufen.
- Beim Hautkontakt kann zu Hautentzündung führen.
- Sie greifen auch das zentrale Nervensystem an.

Die Vertreter sind Tetrachlorethen und Perchlorethylen (PER).

3.4 Nichthalogenierte Kohlenwasserstoffe (KW)

Sie sind natürliche Kältemittel, weisen kein Ozonabbaupotential aus und haben keine direkte Wirkung auf den Treibhauseffekt. Aber sie sind brennbar, deswegen können sie nur in kleinen Anlagen eingesetzt werden und sie bilden explosive Gemische mit Luft.

Butan (R600/R600a, C₄H₁₀), Propan (R290, C₃H₈) oder Pentan(C₅H₁₂) sind Vertreter von dieser Gruppe.

3.5 Tabellarische Darstellung der verschiedenen Gruppen

Hier werden ein paar Beispiele aus verschiedenen Verbindungsgruppen mit den beiden Vergleichswerten (ODP und GWP) tabellarisch dargestellt.

Gruppe	Name und Summenformel	Lebensdauer (Jahr)	Ozonabbaupotenzial (ODP)	Erderwärmungspotenzial (GWP, 100 Jahre)
FCKW	R11	45	1,0	4600
FCKW	R12	100	0,82	10600
FCKW	R13	640		14000
HFCKW	R21	2.0		210
HFCKW	R22	11.9	0,04	1700
HFCKW	R123	1.4	0,014	120
FKW	CF ₄	50000		5700
HFKW	R23	260	<0,0004	12000
HFKW	R32	5.0		550
HFKW	R41	2.6		97
CKW	CCl ₄	35		1800
CKW	CHCl ₃	0.51		30
CKW	CH ₃ Cl	1.3	0,02	16
KW	Pentan			ca.3

Tab.1 Direkte Erderwärmungspotentiale GWP (auf Massenbasis) relativ zu Kohlendioxid für Gase deren Lebensdauer entsprechend bestimmt sind (Daten aus IPCC AR4 2007), sowie Ozonabbaupotentiale ODP.

(Quelle:

http://www.atmosphere.mpg.de/enid/5bd666bb486cbb5d6005f32430bf4965,0/2_Ozon/-FCKW_Ersatzstoffe_1ne.html)

Heutzutage werden auch einige natürliche Gase als Ersatzstoffe von FCKW benutzt. Z.B. Ammoniak (R717) und Kohlendioxid (R744). Ammoniak trägt nicht zu Treibhauseffekt oder Ozonabbau bei, ist aber ein geruchsintensives, brennbares und giftiges Gas, das zu Tränen reizt und erstickend wirkt. Es kann deshalb nur in großen Klimaanlage eingesetzt. Im Unterschied zu Ammoniak ist Kohlendioxid wenig giftig und fördert den Treibhauseffekt. (siehe Kap.4)

4. Kältemittel

1930 wurden FCKW wegen ihrer nützlichen Eigenschaften als Kältemittel für Kühl- und Gefriergeräte, Wärmepumpen und Klimaanlage, als Treibmittel bei Kunststoffschäumen, als Lösemittel für die chemische Reinigung und auch als Treibgase in Aerosol-Sprays verwendet.

Hier werden nur die Kältemittel vorgestellt.

4.1 Eigenschaften

Aufgrund ihrer umweltschädigenden Eigenschaften sind FCKW und Halone seit 1995 für den Neueinsatz verboten. Als Übergangsstoffe sind HFCKW wegen Schädigung der Ozonschicht seit 2000 auch für den Neueinsatz verboten. HFKW, die nicht zum Ozonabbau, aber klimawirksam sind, wurden als Nachfolgestoffe für ozonschichtschädigende Substanzen(ODS) hergestellt. Ein ideales Kältemittel soll folgenden Eigenschaften genügen:

- kein Ozonabbaupotential
- kein direkter und indirekter Treibhauseffekt
- nicht brennbar oder explosiv
- nicht giftig
- und auch einigen technischen Forderungen, wie z.B. großer Wärmeübergangskoeffizient, kompatibel mit dem Schmiermittel, usw.

Die echte FCKWs R11 und R12 waren die fast idealen Kältemittel, bevor ihre Ozonschichtschädigende Eigenschaft gefunden war. Danach wurden sie durch R22 und R123 ersetzt, die zu HFCKW gehören. Weil die Ersatz-Kältemittel noch zum Ozonabbau beitragen, wurden sie langsam durch die Kältemittel in der Gruppe HFKW ersetzt. Und auch einige natürliche Kältemittel wie z.B. Kohlendioxid (R744), Ammoniak (R717) sowie Wasser (R718) werden in Wärmepumpen und Klimaanlage für unterschiedlichen Anwendungsbereich eingesetzt.

4.2 R22 (Überganskältemittel)

Chlordifluormethan (R22) wurde als Ersatzstoff für R12 genutzt. Es hat niedrigen Investitionskosten, günstige Thermodynamische Eigenschaft und niedrigen Energieverbrauch. In vielen Ländern wird es sowohl für Neuanlagen als auch zur Umrüstung der bestehenden Anlagen verwendet.

Trotz dieser günstigen Eigenschaften wurde es wegen seines Ozonabbaupotential in vielen Regionen beschränkt. In Schweden seit 1998 und in Deutschland, Dänemark seit 01.01.2000 ist es für Neuanlagen nicht mehr erlaubt. Für die anderen EU-Mitgliedstaaten wird es seit 01.01.2001 eingeschränkt.

Wegen der hohen Druckgastemperatur sind geeignete Verdichter für Anlagen mit R22 notwendig. Diese Anforderung beschränkt die Verwendungsbereiche von R22. Für mobile Klimaanlage und auch für Tiefkühlanlagen ist R22 wegen sorgfältiges Einsatzes nicht geeignet.

Die Umstellung von bestehenden Anlagen mit R12 auf R22 braucht keinen wesentlicher Teile, wenn die Verdichter, Wärmeaustauscher und Druckbehälter auch für R22 geeignet.

4.3 R134a- Ersatzstoff für R22

R134a - chlorfrei, gehört zu HFKW - wird als Ersatzstoff für R12 und R22 verwendet. Es hat zumindest im Klima- und Normalkühlbereich ähnliche thermodynamische Eigenschaften wie R22. Und die Betriebstemperaturen der Kältemittelverdichter sind niedriger als mit R12 und natürlich auch niedriger als mit R22.

Die geeigneten Verdichter für R134a sind mit spezieller Ölfüllung erforderlich. Deshalb ist es sorgfältig beim Trocken der Anlage und bei dem Füllen und Wechsel der Schmieröl.

Nach einer neuen EU-Richtlinie wird die Anwendung von R134a in Kfz-Klimaanlagen künftig eingeschränkt. Dazu wird CO₂ als Ersatzstoff eingesetzt.

4.4 R152a

Die thermodynamische Eigenschaft von R152a ist im Vergleich zu R134a sehr ähnlich. Der Druckabfall ist noch günstiger. Es hat kein Ozonabbaupotential und hat geringe Treibhauspotenzial, wird seit Jahren als Komponente in Gemischen eingesetzt. Aber R152a ist jedoch brennbar, wird deswegen noch nicht als Einstoff-Kältemittel benutzt.

4.5 Gemische (Blends)

Jedes Einstoff-Kältemittel hat eigene Vorteile und Nachteile. Um gewünschte Eigenschaften zu haben, gibt es eine weitere Möglichkeit. Man kann die Stoffe mischen, um ein neues Kältemittel zu bekommen.

Die Mehrstoffgemische unterscheiden sich zwischen sog. Azeotropen und Zeotropen.

Azeotropen Gemischen verhält sich wie eine neue Substanz. Sie haben konstanten Siede- und Kondensationspunkt. Sie werden mit R5** benannt, z.B. R502- Gemisch von R22 und R115, R507- Gemisch von R134a und R125.

Im Gegensatz zu Azeotropen haben die zeotropen Gemische gleitende Temperatur. Sie haben konstanten Siede- und Kondensationspunkt, nur Siede- und Kondensationskurve. Weil die Komponente von den Gemischen nebeneinander bestehen bleiben. Sie werden mit R4** benannt. Bei zeotropen Gemischen wird ein Großbuchstaben A, B, C usw. hinter ihren Namen hinzugefügt. Das bedeutet, dieselbe Substanzen werden in einem anderen Verhältnis ge-

mischt, z.B. R404A- Gemisch von R143a, R125 und R134a, R407A/B/C/E- Gemische von R32, R125 und R134a.

4.6 Natürliche Kältemittel

Alle natürliche Kältemittel werden als R7** benannt.

Ammoniak (R717) ist ein klassisches Kältemittel. Es hat kein Ozonabbaupotenzial, keinen direkten Treibhauseffekt und geringen indirekten Treibhauseffekt. Außerdem ist Ammoniak billig. Aber die Druckgastemperatur von ihm ist noch höher als R22. Es ist noch für kleine Anlagen problematisch: Die bisher verwendete Öle sind mit dem Kältemittel nicht löslich. Die Öle verbleiben lange Zeit im Kreislauf. Und es ist auch korrosiv gegenüber Kupfer, giftig und brennbar (Kältemittel Report 14.Auflage A-500-14, S.23).

CO₂ (R744)- billig, nicht brennbar, nicht toxisch, chemisch inaktiv, kein Ozonabbaupotential, geringen direkten Treibhauseffekt. Es wird zurzeit in mobilen Klimaanlage, Warmwasserpumpen, Getränkeautomaten und in der Supermarkt- und Transportkühlung eingesetzt. Wegen ungünstiger thermodynamischen Eigenschaften ist die Anwendung von CO₂ begrenzt.

5. Zusammenfassung

Vor 70 Jahren wurden FCKW als ein ideales Kältemittel produziert und verwendet. Nach 40 Jahren hat die Wissenschaftler ein Ozonloch über der Südpolarregion entdeckt, später im Jahr 1992 auch über Nordpolarregion beobachtet. Die ‚Killer‘ dafür sind die vor ca. 40 Jahre freigesetzte FCKWs. Danach werden FCKWs und einige Ersatzstoffe wegen umweltschädigender Eigenschaft durch den Montrealer Protokoll eingeschränkt oder verboten. Für Industrieländer ist FCKW seit 1996 und HFCKW seit 2030 verboten, für Entwicklungsländer seit 2010 bzw. seit 2040 verboten. Nach 20 Jahren der Unterzeichnung des Montrealer Protokolls sind die Produktions- und Verbrauchsmengen Ozonstörender Substanzen um 95 Prozent zurückgegangen. Experten schätzen, dass es ohne dieses Umweltabkommen bis 2050 weltweit zusätzlich 20 Millionen Hautkrebs-Erkrankungen und 130 Millionen Fälle von „Grauem Star“ gegeben hätte. Der bisherige Erfolg der Konvention darf aber nicht zu dem Irrglauben führen, das Problem sei bereits gelöst.

Im September 2007 hat es berichtet, dass das Ozonloch über dem Südpol um 30 Prozent kleiner als 2006. Es betrug nach Messungen der Europäische Raumfahrtagentur ESA-Umweltsatelliten Envisat 24,7 Millionen Quadratkilometer, was in etwa der Fläche von Nordamerika entspricht. Diese gute Nachricht dauert leider nur ein Jahr. Im September dieses Jahres hat sich das Ozonloch 2 Millionen Quadratkilometer mehr als 2007 ausgedehnt. Aber nach aktuellen Berechnungen wird sich das Ozonloch in den nächsten fünfzig bis sechzig Jahren wieder schließen. Eine weitere internationale Zusammenarbeit gegen die Zerstörung der Ozonschicht ist immer noch erforderlich.

Im Vergleich zu dem Ozonproblem ist die Erderwärmung noch schlimmer. Fast alle bisherigen Kältemittel bewirken direkten und/oder indirekten Treibhauseffekt. Zahlreiche Phänome-

ne in der Welt zeigen es schon. Die Hitzewelle 2003 in Spanien hat gezeigt, wie gefährlich die globale Erwärmung auch für den Menschen ist. In der Arktis lösen sich die riesigen Eisblöcke vom größten Eisschelf. Durch die Schmelzen des arktischen Meereises könnte der Meeresspiegel erheblich ansteigen. Bei einer Erwärmung von über 2 Grad Celsius könnte die Arktis bereits in wenigen Jahrzehnten völlig eisfrei sein. In der Antarktis fällt Regen statt Schnee. Zehntausende Baby-Pinguine sterben an Unterkühlung. Die Art von Adelie-Pinguin droht auszusterben. Borealwälder entlang nördlicher Hemisphäre könnten durch die Erwärmung von nur drei bis fünf Grad Celsius in einem Zeitraum von rund 50 Jahren zum größten Teil absterben. Die weltweiten Temperaturmessungen zeigen, dass die globale Lufttemperatur zwischen 1906 und 2005 um 0,74 °C angestiegen ist. Das IPCC rechnet, dass bis 2100 die globale Durchschnittstemperatur um 1,1 °C bis 6,4 °C steigen wird.

In Wirtschaft, Politik und Wissenschaft wird viel über eine "zukunftsfähige" Wirtschaft diskutiert. Eine ökologische Überlegung ist in der Wirtschaft notwendig: Produktion und Konsum müssen umweltverträglicher gestaltet werden.

6. Literatur

http://www.umweltbundesamt.de/produkte/dokumente/flyer_montreal.pdf

http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/klima_energie/doc/einfuehrung/fckw.pdf

<http://www.carrier.de/dasat/images/6/100256-die-qual.pdf>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Ozonabbau>

<http://de.wikipedia.org/wiki/FCKW>

http://de.wikipedia.org/wiki/Thomas_Midgley

<http://de.wikipedia.org/wiki/K%C3%A4ltemittel>

<http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBwerkstoffmaterialsubstanz/FCKW.php>

<http://www.lunwentuanxia.com/product.free.5660693.1/>

<http://www.umweltdatenbank.de/lexikon/fluorchlorkohlenwasserstoffe.htm>

<http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBwerkstoffmaterialsubstanz/FCKW.php>

http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/klima_energie/doc/einfuehrung/ozonschicht.pdf

<http://www.iwa.tuwien.ac.at/htmd2264/publikat/publis/pub2994.htm>

http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw_48_ozonschicht_ozonloch.pdf

<http://www.lerntippsammlung.de/Der-Treibhauseffekt.html>

<http://www.bild.de/BILD/news/vermishtes/2008/07/30/riesige-eis-bloecke-loesen-sich/vonder-kueste-der-arktis.html>

<http://www.umweltbundesamt.de/produkte/fckw/index.htm>

<http://www.eurammon.com/html/natuerlich/fckw/hfckw.htm>

<http://www.stala.sachsen-anhalt.de/Definitionen/H/H-FCKW.html>

<http://umwelt.landsh.server.de/servlet/is/67802/HinweiseErlaeuterg.pdf>

http://www.wetteronline.de/feature/2008/09/17_oz.htm

<http://www.stern.de/wissenschaft/natur/:Antarktis-Das-Ozonloch/599393.html>

<http://klimainfo.net/>

VIII. Kosmetika, insbesondere UV- Filtersubstanzen in der Umwelt

Ekaterina Kuzmina

1. Einleitung

Mit zunehmender Sonnenexposition steigt die Notwendigkeit menschliche Haut von schädlichen Strahlungen zu schützen. Deswegen werden UV-Filtersubstanzen nicht nur in Sonnenschutzprodukten, sondern auch in Haar- und Gesichtspflegeprodukten sowie in diversen kosmetischen Mitteln eingesetzt. Nicht die letzte Rolle spielt dabei die Auswahl und Kombination von UV-Filter, die vor allem für die Gesundheit des Menschen unschädlich bleiben müssen.

Es wird empfohlen, UV-Filter und Inhaltstoffe in Produkten für den angestrebten Sonnenschutz gering wie möglich zu halten.

In Rahmen dieser Ausarbeitung wird versucht, das Vorkommen und Verhalten von UV-Filtersubstanzen verschiedener Natur in der Umwelt darzustellen und zu analysieren. Es wird auf bereits durchgeführten Studien und ihre Ergebnisse eingegangen. Wir schauen uns an, wie sich die UV-Filtersubstanzen im Flussgewässer ausbreiten, welcher Einfluss haben sie auf im Wasser lebenden Organismen, wie gelangen die Substanzen ins Wasser, inwieweit können sie für ein Mensch gefährlich sein.

2. Was sind UV-Filtersubstanzen?

Es ist längst bekannt, dass das Sonnenlicht sowohl positive als auch negative Wirkung auf die Haut und den gesamten Organismus hat. Eine richtige Dosierung unterstützt das Wohlbefinden und die Leistungsfähigkeit. Im Gegensatz dazu eine übermäßige Bestrahlung kann akute Schmerzen (Sonnenbrand) und chronische Hautveränderungen (Hautkrebs, vorzeitige Hautalterung) hervorrufen.

Die UV-Strahlung lässt sich nach physiologische Wirkung unterteilen in UV-A (320-400 nm), UV-B (280-320 nm) und UV-C Strahlung (200-280 nm). Wobei die letzte wird in den oberen Atmosphärenschichten absorbiert und spielt deswegen auf der Erdoberfläche keine Rolle. Die UV-A Strahlung dringt bis in die menschliche Unterhaut und die UV-B Strahlung bis in die Oberhaut ein und werden als Hauptursache für chronische Hauterkrankungen angesehen.

Lichtschutzstoffe je nach Wirkungsweise haben die Aufgabe die schädlichen Strahlungen entweder zu absorbieren oder zu reflektieren. UV-Filtersubstanzen können prinzipiell in zwei Gruppen unterteilt werden: chemische und physikalische Filter. Unter den chemischen UV-Filter versteht man organische Moleküle, die das Licht im Bereich der UVA- und UVB-Strahlung absorbieren und in die Wärme umwandeln.

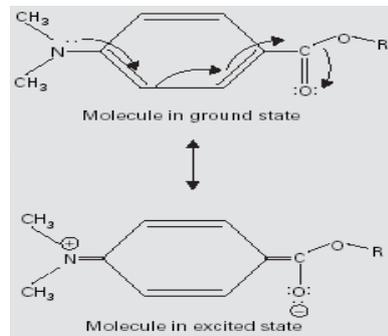


Abb.1: Anregung von PABA durch Lichtquanten.

Durch die Absorption der UV-Strahlungen gehen die Moleküle in einen angeregten Zustand über. Durch Abgabe von Energie in Form von Wärme und Lichtstrahlung kehren die Moleküle in ihren Grundzustand zurück und können dann erneut angeregt werden (s. Abb.1)

Es gibt eine Reihe von chemischen Sonnenschutzlichtsubstanzen, die über ähnliche Struktur und das oben beschriebenen Verhalten verfügen. Es handelt sich um: BP-3 (Benzophenole-3), OMC (Octyl Methoxy Cinnamate), 4-MBC (4-Methylbenzylidene Camphor), OC (Octocrylene) und etc. Doch einige dieser gängigen UV-Filter haben noch andere, weniger erwünschte Eigenschaften. Sie sind fettlöslich und schlecht abbaubar deswegen reichern sie sich in Organismen an. Sie stehen im Verdacht, auf Grund ihrer chemischen Struktur natürliche Sexualhormone nachzuahmen und so die Fortpflanzung von Menschen und Tieren negativ zu beeinflussen.

Neben den chemischen UV-Filtersubstanzen sind seit kurzem für die Deklaration eines Lichtschutzes auch Substanzen zugelassen, die auf physikalischem Mechanismus der Reflektion beruhen. Es handelt sich um mineralische Mikropigmente (Titandioxid, Zinkoxid), die nach dem Auftragen auf der Hautoberfläche verbleiben und das Sonnenlicht reflektieren (Spiegel-effekt). Im Vergleich zu chemischen UV-Filter sind die in der Lage menschliche Haut vor einem größeren Wellenspektrum zu schützen. Physikalische UV-Filter bieten einige wichtige Vorteile gegenüber den chemischen:

- physikalische UV-Filter wirken sofort nach dem Auftragen und bieten somit einen Sofortschutz
- physikalische UV-Filter sind fotostabil, d.h. sie werden in der Sonne nicht zersetzt und der UV-Schutz bleibt aufrecht erhalten
- physikalische UV-Filter sind sehr gut hautverträglich und zeigen kein Allergierisiko
- einige chemische UV-Filter können möglicherweise hormonaktiv auswirken, für Kinder deshalb sind Sonnenschutzmittel mit physikalischen Filter zu empfehlen

- physikalische UV-Filter dringen in die Haut nicht ein, dadurch werden mögliche negative Auswirkungen auf den Organismus eines Menschen ausgeschlossen.

3. Wie UV-Filtersubstanzen ins Wasser gelangen

Die UV-Filtersubstanzen als ein wesentlicher Bestandteil von kosmetischen und Sonnenschutzmitteln können über verschiedene Wege in das Wasser eingetragen werden. Man spricht von einem direkten Eintrag, wenn eine Menge von Substanzen ohne dementsprechende Behandlung (in der Kläranlage z.B. bei Haushaltchemikalien) oder ohne Abbau (z.B. im Boden) freigesetzt wird. In unserem Falle können UV-Filtersubstanzen während der Sommermonate durch Badende in Oberflächengewässer eingetragen werden. Es gibt allerdings wenige Informationen über die Menge an UV-Filter, die direkt in die Gewässer gelangen könnten. Solche Einträge können durch die Besucheranzahl der Badeanstalten und Befragung der Badegäste über ihren Gebrauch von Sonnenschutzmitteln (Schutzfaktor, Marke, Häufigkeit der Anwendung) geschätzt werden.

Der Eintrag kann auch indirekt erfolgen, hier handelt es sich um die UV-Filtersubstanzen, die möglicherweise im bereits behandelten Abwasser immer noch enthalten sind und anschließend zusammen in die Oberflächengewässer mittransportiert werden. Anscheinend werden in Kläranlagen weit nicht alle UV-Filtersubstanzen abgebaut. Ein Beweis dafür sind Fische, die wenige hundert Meter unterhalb des Einlasses einer Abwasserreinigungsanlage gefischt wurden. Schweizer Forscher stellten im Fett- und Muskelgewebe von Bachforellen eine hohe Konzentration an UV-Filtersubstanzen fest. Im Vergleich zu den Seefischen enthalten Flussfische zum Teil wesentlich höhere Menge an 4-MBC und OC.

Weitere Untersuchungen zeigten, dass Seen, die nicht als Badeseen genutzt werden kaum mit UV-Filtersubstanzen belastet sind. Die Belastung der Gewässer spiegelt sich in ihren Bewohnern wider: Je höher die Konzentration der UV-Filtersubstanzen in einem See ist, desto mehr findet sich auch in Gewebe von Fischen und in anderen im Wasser lebenden Organismen.

4. Durchgeführte Studien und ihre Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden wichtige Kenntnisse über das Verhalten von UV-Filtersubstanzen in der Umwelt dargestellt. Am Beispiel der Zürich- und Hüttnerseen schauen wir uns an, wie sich die Konzentration an UV-Filter mit der Tiefe verändert. Die Substanzen wurden auch im Bezug auf solche Eigenschaften wie Stabilität, Bioakkumulation und Transport ins Sediment getestet.

4.1 Probenahmen und Analyse mittels GC-MS

In der Literatur sind diverse Methoden zur Bestimmung von UV-Filtern beschrieben, wobei die meisten Verfahren zur Identifikation in Sonnenschutzmitteln dienen. D. h., dass die sich gut für die Bestimmung der fett- und wasserlöslichen UV-Filter in hohen Konzentrationen eignen. Ausnahmen bilden die Verfahren zur Bestimmung von UV-Filtern in Humanserum, Muttermilch, Wasser und Fischen, deren Konzentration im Bereich von wenigen Nanogramm pro Liter im Wasser liegt. Um so eine Menge von UV-Filtern nachweisen zu können, wurden deshalb Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) eingesetzt.

Die Gaschromatographie (GC) ist eine effiziente Trennmethode, bei der ein gelöstes Substanzgemisch (Probe) mit Hilfe eines Gasstromes über eine stationäre Phase geleitet wird. Dabei wird die Probe in ihre Einzelkomponenten aufgetrennt. Nach einer bestimmten Zeit verlassen die Einzelkomponenten die Trennsäule und können dann mit einem empfindlichen Detektor analysiert werden. Oftmals ist direkt an die GC ein Massenspektrometer nachgeschaltet (GC-MS). Die Massenspektrometrie ist eine Analysetechnik zur Bestimmung von Molekülmassen. Ein Massenspektrometer besteht aus einer Ionenquelle, in der die gasförmigen Moleküle ionisiert werden, einem Massenanalysator, der die Ionen hinsichtlich ihres Masse/Ladungszahl-Verhältnisses auftrennt und einem Detektor, der die Intensität der erzeugten Ionen misst. Als Ergebnis der Analyse wird ein für jede Substanz charakteristisches Massenspektrum erstellt, von dem ablesbar ist, welche Ionen in welchen relativen Mengen gebildet worden sind.

Auf der Abbildung 2 ist ein GC-MS Chromatogramm der Referenzverbindungen der fünf ausgewählten UV-Filter gezeigt.

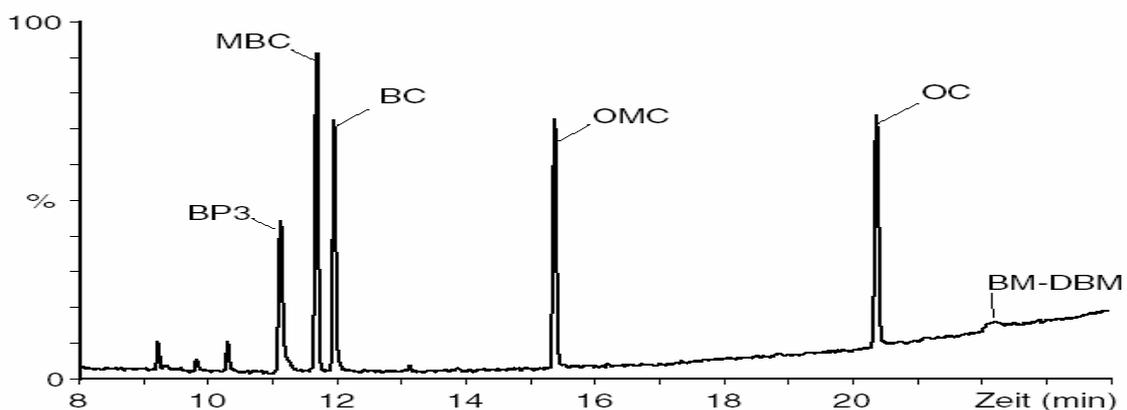


Abb.2. GC-MS Chromatogramm eines Gemisches von UV-Filtern.

Die beiden UV-Filter OMC und MBC zeigen unter Lichteinfluss eine E-Z Isomerisierung, die auch in der Chemie als Konfigurationsisomerie bezeichnet. Das ist eine spezielle Form der Isomerie, bei der sich die Moleküle hinsichtlich der relativen Stellung von zwei Atome oder Atomgruppen bezüglich ihrer Referenzebene unterscheiden (s. Abb. 3). Dieses Erkenntnis ist

von Bedeutung, da Isomere trotz gleicher Summenformel durch unterschiedliche chemische Struktur auch abweichende chemische, physikalische und biologische Eigenschaften besitzen können.

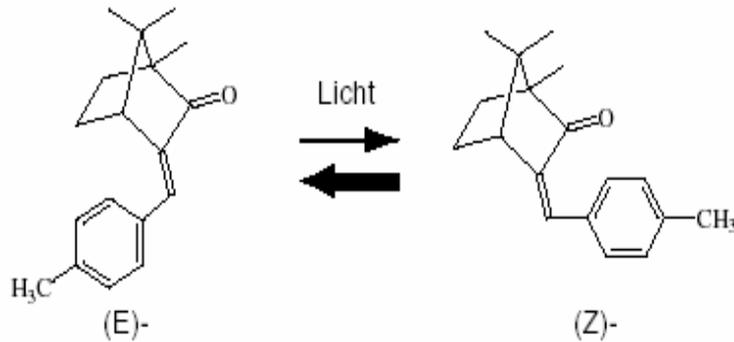


Abb.3. E-Z Isomerisierung von OMC und MBC in verdünnter wässriger Lösung unter Einfluss von Sonnenlicht.

Auf der Abbildung 4 ist ein Chromatogramm derselben Referenzmischung wie auf der Abbildung 3 gezeigt, nachdem die Lösung für einige Stunden dem Laborlicht ausgesetzt wurde. Deutlich zu sehen sind die zusätzlichen Peaks für die Z-Isomere von OMC und MBC. Nach einer gewissen Bestrahlungszeit stellt sich ein konstantes Verhalten zwischen E- und Z-Isomeren (photostationärer Zustand) ein, der abhängig ist vom Spektrum der Lichtquelle, dem Absorptionsspektrum der Lösung (bzw. des Gefäßes) und damit auch von der Konzentration des UV-Filters in der Lösung.

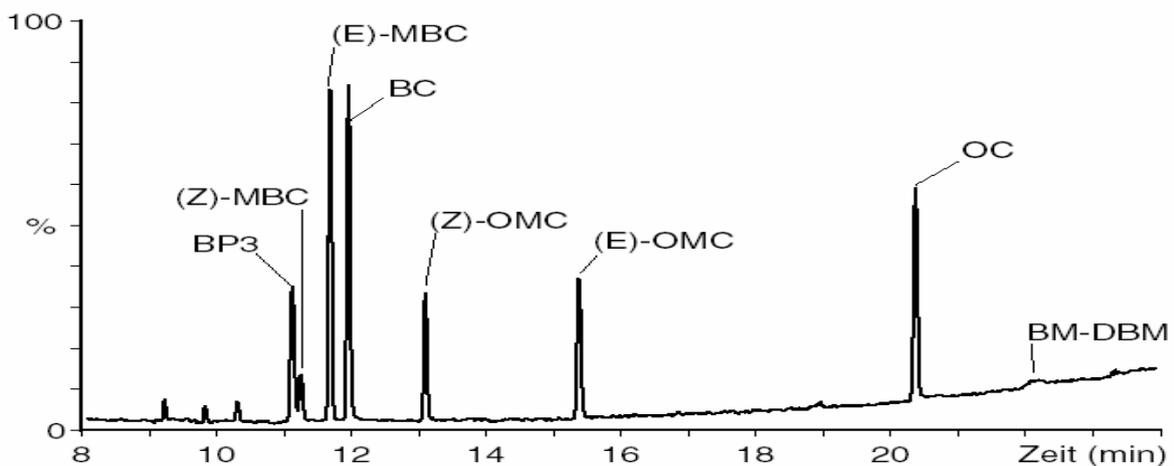


Abb.4. GC-MS Chromatogramm desselben Gemisches wie in Abb.3, aber nach einigen Stunden unter Laborlicht. Bildung von Z-Isomeren von OMC und MBC.

In verdünnter wässriger Lösung (1 mg/L) ist die Isomerisierung sehr rasch (s. Abb. 4). Unter im Labor simulierten Bedingungen wird der photostationäre Zustand innerhalb von wenigen Minuten erreicht. Unter anderen Bedingungen (z.B. Seewasser, Seewasser-Extrakt, Seewasser in Glasflasche grün/weiß, etc.) kann das E/Z-Verhältnis und die Konzentration von UV-Filtern stark variieren und sich während der Probenahme, dem Transport, der Lagerung und Aufarbeitung noch verändern.

Zusätzlich wurden Versuche zur Stabilität der UV-Filter in Seewasser während der Lagerung durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden Wasserproben (1 L) aus einem See mit jeweils 100 ng OMC, MBC und OC versetzt. Die Konzentrationen wurden anschließend sofort, sowie nach 1 und 2 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

UV-Filter	Wiederfindung (%) bei Aufarbeitung		
	sofort	nach 1 Woche	nach 2 Wochen
MBC	79	82	81
OMC	61	6	11
OC	46	25	27

Tab.1. Wiederfindung von UV-Filtern aus Hüttnerseewasser.

Nach Aufarbeitungszeit von einer bzw. zwei Wochen sind die Wiederfindungsraten von OMC deutlich geringer geworden, was auf einen schellen Abbau dieses Stoffes hindeutet. Bei OC ist ebenso eine Abnahme festzustellen, allerdings weniger stark.

Als nächste schauen wir uns an, wie sich die UV-Filtersubstanzen mit der Tiefe des Seewassers ausbreiten. Auf der Abbildung 5 sind drei vertikale Konzentrationsprofile von BP3, OMC und MBC im Hüttnersee dargestellt. Im April (vor Beginn der Badesaison) sind die Konzentrationen aller UV-Filter klein, unter 20 ng/L. Im Juli steigen die Konzentrationen von BP3 und MBC deutlich an, vor allem in der Nähe der Seeoberfläche. Bereits im September sind die Konzentrationen jedoch wieder auf etwa die gleichen Werte wie im April gesunken. Bei BP3 und MBC ist also deutlich ein Eintrag im Sommer zu erkennen. Da dieser Eintrag oberflächlich geschieht und die vertikale Durchmischung des Seewassers im Sommer gering erfolgt, steigen die Konzentrationen vor allem im Oberflächenwasser an. Bei OMC ist der Eintrag weniger gut ersichtlich. Tatsächlich sind die Konzentrationen im April und September eher höher als im Juli. Da Einträge der anderen Stoffe während des Sommers beobachtet werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass auch OMC während des Sommers in den Seen eingetragen wird. Möglicherweise wird OMC aber im warmen Oberflächenwasser sehr schnell abgebaut, so dass sich keine Erhöhung der Konzentration beobachten lässt.

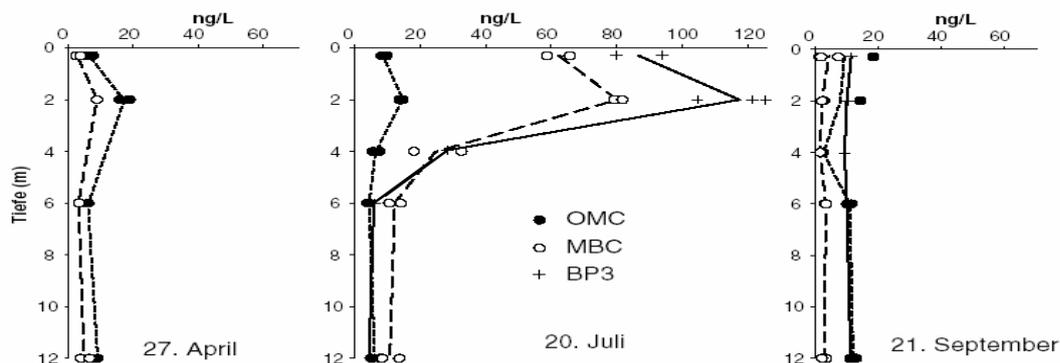


Abb.5. Vertikale Konzentrationsprofile von OMC, MBC und BP3 im Hüttnersee (Schweiz) 1998.

Etwas anders sieht das vertikale Konzentrationsprofil von OMC und MBC im Zürichsee (s. Abb.6) aus. Für MBC findet man, wie im Hüttnersee, eine erhöhte Konzentration im Oberflächenwasser (12-22 ng/L). Zusätzlich ist auch eine erhöhte Konzentration in der Nähe des Seegrundes ersichtlich. Bei OMC ist diese Konzentrationserhöhung mit der Tiefe noch ausgeprägter. Da die Einträge in den Seen vorwiegend an der Oberfläche stattfindet und die Durchmischung des Sees erst im Spätherbst erfolgt, kann dieser Effekt am besten mit einem Transport via Sorption/Sedimentation erklärt werden (s. Abschnitt 4.2).

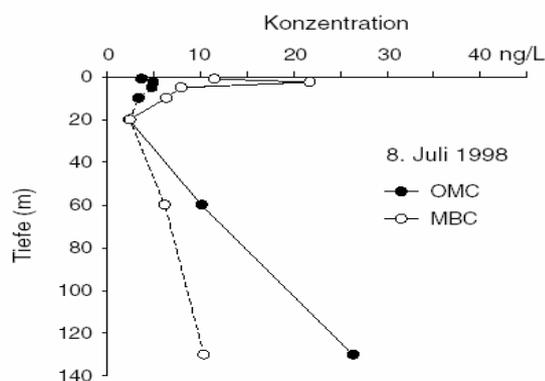


Abb.6. Vertikales Konzentrationsprofil von OMC und MBC im Zürichsee (Schweiz) 1998

4.2 Transport ins Sediment

Die untersuchten UV-Filtersubstanzen lagern sich wegen ihres ausgeprägt lipophilen Charakters voraussichtlich stark an partikuläres organisches Material im See an und werden mit diesem ins Sediment transportiert. Um den Einfluss der Sorption/Sedimentation auf die Elimination von UV-Filtern aus der Wassersäule (und damit den Eintrag ins Sediment) abzuschätzen, sollen hier einige Überlegungen angestellt werden.

Der Anteil an UV-Filtern, der an partikuläres Material gebunden ist (f_p), ist abhängig von der Partikelkonzentration im See ($[P]$), dem Anteil an organischem Material (f_{om}) in den Partikeln, sowie dem Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und organischem Material (K_{om}) und kann durch folgende Gleichung beschrieben werden :

$$f_p = \frac{f_{om} \cdot [P] \cdot K_{om}}{1 + f_{om} \cdot [P] \cdot K_{om}} = \frac{[POM] \cdot K_{om}}{1 + [POM] \cdot K_{om}}$$

Da für die UV-Filter nicht alle Daten zur Verfügung stehen, sollen hier einige Annahmen getroffen werden. Und zwar wurde ein typischer Wert für die Konzentration von partikulärem organischem Kohlenstoff (POC) in voralpinen Seen für die Berechnung des $[POM]$ verwendet (Annahme: $[POM]=2 \cdot [POC]$).

Auch K_{om} -Werte sollten aus Octanol/Wasser Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) abgeschätzt werde (Annahme: $\log K_{om} = 1.01 \cdot \log K_{ow} - 0.72$).

Die Eliminationsrate für UV-Filter aus der Wassersäule (k_s) kann nur aus f_p (s. oben), der Sedimentationsgeschwindigkeit v_s (m/d) und der mittleren Wassertiefe h (m) berechnet werden:

$$k_s = f_p \cdot \frac{v_s}{h}$$

Die Berechnungen zeigen, dass sowohl OMC als auch MBC trotz ihrer lipophilen Eigenschaften überwiegend in gelöster Form vorliegen, was sich auf relativ geringe Menge an partikulärem organischem Material schließen lässt. Die Eliminationsraten von 0.0006 bis 0.0045 1/d liegen im Bereich der mittleren Wasseraustauschrate des Sees von 0.002 1/d. Unter der Annahme, dass keine sonstigen Prozesse (Photolyse, biologische Abbau) an der Elimination beteiligt sind, beträgt der Anteil der Sorption/Sedimentation an der Gesamtelimination von MBC 25% und OMC 70%, d. h. ein signifikanter Teil der in den See eingetragenen Menge könnte ins Seesediment gelangen. Die erwartete Konzentration im Seesediment kann folgendermaßen ermittelt werden:

$$[UF]_s = \frac{k_s}{(k_s + k_w)} \cdot \frac{Q_{in}}{Q_s}$$

wobei $[UF]_s$ die Konzentration der UV-Filter im Sediment ist, Q_{in} der geschätzte jährliche Eintrag in den Seen und Q_s die Menge an Sediment, die jährlich neu gebildet wird. Die so berechneten Konzentrationen liegen im Bereich von 0.6 (MBC) bis $> 2.5 \mu\text{g/g}$ (OMC).

Wesentliche Abweichungen haben sich ergeben, nachdem die Sedimentproben aus dem See untersucht wurden. Die gefundenen Konzentrationen liegen also deutlich unter den aufgrund der Eintragschätzung erwarteten Konzentrationen. Dies kann auf verschiedene mögliche Ursachen zurückgeführt werden:

- die Einträge in den See könnten geringer sein, als geschätzt (s. Abschnitt 3), tatsächlich sind auch die im Wasser gefundenen Konzentrationen geringer als aufgrund der Eintragschätzung erwartet,
- UV-Filter könnten vor der Einlagerung ins Sediment zum großen Teil abgebaut werden,
- UV-Filter könnten im Sediment abgebaut werden.

4.3 Bioakkumulation

Die Untersuchungen mehrerer Studien haben nachgewiesen, dass das Vorkommen von UV-Filtersubstanzen in der Umwelt auch negative Folgen haben kann. Einige UV-Filter sind sogar in Verdacht geraten, durch ihre hormonähnlichen Eigenschaften Gesundheit und Fortpflanzungsfähigkeit von Menschen und Tieren zu beeinträchtigen (Fische mit Missbildungen an den Geschlechtsorganen, Eisbärjungen, die als Zwitter zur Welt kamen).

Im Zentrum des Interesses stehen seit einigen Jahren die weit verbreiteten UV-Filtersubstanzen 4-Methylbenzyliden-campher (4-MBC) und Octocrylen (OC). In den aquatischen Ökosystemen werden die Substanzen von Fischen sehr schnell aufgenommen und langsam abgebaut. Außerdem zeigen die Ergebnisse der chemischen Analysen, dass Flussfische im Vergleich zu den Seefischen zum Teil wesentlich höhere Mengen an 4-MBC und OC enthalten (s. Tab.2). Mit 4-MBC waren die Bachforellen viel stärker belastet, als die Fische aus den Seen. OC, das in kaum messbarer Menge in Seefischen vorkommt, erreicht die Konzentration in Flussfischen bis zu 2400 ppb.

species	4-MBC range (av) (ng g⁻¹ lw)	OC range (av) (ng g⁻¹ lw)
river fish	50—1800 (420)	40—2400 (630)
lake fish	<20—170 (86)	n.d. ^a

Tab.2. Konzentration von 4-MBC und OC im Fettgewebe von Fischen.

Im vitro-/ vino-Bereich erwiesen sich BP-3, 4-MBC und OMC als östrogen aktiv. Durch den Nachweis der Filtersubstanzen im Urin haben Wissenschaftler den Verdacht bestätigt, dass UV-Filter vom Körper über die Haut aufgenommen werden.

Junge geschlechtreife Tiere bekamen während 10-16 Wochen 4-MBC in verschiedenen Konzentrationen dem Futter zugesetzt. Im Alter vom 10-18 Wochen lies man sich die exponierten Raten paaren. Die Muttertiere und ihre Nachkommen fütterte man weiterhin mit 4-MBC versetztem Futter.

Die ersten Daten zeigten, dass eine Exposition von 4-MBC sowohl zu einer dosisabhängigen Lebensverkürzung, als auch zur dosisbezogenen Reduktion der Nachkommenschaft führt. Nachkommen, die höheren Dosen 4-MBC ausgesetzt waren, litten unter Untergewicht, die weiblichen waren davon stärker betroffen als die männlichen. Vor allem 14 Tagen nach der Geburt stellt man ein signifikantes Untergewicht bei den weiblichen Nachkommen fest. Bei den männlichen Babys wurde eine dosisabhängige Gewichtsabnahme der Horden festgestellt. Des Weiteren wurden UV-Filtersubstanzen in der Muttermilch nachgewiesen. Das Auftauchen in der Muttermilch gilt als ein eindeutiges Indiz dafür, dass UV-Filter im menschlichen Fettgewebe angereichert werden. Aus den Untersuchungen ergeben sich für UV-Filtersubstanzen somit eindeutige Beweise hinsichtlich ihrer Bioakkumulation und ihrer endokrinen Wirkung.

5. Risikobewertung

Stellungnahme des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) vom 6.08.2003:

Das BfR empfiehlt, immer auf einen ausreichenden Sonnenschutz zu achten. Da nach dem derzeitigen Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis die Kombination zugelassener UV-Filter bei bestimmungsgemäßem Gebrauch gesundheitlich unbedenklich ist. Gleichwohl empfiehlt das BfR, UV-Filter und Inhaltstoffe so zu kombinieren, dass sowohl die Menge der einzelnen Filter als auch die Summe der eingesetzten Filter für den angestrebten Schutz so gering wie möglich gehalten werden können. Es wird auch empfohlen, den Lichtschutzfaktor (LSF, UVB-Schutz) in Sonnenschutzprodukten für die gesunde Haut zu begrenzen. Produkte mit hohem UVB- Schutzfaktor sollten jedenfalls einen hohen UVA- Schutz aufweisen.

Die Kombination verschiedener UV-Filter insbesondere aber auch die Formulierung der kosmetischen Mittel spielt eine wichtige Rolle für die Photostabilität. Die Stabilität der UV-Filter in Fertigprodukten ist unter möglichst anwendungsnahen Bedingungen zu testen. Eine Gefährdung der Verbraucher durch zusätzliche Exposition von UV-Filtern aus Lippenstiften und Lippenpflegestiften sieht das BfR zurzeit nicht. Aus Vorsorgegründen sollte jedoch auf die Verwendung von 4-MBC in Lippenstiften und Hautpflegeprodukten verzichtet werden.

Stellungnahme des BfR vom 22.08.2005:

Verschiedene Substanzen können als UV-Filter eingesetzt werden. Hierzu müssen sie zugelassen werden. Bei der zugelassenen Filtersubstanz 4-MBC könnte der im Tierversuch aufgekommene Verdacht auf eine Beeinflussung von Schilddrüsenhormonen nicht widerlegt werden. Das BfR empfiehlt, die UV-Filtersubstanz vom Markt zu nehmen, wenn keine Menge ohne gesundheitsschädliche Wirkung (No Observed Adverse Effect Level, NOAEL) bestimmt werden kann. Bei allen anderen auf dem Markt befindlichen UV-Filtersubstanzen sieht das BfR keine Gefahr für die Verbraucher.

Wie früher sollten Verbraucher auf einen ausreichenden Sonnenschutz auch durch Sonnenschutzmittel achten. Zukünftig soll auf den Verpackungen stehen: „Sonneschutz vor dem Sonnen auftragen“, „wiederholt anwenden“, „intensive Mittagssonne vermeiden“.

6. Fazit

Es besteht Forschungsbedarf für die UV-Filtersubstanzen in Sonnenschutzprodukten und kosmetischen Mitteln. Die Substanzen, die in Verdacht stehen, menschliche Gesundheit zu beeinträchtigen, sollten durch alternative UV-Filterkombinationen ersetzt werden. Auf die Verwendung von mit 4-MBC versetzten kosmetischen Mitteln sollte verzichtet werden. Für Kleinkinder werden Körperpflegemitteln mit physikalischen UV-Filtern empfohlen. Obwohl seine Unbedenklichkeit soll noch weiter erforscht werden.

Es wird unterstrichen, immer auf einen ausreichenden Sonnenschutz zu achten, weil das Sonnenbaden ohne dementsprechenden Sonnenschutz schwere Hauterkrankungen verursachen kann. Das Schadenausmaß von UV-Filtersubstanzen in kosmetischen Mitteln stellt keine alarmierenden Informationen dar. Die Experimente an Versuchstieren haben zwar endokrine Wirkung von UV-Filter nachgewiesen, bleibt immer noch die Frage offen: Inwiefern sind die Testergebnisse auf den Menschen übertragbar?

Literatur

1. Verbrauch, Vorkommen in Oberflächengewässern und Verhalten in der Umwelt von Substanzen, die als UV-Filter in Sonnenschutzmitteln eingesetzt werden. Abschlussbericht. Tomas Poiger, Hans-Rudolf Buser, Markus D. Müller. Wädenswill, 2001.
2. www.rosel-heim-de-pdf-Sonne-pdf.url
3. www.bfr.bund.de/cm-206-informationen_tipps_und_empfehlungen.pdf.url
4. www.innovations-report.de/html/berichte/medizin_gesundheit/bericht-31494.html
5. www.empa.ch/plugin/template/empa/*/45992/---/l=2
6. www.bfr.bund.de/cm/206/uv_filter_in_sonnenschutzmitteln.pdf

IX. PBT und POP: Vorstellung der Stoffgruppen und ein Einblick in die rechtliche Situation

Patrick Wild

1. Einleitung

Ein ordentlicher Umgang mit Gefahrstoffen stellt eine entscheidende Verpflichtung der heutigen Gesellschaft dar. Sie ist Voraussetzung dafür, dass nachkommende Generationen eine lebenswürdige Umwelt antreffen, um dort ein menschenwürdiges Leben führen zu können. Die Gefahr die von Gefahrstoffen ausgeht (wie der Name schon suggeriert), wurde lange Zeit nicht ausreichend berücksichtigt. So kam es, das man erst Anfang der 80'er Jahre rechtlich bindende Vereinbarungen für den Umgang und die Registrierung dieser Stoffe erließ (Chemikaliengesetz der Bundesrepublik Deutschland). Mittlerweile sind diese Bemühungen weiter fortgeschritten, vor allem auch auf Internationaler Ebene. Dieser Aspekt spielt gerade in der heutigen Zeit eine entscheidende Rolle, da durch internationalen Handel und die Eigenschaften mancher Gefahrstoffe ein Handlungsbedarf besteht, besonders Dritt- und Schwellenländer bei dem Umgang und Handel mit diesen Gefahrstoffen zu schützen.

Ziel dieser Ausarbeitung ist es, zuerst einen kurzen Einblick über Gefahrstoffe zu geben. Vor allem für die in Zukunft nicht ganz unwichtigen, Stoffgruppen der PBT und POP.

Dies wird Anhand einer kleinen Einleitung zu dem Thema Gefahrstoffe geschehen. Danach werden die Stoffgruppen PBT und POP genauer vorgestellt, bevor dann auf die rechtliche Situation bzgl. Chemikalien eingegangen wird.

Im Rahmen dessen werden dann noch ein paar Instrumente des globalen Chemikalienmanagements vorgestellt, und letztendlich die Ausarbeitung mit einem Fazit beendet.

2. Gefahrstoffe, was sind das?

Was sind gefährliche Stoffe? Worin besteht für uns die Gefahr? Gefahrstoffe sind chemische Stoffe oder Zubereitungen (Stoffgemische), die in der EU harmonisiert nach ihrem Gefährdungspotential eingestuft werden. Die Gefährlichkeit eines Stoffes wird durch Gefahrensymbole, Gefahrenkennzeichen sowie durch die R- und S-Sätze angegeben.

Sie stellen ein hohes Maß an Sicherheitsanforderungen beim Umgang mit ihnen dar, da sie sonst eine hohe Gefahr von Vergiftung oder anderen Gesundheitlichen Schäden in sich bergen. Als zusätzliches Gefährdungspotential gilt die Einstufung als CMR-Stoff (cancerogen,

mutagen, reproduktionstoxisch). Sie haben meist eine chronische Wirkung und diese ist oft vom Ort der Exposition entkoppelt.

Die Kennzeichnung der CMR-Stoffe (krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoff), mit T oder Xn, hängt von der Einstufung dieser Substanzen ab. Es gibt hierbei 3 Kategorien, wobei das Wissen über die Gefährlichkeit von 1 nach 3 abnimmt:

- Kategorie 1: aus Erfahrung beim Menschen nachgewiesen
- Kategorie 2: bei Tieren nachgewiesen, wird beim Menschen vermutet
- Kategorie 3: es wird angenommen, dass es beim Menschen so ist

Ist ein CMR-Stoff in die Kategorie 1 oder 2 eingestuft, d. h. dessen CMR-Fähigkeiten sind beim Menschen bzw. im Tierversuch nachgewiesen wurden, erfolgt die Kennzeichnung mit „T - giftig“, falls die akute Toxizität keine Einstufung „T+“ erfordert. Einen Ausschnitt dieser Kennzeichnungen sieht man in Tabelle 1.

Ist der Stoff in die Kategorie 3 eingestuft, d. h. ist er möglicherweise CMR-fähig, so ist er mit „Xn - gesundheitsschädlich“ zu kennzeichnen, solange die akute Toxizität keine Einstufung in T bzw. T+ erfordert. Eine Einstufung in die Kategorien 1-3 sagt jedoch nichts über die Potenz der CMR Wirkung aus, da das EU-Einstufungssystem hierzu keinerlei Aussagen bereithält. So kann es durchaus sein, dass ein CMR Verdachtsstoff (Kategorie 3) eine hochpotente Wirkung besitzt, mangels ausreichend valider Daten ist aber eine Einstufung in Kategorie 1 oder 2 nicht möglich. Der Umgang mit ihnen ist jedoch wesentlich einfacher geregelt als mit K1 und K2 Stoffen. Diese Regelungen sind EU-weit konform. (Quelle: „Wikipedia“)

Gefahrenbezeichnung	Einstufung	Beispiele
 T+ sehr giftig	wenn sie in sehr geringer Menge bei Einatmen, Verschlucken oder Aufnahme über die Haut zum Tode führen oder akute oder chronische <u>Gesundheits</u> schäden verursachen können	<u>Heroin</u> , <u>Nikotin</u> , <u>Thallium</u>
 T giftig	wenn sie in geringer Menge beim Einatmen, Verschlucken oder Aufnahme über die Haut zum Tode führen oder akute oder chronische Gesundheitsschäden verursachen können	<u>Methanol</u> , <u>Tetrachlormethan</u>
 Xn <u>gesundheitsschädlich</u>	wenn sie bei Einatmen, Verschlucken oder Aufnahme über die Haut akute oder chronische Gesundheitsschäden verursachen können	<u>Kaliumchlorat</u>

Tabelle 1: Ausschnitt aus der Übersicht über Gefahrstoffkennzeichnungen

3. PBT

3.1 Eine kurze Vorstellung

Die EU-Verordnung REACH, auf die später noch genauer eingegangen wird, stellt diesen CMR-Stoffen nun eine weitere Gruppe mit ähnlichem Gefährdungspotenzial zu Seite, die PBT-Stoffe (des Weiteren auch noch die vPvB-Stoffe = (very persistent, very bioaccumulative)). Eins der größten Probleme dieser Stoffe ist das die Entkopplung von Exposition und Wirkung zeitlich und/oder räumlich sein kann. Daher führt die übliche Methodik der Risikobewertung (d.h. ein Vergleich von Exposition und Wirkung) zu keiner Vernünftigen Aussage bzgl. langfristiger Wirkung und möglicher Schäden. Dies ist vor allem auf die Eigenschaften dieser Stoffe zurückzuführen (Quelle: „Gefährliche Stoffe global geregelt: PIC und POP“, UBA). Sie sind:

- Persistent → Schwer abbaubar aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften.

Liefere das P der PBT.

- Bioaccumulative → anreicherungsfähig, wodurch in Menschen und Umweltorganismen schädliche Konzentrationen erreicht werden können.

Liefere das B der PBT.

- Toxic/Ecotoxic → also giftig, was wie eben gesehen noch mal in verschiedene Kategorien eingeordnet werden kann.

Liefert das T der PBT.

Daher stammt auch der Name dieser Stoffe → PBT.

Schauen wir uns diese PBT etwas genauer an. Wie schon erwähnt greift die übliche Methodik der Risikobewertung bei diesen Stoffen nicht. Dies ist zum einen zurückzuführen auf die Persistenz dieser Stoffe, denn Persistenz führt zu irreversibler Umweltexposition. Als Persistenz bezeichnet man die Eigenschaft von Stoffen, unverändert durch physikalische, chemische oder biologische Prozesse über lange Zeiträume in der Umwelt zu verbleiben. Dabei führt die große Stabilität der Stoffe bei weiter anhaltendem Eintrag in die Umwelt zu Anreicherungen, die nach Aufnahme durch Organismen zu erheblichen Schädwirkungen führen können. Bei persistenten Stoffen, die auch einen lipophilen Charakter haben, kann es zu Anreicherungen in der Nahrungskette kommen (Biomagnifikation). Werden außerdem noch nachträglich gefährliche Eigenschaften bekannt, sind die Risiken nicht mehr reparabel. Zum anderen ist es auf die Anreicherungsfähigkeit (oder Bioakkumulation) dieser Stoffe zurückzuführen. Die Bioakkumulation ist konzeptionell unterteilt in die Biokonzentration, welche die reine Aufnahme aus der Umgebung über Körperoberflächen darstellt (Aufnahme über die Kiemen für viele Wasserorganismen wichtig) und in die Biomagnifikation, die die Aufnahme über die aufgenommene Nahrung darstellt. Die unterschiedliche Bedeutung dieser beiden Eintrittspfade ist in der Praxis in einigen Fällen schwer festzustellen (z. B. bei Wasserorganismen).

men), da die Aufnahmewege häufig simultan verlaufen und die Bioakkumulation im Gleichgewicht mit dem Abbau oder der Ausscheidung der Substanz aus dem Körper steht.

Persistenz und Anreicherung erlauben keine belastbare Quantifizierung der Exposition. Der durch ein Gift angerichtete Schaden kann in vorübergehender Beeinträchtigung, dauerhafter Schädigung oder dem Tod bestehen. Bei anhaltender, schädigender Gifteinwirkung spricht man von chronischer Vergiftung. Bei einer Gifteinwirkung, die umgehend zu einer Schädigung führt hingegen von einer akuten Vergiftung. Chronische Schädigungen lassen sich dabei nicht sicher ausschließen. Wir kennen, selbst bei gründlicher Untersuchung, die Wirkungen von Stoffen nie vollständig.

Deshalb forderten die Meeresschutzkonventionen OSPAR (Übereinkommen zum Schutz der Meeresumwelt des Nordost-Atlantiks) und HELCOM (Internationale Helsinki-Kommission zum Schutz der Meeresumwelt der Ostsee) bereits 1992 zum Schutz der Meere und entlegener Gebiete bis 2020 die Einleitungen, Emissionen und diffusen Verluste von gefährlichen Stoffen aus Produkten und ihren Herstellungsprozessen zu beenden. Als gefährlich werden dabei diejenigen Stoffe genannt, die persistent, bioakkumulierend und toxisch – PBT – sind.

3.2 Risikobewertung von PBT-Stoffen

Das Vorgehen bei der Risikobewertung sieht so aus, dass die vorhergesagte Exposition mit einer an Stellvertreterorganismen ermittelten wirksamen Konzentration verglichen wird. Bei den Stellvertreterorganismen handelt es sich meist um Algen, Fische und Wasserflöhe. Man bestimmt damit den NOEC (No Observed Effect Concentration) also die Konzentrationschwelle bis zu der kein Effekt zu erwarten ist.

Durch einen Sicherheitsfaktor wird das Maß der Unsicherheit bei der Übertragung auf die Schutzgüter Mensch und Biozönose berücksichtigt. So erhält man den PNEC (Predicted No Effect Concentration) Wenn die Konzentration eines Stoffes unterhalb des PNEC liegt, wird die Umweltexposition als sicher angesehen.

Unter einer Biozönose versteht man eine Gemeinschaft von Organismen verschiedener Arten in einem abgrenzbaren Lebensraum (Biotop) bzw. Standort. Biozönose und Biotop bilden zusammen das Ökosystem. (Quelle: „Biologie“, Campbell)

Dieses Prinzip und andere Grundsätze zur Bewertung der Wirkungen von Chemikalien wurden in einem aufwändigen Prozess unter den EU-Mitgliedstaaten abgestimmt und sind im EU-Leitfaden „Technical Guidance Document – TGD“ hinterlegt worden.

Für PBT- und vPvB Stoffe gilt das geschilderte Prinzip nicht. Denn ihr Gefährdungspotenzial ist durch die (intrinsischen) Eigenschaften Persistenz und Bioakkumulationspotenzial bedingt. In Umsetzung der Forderung wurde mit der Überarbeitung des TGD im Jahr 2003 eine PBT-Bewertung eingeführt.

Ziel war, Stoffe mit einem hohen Gefährdungspotenzial für die Meeresumwelt bei der Stoffbewertung zu identifizieren. Dazu wurden im TGD Kriterien für die folgenden Merkmale festgelegt:

- Persistenz in Gewässern (Halbwertszeit Wasser und Sediment)
- Bioakkumulationspotenzial in aquatischen Organismen (Biokonzentrationsfaktor)
- Toxizität für aquatische Organismen (NOEC aus längerfristigem Test)

Zusätzlich wurden Screening-Kriterien definiert, die auf Persistenz (nicht leicht biologisch abbaubar) und ein hohes Bioakkumulationspotenzial (d.h. Stoffe mit einem LogPOW > 4,5) hinweisen. Unter REACH wird das Persistenzkriterium des TGD auf das Kompartiment Boden ausgedehnt. Gleichzeitig werden die Kriterien zur Bewertung von Stoffen als PBT oder vPvB im Anhang XIII der Verordnung gesetzlich verankert. Die Screening-Kriterien wurden nicht in das Regelwerk übernommen.

Kriterium	PBT	vPvB
Persistenz	Halbwertszeit - Meerwasser: > 60 d - Süßwasser > 40 d - Marines Sediment: > 180 d - Limnisches Sediment: > 120 d - Boden > 120 d	Halbwertszeit - Wasser: > 60 d - Sediment: > 180 d - Boden: > 180 d
Bioakkumulationspotential	- BCF > 2000	- BCF > 5000
Toxizität	- NOEC < 0.01 mg/l - CMR - Toxizität T,R48 oder Xn,R48	-

Tabelle 2: Kriterien zur Bewertung von Stoffen als PBT oder vPvB nach Anhang XIII des REACH-Entwurf.

Bevor wir zu einigen Problemen bei der Bewertung eines Stoffes als PBT kommen, werden nun noch die POP vorgestellt, bevor danach dann im Rahmen der gesetzlichen Vorschriften noch mal auf die Problematik der Bewertung eingegangen wird.

4. POP

4.1 Eine kurze Vorstellung

Langlebige organische Schadstoffe oder POP (vom engl. Persistent organic pollutants) sind organische Verbindungen, die aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften sehr stabil sind und

somit in der Umwelt nur sehr langsam bzw. praktisch gar nicht abgebaut bzw. umgewandelt werden.

Aufgrund ihrer Langlebigkeit in der Umwelt können diese Verbindungen durch bestimmte Ferntransportmechanismen weltweit verteilt werden.

Die Theorie des Ferntransports (long range distance transport) von Schadstoffen in der Atmosphäre wurde entwickelt, um das Vorhandensein von Schadstoffen fernab ihrer Einsatzgebiete erklären zu können. Eine der Weltweit am stärksten mit POP's belastete Bevölkerungsgruppe sind die Inuit, die diesem Effekt zum Opfer gefallen sind, obwohl sie selbst keine POP's emittieren.

Die Konzentrationen von Schadstoffen wie z.B. DDT, Lindan und anderen Pestiziden sind zuweilen in Gebieten, in denen sie kaum zur Anwendung kommen, höher als in tropischen Ländern, wo sie zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt werden. Dies kommt daher, dass einige Gebiete, in Abhängigkeit von der Jahreszeit, sowohl als Senken als auch als Quellen für langlebige organische Schadstoffe (POP's) fungieren können. Da dieser Vorgang dem chemischen Prozess der Destillation gleicht (erst verdampfen, dann kondensieren), wird der Prozess des atmosphärischen Ferntransportes auch als globale Destillation oder als Grasshüpfereffekt bezeichnet. Dabei kann ein Schadstoff mehrmals deponiert und durch Verdampfung/Verdunstung wieder remobilisiert (in die Luft aufgenommen) werden, bevor er endgültig deponiert wird (daher der Name „grasshopper effect“). Die endgültige Ablagerung eines des atmosphärischen Ferntransportes unterliegenden Schadstoffes findet insbesondere in den Polarregionen statt, da hier aufgrund der geringen Temperaturen eine erneute Verdampfung/Verflüchtigung unwahrscheinlich ist. Darüber hinaus können sich einige der POP's in Tieren und Menschen anreichern (Bioakkumulation). Bioakkumulationen treten vorwiegend bei Substanzen auf, die eine lange biologische Halbwertszeit besitzen, die also weder rasch biochemisch ab- oder umgebaut noch rasch ausgeschieden werden.

Daher wird auf internationaler Ebene versucht, die Herstellung und den Einsatz von bestimmten POP's einzuschränken bzw. ganz zu verbieten. In einem ersten Ansatz wurden 2001 mit der Stockholmer Konvention, auf die später noch genauer eingegangen wird, die Herstellung und der Gebrauch von zwölf Stoffen bzw. Stoffgruppen (das sog. „dreckige Dutzend“ (the „dirty dozen“)) eingeschränkt bzw. verboten. Am 29. April 2004 sind mit der EU- Verordnung über persistente organische Schadstoffe detaillierte Vorgaben hinsichtlich der Herstellung, des Inverkehrbringens, der Verwendung und der Freisetzung von POP's für die Mitgliedsstaaten der EU festgelegt worden.

Hier wird nun kurz das „dreckige Dutzend“ vorgestellt. Die meisten Stoffe die in das „dreckige Dutzend“ aufgenommen wurden sind Pestizide in verschiedensten Formen und für verschiedenste Anwendungsbereiche. Daneben kommen noch Dioxine und Furane vor. Sie entstehen als unerwünschte Nebenprodukte bei der Herstellung chlororganischer Chemikalien oder bei Verbrennungsreaktionen. Zu guter letzt findet man noch die PCB's, eine Gruppe von Industriechemikalien. Sie wurden bis in die 1980er Jahre vor allem in Transformatoren, elektrischen Kondensatoren, in Hydraulikanlagen als Hydraulikflüssigkeit, sowie als Weichmacher in Lacken, Dichtungsmassen, Isoliermittel und Kunststoffen verwendet.

- Das „dreckige Dutzend“ (Dirty Dozen):
 - Aldrin – Insektizid
 - Chlordan – Insektizid
 - Dieldrin – Insektizid
 - DDT – p-Dichlordiphenyltrichlorethan, Insektizid
 - Endrin – Insektizid
 - Heptachlor - Insektizid
 - Mirex – Insektizid
 - Hexachlorbenzol (HCB) – Fungizid, Getreidetrockenbeizmittel
 - Toxaphen – „Camphechlor“, Insektizid
 - PCDD – Polychlorierte Dibenzodioxine
 - PCDF – Polychlorierte Dibenzofurane
 - PCB – Polychlorierte Biphenyle

Tabelle 3: Das „dreckige Dutzend“

4.2 Zwei Beispielstoffe und ihr Vorkommen

Zwei Beispielstoffe sind zwei Vertreter von Fluororganische Verbindungen mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen. Zu dieser Gruppe gehören Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren, deren bekannteste Vertreter PFOA und PFOS sind.

Sie finden sich am häufigsten in der Umwelt. Auch die so genannten Fluortelomeralkohole zählen zu dieser Gruppe. Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren werden wegen ihrer speziellen grenzflächenaktiven Eigenschaften auch gerne zusammengefasst als „Perfluortenside“ bezeichnet. Daher der inzwischen häufig verwendete Kurzbegriff „PFT“. Sie werden zur Herstellung der Fluorpolymere benötigt.

Die Voraussetzungen für eine Bewertung als PBT-Stoff oder gar als POP sind nach den derzeitigen Erkenntnissen nur für PFOS erfüllt. Weil PFOS ein PBT-Stoff ist, verbietet die EU das Inverkehrbringen und die Verwendung von PFOS ab dem 27. Juni 2008. Von dem Verbot ausgenommen werden die Anwendungen als Antireflektionsbeschichtungen für fotolithografische Verfahren und fotografische Beschichtungen bei der Herstellung von Prozessoren, für die es in der Halbleiterindustrie keine Alternative gibt. Auch ihre Verwendungen als Antischleiermittel bei Verchromungen und sonstigen galvanotechnischen Anwendungen sowie als Hydraulikflüssigkeit (Luftfahrt) sind von dem Verbot ausgenommen. Für Bestände PFOS-haltiger Feuerlöschmittel gilt eine Aufbrauchfrist von 54 Monaten.

Schweden geht dabei einen Schritt weiter und schlägt PFOS wegen seiner weiträumigen Verbreitung als Kandidat für die Stockholm-Konvention zu „Persistent Organic Pollutants“ (POP's) vor. Das zuständige wissenschaftliche Komitee der Stockholm-Konvention bestätigte die POP-Eigenschaften von PFOS. Parallel dazu wurde PFOS auch im Rahmen des POP-Protokolls der Genfer Luftreinhaltekonvention als POP bestätigt. Dies ist der erste Schritt für ein weltweites Verwendungsverbot.

5. Die rechtliche Situation zum Thema Gefahrstoffe

Betrachten wir nun die rechtliche Situation für Gefahrstoffe. Dafür wird erst mal gezeigt, wie es einmal geregelt war, und was seitdem an Veränderungen geschehen ist.

Vor 1981 konnten Chemikalien ohne Gesundheits- und Sicherheitstests auf den Markt gelangen. Laut Aussage der Kommission sind die Sicherheitsinformationen über ungefähr 99% der existierenden Stoffe „zweifelhaft“, was gesundheitliche Bedenken hervorgerufen hat.

Das Chemikaliengesetz der Bundesrepublik Deutschland wurde 1980 im Bundestag verabschiedet und 1982 in Kraft gesetzt. Zu diesem Zeitpunkt war noch nicht bekannt, wie viele Stoffe die Industrie auf dem Markt hatte. Davor gab es lediglich Untersuchungen von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Berufsgenossenschaft Chemie in Bezug auf Stoffe für die sich eine besondere Bedeutung am Arbeitsplatz gezeigt hat. Diese mussten deshalb bis zum Stichtag 18. September 1981 bei der Europäischen Gemeinschaft angemeldet werden, um rechtlich zwischen Altstoffen und Neustoffen unterscheiden zu können. Es wurden darauf hin etwa 100.000 Stoffe gemeldet und im European Inventory of Existing Chemical Substances aufgelistet, dem EINECS-Register, das 1990 veröffentlicht wurde. Von diesen 100.000 Stoffen besitzen etwa 5000 ein jährliches Produktionsvolumen von mehr als 10 Tonnen pro Jahr mit einem Marktvolumen von 90 Prozent. 1982 wurde von der damaligen Bundesregierung bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker das Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) eingerichtet, das bis heute – nun als Beratergremium für Altstoffe – eine Vielzahl von Bewertungen von Chemikalien vorgenommen hat und damit der Industrie und der Politik wichtige Entscheidungshilfen an die Hand gegeben hat. Sie führten auch zu Verboten von Chemikalien.

Heutzutage gibt es derzeit National und International kein Gremium, das im Hinblick auf die ökologischen und gesundheitlichen Auswirkungen mehr Altstoffe bearbeitet hat als das BUA.

Dies war national ein erster Schritt um den Umgang mit Chemikalien in Bezug auf Schutz des Menschen und der Umwelt besser zu regeln.

Doch auch auf internationaler Ebene hat sich seit dieser Zeit einiges geändert. Durch die immer weiter fortschreitende globale Verbreitung von Chemikalien (sei es durch Handel oder durch die Problematik des Ferntransports), bestand immer mehr die Notwendigkeit einheitliche Vorschriften und Regelungen zu finden. Diese wurden meistens erst im Rahmen von Internationalen Abkommen verabschiedet und mussten bzw. müssen, dann von den jeweiligen nationalen Staaten in geltendes Recht umgesetzt werden, da sie sonst meistens nicht rechts-

kräftig waren bzw. sind. Im Folgenden werden nun ein paar dieser Verordnungen vorgestellt. Dies sind bei weitem noch nicht alle, jedoch mit die wichtigsten in diesem Sektor.

5.1 Rotterdam-Konvention (PIC) - 2004

Die Rotterdamer Konvention zur Chemikaliensicherheit ist ein völkerrechtlicher Vertrag zum internationalen Handel mit Gefahrstoffen. Ziele des Übereinkommens sind die geteilte Verantwortung und die Kooperation der Vertragsstaaten zum Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt vor Stoffrisiken. Unter anderem haben die über 100 Vertragsparteien mit Abschluss des Übereinkommens im September 1998 beschlossen, dass für bestimmte gefährliche Chemikalien sowie Pestizide ein Verfahren der vorherigen Zustimmung erforderlich ist, nachdem die Importländer von den Exportländern über die Einfuhr eines betreffenden Stoffs informiert wurden ("Prior Informed Consent", deshalb wird das Übereinkommen auch als PIC-Konvention oder PIC-Übereinkommen bezeichnet). Diese Regelung soll insbesondere die Entwicklungsländer vor der unkontrollierten Einfuhr von Stoffen schützen, zu deren sicherem Umgang sie keine ausreichenden Informationen und Infrastruktur haben. Das Übereinkommen wurde dann von Deutschland Anfang 2001 ratifiziert. Am 24. Februar 2004 ist das Übereinkommen in Kraft getreten.

5.2 Stockholm-Konvention (POP) - 2004

Die Stockholmer Konvention, auch POP-Konvention, ist eine Übereinkunft über völkerrechtlich bindende Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen für bestimmte langlebige organische Schadstoffe. Die Konvention trat am 17. Mai 2004 mit Hinterlegung der fünfzigsten Ratifizierungsurkunde eines Unterzeichnerstaates, und zwar der von Frankreich, in Kraft. Mit der Stockholmer Konvention, die am 22. Mai 2001 von Delegationen aus 122 Staaten unterzeichnet worden ist (inzwischen 133 Staaten, Stand: 24. Oktober 2006), werden die Herstellung und der Gebrauch des „dreieckigen Dutzend“ („dirty dozen“) eingeschränkt bzw. verboten.

Der Weg bis zur Unterzeichnung war lang. Insgesamt wurden 5 Verhandlungsrunden des Intergovernmental Negotiation Committee (INC) benötigt, um einen für alle Unterzeichnerstaaten tragfähigen Kompromiss zu finden. Insbesondere die Interessen der Industrie- sowie der sog. Entwicklungsländer und der ehemaligen Ostblockstaaten lagen hier anfangs weit auseinander. Während in den Industriestaaten für die 12 POP's internationale bzw. europäische Konventionen die Herstellung und die Anwendung verboten bzw. stark einschränken, werden in den sog. Entwicklungsländern und den ehemaligen Ostblockstaaten aufgrund fehlender preiswerter Alternativen viele dieser Stoffe noch angewendet.

Auch die Industrieländer untereinander waren sich uneinig. So war z.B. noch auf der INC-5 ein Hauptstreitpunkt zwischen der EU und vor allen Dingen den USA, Japan und Australien das von der EU geforderte Vorsorgeprinzip als ein Kriterium für die zukünftige Aufnahme weiterer POP's in die Konvention einzubinden.

5.3 GHS

Im Jahr 2003 wurde das „Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals“ (GHS) mit dem so genannten „purple book“ erstmals vorgelegt. Es wird kontinuierlich erweitert und verbessert und erscheint alle zwei Jahre in aktualisierter Fassung. Das unmittelbare Ziel von GHS ist die internationale Harmonisierung bestehender Einstufungs- und Kennzeichnungssysteme aus unterschiedlichen Sektoren wie Transport, Verbraucher-, Arbeitnehmer- und Umweltschutz. Darüber hinaus kann GHS von Staaten eingeführt werden, die bisher keine derartigen Regelungen aufgestellt haben. GHS setzt damit Maßstäbe für die Bewertung der intrinsischen Eigenschaften von Chemikalien (Einstufung) und schafft eine gemeinsame Basis, wie deren entsprechende Gefahren zu kommunizieren sind (Kennzeichnung, Sicherheitsdatenblatt).

5.4 REACH-Verordnung - 2007

REACH steht für Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals; also für die Registrierung, Bewertung und Zulassung von Chemikalien.

Es handelt sich dabei um eine EU-Chemikalienverordnung, die am 1. Juni 2007 in Kraft getreten ist und gleichermaßen und unmittelbar in allen Mitgliedstaaten Gültigkeit besitzt. Durch REACH wird das bisherige Chemikalienrecht grundlegend harmonisiert und vereinfacht. Das REACH-System basiert auf dem Grundsatz der Eigenverantwortung der Industrie. Nach dem Prinzip "no data, no market" dürfen innerhalb des Geltungsbereiches nur noch chemische Stoffe in Verkehr gebracht werden, die vorher registriert worden sind. Jeder Hersteller oder Importeur, der seine Stoffe, die in den Geltungsbereich von REACH fallen, in Verkehr bringen will, muss für diese Stoffe eine eigene Registrierungsnummer besitzen! Ein Jahr nach Inkrafttreten von REACH gilt die bisherige Gesetzgebung weiter. Nach dieser Zeit soll die EChA, eine Agentur in Helsinki, voll arbeitsfähig sein. Die EChA übernimmt vor allem die Organisation und Kontrolle im Prozess von REACH.

Die wichtigsten Aspekte von REACH sind:

- erfasst auch die Verwendung der Stoffe als Bestandteil von Produkten
- verbietet oder beschränkt bestimmte gefährliche Stoffe
- führt ein Zulassungsverfahren für besonders gefährliche Stoffe ein
- verpflichtet Hersteller oder Importeure zur Information sowohl über gefährliche Eigenschaften als auch über sichere Verwendungen der Stoffe
- verpflichtet gewerbliche Verwender eine eigene Sicherheitsanalyse durchzuführen, wenn der Verwender von den Empfehlungen des Herstellers oder Importeurs abweicht
- errichtet auf diese Weise ein dichtes Sicherheitsnetz bis auf die Ebene der Produkte
- wird seine Wirkung über einen längeren Zeitraum entfalten. Schätzungsweise 30000 Stoffe müssen über einen Zeitraum von 11 Jahren registriert werden

Hier noch ein kurzer Blick auf die Zeiträume die für REACH veranschlagt wurden. Man kann sehen dass es sich um einen sehr langwieriger Prozess handelt, da das Ende der letzten Registrierungsphase erst 2018 ist.

1. Juni 2007	Inkrafttreten von REACH
1. Juni 2008	Beginn der Vorregistrierung
1. Dezember 2008	Ende der Vorregistrierung
1. Januar 2009	Veröffentlichung der vorregistrierten Stoffe
1. Juni 2009	ECHA schlägt Stoffe für Anhang XIV vor
1. Dezember 2010	Ende der Registrierungsfrist für Stoffe ≥ 1.000 t/a CMR-Stoffe ≥ 1 t/a Umweltgefährliche Stoffe ≥ 100 t/a
1. Dezember 2011	Erster Arbeitsplan für die Bewertung ist fertiggestellt
1. Juni 2013	Ende der Registrierungsfrist für Stoffe ≥ 100 t/a
1. Juni 2018	Ende der Registrierungsfrist für Stoffe ≥ 1 t/a

Tabelle 4: Übersicht über die für REACH vereinbarten Zeiträume

6. Probleme bei der Bewertung von Gefahrstoffen

Kommen wir nun noch mal zurück zu den Problemen bei der Bewertung eines Stoffes als PBT-Stoff. Eins der größten Probleme ist, das REACH die Registrierung nach Produktionsmengen pro Jahr regelt. Damit fallen einige Stoffe aus der Betrachtung.

So ist eine PBT-Identifizierung erst ab einem Jahresvolumen von >100 t wirklich möglich. Stoffe die darunter liegen können momentan noch nicht vernünftig bewertet werden. Es müssen dafür erst noch sinnvolle Kriterien zur Identifizierung entwickelt werden.

Die bisherigen Ergebnisse der Bewertungsaktivitäten der EU PBT-Arbeitsgruppe, einer von der EU-Kommission und den Mitgliedstaaten, in der Übergangsphase bis zum Inkrafttreten von REACH eingesetzte Expertengruppe aus Mitgliedern europäischer Bewertungsbehörden und Chemieunternehmen, die gemeinsam ausgewählte Chemikalien auf potenzielle PBT Eigenschaften hin untersuchen und bewerten sollen, zeigen dass die Screening-Kriterien des TGD einen erheblichen Anteil falsch positiver Hinweise auf PBT Eigenschaften liefern.

Aus diesem Grund ist eine Verfeinerung der Screening-Kriterien zwingend notwendig. Ein weiteres wichtiges Ergebnis der PBT-Arbeitsgruppe sind die technischen Probleme bei der Durchführung von Tests zur Überprüfung von Hinweisen auf Persistenz und Bioakkumulationspotenzial. Gerade für Stoffe, deren intrinsische Eigenschaften auf hohe Persistenz und Bioakkumulationspotenzial hinweisen, gestaltet sich der experimentelle Nachweis als technisch herausfordernd, bzw. teilweise noch unmöglich.

So wurde von 125 PBT-Verdachtsstoffen nach 3-jähriger Bewertung für 68 Stoffe der anfängliche PBT-Verdacht durch zusätzliche Informationen entkräftet. Sie wurden von der Liste gestrichen. Für 22 Stoffe hat sich der PBT-Status bestätigt. Für 28 % der PBT-Verdachtsstoffe konnte in 3 Jahren die Bewertung nicht abgeschlossen werden. Der häufigste

Grund dafür ist die langwierige Abstimmung von angemessenen und technisch durchführbaren weiterführenden Prüfungen. Für einige der potenziellen PBT-Stoffe ist eine weitergehende Testung technisch nicht möglich, z.B. aufgrund sehr geringer Wasserlöslichkeit in Verbindung mit (höheren) analytischen Nachweisgrenzen. Ob diese Stoffe trotzdem als PBT bewertet werden müssen, und wie ihre PBT-Eigenschaften bestimmt werden können, bleibt jedoch noch offen.

Der in REACH formulierte hohe Anspruch für Stoffe mit PBT- oder vPvB-Eigenschaften wird in der Praxis nicht erreicht werden. Denn eine PBT-Identifizierung ist erst ab einem jährlichen Marktvolumen von 100 t möglich. Für Stoffe, die in Mengen zwischen 1 und 100 t/a vermarktet werden, müssen belastbare Kriterien zur Identifizierung potenzieller PBT- und vPvB-Stoffe erst noch entwickelt werden.

7. Fazit

Alles in allem ist die eingeschlagene Richtung wünschenswert. Man verfolgt, z.B. durch REACH, sinnvolle Ansätze.

Das Verfahren der PBT-Identifizierung erfordert jedoch eine hohe Qualität und ein hohes Maß an Vorhersagegenauigkeit, denn die resultierenden Konsequenzen für die Vermarktung von Stoffen und für die Schutzgüter Mensch und Umwelt können erheblich sein.

Und die Schutzgüter Mensch und Umwelt sollten dabei immer im Vordergrund stehen.

Daher sind falsche Bewertungsergebnisse unbedingt zu vermeiden und klare Handlungsanweisungen unbedingt erforderlich. Sie werden im Rahmen der „REACH Implementation Projects“ erarbeitet und den Registrierungspflichtigen als technische Leitfäden zur Verfügung gestellt. Es ist vorgesehen, die in der EU PBT-Arbeitsgruppe entwickelte Prüfstrategie in diese Leitfäden zu übernehmen.

Es bestehen jedoch noch einige Punkte die verbessert werden müssten, wie man am Beispiel der PBT's gesehen hat.

Was auch problematisch ist, ist die Tatsache, dass es sich (meist aufgrund der nötigen aufwändigen Untersuchungen) immer um einen sehr langwierigen Prozess handelt.

Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Punkt ist die Kritik mancher Umweltverbände, die den großen Einfluss der Chemielobby im Findungsprozess solcher wichtiger Verordnungen wie REACH kritisieren und sagen, dass durch ihren Einfluss den Sie geltend machen und bei wichtigen Entscheidungen intervenieren, der eigentliche Sinn und Zweck dieser Verordnungen meist „verwässert“ wird oder ganz verloren geht.

Literatur

- Anke Döpke, Dieter Leutert, Fotini Mavromati, Theresa Pfeifer, Umweltbundesamt (2007): PERFLUORIERTE VERBINDUNGEN: FALSCHER ALARM ODER BERECHTIGTE SORGE?, Online unter: <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/2007/pd07-006.htm>
- Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (2008): Willkommen beim REACH-Helpdesk der Bundesbehörden, Online unter: <http://www.reach-helpdesk.de/>
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2008): Kurzinfo REACH, Online unter: <http://www.bmu.de/chemikalien/reach/kurzinfo/doc/39992.php>
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2006): POPs-Konvention (Stockholmer Übereinkommen), Online unter: <http://www.bmu.de/chemikalien/pop-konvention/doc/2176.php>
- Dr. Christoph Schulte, Fachgebiet Umweltprüfung Chemikalien, Umweltbundesamt (2007): Persistente, bioakkumulierende und toxische Stoffe in der EU – Anspruch und Wirklichkeit
- EurActiv(2006): Die Umsetzung des neuen EU-Chemikalienrechts (REACH), Online unter: <http://www.euractiv.com/de/umwelt/umsetzung-neuen-eu-chemikalienrechts-reach/article-158823>
- European Chemicals Agency (ECHA) (2008): About REACH, Online unter: http://echa.europa.eu/reach_en.asp
- Europäische Union (2008): NACHHALTIGE ENTWICKLUNG, Online unter: <http://europa.eu/scadplus/leg/de/s15001.htm>
- Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. (GDCh) (2008): In Deutschland und weltweit: Chemikalienbewertung vor REACH, Online unter <http://www.gdch.de/oearbeit/press/2005/21.htm>
- GLOBAL 2000 (2008): REACH: Chemikaliengesetz ohne Biss, Online unter: <http://www.global2000.at/pages/reach.htm>
- Ingenieur- und Laborleistungen für Innenraumschadstoffe, Brandschutz, Sigeko, kontrollierter Rückbau, Generalplanungen, Schimmelpilze (2008): PCB polychlorierten Biphenyle, Online unter: <http://www.enius.de/schadstoffe/pcb.html>
- Klaus Günter Steinhäuser, Chemikaliensicherheit und biologische Sicherheit, Umweltbundesamt (2007): Gefährliche Stoffe global geregelt: PIC und POP
- Neil A. Campbell, Jane B. Rice, Jürgen Markl, Spektrum Akademischer Verlag (2003): Biologie - 6.Auflage
- Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2008), Online unter: <http://chm.pops.int/>
- VERORDNUNG (EG) Nr. 1907/2006 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission
- Wikipedia.de (2008): Chemikalienrecht, Online unter: <http://de.wikipedia.org/wiki/Chemikalienrecht>

X. Perfluorierte Verbindungen: PFOA und PFOS als POP-Kandidaten

Ines Susannah Hotopp

1. Hintergrund

Seit einigen Jahren häufen sich Berichte über Funde von perfluorierten Verbindungen. Die Substanzen werden sowohl in Gewässern nachgewiesen, als auch in der Arktis, in den Weltmeeren und auch in der Tiefsee. In den Lebern von grönländischen Eisbären, in Robben, Polarfüchsen, Fischen und anderen Lebewesen wurden Rückstände von PFOS und PFOA gefunden. Auch in Textilien wurden diese Chemikalien nachgewiesen. Rückstände in Nahrungsmitteln und Nachweise im menschlichen Blut erhöhen die Aufmerksamkeit auf perfluorierte Verbindungen. Daher wurden verschiedenen Studien durchgeführt, um die Gefährdung für Mensch und Umwelt besser einschätzen zu können. Diese Abschätzung ist jedoch noch nicht abgeschlossen, sondern hat erst begonnen. Die weite Verbreitung bis in weit von Produktionsstandorten entfernte Gebiete und die gemessenen Konzentrationen in Trinkwasser und auch im Menschen, verdeutlichen die Notwendigkeit, die Eigenschaften von perfluorierten Verbindungen genau zu erforschen und die von ihnen ausgehende Gefahr abzuschätzen.

2. Chemie

Bei perfluorierten Verbindungen sind alle Wasserstoffatome des Kohlenstoffgerüsts durch Fluoratome ersetzt. Diese Verbindungen sind sehr stabil und außerdem in der Umwelt nicht abbaubar.

Fluororganische Verbindungen können in vier Gruppen unterteilt werden [1]:

- a) Kurzkettige, gasförmige **Fluorchlorkohlenwasserstoffe** (FCKW) und **Fluorkohlenwasserstoffe** (FKW) mit ein bis vier Kohlenstoffatomen. Diese haben ein hohes Treibhauspotential, da FCKWs die Ozonschicht schädigen.
- b) Fluororganischer Verbindungen mit vier bis 14 Kohlenstoffatomen. Zu dieser Gruppe gehören **Perfluorcarbonsäuren** und **Perfluorsulfonsäuren**, zu deren in der Umwelt am meisten verbreiteten Vertretern **Perfluoroctansulfonat** (PFOS) und **Perfluoroctansäure** (PFOA) gehören. Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren werden auch **Perfluortenside** genannt. Auch **Fluortelomeralkohole** gehören zu dieser Gruppe.
- c) Langkettige, feste **Fluorpolymere**, wie zum Beispiel Polytetrafluorethylen (PTFE).

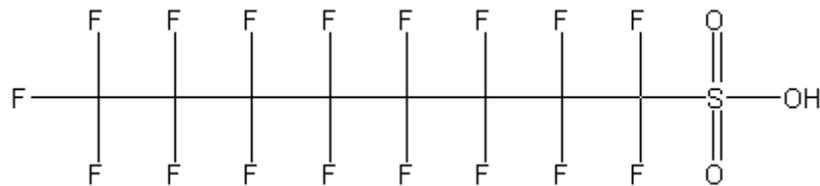
- d) **Fluorierte Polymere:** Polymere mit einem Grundgerüst ohne Fluor, mit kurzen perfluorierten „Nebenarmen“. Durch sie erhalten Produkte die wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften perfluorierter Verbindungen.

Perfluortenside (PFT) sind eine Gruppe innerhalb der Stoffklasse der perfluorierten organischen Verbindungen. Dies sind oberflächenaktive (grenzfächenaktive) Substanzen, die aus einer hydrophoben (wasserabweisenden) und lipophoben (fettabweisenden) Kohlenstoffkette und einer hydrophilen (wasserlöslichen) und lipophilen (fettlöslichen) Kopfgruppe bestehen. Hat eine Substanz sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaft bezeichnet man dies als ambiphil.

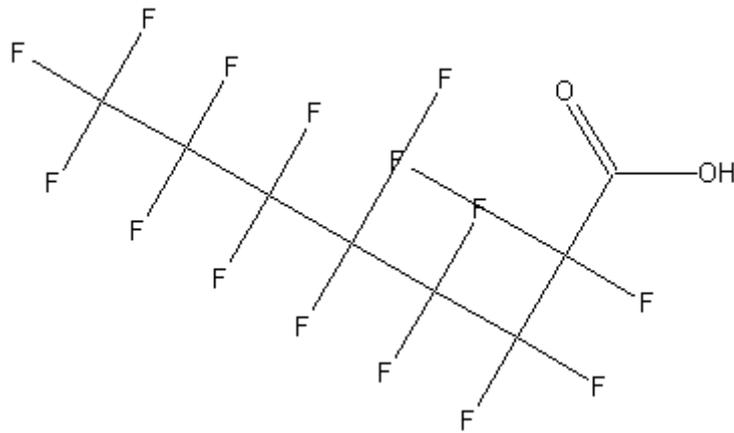
Diese besonderen Eigenschaften ermöglichen eine Verbreitung im Wasser und die Anreicherung im Körper. Gleichzeitig erlangen diese Substanzen dadurch ihre geschätzten schmutz- und fettabweisenden Eigenschaften. Die hydrophile Kopfgruppe kann mit wässrigen Phasen in Wechselwirkung treten, während die perfluorierte Kohlenstoffkette öl-, fett- und wasserabweisende Eigenschaften hat. Perfluortenside weisen hohe chemische und thermische Stabilität auf [3].

Sie werden auch Fluortelomere genannt. Zu ihnen gehören Perfluorcarbonsäuren, Perfluorsulfonsäuren und Fluortelomeralkohole.

Perfluorooctansulfonat (PFOS) gehört zu den Perfluorsulfonsäuren und ist ein einfach geladenes Anion, die konjugierte Base zu PFOS ist die Perfluorsulfonsäure. Die Besonderheit von PFOS liegt wie bei allen Perfluortensiden darin, dass, die perfluorierte Gruppe hydrophob und lipophob ist, die polare Gruppe dagegen ist hydrophil und lipophil. Damit weist die Verbindung die charakteristischen Eigenschaften von Perfluortensiden auf. Die Säure besteht aus acht Kohlenstoffatomen, einem Wasserstoffatom, 17 Fluoratomen, drei Sauerstoffatomen und einem Schwefelatom ($C_8HF_{17}O_3S$). Die polare Gruppe dagegen hat die Summenformel $C_8F_{17}O_3S^-$ [3].

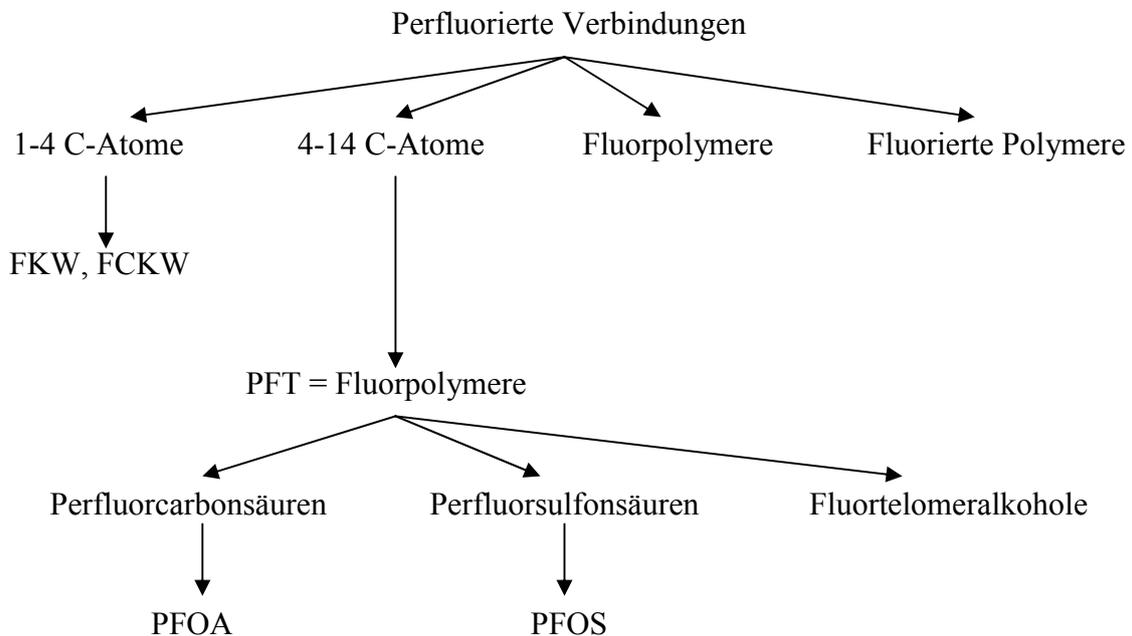


Perfluorooctansäure (PFOA) gehört zu den Perfluorcarbonsäuren und hat wie die perfluorierte Gruppe von PFOS ebenfalls die ambiphilen Eigenschaften der Kopfgruppe und die lipophoben und hydrophoben Charakteristika der Kohlenstoffkette. PFOA besitzt acht Kohlenstoffatome, ein Wasserstoffatom, 15 Fluoratome und zwei Sauerstoffatome ($C_8HF_{15}O_2$) [3].



Hier noch einmal eine Gesamtübersicht über die Stoffklasse der organischen perfluorierten Verbindungen:

Perfluorierte Verbindungen lassen sich in vier Untergruppen einteilen. Die Gruppe, die aus Verbindungen von vier bis 14 Kohlenstoffatomen besteht enthält die Perfluortenside. Diese können wiederum aufgeteilt werden in Perfluorcarbonsäuren, Perfluorsulfonsäuren und Fluortelomeralkohole. PFOS und PFOA sind die am weitest verbreiteten Vertreter der Perfluorsulfon- und Perfluorcarbonsäuren.



3. Herstellung von Perfluortensiden

Perfluortenside wurden bis 2002 durch zwei verschiedene Verfahren hergestellt.

Das elektrochemische Verfahren wurde bis 2002 überwiegend verwendet. Dieses Verfahren wird auch ECF-Verfahren (elektrochemische Fluorierung) genannt. Durch eine angelegte Spannung wird erreicht, dass alle Wasserstoffatome der n-Octansäure bzw. des Octansulphonylfluorids durch Fluoratome ersetzt werden. Dabei entstehen verschiedene Produkte, aus deren Mischung die zu produzierende Verbindung über mehrere Verfahrensschritte angereichert wird. Das Gemisch enthält auch Rückstände anderer Fluorchemikalien. Das italienische Unternehmen Miteni ist seit 2002 der weltweit größte Produzent nach dieser Methode.

Perfluortenside können auch mit dem Verfahren der **Telomerisation** hergestellt werden. Das Molekül wird hierbei schrittweise verlängert, beginnend mit Tetrafluoethylen (C_2F_4). Dabei werden n Moleküle des Tetrafluorethylen mit Pentafluorethylidiodid umgesetzt.

Durch dieses Verfahren werden besonders **fluorierte Monomere** hergestellt, die zu **fluorierten Polymeren** weiterverarbeitet werden. Diese Monomere werden auch **Fuortelomere** genannt. Ein wichtiges Zwischenprodukt, das bei dem Verfahren der Telomerisation entsteht, sind die **Telomeralkohole**.

4. Verwendung

Fluorpolymere (PTFE) kommen in den verschiedensten Bereichen zum Einsatz. Wegen ihrer besonderen schmutz- und wasserabweisenden Eigenschaften werden sie als Antihaftbeschichtungen, wie z.B. Teflon, als Membranen in Kleidung zum Nässeschutz (Gore-Tex), aber auch in Dichtungen und Lagern, zur Kabelummantelung, in der Luftfahrt- und Militärtechnik, in der Medizintechnik und in der Optik genutzt. Fluorpolymere sind dabei keine Perfluortenside. Zu ihrer Herstellung werden aber Salze der Perfluorcarbonsäure benötigt.

Fuortelomere werden bei Kunststoffbeschichtungen für Textilien, Teppiche und Baustoffe und als Feuerlöschschäume der AFFF-Gruppe (filmbildende Feuerlöschschäume), z.B. bei Treibstoffbränden genutzt.

PFT werden zur Herstellung anderer Verbindungen benötigt, die die charakteristischen wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften erhalten sollen.

5. Verbreitung

Da perfluorierte Verbindungen kaum in der Umwelt abbaubar sind und gut mit dem Wasser transportiert werden können, kann man diese Substanzen mittlerweile in vielen Kompartimenten finden. Doch trotz ihrer Wasserlöslichkeit, werden sie nicht nur dort, sondern auch in der Luft nachgewiesen. Von besonderem Interesse ist natürlich auch die Anreicherung in der Nahrungskette und damit auch im Menschen.

5.1 Verbreitung in Gewässern

Auf Grund der sehr stabilen Eigenschaften von Perfluorcarbonsäuren und Perfluorooctansäuren gelangen diese über kurz oder lang in die Umwelt und besonders in Wasser [5].

Beide Substanzen werden mittlerweile seit über 50 Jahren hergestellt und sind durch Gewässerströmungen so weit verbreitet worden, dass sie heute auch in der Arktis und in der Tiefsee nachgewiesen werden können.

Es gibt verschiedene Beispiele dafür, dass es auch in Deutschland Funde von stark erhöhten Konzentrationen gibt.

1. Beispiel:

2006 wurden in den Bächen Möhne und Steinbecke im Sauerland sehr hohe Konzentrationen von PFOA und PFOS gemessen. Diese Konzentrationen waren auf die illegale Entsorgung von Chemieabfällen zurückzuführen, die Dünger beigemischt wurden. Die Möhnetalsperre ist jedoch ein wichtiges Trinkwasserreservoir für den Hochsauerlandkreis und den Kreis Arnshausen.

2. Beispiel:

Auch in Bayern, genauer in der Alz, wurden erhöhte PFOA-Konzentrationen gemessen. Dort werden im Industriepark Gendorf mit PFOA-Salz als Hilfsstoff Fluorpolymere hergestellt. Das Unternehmen hat zwar Rückhaltetechnik installiert, dennoch wurden im Bereich hinter dem Einleiter erhöhte Werte gemessen.

Diese beiden Fälle sind nur Beispiele. Überall in Europa und auch in Deutschland werden in Flüssen PFOA-Konzentrationen festgestellt. In Deutschland werden Perfluortenside jedoch nicht produziert, demnach können die gemessenen Werte nicht auf Einträge durch Emissionen aus der Produktion zurückgeführt werden.

Auch in der Nord- und in der Ostsee wurden Konzentrationen perfluorierter Verbindungen nachgewiesen. Dabei werden die höchsten Werte an den Flussmündungen gemessen. Diese Feststellung zeigt, dass die Substanzen über die Flüsse in die Meere eingetragen und im Meerwasser dann verdünnt werden.

Eine Vermutung besteht darin, dass die kommunalen Abwässer die Verbindungen in die Flüsse einbringen. Mutmaßlich werden die Abwässer durch Verbrauchsprodukte wie Textilien belastet.

Probe	PFOS [ng/L]	PFOA [ng/L]
Japan, Bucht von Tokio	13 – 25	154 -192
Pazifik (1000-4400m Tiefe)	0,003 -0,02	0,05 – 0,12
Nordsee, Elbmündung	0,03 – 7,3	0,2 – 6,8
Möhne	405	7070
Nordatlantik, Arktik	0,01 – 0,05	0,04 – 0,1

Quelle: [1]

5.2 Verbreitung im Trinkwasser

Die chemischen Eigenschaften von Perfluorierten Verbindungen begünstigen die Versickerung ins Grundwasser [5]. Damit ist die Kontamination des Wassers nicht nur dort von Bedeutung, wo Trinkwasser aus Oberflächenwasser gewonnen wird, sondern auch an Orten, an denen das Grundwasser genutzt wird. Messungen in den vereinigten Staaten von Amerika und in der Umgebung des oben schon erwähnten Glendorfs bestätigen diese Erwartung.

Probe	PFOS [ng/L]	PFOA [ng/L]
Washington County, Ohio		6500
NRW, diverse Wasserwerke	< 0,2 – 22	< 0,2 - 519

Quelle: [1]

5.3 Verbreitung in der Luft

Eine UBA-Studie im Jahr 2004 in der Arktis entdeckte perfluorierte Verbindungen in Wasser und Schnee. Interessant dabei war, dass zum Beispiel für PFOA die Konzentrationen im Schnee höher waren als im Wasser. In das Wasser gelangt PFOA durch die Gewässerströmungen, der Schnee entsteht jedoch in der Luft. Perfluortenside sind allerdings nicht flüchtig, so dass eine weiträumige Verbreitung über die Luft auszuschließen ist.

Eine Erklärungsmöglichkeit ist der Transport über Aerosole, da Perfluortenside hydrophil sind.

Weiterhin wurden in der arktischen Atmosphäre Fluortelomeralkohole nachgewiesen [7]. Diese Verbindungen sind flüchtiger als Perfluortenside und verbreiten sich mit Luftströmungen. Unter den Bedingungen der arktischen Atmosphäre können diese Fluortelomeralkohole in Perfluorcarbonsäuren umgewandelt werden, um dann mit den Niederschlägen ausgewaschen zu werden [8] und so die Konzentration von PFOA im Schnee erklären.

Fluortelomeralkohole sind Zwischenprodukte bei der Herstellung von perfluorierten Verbindungen beim Verfahren der Telomerisation. Diese Verbindungen werden mittlerweile auch gehäuft in Luft, auch in Innenräumen, gemessen. Diese Ergebnisse führen zu der Annahme, dass die Verbindungen aus den Gebrauchsgegenständen, die mit perfluorierten Verbindungen beschichtet sind, entweichen und so in die Luft gelangen.

5.4 Verbreitung in Organismen

Da Perfluorooctansäure und Perfluorooctansulfonat auf Grund ihrer hydrophilen Eigenschaften vor allen Dingen im Wasser vorkommen, beziehen sich die meisten Untersuchungen zu Rückständen in Pflanzen und Tieren auf Wasserorganismen. Beide Substanzen wurden weltweit in Fischen, in den Lebern grönländischer Eisbären, in Robben, Nerzen, Füchsen und in Eisvögeln aus der kanadischen Arktis gefunden. PFOS wurde in hohen Konzentrationen in Organismen nachgewiesen, während sich PFOA nach Aufnahme aus dem Wasser in Wasserorganismen nicht stark anreichert. Eine neuere Studie mit Delfinen und arktischen Säugetieren weist allerdings auf eine Anreicherung innerhalb der Nahrungsketten hin [2].

Probe	PFOS [ng/g]	PFOA [ng/g]
Eisbären, Kanadische Arktis	350 – 4000	2,9 – 290
Robben, Kanadische Arktis	8,6 – 242	< 2,0
Robben, Ostsee	130 – 1100	< 19 – 39
Delphine, Mittelmeer	< 1,4 – 110	< 72
Aale, Europäische Flüsse	< 498	< 23
Kartoffeln	< 10	1,6 – 2,8

Quelle: [1]

5.5 Nachweise im Menschen

Verbraucher sind täglich von PFOS- und PFOA-haltigen Produkten umgeben. Neben diesen Verbraucherprodukten werden Abwässer aus Industrie und Haushalten als Hauptbelastungspfade vermutet. Die Aufnahme in den Körper erfolgt zumeist auf oralem und inhalativem Weg, aber auch über die Haut können diese Verbindungen aufgenommen werden.

Auf Grund der lipophoben Eigenschaften von perfluorierter Tensiden sind diese Verbindungen hauptsächlich in Körperflüssigkeiten und weniger in Fettgeweben zu finden. Im Blutserum von Menschen ohne berufbedingter Exposition werden in Europa Konzentrationswerte zwischen einem und 116 ng/ml gemessen. Mitte der 90er Jahre lagen die Werte bei beruflich Exponierten auf einem Höchststand von 2,5 µg/ml. Diese Konzentrationen sind seitdem auf Grund von Arbeitsschutzbedingungen auf heute 1,3 µg/ml zurückgegangen.

Bislang gibt es noch keine Hinweise auf perfluorierte Verbindungen in der Muttermilch. Über eine langfristige Anreicherung von PFT im Menschen sind im Moment noch keine Aussagen möglich. Bisherige Studien zeigen jedoch, dass PFOA und PFOS nur sehr langsam ausgeschieden werden und eine Anreicherung daher möglich ist. In diesem Bereich besteht noch ein hoher Forschungsbedarf.

Probe	PFOS [ng/g]	PFOA [ng/g]
Deutschland, junge Erwachsene	8,3 – 37,4	3 – 36
Schweden, Bevölkerung	1,7 – 37	0,5 – 12,4
USA, Bevölkerung	< 4,3 – 1656	< 1,4 – 52,3
Italien, Blutspender	< 1 – 10,3	< 3

Quelle: [1]

6. Bewertung

6.1 Humantoxikologische Bewertung

PFOA und PFOS sind die am weitest verbreiteten perfluorierten Verbindungen und daher gut auf ihre toxische Wirkung untersucht.

Bei Aufnahme über Nahrung, Haut und Luft über kurze Zeiträume zeigten sich diese beiden Substanzen in Tierversuchen als mäßig toxisch. In Langzeitstudien wirkten beide Verbindungen jedoch karzinogen auf Ratten und Mäuse. Es traten vermehrt Leber-, Bauchspeicheldrü-

sen- und Leydigzell-Tumoren auf. Die Übertragbarkeit der Tierexperimente auf Menschen ist allerdings noch umstritten.

PFOA und PFOS sind beide nicht mutagen und verändern das Erbgut nicht. Nur in sehr hoher Dosierung können sie indirekt über oxidativen Stress Schäden verursachen. Dieser oxidative Stress kann zwar vom Stoffwechsel ausgeglichen werden, aber noch ist nicht klar, ob dies rechtzeitig geschieht.

PFOA und PFOS sind beide reproduktionstoxisch, die wirksamen Konzentrationen sind dabei jedoch sehr hoch. Bisher ermittelte Konzentrationen in menschlichem Blut lagen immer weit unter den in Tierversuchen wirksamen Dosierungen.

Ein großes Problem bei der humantoxikologischen Bewertung von PFOA ist die Übertragbarkeit von Ergebnissen aus Tierversuchen auf den Menschen. Die Verweildauer im menschlichen Körper scheint sehr viel länger zu sein als bei Tieren. So wurde bei Arbeitern aus fluorchemischen Unternehmen eine Halbwertszeit, bis 50% der Substanz ausgeschieden war, von vier Jahren gemessen, während Ratten, Hunde und Affen PFOA innerhalb weniger Tage ausscheiden. Es ist also anzunehmen, dass der Mensch den Substanzen wesentlich länger ausgesetzt ist als die Tierversuche vermuten lassen [1]. Aus diesem Grund sind weitere Studien und Untersuchungen in diesem Bereich notwendig.

6.2 Ökotoxikologische Bewertung

Die Konzentrationen von perfluorierten Verbindungen, die in der Umwelt gemessen wurden, liegen bisher weit unter den Dosierungen, die sich als schädlich für Lebensgemeinschaften in Gewässern heraus gestellt haben.

Gemeinsam ist all diesen Substanzen, dass sie eine hohe Persistenz haben.

Für PFOA und PFOS gibt es einige Unterschiede, was ihr Verhalten in der Umwelt betrifft.

Stoffe, die hohe Persistenz, Toxizität und Bioakkumulation aufweisen werden als PBT-Stoffe bezeichnet und nach der Chemikalienverordnung REACH einem EU-weiten Zulassungsverfahren unterzogen. Jede Verwendung muss beantragt werden und wird nur zugelassen, falls keine Alternativen existieren und die sozio-ökonomischen Vorteile eindeutig nachgewiesen sind [1].

PFOS erfüllt alle drei Bedingungen für einen PBT-Stoff. Auch PFOA ist persistent und toxisch, allerdings gibt es derzeit keine Hinweise auf ein kritisches Anreicherungsverhalten in der Umwelt.

Die Kriterien für eine Bewertung als PBT-Stoff oder auch als persistenter organischer Schadstoff (POP) sind bisher nur für PFOS erfüllt [4].

7. Regulation

Da PFOS als PBT-Stoff eingestuft wurde, werden das Inverkehrbringen und die Verwendung dieser Substanz ab dem 27. Juni 2008 verboten. Von diesem Verbot gibt es jedoch einige Ausnahmen. So sind die Anwendung als Antireflektionsbeschichtungen für fotolithographische Verfahren und fotografische Beschichtungen bei der Herstellung von Prozessoren, sowie die Verwendung als Antischleiermittel bei Verchromungen, sonstige galvanotechnische Anwendungen und die Nutzung als Hydraulikflüssigkeit in der Luftfahrt von dieser Regelung ausgenommen, da es für diese Anwendungsgebiete bisher keine Alternativen gibt. Für PFOS-haltige Feuerlöschmittel gilt eine Ablauffrist von 54 Monaten (27. Juni 2011) [1].

Genauer dürfen Stoffe oder Zubereitung mit einem PFOS-Gehalt von mehr als 0,005%, neue Erzeugnisse mit einem Gehalt von 0,1% oder mehr und neue Textilien oder Werkstoffe mit einem Gehalt von 1 µg/m² oder mehr nicht mehr in den Verkehr gebracht werden.

Von Schweden wurde PFOS wegen seiner Verbreitung über weite Strecken [6] als Kandidat für die Stockholm-Konvention zu „Persistent Organic Pollutants“ (POPs) vorgeschlagen. Das zuständige wissenschaftliche Komitee bestätigte auch die POP-Eigenschaften von PFOS. Parallel wurde die Verbindung auch im Rahmen des POP-Protokolls der Genfer Luftreinhaltekonvention als POP bestätigt. Dies ist ein erster Schritt in Richtung eines weltweiten Verwendungsverbots.

Die amerikanische Umweltbehörde US-EPA hat mit den acht wichtigsten fluorchemischen Unternehmen eine freiwillige Abmachung beschlossen, die besagt, dass die Emissionen von PFOA und möglichen Vorläufersubstanzen bis 2010 auf fünf Prozent des Standes von 2000 zu reduzieren sind.

Auch in Europa haben einige Unternehmen begonnen, die Einträge von PFOS in die Umwelt und Rückstände in Produkten zu reduzieren.

Gleichzeitig wird im Rahmen der neuen Europäischen Chemikalienverordnung REACH ein Risikobewertungsbericht für PFOA erstellt, der der Europäischen Kommission Ende Juni 2008 vorliegen soll.

Um eine Gesundheitsgefährdung auszuschließen, wurden vom Umweltbundesamt verschiedene Höchstwerte ermittelt. Diese sollen zum einen die Menschen schützen, zum anderen soll auch die Umwelt so best möglich geschützt werden. Diese Höchstwerte setzen sich aus der Summe von PFOA und PFOS zusammen. Aus Sicht des UBA sind Umweltchemikalien in Konzentrationen größer als 10 µg/l in Gewässern nicht erwünscht.

Art des Höchstwertes	Zahlenwert	Begründung
Zielwert (langfristiges Mindestqualitätsziel)	$\leq 0,1 \mu\text{g/l}$	Vorsorge
Lebenslang gesundheitlich duldbarer Leitwert für alle Bevölkerungsgruppen	$\leq 0,3 \mu\text{g/l}$	Bis zu dieser Konzentration ist die Summe aus PFOA und PFOA lebenslang duldbar
Vorsorglicher Maßnahmewert für Säuglinge	$0,5 \mu\text{g/l}$	Vorsorglicher Schutz von Säuglingen, z.B. gegen Anwesenheit von weiteren PFT
Maßnahmewert für Erwachsene	$5 \mu\text{g/l}$	Trinkwasser für Lebensmittelzwecke nicht mehr verwendbar
Abwasser	-	kein Grenzwert nach Abwasserverordnung
Klärschlamm	- ($100 \mu\text{g/kg KS}$)	kein Grenzwert nach Klärschlammverordnung, Richtwerte in einzelnen Bundesländern

Quelle: [1], [3]

8. Zusammenfassung

Bisher gibt es wenig Alternativen zum Einsatz von perfluorierten Verbindungen, da viele ihrer Eigenschaften einmalig sind und ein Ersatz mit Verlusten verbunden wäre.

Die Persistenz ist eine gemeinsame Eigenschaft aller perfluorierten Verbindungen. Darauf aufbauend ist eine genauere Unterscheidung notwendig. Perfluorcarbonsäure und Perfluorsulfonsäure sind durch ihren häufigen Einsatz besonders gut untersucht. Es gibt weltweit Nachweise im menschlichen Blut und man weiß, dass diese Verbindungen nur langsam wieder ausgeschieden werden. In Tierversuchen wurden diesen beiden Substanzen reproduktionstoxische und karzinogene Eigenschaften nachgewiesen.

In die Umwelt gelangen diese Stoffe durch Produktionsverfahren, durch Rückstände bei Nutzung und Entsorgung und durch die Umwandlung von Vorläuferverbindungen.

Die gehäuften Nachweise auch in Gebieten, die weit entfernt von Produktionsstandorten liegen, haben in der näheren Vergangenheit für Aufmerksamkeit gesorgt und machen perfluorierte Verbindungen zu einem Objekt von Umweltforschung.

Gefährlich hohe Konzentrationen wurden aber bisher nur sehr vereinzelt gemessen. Es besteht noch ein großer Forschungsbedarf, was die Wirkungen und die Anreicherung im Menschen betrifft und wie sich perfluorierte Verbindungen in der Umwelt verhalten.

Literatur

- [1] UBA A. Döpke, D. Leutert, F. Mavromati, T. Pfeifer (2007): Perfluorierte Verbindungen: Falscher Alarm oder berechtigte Sorge?
- [2] M. Houde, TAD Bujas, J. Small, RS Wells, PA Fair, GD Bossart, KR Solomon, DCG Muir (2006): Biomagnification of Perfluoralkyl compound in the Bottlenose Dolphin (*Tursiops truncatus*) Food Web. *Environmental Science & Technology*
- [3] GSF Ulrike Koller (2006): Perfluorierte Verbindungen – Mögliche Risiken für Mensch und Umwelt
- [4] WWF (2005): Stockholm Convention: „New POPs“ Screening Additional POPs Candidates
- [5] D. Skutlarek, M. Exner, H. Färber (2006): Perfluorierte Tenside (PFT) in der aquatischen Umwelt und im Trinkwasser. *Fortschritte in Umweltchemie und Ökotoxikologie*
- [6] L. Shen, F. Wania, Y.D. Lei, C. Tecixeira, D.C.G. Muir, T.F. Bidleman (2005): Atmospheric Distribution and Long-Range Transport Behavior of Organochlorine Pesticides in North America. *Environmental Science & Technology* / Vol. 39, NO. 2
- [7] M. Shoheib, T. Harner, P. Vlahos (2006): Perfluorinated Chemicals in the Arctic Atmosphere. *Environmental Science & Technology* / Vol. 40, NO. 24
- [8] D. A. Ellis, J.W. Martin, A.O. De Silva, S.A. Mabury, M.D. Hurley, M.P. Sulbaeck Andersen, T.J. Wallinton (2004): Degradation of Fluortelomer Alcohols: A Likely Atmospheric Source of Perfluorinated Carboxylic Acids. *Environmental Science & Technology* / Vol. 38, NO. 12

XI. Nanomaterialien: Vorkommen, Toxikologie, Ökotoxikologie

Torsten Hoch

1. Einleitung

Der Begriff der Nanomaterialien ist in aller Munde. Nanotechnologie und Nanomaterialien (auch Nanopartikel) werden als Technologie der Zukunft angepriesen. Bei dieser Technologie scheint alles möglich, die Grenzen der Physik außer Kraft gesetzt. Alles ist erdenklich, von Autolacken, die ihre Farbe wechseln können, bis hin zu nanomedizinischen Robotern (Nanobots, Naniten), die Körperzellen reparieren, ihre Strukturen weitervererben und sich selbständig vervielfältigen. Abstruse Ideen wie der Fahrstuhl ins Weltall, der an superstabilen Seilen aus Kohlenstoffnanoröhren hängt, werden plötzlich vorstellbar, ebenso wie negative Szenarien, sich unendlich replizierende Nanobots, die uns Menschen auslöschen. Es stellt sich für den normalen Bürger die Frage: Welches Risiko birgt die Technologie und wann wird sie unser Leben verändern?

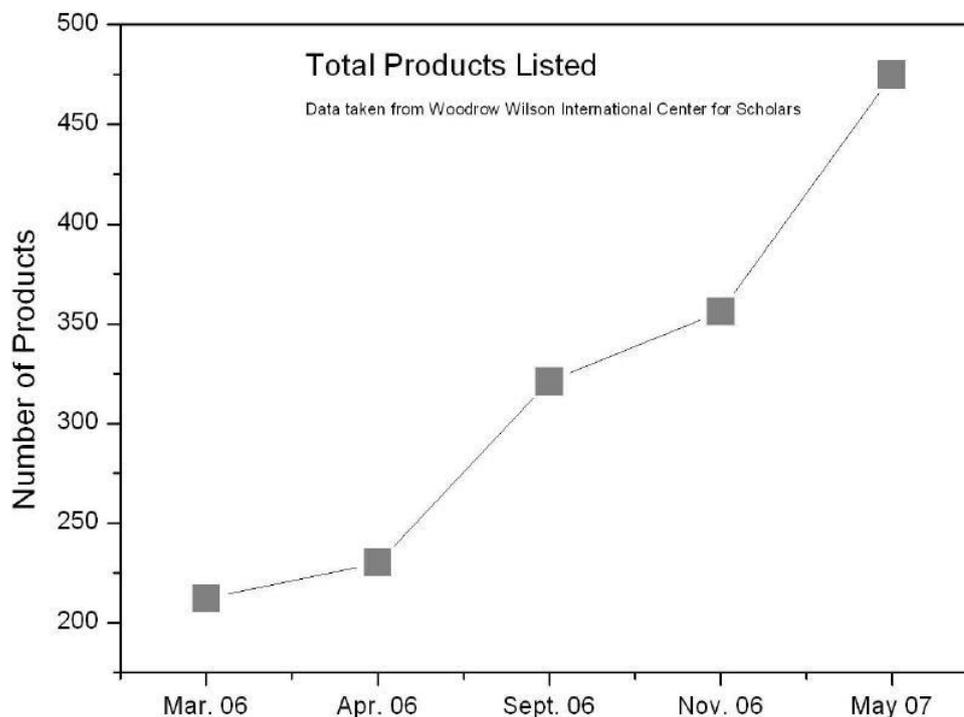


Bild 1.: Anzahl an gelisteten Produkten (nach „Woodrow Wilson International Center for Scholars“, nach Haubold, 2007)

Doch die Nanotechnologie hat in unseren Alltag längst Einzug gehalten. Die supermoderne Technologie, die vermeintlich nur in der Weltraumforschung oder höheren Medizin zur Gel-

tung kommt, schleicht sich fast unbemerkt in die kleinen, unauffälligen Produkte unserer Alltäglichkeit. Laut „Woodrow Wilson International Center for Scholars“ (Washington D.C., USA), der bisher umfangreichsten Datenbank der Welt, sind bereits mehr als 580 Produkte auf dem Markt, und die Produktpalette ist weiter steigend. (Bild 1.) Diese Studien basieren zwar auf Produkte und Zahlen in den USA, aber eben diese Erzeugnisse sind auch in Europa weit verbreitet.

2. Vorkommen von Nanomaterialien

Nanomaterialien finden vorwiegend im Bereich von Gesundheit und Fitness Verwendung. Hier geht die Produktpalette von Kosmetika, Körperpflegeprodukten (vor allem Hautcremes), Sonnenschutz, über Kleidung (z.B. Wasser- und Schmutzabweisende Jacken, Socken) bis hin zu Sportartikeln (z.B. Tennis-, Golf- und anderen Sportschläger, Fahrräder, Snowboards).

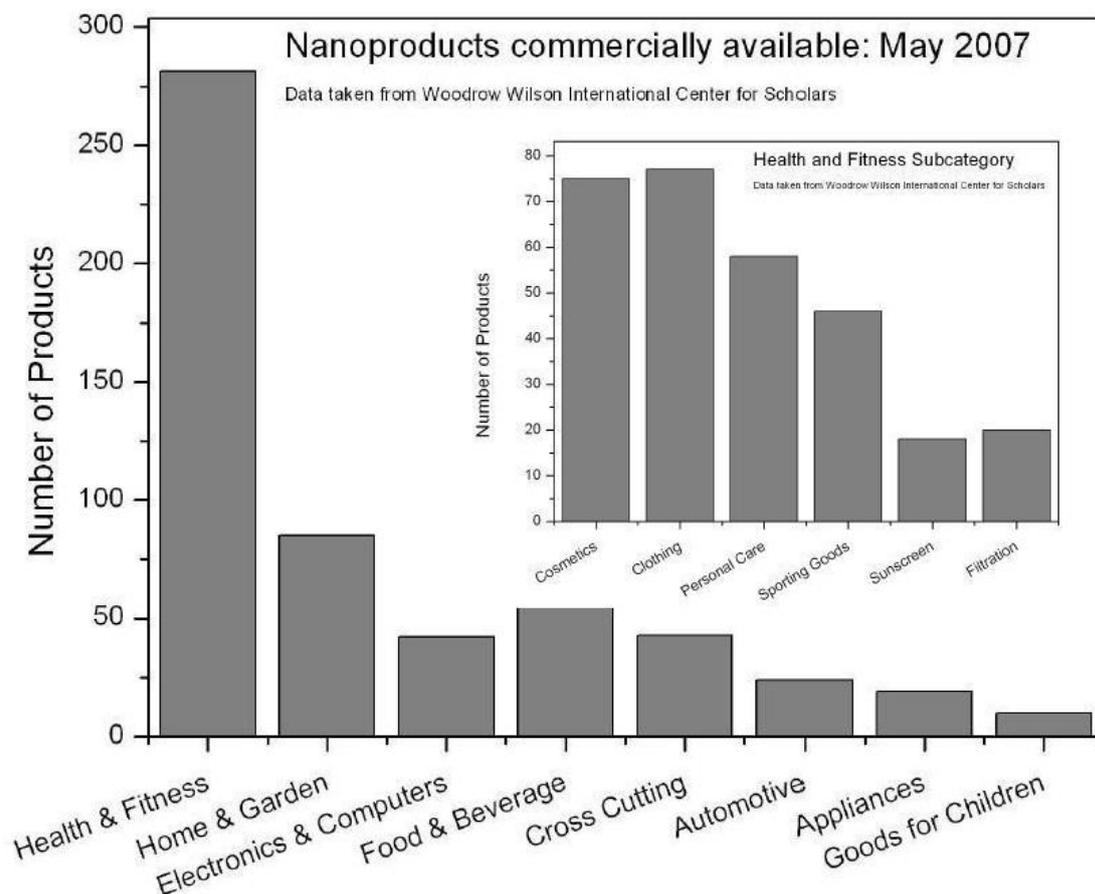


Bild 2.: Kategorien für Nanoprodukte (nach „Woodrow Wilson International Center for Scholars“, nach Haubold, 2007)

Aber auch in anderen Bereichen, wie Haushalt und Garten, bei Elektronik (Akkus, Solarzellen, Festplatten (Nobelpreis 2007 für Peter Grünberg)), in Lebensmitteln (Konservierungsstoffe, Schokolade, Tee), bei Mischprodukten, im Automobilbau (spezielle kratzfeste Lacke, Motoröle), bei speziellen Vorrichtungen (Maschinen etc.) und bei Spielzeugen sind Nanomaterialien auf dem Vormarsch.

Keine Daten gibt es über die Anwendung von Nanomaterialien in den Sektoren Medizin (Wundpflaster, Kontrastmittel, Krebsmedikamente) und Militärtechnik (Schussichere Westen), da hier meist verdeckt und geheim geforscht wird.

3. Definition Nanotechnologie

Laut Studien aus den USA, Großbritannien und der Bundesrepublik Deutschland gibt es in der Bevölkerung ein starkes Informationsdefizit über den Begriff der Nanotechnologie, eine Aufklärung ist aber weiterhin nur in geringem Maß zu beobachten.

Nano ist abgeleitet vom Griechischen „nanos“, und steht für „Zwerg“. Norio Taniguchi definierte den Begriff Nanotechnologie 1974 erstmals durch seine Begriffsbildung „Nanotechnology mainly consists of the processing of separation, consolidation, and deformation of materials by one atom or one molecule“, also der Abspaltung, Verdichtung und Veränderung von einzelnen Atomen oder Molekülen. Später veränderte sich die Definition vom Einzelatom bzw. Einzelmolekül zu Strukturgrößen von bis zu 100 Nanometern (nm, 1 nm = ein Millionstel Millimeter). Somit sind seitdem in der Nanotechnologie alle chemischen oder physikalischen Manipulationen von Strukturen, die kleiner als 100 Nanometer sind, zusammengefasst. Die Forschung in solch kleinen Dimensionen wurde erst durch Erfindungen wie der des Rastertunnelmikroskops (1981, Binnig) ermöglicht.

Nanopartikel können in 3 Sparten unterteilt werden, das sind:

- Natürliche (etwa durch Vulkanausbrüche oder Waldbrände in die Atmosphäre gelangte Rußpartikel)
- Anthropogene, also vom Menschen verursachte (wie Kfz- und Industrieabgase)
- Synthetische (künstlich hergestellte Nanopartikel)

Die in der Nanotechnologie angewandte Gruppe ist die der synthetischen.

Nanomaterialien macht nicht die Masse, sondern ihre Oberfläche aus. Wie in Bild 3. veranschaulicht, steigt die Oberfläche bei gleicher Masse, je kleiner die einzelnen Teile einer Struktur werden.

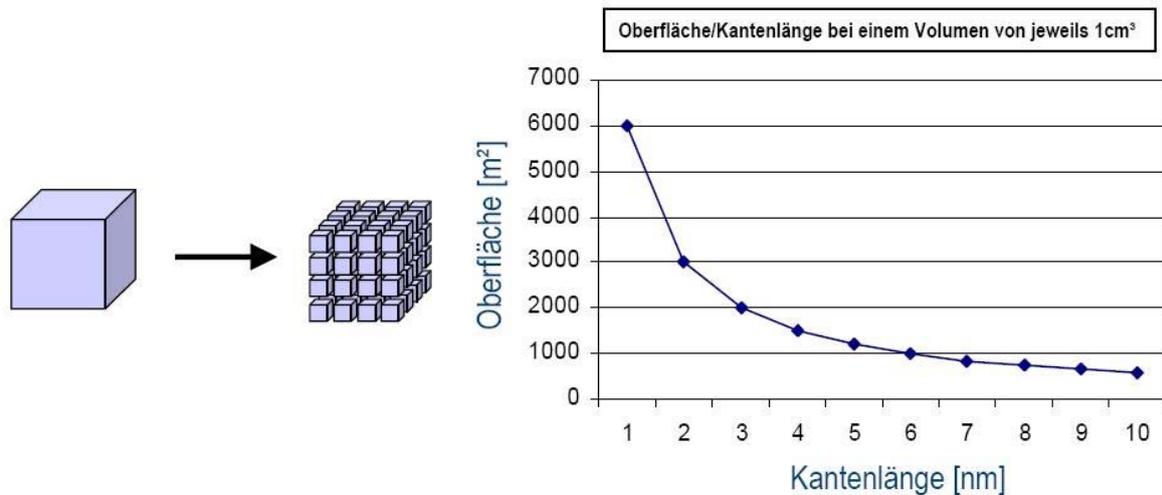


Bild 3.: Oberfläche/Kantenlänge bei einem Volumen von jeweils 1cm³ (nach Haubold, 2007)

Im speziellen bedeutet das beispielsweise, Sonnencremes können deutlich mehr UV-Licht absorbieren oder Metallpulver haben durch die größere Oberfläche einen niedrigeren Schmelzpunkt. Materialien mit Strukturen im Nanobereich können so neue chemische und physikalische Eigenschaften bekommen, wie einen anderen Schmelzpunkt oder eine höhere Leitfähigkeit. Aber es ändern sich auch andere Eigenschaften: z.B. werden chemisch träge Materialien bei Verkleinerung reaktionsfreudig (Beispiel Titandioxid (TiO₂), UV-Blocker in Sonnencremes). Versuche an Ratten haben sogar gezeigt, dass 20 nm große TiO₂-Teilchen zu Entzündungen in Rattenlungen führten, die gleiche Menge von 250 nm großen TiO₂-Teilchen hatte jedoch keine Wirkung.

Leider verhält sich jedes Nanomaterial aber anders, ihre einzelnen Eigenschaften sind kaum vorhersagbar.

Grundsätzlich ist die „Nanotechnologie“ also keine Wissenschaft an sich, sondern eher ein großer Trend zum Umgang mit immer kleineren Strukturen, übergreifend in allen Disziplinen wie Biologie, Chemie, Medizin etc. Hierbei ist die Form der Materialien entscheidend für Ihre Funktion und die jeweils anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

4. Beispiele für Nanopartikel

Es gibt unzählige Typen von Nanopartikeln in der Nanotechnologie. Größtenteils wird mit kohlenstoffhaltigen Nanopartikeln wie Metalloxiden (Titandioxid (TiO₂), Aluminiumoxid (Al₂O₃), Eisenoxid (Fe₂O₃)) gearbeitet, aber auch Halbleiter (Cadmium-Tellurit (CdTe), Silizium) und reine Metalle (Gold (Au), Silber (Ag), Eisen (Fe)) kommen zur Verwendung.

Im gesonderten werden nun mit den Fullerenen und den Kohlenstoffnanoröhren die Beispiele betrachtet, die die größte Anwendung finden.

4.1 Fullerene: Buckminsterfullerene (auch C60)

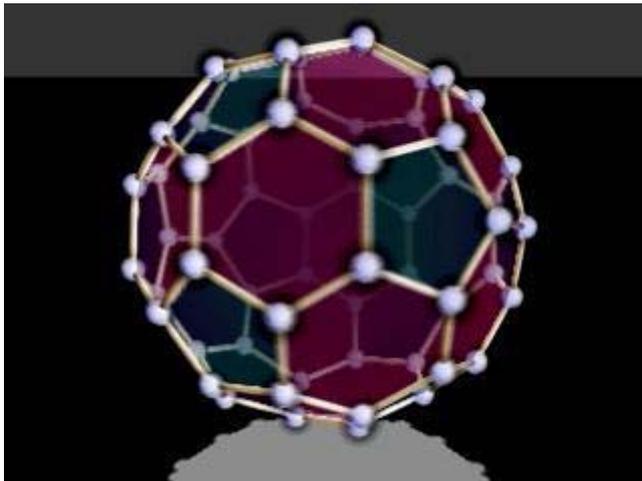


Bild 4.: Beispiel eines Buckminsterfullerens (C60) (nach Wikipedia)

Das Buckminsterfulleren (auch C60, Bild 4.) ist ein geschlossener Kohlenstoff-Verbund, der aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken besteht. Die Anordnung der Atome erinnert an die Kuppelarchitekturen des Amerikaners Buckminster Fuller. In diesen Partikeln könnte man z.B. Medikamente durch den Körper befördern. Es ist aber schon bekannt, dass diese Art der Fullerene in gewisser Konzentration Hautzellen absterben lassen. Buckminsterfullerene finden ihre Anwendungsgebiete bisher überwiegend in Plastiksolarzellen und in der Medizin.

4.2 Nanoröhren: Kohlenstoffnanoröhren, auch CNT (carbon nanotubes)

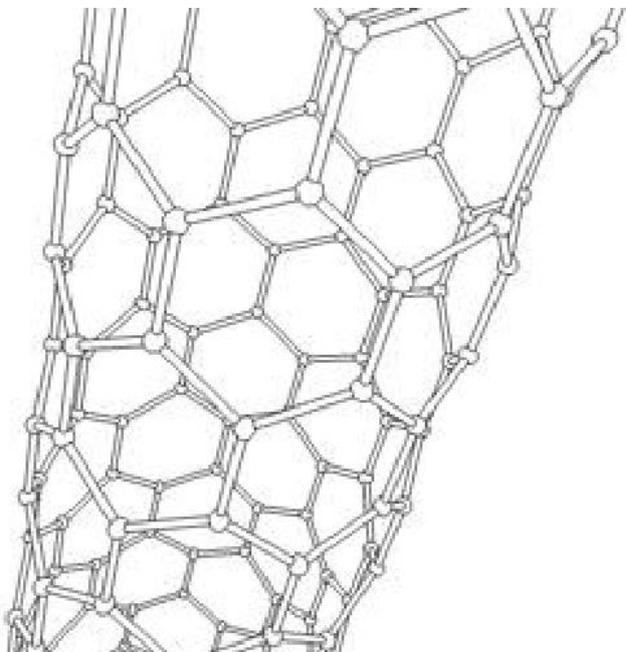


Bild 5.: Beispiel einer Kohlenstoffnanoröhre (nach Wikipedia)

Kohlenstoffnanoröhren (auch CNT, Bild 5.) sind mikroskopisch kleine röhrenförmige Gebilde (molekulare Kohlenstoffnanoröhren) aus Kohlenstoffgittern, die auf beiden Seiten meist offen sind. Der Durchmesser der Röhren liegt größtenteils im Bereich von 1–50 nm, es wurden aber auch bereits Röhren mit einem Durchmesser von nur 0,4 nm hergestellt. Längen von

bis zu mehreren Millimetern für einzelne Röhren, bis zu 20 Zentimetern für Röhrenbündel wurden bereits erreicht.

Die mechanischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren sind überragend. Hier finden sich genau die Eigenschaften, die Begeisterung bei Wissenschaftler hervorbringen: Kohlenstoffnanoröhren sind 22x reißfester als Stahl bei nur 1/6 der Dichte, rechnerisch und theoretisch entspricht dies einem ca. 132-mal besseren Verhältnis von Zugfestigkeit zu Dichte als bei Stahl. Bei solch großer Festigkeit sind natürlich sehr viele Anwendungsmöglichkeiten denkbar. Kohlenstoffnanoröhren sind ferner ein 3x besserer Wärmeleiter als Diamant, sogar 15x besser als Kupfer.

Außerdem können Kohlenstoffnanoröhren elektrisch (halb)leitend sein, was Einsatzgebiete als Dioden und als Transistoren (Halbleiter) zulässt, außerdem als Siliziumtransistoren - mit höheren Spannungen und Temperaturen, und damit höheren Taktfrequenzen. Die Forschung sucht nun nach Möglichkeiten, komplexe Schaltkreise aus verschiedenen Kohlenstoffnanoröhren gezielt herzustellen.

5. Risiken der Nanotechnologie

5.1 Toxikologie von Nanopartikeln

Nanomaterial kann in menschliche und tierische Zellen eindringen und sich in Organen sammeln. Nanopartikel können über die Gewebeschichten in Lunge und Darm in die Blutbahn wandern, von dort in Leber, Milz und Knochenmark vordringen und auch die Blut-Hirn-Schranke passieren (Bild 6.).

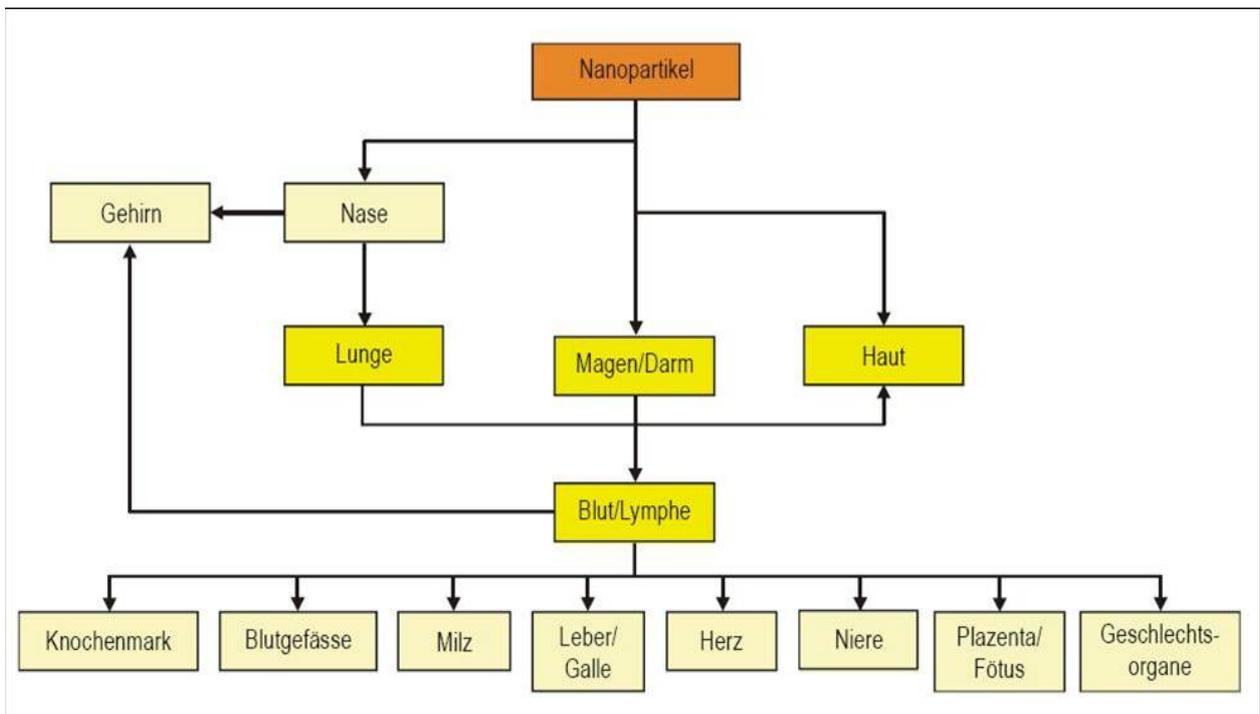


Bild 6.: Immission von Nanopartikeln in den menschlichen Körper (nach BaFu und BaG)

In Organen führen Nanopartikel zumindest bei Versuchen mit Ratten zu vermehrt auftretenden Entzündungen. Außerdem können beabsichtigte medizinische Wirkungen von Nanopartikeln in Wechselwirkung mit anderen Zellen schädlich sein. Die Konsequenz eines schädigenden Treffens von Nanomaterial auf Zellen kann auf drei Arten erfolgen:

1. „Oxidativer Stress“ an der Zellhülle: es bilden sich freie Radikale, also Moleküle, die ein freies Elektron aufweisen und damit ausgesprochen reaktionsfreudig sind. Die Folge: Der Kalziumspiegel innerhalb der Zelle steigt, und im Zellkern kann eine unerwünschte Transkription von Genen in Proteine aktiviert werden. Die können ihrerseits eine Entzündung im Gewebe auslösen.
2. Aktivierung von Rezeptormolekülen an der Zellhülle, weil sich Metallatome aus den Nanopartikeln lösen. Mit denselben Konsequenzen wie im ersten Fall.
3. Das Nanoteilchen wird als Ganzes von der Zelle verschluckt und gelangt beispielsweise in die Mitochondrien, die „Kraftwerke“ der Zellen. Deren Arbeit wird durch die Anwesenheit des Partikels empfindlich gestört.

Die Toxizität ist auch hier wieder stark abhängig von der geometrischen Struktur, daher ist hier das Risikopotenzial völlig ungewiss. Teilweise gibt es zu diesem Thema in Wissenschaftlerkreisen sehr viele abweichende Meinungen. Dieses Problem besteht weiterhin durch das Fehlen von standardisierten toxikologischen Tests und dem bisher kaum erforschten Wirken von verschiedenen Nanomaterialien in verschiedenen Ausprägungen. Zu diesem Urteil kommt auch das Rechtsgutachten Nano-Technologien (ReNaTe, Öko-Institut e.V. und sofia, Dez. 2006 im Auftrag des BAuA): „Derzeit scheint es aber keine ausreichenden Testmethoden [zu geben], mit denen spezifische, von Nano-Verbindungen ausgehende Risiken ermittelt werden könnten.“

5.2 Ökotoxikologie von Nanopartikeln

Der Eintrag von synthetischen Nanopartikeln in die Umwelt ist durch den Lebensweg der Nanopartikel gekennzeichnet. Bei Produktion, Transport, Gebrauch und Entsorgung kommt es jeweils zu Emissionen in die Umwelt (Bild 7.).

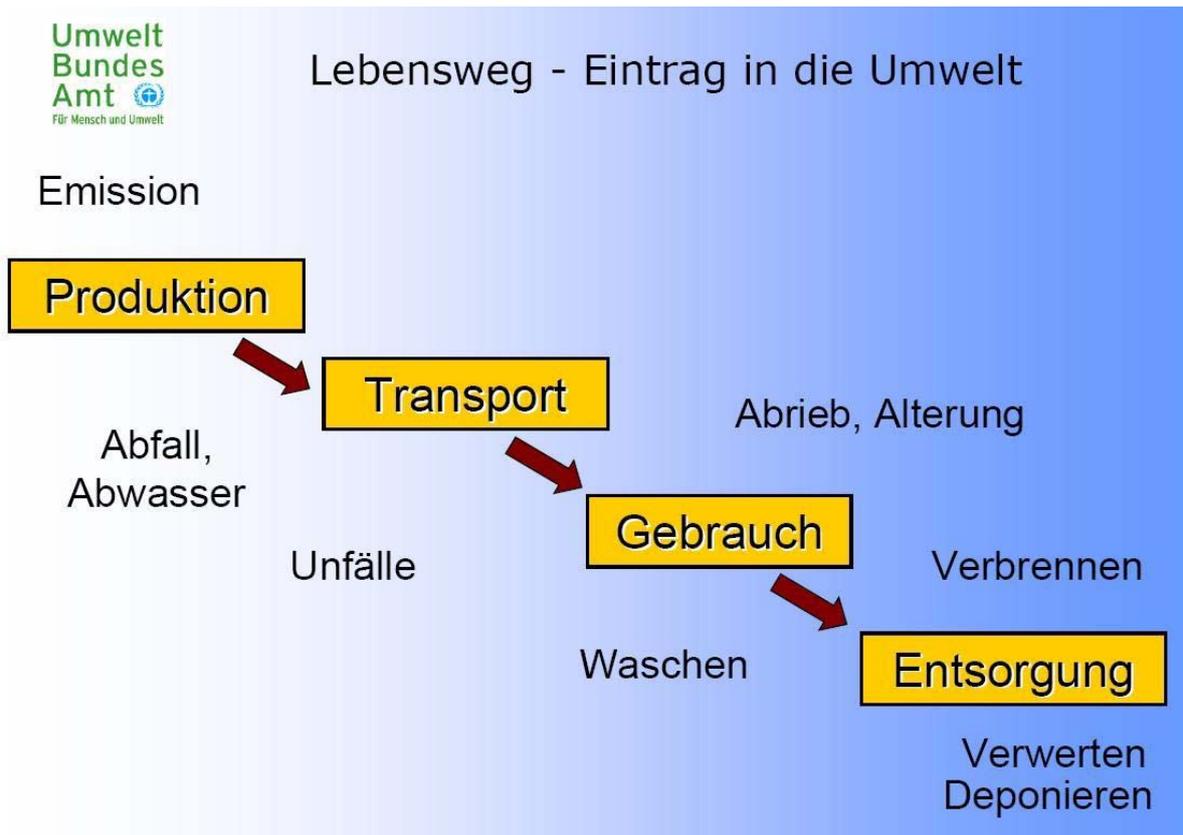


Bild 7.: Emission von Nanopartikeln in die Umwelt (nach Leuscher, Rappolder, 2008)

Der gesamte Bereich der Ökotoxikologie von Nanopartikeln ist leider extrem schlecht erforscht, bisher wurden kaum Daten aus der Umwelt gesammelt und leider gibt es auch noch immer keine Anstrengungen für Projekte, die Daten über eine Akkumulation und eine eventueller Schädigung der Umwelt bringen.

5.3 (Öko-) toxikologische Forschung

In der (öko-) toxikologischen Forschung hat Deutschland fast keine Forschungseinrichtungen in Richtung Toxikologie/Ökotoxikologie von Nanopartikeln, Ausnahmen sind z.B. das Projekt: „Nanocare“, das sich darum bemüht, Standards für Ökotoxizitäts- und Toxizitätstests zu entwickeln. Die gleiche Forschungsstrategie verfolgt auch das Umweltbundesamt (UBA).

Die Industrie der Bundesrepublik nimmt das Thema scheinbar ernst, sei es aus Angst vor späteren Klagen und oder um den Anstoß zu staatlichen Regulierungen zu stoppen. Im Arbeitsschutz gilt das „Vorsorgeprinzip“ beim Einsatz von Nanomaterialien, Arbeitnehmer werden bei möglichem Kontakt mit Nanomaterialien besonders geschützt. Und auch bei Arzneimitteln wird nur eine geringe Konzentration von Nanopartikeln eingesetzt („abbaubare Nano-Darreichungsform“).

6. Gesetzliche Regulierungen

Die gesetzlichen Regulierungen erscheinen oft als sehr lückenhaft hinsichtlich der spezifischen Eigenschaften von Nanomaterialien. Zu diesem Schluss kommt auch das Rechtsgutach-

ten Nano-Technologien (ReNaTe, Öko-Institut e.V. und sofia, Dez. 2006, im Auftrag des BAuA). Für Vertrieb einer Chemikalie wird auch im Nanobereich nur das Material Sicherheitsdatenblatt für den Nicht-Nanobereich gefordert, selbst wenn das Verhalten der Partikel nun ganz anders ist, d.h., ein Stoff der nur im Nanobereich toxisch ist, gilt hier immer noch als ungefährlich.

Im neu eingeführten europäischen Gesetz REACH sind weitere Lücken zu finden. Dieses Gesetz greift nur für Chemikalien mit einer Herstellung von mehr als 1 Tonne pro Jahr. Nanomaterialien werden durch ihre spezifische Eigenschaft aber meist nur in geringeren Mengen produziert. Außerdem ist ein detaillierter Stoffsicherheitsbericht nach REACH erst ab einer Jahresmenge von 10t/Hersteller notwendig (Art. 14 Abs. 1 REACH).

Die Vorschläge zur gesetzlichen Regulierung von Nanomaterialien sind sehr breit gefächert, wie fast alles zum Thema Nanotechnologie. Empfehlungen gehen von einem generellen Verbot aller Nanomaterialien (wie es einige Umweltverbände fordern) bis hin zur Aussage, dass die Gesetze in der momentanen Situation völlig ausreichen (Argument einiger Industrieverbände).

7. Fazit

Die Nanotechnologie stellt sowohl eine große Chance als auch ein großes Risiko dar.

Bei den Chancen zeigt sich ganz klar eine mögliche Entlastung der Umwelt durch höhere Effizienz bei Verarbeitung und Nutzung von Rohstoffen. Gerade für den Klimaschutz ist eine generelle Erhöhung der Energieeffizienz sehr wichtig, in der die Nanotechnologie neue Maßstäbe setzt.

Bei medizinischen Behandlungen, Medikamenten und Therapien kommen durch die Nanotechnologie große Verbesserungen für alle Patienten in Reichweite. Die Nanotechnologie scheint in allen Bereichen nutzbar zu sein und birgt daher auch hier eine extrem große Chance für die Menschheit.

Die Risiken der Nanotechnologie im toxischen wie auch im ökotoxischen Bereich hingegen scheinen nicht klar abschätzbar zu sein. Die Risiken sind bereits nach heutigen Untersuchungen vorhanden, aber die Risikobewertung ist noch nicht weit genug, sie richtig einzuschätzen.

Daher besteht der größte Nachholbedarf bei der Forschung an einer gezielten Risikobewertungsforschung. Es müssen hier die globalen und lokalen Aktivitäten gestärkt werden und alle Interessensvertreter dabei an einen Tisch gebracht werden. Außerdem sollte es wohl eine „offene Nanotechnologie“ geben, die transparent für die Öffentlichkeit über sich, ihre Chancen und ihre Risiken aufklärt.

Literatur

BfR - Bundesinstitut für Risikobewertung - <http://www.bfr.bund.de/>

Boeing, Niels - „Die Risiken der Nanotechnik“

Bundesamt für Umwelt (BaFu) und Bundesamt für Gesundheit (BaG), Schweiz, „Synthetische Nanomaterialien - Risikobeurteilung und Risikomanagement - Grundlagenbericht zum Aktionsplan“, 2007

CENARIOS - <http://www.innovationsgesellschaft.ch>

Haubold, Dr. Stephan, TVS Steinbeis-Zentrum - „Nachhaltig erfolgreich mit Nanotechnologie (Nanomaterialien), Toxikologie, Aktuelle Rechtslage und der Umgang mit dem Nichtwissen“, 2007

Hermann, Andreas, Möller, Martin, Pistner, Dr. Christoph, Sailer, Michael, Brühl, Dr. Wolfgang, Moc, Katja, - „Chancen der Nanotechnologien nutzen!“, Positionspapier des Öko-Instituts e.V., 2007

Greenpeace Magazin 2.08 - „Riskante Zwerge“

Leuscher, Cornelia, Rappolder, Marianne, Umweltbundesamt, - „Einsatz von Nanomaterialien, Untersuchungsbedarf zum Schutz der Umwelt“, 2008

Öko-Institut e.V. - <http://www.oeko.de/>

Projekt „Nanocare“ - <http://www.nanopartikel.info>

REACH Informationsportal, <http://www.reach-info.de/>

Rechtsgutachten „Nano-Technologien“ (ReNaTe, Öko-Institut e.V. und sofia, Dez. 2006, im Auftrag des BAuA)

Sonderforschungsgruppe Institutionenanalyse - <http://www.sofia-darmstadt.de>

TVS Steinbeis-Zentrum - <http://www.tvs-steinbeis.de>

UBA - Umweltbundesamt - <http://www.uba.de>

Umweltbundesamt, - „Nanotechnik: Chancen und Risiken für Mensch und Umwelt“, Hintergrundpapier, 2006

Umweltbundesamt, BfR, BAuA, - „Nanotechnologie: Gesundheits- und Umweltrisiken von Nanomaterialien“, Forschungsstrategie, 2007

Wikipedia - <http://www.wikipedia.de>

XII. Wie können Umweltrisiken durch Nanomaterialien bewertet werden?

Stefanie Lutz

1. Einleitung

In den letzten Jahren hat eine besondere Gruppe von Partikeln in verschiedenste Industrie- und Wissenschaftszweige Einzug erhalten: die Nanomaterialien. Sie werden als UV-Absorber in Sonnenschutzmitteln, als Markerstoffe in der Medizin oder als Antihafbeschichtung verwendet, befinden sich auf Autogaskatalysatoren und sind winzige Bauteile in der Sensorik und Elektronik. Die Möglichkeiten des Einsatzes scheinen kaum begrenzt zu sein und die Entwicklung schreitet mit großer Geschwindigkeit voran.

Risiken für Mensch und Umwelt, die von diesen Partikeln mit neuartigem chemischem und physikalischem Verhalten ausgehen, sind jedoch kaum erforscht. Derzeit erfolgt die Regulierung von Chemikalien meist anhand ihrer chemischen Eigenschaften, die Besonderheiten der Nanomaterialien liegen aber hauptsächlich in ihrer physikalischen Struktur. Das hat zur Folge, dass Nanomaterialien, die neu entwickelt wurden, aber aus einem bereits registrierten Stoff oder einer bekannten Stoffverbindung bestehen, kein Prüfverfahren durchlaufen müssen. Auch in Deutschland sind keine neuen Verordnungen, sondern die Integration in den bestehenden gesetzlichen Rahmen geplant.

Die Herausforderung der Risikoabschätzung im Bereich der Nanomaterialien besteht vor allem im Nachweis dieser Kleinststrukturen, deren Größe im Bereich von weniger als 100 Nanometern liegt. Wie können die Expositionspfade in den einzelnen Kompartimenten und Organismen in der Umwelt nachvollzogen werden? Gibt es die Möglichkeit, die Risikoabschätzung mit einheitlichen Testdosen und Endpunkten zu standardisieren? Und wie kann man die Industrie letztendlich dazu bewegen, mehr Anstrengungen in der Risikoforschung zu unternehmen?

Die Diskussionen der vergangenen Jahre um die Gefahren der Feinstaubbelastung haben verdeutlicht, dass große Unsicherheiten bestehen in Bezug darauf, wie die Toxikologie kleinster Partikel einzuschätzen ist. Da Nanomaterialien in verschiedensten Industriezweigen auf dem Vormarsch sind, die Entwicklungen in der Risikoabschätzung aber nicht im gleichen Verhältnis vorangeschritten sind, ist es unbedingt von Nöten, sowohl Forschung als auch Öffentlichkeitsbeteiligung auf dem Gebiet der Nanopartikel zu fordern und zu fördern.

2. Bestehende Regelungen

Generell besteht für Nanomaterialien keine Melde- oder Kennzeichenpflicht. In Deutschland wird für den Vertrieb einer Chemikalie ein Materialdatenblatt gefordert. Wird ein bereits im Datensatz vorhandener Stoff auf Nanopartikelgröße verkleinert, so muss kein neues Materialdatenblatt angefertigt werden. Dementsprechend können Angaben zu Ökotoxikologie oder besonderen Vorsichtsmaßnahmen ungenau und unzureichend sein.

Die Situation in den USA ist ähnlich. Nach dem US-amerikanischen "Gefahrstoff-Überwachungsgesetz" TSCA (Toxic Substances Control Act) müssen Firmen alle neu entwickelten Chemikalien der Umweltbehörde melden. Diese kann die Produktion untersagen, falls sie zu große Risiken befürchtet. Fast alle Nanomaterialien bestehen aber, so wie beispielsweise die aus Kohlenstoff zusammengesetzten Fullereene, aus bereits im TSCA-Bestand aufgeführten Chemikalien. Deshalb wurde für Großbritannien und die Vereinigten Staaten eine freiwillige Berichterstattung der Firmen über verwendete Nanomaterialien eingeführt. Dieses System hat jedoch nur unzureichend funktioniert.

In Deutschland greifen im Falle der Nanomaterialien je nach Einsatzgebiet das REACH-Verfahren, die Biozid-, die Kosmetikrichtlinie oder das Lebensmittelrecht. Ein spezielles „Nanogesetz“ ist nicht geplant²⁶. Auch auf internationaler Ebene existieren keine standardisierten Methoden zur Gefahren- und Risikobeurteilung.

3. Ökotoxikologisches Gefahrenpotential

Teilchen von unter hundert Nanometern existieren in der Natur bereits in Form von Vulkanasche und anderen natürlichen Stäuben. Industriell hergestellte Nanopartikel können auf verschiedensten Wegen in die Umwelt gelangen (vergl. Abbildung 1). Nach der unbeabsichtigten oder auch gewollten Freisetzung in die Umgebung können sie sich aufgrund ihrer geringen Größe an andere Partikel oder Oberflächen binden, verändern möglicherweise ihre Oberflächenstruktur oder gehen (photo-)chemische Reaktionen ein. Die weitere Ausbreitung erfolgt durch Volatilisation in die Luft, durch Auswaschung in das Wasser oder aufgrund von Adsorption in den Boden. Es kommt zu Bioakkumulation oder –Abbau, wobei die geringe Größe der Nanomaterialien und die im Verhältnis dazu vergrößerte Oberfläche die Fähigkeit erhöhen, mit biologischen Systemen in Wechselwirkung zu treten.

Der Grad der Persistenz und Kontamination in den einzelnen Umweltkompartimenten ist kaum bekannt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Nanomaterialien von der Biota aufgenommen werden und es sogar zum Eindringen in die Zellen der Organismen kommt. Dort sind gesundheitsschädigende Wirkungen zu befürchten.

²⁶ Orthen, Bruno : Nanotechnologie: Gesundheits- und Umweltrisiken von Nanomaterialien – Forschungsstrategie, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin BAuA (2007).

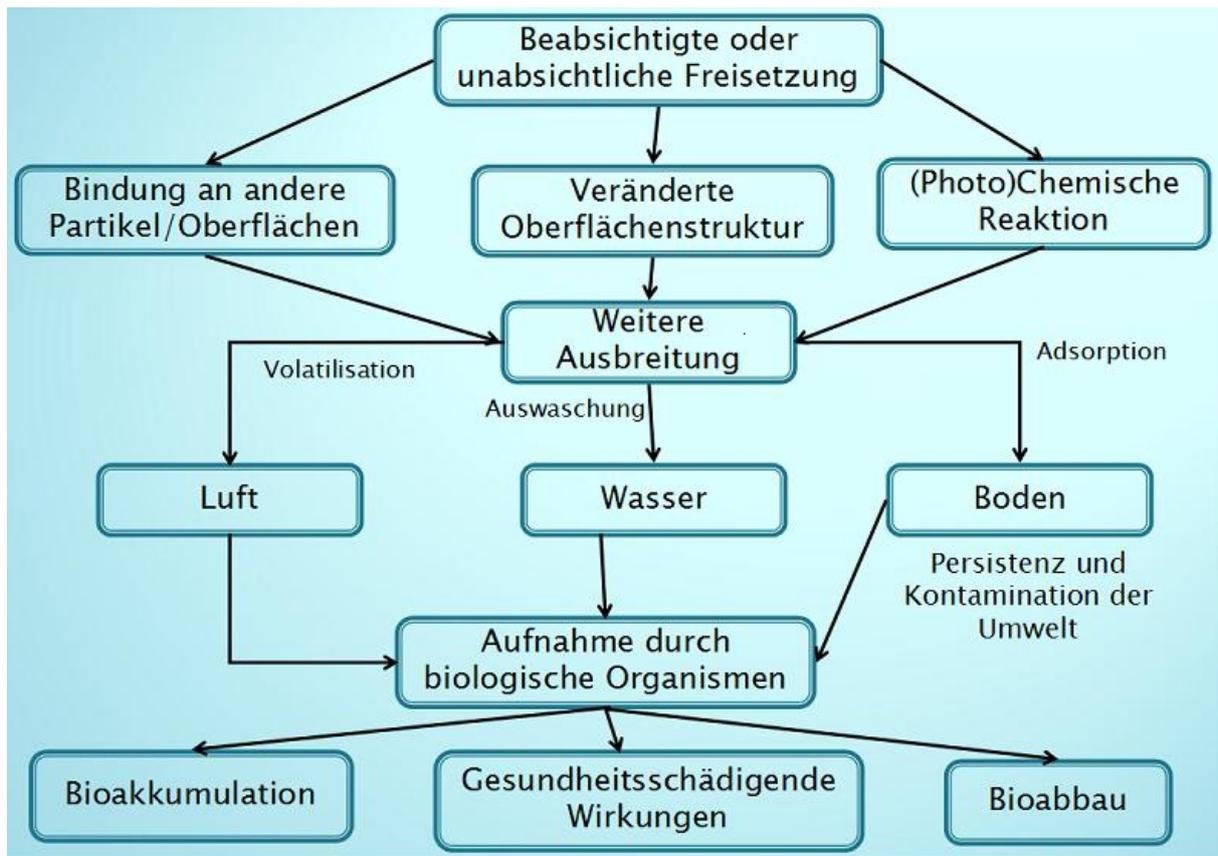


Abbildung 1: Mögliche Pfade von Nanopartikeln in der Umwelt. Eigene Darstellung nach SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, 2005).

Studien zur Toxizität sind bisher kaum vorhanden. Einzelne Versuche haben ergeben, dass Kohlenstoffröhrchen in den Gewebezellen der Lungenbläschen von Mäusen und Ratten eindringen und dort zu Entzündungsreaktionen führen können. Nils Boeing zählt in seiner Veröffentlichung zum 22. Chaos Communication Congress Ergebnisse verschiedener Studien zu Gefahren durch Nanomaterialien auf²⁷. So sind C60-Moleküle, die so genannten Buckminster-Fullerene, nachweislich schädlich für Wasserflöhe und Forellenbarsche, die die Partikel über die Kiemen aufnehmen, von wo aus sie bis ins Gehirn gelangen. Auch die Pflanzenwelt kann erheblich beeinflusst werden. Untersuchungen mit Aluminium-Nanopartikeln wiesen auf reduziertes Wurzelwachstum bei verschiedenen Nutzpflanzen hin. Außerdem wird die Zusammensetzung des Bodens verändert. Es wird ebenfalls davon ausgegangen, dass die bakterizide Wirkung einiger Nanomaterialien negative Effekte in der biologischen Stufe von Kläranlagen hervorruft.

Eine geringere Gefahr geht wahrscheinlich von in einem stabilen Material eingebundenen Nanomaterialien aus. Diese befinden sich in Schichten oder Dispersionen, also beispielsweise

²⁷ Boeing, Nils: Die Risiken der Nanotechnik. 22. Chaos Communication Congress, 29. Dezember 2005.

in einer Matrix aus Kunststoffen in Antihalt-Beschichtungen oder in der Nanoelektronik. Dennoch ist nicht geklärt, wie diese Partikel sich nach der Entsorgung durch Verbrennung oder Zersetzung ausbreiten können.

Zu einer direkten Freisetzung kommt es jedoch bei den freien Nanomaterialien, die in der Kosmetikbranche, als Kontrastmittel in der Medizin oder gar in Lebensmitteln verwendet werden. Aufschluss über ihr Ausbreitungsverhalten können die Feinstäube aus Schweißrauch und Dieselmotoremissionen aufgrund ihrer ähnlichen Größe geben.

4. Bestehender Forschungsbedarf

Nach dem aktuellen Stand der Forschung können Nanomaterialien durch Rasternahfeldmikroskope, Rasterelektronenmikroskope oder so genannte Kondensationskernzähler nachgewiesen werden. Ein „sensitives Nachweisverfahren der Nanomaterialien in den Organen und Körperflüssigkeiten“²⁸ von Organismen würde aber eine Neuentwicklung darstellen. Eine mögliche Herangehensweise ist das Einbringen von zuvor „getracerten“ Nanopartikeln in naturnahe Modelle von „biologischen Systemen mit mehrgliedrigen Nahrungsketten“²⁹. Auf diese Weise können Anreicherung und Exposition in der realen Umwelt simuliert werden.

Generell müssen die Instrumente zur Messung der Partikelmassen- und Oberflächenkonzentration und der Größenverteilung verbessert werden. Standardisierte Tests mit einheitlichen Medien, Testdosen und Endpunkten sind unbedingt erforderlich. Dabei ist eine massenbezogene Dosisangabe eventuell nicht geeignet; die Oberfläche sollte als Maß für die Belastung vorgezogen werden.

Da eine Vielzahl von Nanomaterialien mit zahlreichen Modifikationen existiert, wäre der Aufwand einer ökotoxikologischen Testung für jeden einzelnen Stoff enorm. Eine Kategorisierung der Nanomaterialien würde diesen Aufwand reduzieren und gleichzeitig die Anzahl von Tierversuchen minimieren. Orthen schlägt eine Gruppierung und Bewertung der Nanomaterialien anhand physikalisch-chemischer Eigenschaften und ähnlicher Toxizität vor³⁰. Dadurch kann ein repräsentativer Stoff für jede Gruppe ausgewählt werden. Life Cycle Assessments, die die Toxikologie von der Produktion über den Konsum bis zur Entsorgung des Produktes betrachten, sind dabei unerlässlich.

Über Transportwege der Nanomaterialien in Organismen ist bis heute ebenfalls wenig bekannt. Die Aufnahme kann über die Lunge, die Haut und oral bzw. über den Verdauungstrakt erfolgen. Verteilung, Akkumulation, Persistenz und Ausscheidung von Nanopartikeln innerhalb des Organismus müssen besser erforscht werden. Auch die Ortsveränderung von Na-

²⁸ Orthen, Bruno , a. a.O., S. 7

²⁹ Markus, Peter; Kühling, Wilfried; Henn, Sebastian: Nanotechnologien nachhaltig gestalten. Konzepte und Praxis für eine verantwortliche Entwicklung und Anwendung. Tagungsprotokoll der Ev. Akademie Iserlohn im Institut für Kirche und Gesellschaft (2006).

³⁰ Orthen, Bruno , a. a.O., S. 41

nospheres (kugelförmige Anordnung) und Nanotubes (Nanoröhrchen) innerhalb verschiedener Zelltypen ist zu berücksichtigen.

Das Verhalten von Nanomaterialien in der Umwelt, also Verteilung, Akkumulation und Persistenz in Boden, Wasser, Luft und Biota, ist noch weniger untersucht. Dabei ist nicht nur auf die ursprünglichen Stoffverbindungen, sondern auch auf mögliche Umwandlungsprodukte, die von Organismen oder auf abiotischem Weg erzeugt werden, zu prüfen. Notwendig dafür sind das Ermitteln von Verteilungskoeffizienten und die Identifikation wichtiger Emissionsquellen. In Studien müssen akute und chronische Wirkung auf Organismen bzw. sensitive biologische Systeme getestet werden.

Die fortschreitende Entwicklung von Nanomaterialien birgt auch gesellschaftspolitische Herausforderungen: Gegenwärtig wird die breite Öffentlichkeit über diesen neu entstandenen Industriezweig wenig informiert und ist sich der Allgegenwärtigkeit der Nanoteilchen dementsprechend wenig bewusst. Es besteht folglich ein großer Bedarf an Kommunikation und wissenschaftlichen Studien zur Technologiefolgenabschätzung, welche die Entwicklung der Nanotechnologie unabhängig beurteilen³¹. Auf diese Weise könnte frühzeitig auf mögliche wirtschaftliche, gesellschaftliche, rechtliche und ethische Auswirkungen hingewiesen werden. Unerlässlich hierfür sind sowohl partizipative Projekte zur Technologiefolgenabschätzung, die alle relevanten Stakeholder einbeziehen, als auch die internationale Koordination der einzelnen Untersuchungen.

5. Mögliche Strategien der Gefahren- und Risikobeurteilung

Es empfiehlt sich, die Abschätzung der Umweltrisiken „aufgrund physikalisch-chemischer, toxikologischer und expositionsbezogener Grunddaten“³² durchzuführen. Ein großes Problem stellt dabei jedoch die große Vielfalt der Nanomaterialien dar. Sie existieren in verschiedenen Formen und bestehen aus unterschiedlichen Materialien. Abhängig von Herstellungsverfahren, nachträglicher Reinigung und Funktionalisierung ergeben sich darüber hinaus abweichende physikalische und chemische Eigenschaften. In welchem Maße müssen also die bisherigen Verfahren verändert werden, um die Gefahren- und Risikobeurteilung an die Nanotechnologie anzupassen?

Die Abschätzung und Bewertung von Umweltrisiken stützt sich auf zwei Pfeiler, die produzierenden Betriebe und die Forschung. Aufgabe der Industrie ist es, Informationen zu Größe, Form, chemischer Zusammensetzung, Oberflächenveränderung und Ladung, Adsorbierbarkeit, Löslichkeit, Persistenz, Hydrophilie und Lipophilie ihrer Nanoprodukte zu sammeln. Außerdem muss abgeschätzt werden, welche Belastung und welches Risiko von den Substanzen ausgehen. Ist die Abgabe in Wasser, Boden, Luft oder den menschlichen Körper während Produktion, Gebrauch und Beseitigung möglich? Letztendlich sollten bereits vor-

³¹ Dr. Meili, Christoph; Widmer, Markus; Husmann, Synthetische Nanomaterialien: Risikobeurteilung und Risikomanagement - Grundlagenbericht zum Aktionsplan, Bundesamt für Umwelt BAFU (2007).

³² ebd., S. 18

handene Risikoabschätzungen für Nanomaterialien des Betriebs und die daraus hervorgegangenen Resultate aufgegriffen werden. Allerdings ergab ein von der Schweizer Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (kurz Empa) durchgeführtes Gutachten über 40 Firmen unterschiedlicher Größe in der BRD und der Schweiz, dass nur ein Drittel der Firmen eigenständig Risikoabschätzungen zu ihren Nanomaterialien betreibt und selbst in diesen Fällen keine systematische Herangehensweise existiert³³.

Ein Beispiel für das unzureichende Wissen über Toxikologie der Nanomaterialien ist der in Abbildung 2 dargestellte Ausschnitt eines Sicherheitsdatenblatts, das von einer Nanoröhrchen produzierenden Firma verfasst wurde: Bei den R(isiko)-Sätzen werden keine möglichen Umweltrisiken aufgeführt. Es wird nur von Gefahren durch Inhalation gesprochen. In Bezug auf die Ökologie wird von einer hohen „chemischen Inertheit des Materials“ und daher von einem geringen Risikopotential ausgegangen. Es wird jedoch vermutet, dass Nanomaterialien aufgrund ihrer geringen Größe in Organismen in der Umwelt eindringen können und dort angehäuft oder umgewandelt werden.

12. Angaben zur Ökologie

Die unkontrollierte Freisetzung und Deponierung des Produktes in ungebundener Form ist zu vermeiden. Aufgrund der chemischen Inertheit des Materials ist unter natürlichen Umgebungsbedingungen Luftverschmutzung durch Verdampfung ausgeschlossen.

15. Vorschriften

Gefahrensymbol „Xn“ gesundheitsschädlich (Selbstkennzeichnung)
Risiko- und Sicherheits-Sätze nach 67/548/EEC

R-Sätze

R37	Reizt die Atmungsorgane
R68/20	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen

Abbildung 2: Sicherheitsdatenblatt eines Nanotubes-Produkts.

Howard und de Jong stellten 2004 einen systematischen Fragenkatalog zu synthetisch hergestellten Nanomaterialien zusammen, der eine vorläufige Risikoabschätzung noch vor Produktionsanlauf möglich macht³⁴ (vergl. Abbildung 3). In diesem wird nach dem Vorhandensein verschiedener Risikofaktoren gefragt und abhängig von der Beantwortung ergeben sich zu prüfende Folgekriterien. Schließlich kann dann eine Einteilung in die verschiedenen Prioritätsklassen „gering“, „mittel“ und „hoch“ erfolgen. Entscheidende Kriterien sind beispiels-

³³ Helland, Asgeir; Scheringer, Martin et al.: Risk assessment of engineered nanomaterials: a survey of industrial approaches. In: Environmental Science & Technology, Jg. 42 (2008), S.640–646.

³⁴ Howard, Vyvyan; de Jong, Wim H.: Nanotechnologies: A Preliminary Risk Analysis on the Basis of a Workshop Organized in Brussels on 1–2 March 2004 by the Health and Consumer Protection Directorate General of the European Commission.

weise Produktionsmengen von über einer Tonne pro Jahr, hohe Löslichkeit oder Erkenntnisse über toxikologische Wirkungen.

Das Hauptaugenmerk der Forschung sollte wie üblich auf der Untersuchung von Mutagenität, Karzinogenität und Reproduktionstoxizität liegen. Dabei ist die bereits angesprochene Aufteilung von Nanomaterialien in Gruppen nach ähnlicher Toxizität unerlässlich. Dies beinhaltet zunächst die Unterscheidung von anorganischen und organischen Nanomaterialien. Werden zudem einerseits verschiedene Größen von einem Material getestet, so können prinzipielle Aussagen zum Einfluss der Oberfläche getroffen werden, während andererseits Untersuchungen von verschiedenen Materialien mit gleicher Größe Aufschluss auf die Bedeutung der Materialeigenschaften geben. Außerdem kann die Wirkung von Oberflächen- und Materialmodifikationen mit Hilfe eines Nanostoffs ermittelt werden, der in verschiedenen die Oberflächenmodifikation oder Form betreffenden Varianten vorliegt.

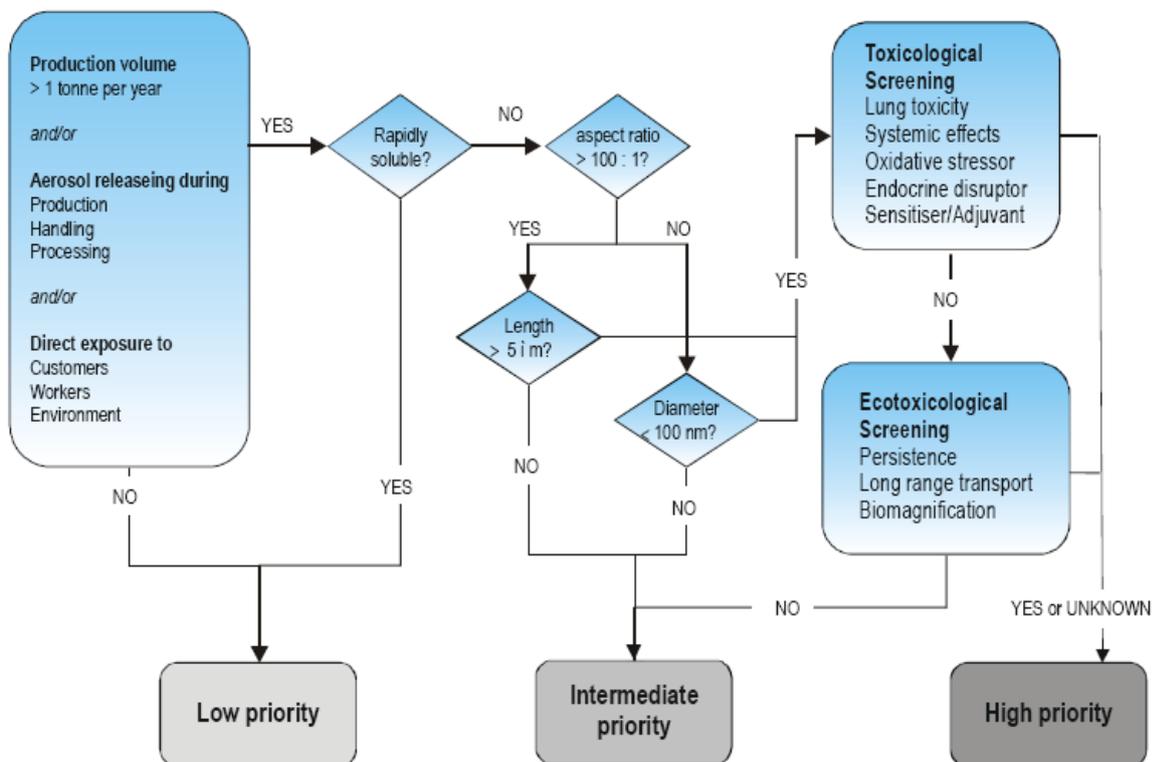


Abbildung 3: Systematischer Fragenkatalog zur Risikoabschätzung von Nanoprodukten. Nach Howard und de Jong (2004).

Letztendlich müssen weitere In-Vivo-Studien durchgeführt werden. Diese sind auch rechtlich gesehen notwendig für regulatorische Instrumente wie REACH oder die Biozidrichtlinie. Das bedeutet, dass die Absorption, die Verteilung und der Metabolismus in verschiedenen Zielorganen (Lunge, Hirn, Leber etc.) und die Ausscheidung von Nanomaterialien aus dem Organismus untersucht werden müssen. Dies erfordert allerdings das bereits angesprochene „sensitive Nachweisverfahren der Nanomaterialien in den Organen und Körperflüssigkeiten“, welches methodisch gegenwärtig nicht ausgereift ist.

6. CENARIOS® als Standard für die Risikoabschätzung von Nanomaterialien

Wie die Industrie in der Zukunft flächendeckend mit den Nanomaterialien umgehen könnte, zeigt das Beispiel CENARIOS®, das so genannte Certifiable Nanospecific Risk Management and Monitoring System. Es handelt sich dabei um ein von der Innovationsgesellschaft und dem TÜV SÜD ausgearbeitetes, weltweit anerkanntes „zertifizierbares Risikomanagement- und Monitoringsystem für die Nanotechnologie“. Es liefert laut Aussage der Entwickler zunächst ein System der objektiven Risikobewertung auf dem neusten Stand der Wissenschaft und Technik, das sowohl Produkt- als auch Prozessrisiken aufzeigen soll, und darüber hinaus einen Maßnahmenkatalog zur Risikominimierung. Außerdem wird das Unternehmen bei der Behebung von Defiziten im Bereich der Vorsorge unterstützt. Nicht zuletzt wird es fortwährend über technische und gesellschaftspolitische Entwicklungen auf dem Gebiet der Nanotechnologie informiert. Auf diese Weise soll der produzierenden Firma ein Verfahren zur „kontinuierlichen und effizienten Risikoabschätzung“ geboten und damit mehr Vertrauen bei den Kunden geschaffen werden. Das Zertifikat für das Risikomanagement ist nicht gleichzusetzen mit einem Produktzertifikat, das die Unbedenklichkeit eines Nanoprodukts belegen würde.

Es ist gut möglich, dass mit der Zeit mehr und mehr Betriebe das Gütesiegel für ihre Risikoabschätzung erhalten wollen, dieses sich dadurch zu einem Sicherheitsstandard entwickelt und die Industrie auf diese Weise unabhängig von regulatorischen Kontexten zu mehr Bewusstsein für Risiken, die von Nanomaterialien ausgehen, gelangt.



Abbildung 4: Gütesiegel von CENARIOS®

7. Fazit

Nanomaterialien sind in verschiedensten Bereichen von Wissenschaft und Industrie auf dem Vormarsch. Fördergelder zur Neu- und Weiterentwicklung von Nanomaterialien sind leicht

zu erhalten. Dieser Industriebereich verspricht schließlich große Zukunftschancen zu haben. Die Risikoabschätzung wird jedoch oft für überflüssig gehalten. Es gibt keine systematische Herangehensweise für die Risikoabschätzung, das toxikologische Potential der Nanomaterialien wird unterschätzt und der Gesetzgeber wird in näherer Zukunft keine einheitlichen, auf die Besonderheiten von Nanopartikeln zugeschnittenen Maßnahmen einleiten.

Um die großen Defizite im Bereich der Abschätzung und Bewertung von Umweltrisiken durch Nanomaterialien zu beheben, müssen diese als neue Technologie aufgefasst werden. Der Fokus sollte also nicht, wie üblich, auf den chemischen, sondern auf den physikalischen Eigenschaften der Nanoteilchen und den daraus resultierenden Gefahren liegen. Gesetzliche Vorschriften für den Umgang mit Nanomaterialien können nur geschaffen werden und bestehen, wenn die Methoden zur Gefahren- und Risikobeurteilung standardisiert werden. Dazu müssen die „Unsicherheiten hinsichtlich der Eignung der bisherigen Testmethoden, Prüfstrategien und Bewertungsverfahren“³⁵ ausgeräumt werden. Ohne die weitere Erforschung der Umweltrisiken, die von den Nanopartikeln ausgehen, kann auch keine Anpassung des gesetzlichen Rahmens an diese neue Technologie erfolgen.

Eine neue Herausforderung stellen die Nanomaterialien auch in Bezug auf die „Verschmelzung von Nano-, Bio-, Informations- und Neurotechnologie“³⁶ dar. Ihr Eroberungszug kann nicht auf ein Gebiet begrenzt werden, sondern führt zu einer neuartigen Kombination von Wissenschaftsbereichen, die komplexer und schwieriger zu beherrschen sein wird. Anstrengungen zur Verbesserung der Kenntnis, Abschätzung und Bewertung der Umweltrisiken durch Nanomaterialien müssen daher höchste Priorität erlangen, sowohl in der Industrie als auch in der Forschung.

8. Literatur

Boeing, Nils: Die Risiken der Nanotechnik. 22. Chaos Communication Congress, 29. Dezember 2005.

Boeing, Nils: Riskante Zwerge. In: Greenpeace Magazin, Nr.2 (2008).

Helland, Asgeir; Scheringer, Martin et al.: Risk assessment of engineered nanomaterials: a survey of industrial approaches. In: Environmental Science & Technology, Jg. 42 (2008).

Markus, Peter; Kühling, Wilfried; Henn, Sebastian: Nanotechnologien nachhaltig gestalten. Konzepte und Praxis für eine verantwortliche Entwicklung und Anwendung. Tagungsprotokoll der Ev. Akademie Iserlohn im Institut für Kirche und Gesellschaft (2006).

³⁵ Orthen, Bruno, a. a.O., S. 37.

³⁶ Boeing, Nils, a. a.O., S. 7

Meili, Christoph; Widmer, Markus; Husmann, Synthetische Nanomaterialien: Risikobeurteilung und Risikomanagement - Grundlagenbericht zum Aktionsplan. Bundesamt für Umwelt BAFU (2007).

Orthen, Bruno : Nanotechnologie: Gesundheits- und Umweltrisiken von Nanomaterialien – Forschungsstrategie. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin BAuA (2007).

Schmundt, Hilmar; Verbeet, Markus: Kleine Teilchen, großes Risiko. In: Der SPIEGEL, Nr. 24 (2008).

Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR): Opinion on The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies, (Oktober 2005).

XIII. Plastikabfälle in der Meeresumwelt

Igor Kostyuk

1. Einleitung

Weltweit werden jährlich 225 Millionen Tonnen Plastik produziert. Es wird aus Erdöl hergestellt und ist u.a. ideal für Hausgebrauch, weil es robust, extrem lange haltbar und sehr billig ist. Die Recyclingrate für Plastik liegt bei wenigen Prozenten. Ein herausragendes Merkmal von Kunststoffen ist, dass sich ihre technischen Eigenschaften, wie Formbarkeit, Härte, Elastizität, Bruchfestigkeit, Temperatur-, Wärmeformbeständigkeit und chemische Beständigkeit, durch die Auswahl von Ausgangsmaterial, Herstellungsverfahren und Beimischung von Zusatzstoffen in weiten Grenzen variieren lassen.

Im 17. und 18. Jahrhundert brachten Naturforscher aus Malaysia und Brasilien aus milchigen Baumsäften gewonnene elastische Massen mit. Für diese wurde in Deutschland der Begriff „Gummi“ eingeführt. Seit Mitte des 19. Jahrhunderts entwickelte sich eine rasch wachsende Gummi-Industrie. Als Vater der Polymerchemie gilt der deutsche Chemiker Hermann Staudinger. 1920 veröffentlichte er in den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ einen Artikel, der als Begründung der modernen Polymerwissenschaften gilt. Vor allem in den Jahren von 1924 bis 1928 folgten weitere wichtige Theorien über den Aufbau von Kunststoffen, welche die Grundlage für das heutige Verständnis dieser Werkstoffklasse bilden. Für diese Arbeiten erhielt Staudinger 1953 den Nobelpreis. Die Arbeiten Staudingers ermöglichten der Chemie nun auf der Basis gesicherter naturwissenschaftlicher Grundlagen eine rasante Entwicklung auf dem Gebiet der Polymerchemie. Vor allem nach 1950 nahm, aufgrund der zahlreichen Erfolge auf dem Gebiet der Polymerchemie, die Produktion von Kunststoffen enorm zu (Tab. 1). Die Kunststoffindustrie ist bis heute eine Wachstumsbranche.

Jahr	Weltproduktion (Tonnen pro Jahr)
1949	1000000
1976	50000000
2003	200000000

Tabelle 1: Weltproduktion von Kunststoffen

Da Plastik zu wenig recycelt wird, landen große Mengen des Plastiks stattdessen in den Ozeanen. Müll wird von Schiffen abgeworfen, einige Container gehen beim Transport verloren und Abfälle gelangen durch die Flüsse oder Kanalisation in die Ozeane. Experten schätzen, dass jede Stunde 675 Tonnen Müll ins Meer geworfen werden, rund 50% davon ist Plastik.

Im Nordpazifik kann man das Problem besonders gut beobachten. Zwischen Kalifornien und Hawaii in Nordpazifischen Strömungskreis entstand ein gigantischer Plastikteppich, so groß wie Texas (Abb. 1). Er ist rund 3 Millionen Tonnen schwer. Das Wasser fließt dort in einer langsamen Spirale im Uhrzeigersinn und die Winde sind sehr schwach, die Strömung treibt alle schwimmenden Stoffe in das Zentrum des Wirbels, dadurch bleibt der Müll in diesem Plastikteppich. Das Zentrum dieses Wirbels liegt etwa 2000 km östlich von Hawaii entfernt. Auf 1 kg Plankton kommen hier 6 kg Plastik. Außerdem gibt es noch weitere kleinere Müll-Wirbeln in Südpazifik, im Atlantik und im Indischen Ozean.

Schmutzige Wirbel Meeresströmungen, in denen sich Abfälle ansammeln

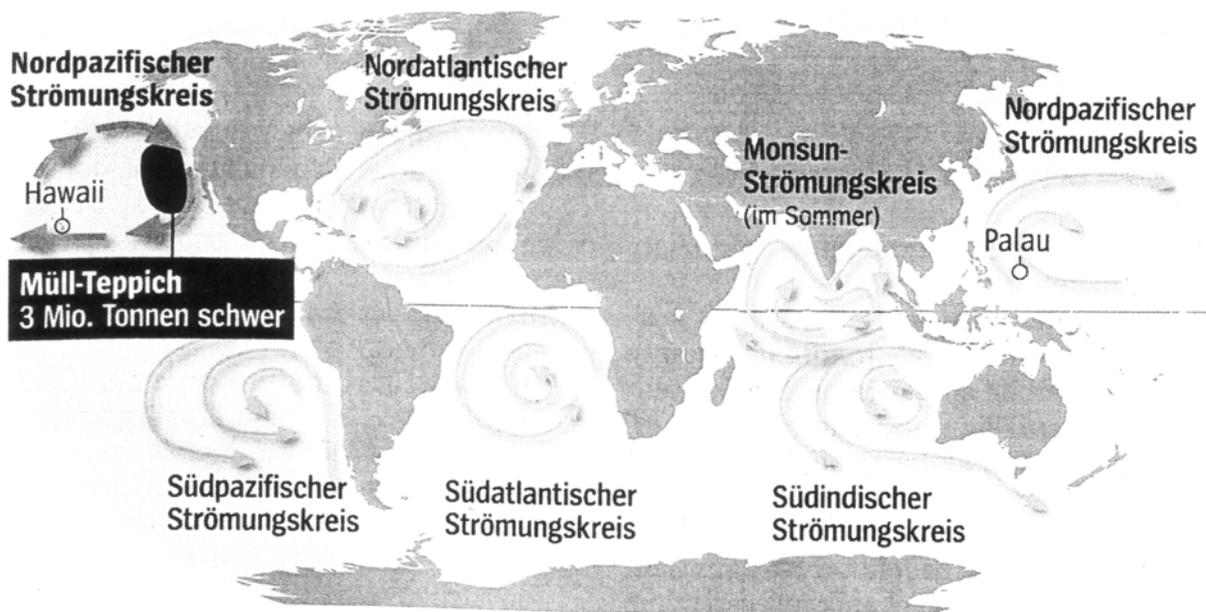


Abbildung 1 : Meeresströmungen und Müllteppiche

Plastikabfälle sind sowohl für Menschen als auch für die Umwelt gefährlich. Organismen siedeln sich auf dem Plastikschat an. Auf diese Weise gelangen Pflanzen und Tiere in Gebiete, die weit entfernt von ihren eigentlichen Lebensräumen liegen. Diese Meeresanhalter können dann in ganz neue Habitate vordringen und für die dort heimischen Arten gegenüber als unwillkommene Störenfriede auftreten. Durch die Nahrungsaufnahme von Plastik erhöht sich die Sterblichkeit bei Meerestieren. Außerdem beinhalten Plastikpartikeln große Mengen von giftigen Chemikalien. Natürlich schwimmt nicht alles Plastik im Meer herum. Etwa 70% des gesamten Plastikabfalls sinken auf den Meeresgrund, diese Plastikgegenstände können alles Leben auf dem Meeresgrund unter sich begraben und ersticken. Laut „Greenpeace“ kommen

auf einen Quadratmeter Meeresboden 110 Plastikgegenstände. Für die Nordsee ergibt das 600000 Tonnen.

2. Transport von Meeresorganismen auf dem Schutt

2.1. Arten des Schuttes

Die Kolonisation durch ausländische Arten stellt eine der größten Bedrohungen für die globale Artenvielfalt dar. Der menschliche Abfall verdoppelt die Verbreitungschancen für Lebewesen. Obwohl die Pole vor dieser Invasion durch die eiskalten Meeresoberflächentemperaturen geschützt werden, sind auch diese bedroht, da sie die sich am schnellsten erwärmenden Gebiete auf der Welt sind.

Wie Menschen so erfahren auch Seeorganismen jetzt einmalige Verfügbarkeit und Dauer des Transports. Schwimmschutt ist das häufigste Meeresverkehrssystem für die Meeresorganismen und ist verantwortlich für die weite Verbreitung von vielen Meerestieren, die sie zu problemlosen Überfahrt verwenden. Es gibt zwei Arten des Schwimmschuttes: natürliches Schutt, wie vulkanischer Felsen, Bimsstein (Abb. 2), Holz und künstliches Schutt, wie Plastik. Der natürliche Schutt hat schon immer Organismen transportiert. Aber es hat kürzlich eine explosive Zunahme des künstlichen Schuttes in den Ozeanen gegeben. Zum Beispiel verdoppelte sich die Menge des Schuttes rund um die Küste Großbritanniens von 1994 bis 1998 und erhöhte sich 100-fach in Teilen der südlichen Ozeane in den 1990er Jahren.



Abbildung 2 : Bimsstein - natürliches Schutt

Viele Arten von Tieren verwendet Meeresschutt wie ein Mobilheim, insbesondere Entenmuscheln, Würmer und Mollusken. Die erfolgreiche natürliche Verbreitung ist die von Arten mit längerer Lebensdauer der Larven, wie die bryozoa membranipora. Die meisten der anderen kolonisierenden Tieren, wie zum Beispiel die hydroid halecium, haben eine kurze Lebensdauer der Larven und keine offensichtlichen Mittel zur Verbreitung. Ozeanischer Schutt bietet deshalb eine Hauptgelegenheit für die Verbreitung solcher Arten an. Eine andere Gelegenheit für die Invasion von neuen Habitaten durch ausländische Organismen wird durch das Festhalten an den Rümpfen von Schiffen präsentiert. Verglichen mit Schiffen jedoch ist künstlicher

Schutt länger anhaltend und reist langsamer, diese Faktoren begünstigen das Überleben von kolonisierenden Lebewesen.

2.2. Künstlicher Schutt in den Ozeanen

Forscher untersuchten Schutt auf 30 Inseln (Abb. 3), und fanden, dass 20-80 % dieses Schuttes künstlichen Ursprungs waren (Abb. 4a), von denen der größte Anteil in den südlichen Ozeanen war. Da das Land dort keine Wälder hat, gibt es kaum lokalen natürlichen Schutt. Aber es gab allgemein weniger künstlichen Schutt in der südlichen Hemisphäre als bei gleichen Breiten in der nördlichen Hemisphäre, vermutlich weil es dort weniger Menschen und mehr Ozeane gibt.

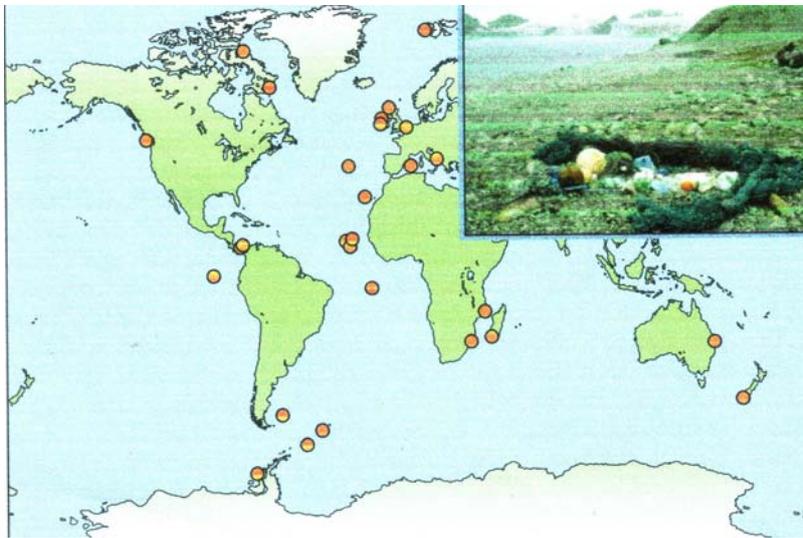


Abbildung 3 : Standorte untersuchter Inseln

Anscheinend hat die Entfernung der Inseln vom Festland keinen Einfluss auf den Anteil des Kolonisationsschuttes (Abb. 4b). Der Breitengrad ist ein guter Parameter für Menge des Kolonisationsschuttes bis ca. 60° (Abb. 4b), darüber hinaus wurden keine Probleme mit den kolonisierenden Schutt festgestellt. Wie man sieht fällt die Anzahl des kolonisierenden Schuttes mit der Steigung der Breiten. Mögliche Erklärungen sind höhere Wellen oder das Fehlen von Pol-gebundenen Strömungen, wie in der Antarktis oder erhöhter UV-Strahlung aber die anhaltend niedrigen Temperaturen sind die wahrscheinlichste Ursache. Wenn die niedrigen Temperaturen das größte Hindernis für eine Invasion von Meeresorganismen sind, dann könnte die polare Erwärmung diese Beschränkung lindern. Ein aktuelles Modell sagt einen Temperaturanstieg von mehr als 2°C über die nächsten 100 Jahre in den südlichen Ozeanen voraus. Wohingegen das geologisch junge Nordpolarmeer durch die Invasion von neuen Arten immer beeinflusst wurde, werden die Ozeane um die Antarktis, die durch den Circumpolar Strom seit mindestens 25 Millionen Jahren isoliert sind, größtenteils durch endemische Arten bevölkert. Die Invasion der transportierten Lebewesen könnte deshalb in diesen Ozeanen ökologisch bedeutender werden.

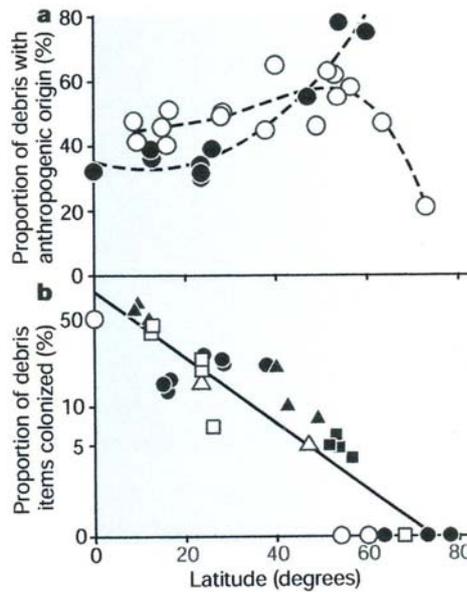


Abbildung 4 : Schutt an verschiedenen Breiten

- a) Das prozentuelle Verhältnis des künstlichen Schuttes zu den gesamten Schutt auf den verschiedene Breitengraden
- b) Das prozentuelle Verhältnis des kolonisierenden Schuttes zu den gesamten Schutt auf den verschiedene Breitengraden

Weißer Symbole: Inseln in der Nördlichen Halbkugel

Schwarze Symbole: Inseln in der Südlichen Halbkugel

Kreise: Inseln 100 km vom Festland entfernt

Dreiecke: Inseln 10 km vom Festland entfernt

Quadrate: Inseln weniger als 10 km vom Festland entfernt

3. Nahrungsaufnahme von Plastik

3.1. Sterblichkeit bei Meerestieren durch Nahrungsaufnahme von Plastik

Das ganze, in die Ozeane geworfene Plastik bleibt entweder als ganze Objekte oder zerfällt in kleine Bruchstücke, von denen einige weniger als 20 µm groß sind. Große Objekte des Schuttes verursachen Probleme bei der Aufnahme der Nahrung, sowie vermehrte Verletzungen und Sterblichkeit bei Vögeln, Schildkröten und Säugetieren. Zum Beispiel verheddern sich Meerestiere in Plastiknetzen, Seeotter ersticken am Plastik und Meeresschildkröten verschlucken Einkaufstüten, weil sie diese für Quallen halten. Außerdem wird Plastik im Meer von Hochseevögeln wie Albatross und Eissturmvogel mit Nahrung verwechselt, die Tiere verhungern und verdursten, da die Plastikteile ihre Mägen verstopfen und keinen Platz mehr für Flüssigkeit und echte Nahrung lassen. Zudem wird der Plastikmüll an die Nachkommen verfüttert, denen das gleiche Schicksal droht. Auch mikroskopische Bruchstücke werden aufgenommen, aber alle Folgen sind noch unbekannt. Obwohl man weiß, dass Plastikteilchen giftige Chemikalien beinhalten, die möglicherweise in die Nahrungskette weitergeleitet werden können, nachdem sie von Meereslebewesen gefressen werden.

Es wurde eine Studie an 600 toten Eissturmvögeln durchgeführt, die an die Küste der Nordsee geschwemmt worden waren. Die Forscher obduzierten die Vögel und fanden heraus, dass 95% der Tiere unverdauliche Plastikabfälle gefressen hatten. Im Schnitt waren es 44 Objekte pro Vogel. Es lässt sich nicht in jedem Fall feststellen, ob der Müll die Vögel umgebracht hat, aber Plastik erschwert die Verdauung und verursacht Darmverschlüsse. Somit können die Tiere keine Nahrung aufnehmen, weil ihre Mägen voll mit Plastik sind.

3.2. Winzige Plastikteilchen

Unter Einwirkung von Sonnenlicht, Wellenbewegung und mechanischem Abrieb zerfällt Plastik langsam in immer kleinere Partikel. Man untersuchte Sand an einer englischen Küste. In den Sandproben machten die Abfallpartikel bis zu einem Viertel des gesamten Gewichts aus. Diese winzigen Teilchen können von Kleinstlebewesen als Nahrung aufgenommen werden. Wenn das Kunststoffpulver nur fein genug sei, könne selbst Zooplankton es verschlucken. Dann wird es erst recht gefährlich, denn dadurch könnten Toxine, die es in den Plastikpartikeln gibt (z.B. Polychlorierte Biphenyle (PCB), Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und Nonylphenol (NP)), in den Organismus größerer Tiere gelangen und in der Nahrungskette immer weiter steigen bis sie in unseren Lebensmitteln landen.

Um herauszufinden wie viele Lebewesen Plastikpartikeln aufnehmen, sammelten Forscher Wattwürmer, Sandflöhe und Entenmuscheln. Dann steckten sie diese in ein Aquarium und gaben ihnen mundgerechte Plastikpartikeln. Alle drei Arten fraßen die Plastikpartikeln. Die Tiere starben nicht während des Experiments aber ein Großteil der Plastikpartikel blieb in ihren Körpern.

3.3. Pellets

Zu diesen winzigen Bruchstücken kommen weitere kleine Plastikstückchen hinzu: Pellets (Abb. 5). Pellets sind kleine Körnchen normalerweise der Form eines Zylinders oder einer Scheibe mit einem Durchmesser von wenigen Millimetern (0,1-0,5 cm). Sie sind weit verbreitet, überall in den Ozeanen, auf der ganzen Welt. Diese Kunststoffteilchen sind industrielles Rohmaterial für die Kunststoffindustrie, das an die verarbeitenden Betriebe transportiert wird, wo man sie umschmelzt und in die Endprodukte gießt. Pellets können in die Umwelt, sowohl während der Herstellung als auch während des Transports unbeabsichtigt freigesetzt werden. Die freigesetzten Pellets gelangen durch die Kanalisation und Flüsse schließlich in die Ozeane. Pellets können auch direkt in die Ozeane durch zufällige Stürze während des Verschiffens gelangen. Sie werden weit im Ozean verteilt und an Stränden und Wasseroberflächen überall auf der Welt gefunden. Eine wachsende Produktion des Kunststoffs führt zu einer messbaren Zunahme der Plastikverschmutzung in den Ozeanen. Eine bedeutende Zunahme der Konzentrationen vom Plastik, einschließlich der Pellets, wurde im nördlichen Pazifik von den 1970er Jahren bis zum Ende der 1980er Jahre beobachtet.



Abbildung 5 : Plastikpellets

Einige Studien berichteten in den 1970er Jahren, dass im Meer gefundene Pellets PCB enthalten. Viele Arten von Seeorganismen (z.B. Seevögel) fressen diese Pellets. Ein Anstieg der Häufigkeit und Menge der Kunststoff-Einnahme von Seevögeln spiegelt den Anstieg der Kunststoff-Verschmutzung in den Ozeanen. In diesem Zusammenhang gibt es Sorgen über die mögliche Übertragung von PCB und anderen Schadstoffen in den Organismus der Meerestiere und die anschließenden unerwünschten Auswirkungen. Es wurde eine Korrelation zwischen der Masse von aufgenommenem Plastik und PCB-Konzentrationen im Fettgewebe von Seevögeln bemerkt. Das ist ein Hinweis darauf, dass Kunststoffteilchen giftige Chemikalien an die Meerestiere übertragen könnten.

Es gab bis jetzt nur begrenzte Informationen über ihre Art und Quellen von Chemikalien in den Pellets. Es gibt zwei plausible Mechanismen, durch die Chemikalien in die Pellets gelangen. Eines ist Absorption von wasserunlöslichen Chemikalien (z.B. PCB oder DDT) aus Meerwasser. Man vermutet nämlich, dass die Pellets wie eine Art «chemischer Schwamm» funktionieren. Ein anderer plausibler Mechanismus kann Kunststoffzusätze sein. Verschiedene synthetische Chemikalien sind in den Pellets als Zusatzstoffe enthalten. Einige davon sind für die Tierwelt potenziell schädlich. Pellets bestehen aus verschiedenen Typen von Polymeren (z.B. Polypropylen, Polyäthylen, Polystyrol) mit verschiedenen Oberflächenstrukturen. Jeder Polymer-Typ enthält verschiedene Zusatzstoffe, deshalb können verschiedene Pellets unterschiedliche Chemikalien enthalten.

3.4. Polypropylen

Polypropylen ist ein im Ozean stark verbreiteter Polymer-Typ (Abb. 6). Es handelt sich um ein sehr leichtes, festes und mechanisch belastbares Kunststoff mit der geringsten Dichte aller Massenkunststoffe. Aufgrund dieser Eigenschaften hat es teilweise Metallwerkstoffe verdrängt. Ein erheblicher Teil des Polypropylens wird für Lebensmittelverpackungen aufgewendet, weitere Anwendungsgebiete sind: Automobilindustrie (als Material für Luftfiltergehäuse, [Spoiler](#), Scheinwerfergehäuse, Sitzbezüge, Gaspedale, usw.), Bauwesen (Gartenmöbel, Klodeckel, Kunstrasen, Möbelscharniere, usw.) und sonstiges (Brillenetuis, Koffer, Schulranzen, sterilisierbare medizinische Geräte, usw.).

Polypropylen wurde 1951 zum ersten Mal von Dr. Karl Rehn synthetisiert. Die großtechnische Synthese begann 1957 durch die Arbeit von Giulio Natta. Im Jahr 2001 wurden bereits 30 Millionen Tonnen Polypropylen hergestellt.

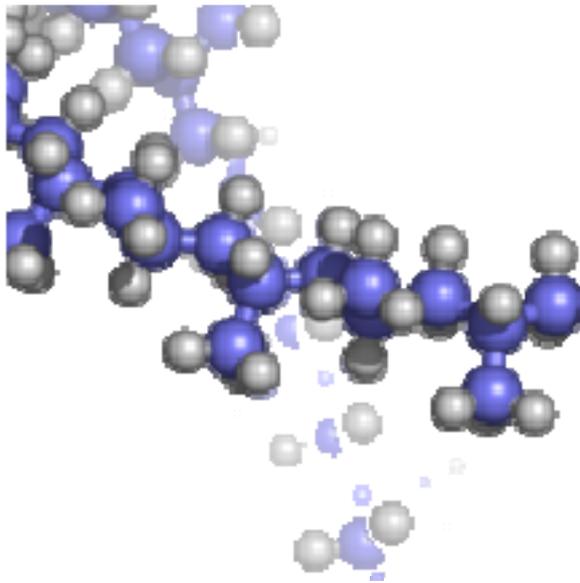


Abbildung 6 : Stäbchenmodell des Polypropylens

Kohlenstoff blau

Wasserstoff grau

Formel: C_3H_6

Molare Masse: 42,08 g/mol

4. Plastikteilchen als Transportmedium für Chemikalien

4.1. Studie zur Bestimmung der Chemikalien-Quelle in den Pellets

Pellets wurden von vier Badegebieten vor der Küste Japans aufgesammelt; Kasai Seepark, Keihin Kanal im Industriekomplex in der Bucht von Tokio, Kugenuma Strand am Pazifischen Ozean und Shioda Strand am Japanischen Meer (Abb. 7). Man untersuchte sie auf PCB, DDT und NP, weil PCB und DDT wasserunlöslich und in den Ozeanen weit verbreitet sind, während NP und seine Derivate oft als Zusatzstoffe für Kunststoffe verwendet werden. PCB und DDT sind bekannte giftige Chemikalien. Die Giftigkeit von NP ist zurzeit auch besorgniserregend, weil ihre endokrinen Unterbrechungsfähigkeiten kürzlich offenbart worden sind.

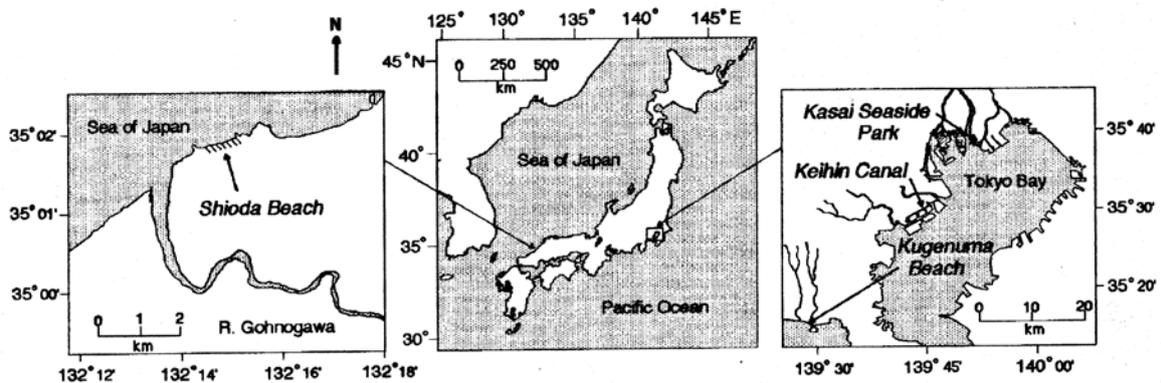


Abbildung 7 : Vier Badegebiete an der Küste Japans, wo die Pellets aufgesammelt wurden

Im Kasai Seepark, am Kugenuma und Shioda Strand wurden Pellets an den Stränden nach der Flut gesammelt. Damit es keine Verunreinigungen beim Sammeln gab, wurden die Pellets eins nach dem anderen von der Sand-Oberfläche mit einer Pinzette aus rostfreien Stahl oder mit der Hand aufgenommen, dabei trug man die Polyäthylen-Handschuhe. Die vorherige Prüfung bestätigte, dass keine Rückstände von PCB, DDT und NP an den Pinzetten oder Handschuhen gab. Am Shioda Strand wurden einige Stichproben der Pellets mit bloßen Händen gesammelt. Am Keihin Kanal wurden die Pellets, die auf der Wasseroberfläche schwimmen, mit einem Netz aus rostfreien Stahl gesammelt. Die Proben wurden in Glasflaschen bei -30 °C bis zu der Analyse aufbewahrt. Vor der chemischen Analyse wurden aus den Proben per Infrarotspektroskopie nur die Polypropylen-Pellets ausgesucht.

4.2. Wiederholte Extraktion

Um rauszufinden mit welchen Lösungsmittel man am besten die Chemikalien aus den Polypropylen-Pellets extrahieren kann, wurden zwei Extraktionen durchgeführt. Eine Probe wurde zweimal (je 8 h) mit Hexan, während eine andere Probe dreimal (je 8 h) mit Methanol extrahiert wurde. Die Ergebnisse der wiederholten Extraktion zeigen an, dass Hexan ein passendes Lösungsmittel für die Polypropylen-Pellets ist. Keine nennenswerte Menge (<1%) der Chemikalien (PCB, DDE und NP) wurde in der zweiten Hexan-Extraktion im Vergleich mit der ersten Extraktion festgestellt (Tab. 2). Andererseits wurden wesentliche Menge (12-80 %) von den Chemikalien in der zweiten Methanol-Extraktion entdeckt (Tab. 2). Sogar in der dritten Methanol-Extraktion wurden 7-43 % der Chemikalien gefunden (Tab. 2), dass zeigt, dass Methanol als Extraktionslösungsmittel unzureichend ist. Man vermutet, dass der Unterschied in der Extraktionsleistungsfähigkeit zwischen Hexan und Methanol mit der Form der Pellets verbunden ist.

	extraction period (h)	% ΣPCB ^c DDE NP		
Hexane				
first	8	100	100	100
second	8	0.03	0.01	1
MeOH				
first	8	100	100	100
second	8	16	12	80
third	8	13	7	43

Tabelle 2 : Ergebnisse der wiederholten Extraktion mit Hexan und Methanol

4.3. Chemikalien-Konzentrationen in den aufgesammelten Pellets

Nachdem die Wissenschaftler das passende Lösungsmittel gefunden haben, konnten sie auch die Konzentrationen von PCB, DDT und NP in den aufgesammelten Polypropylen-Pellets feststellen. Konzentrationen von PCB, DDT und NP variierten bei den Polypropylen-Pellets: PCB (3,97-117 ng/g), DDT (0,16-3,1 ng/g), und NP (0,13-16 µg/g) (Tab. 3). Die höchsten

Konzentrationen von PCB und DDT in den Polypropylen-Pellets gab es in Keihin Kanal, während die höchste Konzentration von NP in Kasai Seepark gab. Die niedrigsten Konzentrationen aller untersuchten Chemikalien in den Polypropylen-Pellets gab es am Shioda Strand. Die NP-Konzentrationen waren überall viel höher als die PCB- und DDT-Konzentrationen.

	ΣPCB^a (ng/g)	DDE (ng/g)	nonylphenol (μg/g)
Kasai Seaside Park	97.3	2.0	16
Keihin Canal	117	3.1	8.9
Kugenuma Beach	43.5	1.6	12
Shioda Beach	3.97	0.16	0.13

Man sieht die Raumunterschiede durch die Schadstoff-Konzentrationen und Schadstoff-Zusammensetzungen in den Polypropylen-Pellets. PCB- und DDT-Gehalt in den Polypropylen-Pellets vom Kasai Seepark, Keihin Kanal und Kugenuma Strand waren deutlich höher als das vom Shioda Strand. Da, wie man vermutet, die Quelle von PCB und DDT umgebendes Meereswasser ist, könnten die Unterschiede der Schadstoff-Konzentrationen in den Polypropylen-Pellets den Grad der Verschmutzung in der Umgebung widerspiegeln. Da Kasai Seepark, Keihin Kanal und Kugenuma Strand stärker urbanisiert und industrialisiert sind, als Shioda Strand, sind diese Gebiete auch stärker verunreinigt.

4.4. Das Feldabsorptionsexperiment

Um die Quellen von PCB, DDT und NP festzustellen wurde das Feldabsorptionsexperiment durchgeführt. Dabei wurden reine Polypropylen-Pellets auf der Meeresoberfläche eingesetzt, um zu untersuchen, ob die Pellets wasserunlösliche Schadstoffe aus dem Meereswasser absorbieren können. Die reinen Polypropylen-Pellets stammten von Grand Polymer Co. Ltd. Japan. Die vorherige Analyse der reinen Polypropylen-Pellets zeigte keine bedeutende Konzentration von PCB (<0.01 ng/g), DDT (<0.002 ng/g) und NP (<6 ng/g). Das Experiment wurde im Keihin Kanal ausgeführt, währenddessen gab es weder regnerische noch windige Tage, und das Meer war ruhig, dabei waren Wassertemperatur und Salzgehalt ~12 °C bzw. ~28 ‰. Etwa 12 g der Polypropylen-Pellets wurden in Körbe aus rostfreien Stahl (30 cm Durchmesser und 13 cm Höhe) gelegt und dann wurden die Körbe auf der Meeresoberfläche treibend gelassen (Abb. 8). Unter diesen Bedingungen waren die Polypropylen-Pellets in einer einzelnen Schicht und konnten frei im Korb im vollen Kontakt mit dem Meereswasser schwimmen.

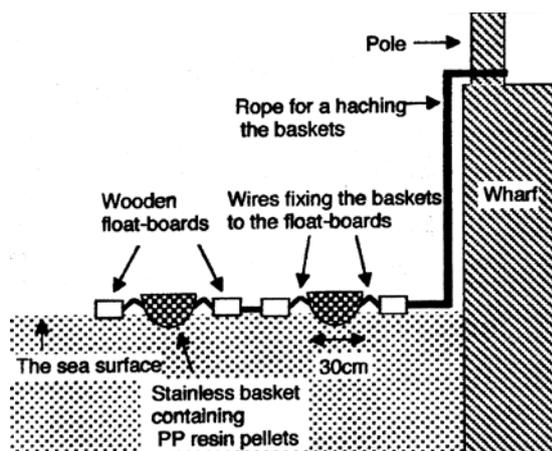


Abbildung 8 : Aufbau des Feldabsorptionsexperimentes

Acht Körbe wurden am Anfang des Feldabsorptionsexperimentes ins Wasser gelassen und ein Korb wurde jeden Tag für die Analyse rausgenommen. Um Zwischenschwankung zu bestimmen, wurden drei Körbe am letzten Tag (Tag 6) rausgenommen. Die rausgeholt Polypropylen-Pellets wurden in Glasflaschen bei -30 °C im Laboratorium aufbewahrt. Kurz vor der Analyse wurden die Polypropylen-Pellets im sterilen Zimmer 3 Tage lang luftgetrocknet. Reine Polypropylen-Pellets wurden zusammen mit den im Experiment verwendeten Pellets analysiert. Sie wurden als „Tag 0“-Probe bezeichnet.

Um den Beitrag der Absorption von atmosphärischen Chemikalien auf die Polypropylen-Pellets zu bewerten, wurden die reinen Polypropylen-Pellets der Luft im selben Zeitraum, wie das Feldabsorptionsexperiment lief (6 Tage), ausgesetzt. Die reinen Polypropylen-Pellets wurden in einem offenen Behälter aus rostfreiem Stahl auf dem Dach eines Gebäudes ca. 2 m über dem Boden in der Nähe des Keihin Kanal aufgestellt. Vor der Analyse wurde der Staub von den Polypropylen-Pellets mit einer kleinen Menge des Wassers gewaschen. Diese Polypropylen-Pellets wurden genauso analysierten wie die Polypropylen-Pellets aus dem Meereswasser.

4.5. Ergebnisse des Feldabsorptionsexperimentes

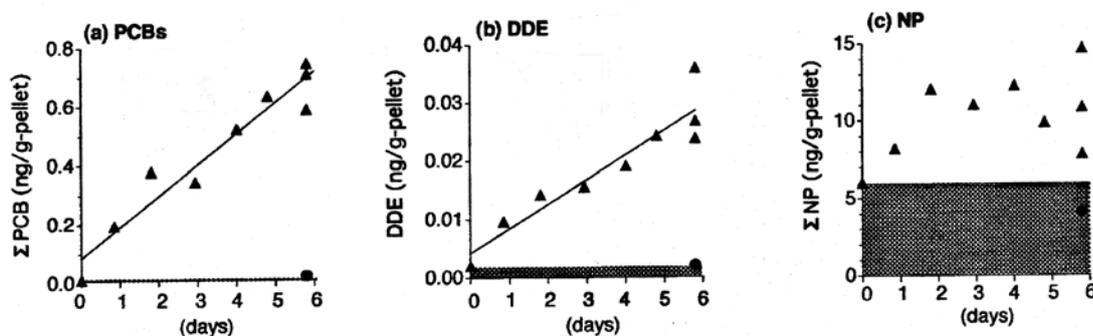


Abbildung 9 : Konzentrationen von PCB, DDT und NP in den, im Feldabsorptionsexperiment eingesetzten, Polypropylen-Pellets. Dreiecke: Konzentrationen der Chemikalien in den Polypropylen-Pellets, die im Meereswasser ausgesetzt wurden. Kreise: Konzentrationen der Chemikalien in den Polypropylen-Pellets, die der Atmosphäre ausgesetzt wurden. Schattierungen: reine Polypropylen-Pellets („Tag 0“-Probe)

Die Feldabsorptionsexperiment-Ergebnisse demonstrieren, dass die Polypropylen-Pellets PCB und DDT aus dem Meereswasser absorbieren. Während des Experimentes zeigten die im Meer eingesetzten Polypropylen-Pellets eine stetige Konzentrationszunahme von PCB und DDT mit der Zeit (Abb. 9a, b). Diese zunehmenden Trends zeigen deutlich an, dass umgebendes Meereswasser die Quelle von PCB und DDT in den Polypropylen-Pellets ist.

Die Polypropylen-Pellets, die aus gesättigten Kohlenwasserstoff-Einheiten gemacht werden, haben eine unpolare Oberfläche und absorbieren hydrophobe Schadstoffe wie PCB und DDT durch hydrophobe Absorption. Die Ergebnisse der wiederholten Extraktion sind mit der Theorie der hydrophoben Absorption von PCB und DDT von den Polypropylen-Pellets übereinstimmend. Die Schadstoffe waren mit Hexan vollständig extrahiert worden, während sie mit Methanol nicht vollständig extrahiert wurden. Man nimmt an, dass die unpolare Oberfläche von den Polypropylen-Pellets ein polares Lösungsmittel (Methanol) zu schwach anzieht, um die hydrophobe Wechselwirkung der Chemikalien mit den Pellets zu brechen. Andererseits konnten hydrophobe Schadstoffe zwischen der unpolaren Oberfläche der Polypropylen-Pellets und hydrophoben Lösungsmittels (Hexan) leicht verteilt werden.

Die Aussetzung der Polypropylen-Pellets in die Atmosphäre, während ihres Schwimmens auf der Meeresoberfläche, kann die Absorption von atmosphärischen Schadstoffen auf die Pellets ermöglicht haben. Jedoch wurden keine bedeutende PCB- oder DDT-Konzentrationen in den Polypropylen-Pellets, die während des Feldabsorptionsexperiment auf die Luft ausgesetzt wurden, beobachtet (Abb. 9a, b). Das zeigt, dass die Absorption aus der Atmosphäre nicht dazu beiträgt, die Polypropylen-Pellets mit PCB oder DDT anzureichern.

Der NP-Gehalt in den, im Feldabsorptionsexperiment, eingesetzten Polypropylen-Pellets war überall, verglichen mit den reinen Pellets, nicht bedeutend und keine bedeutende Zunahme der NP-Konzentration wurde mit der Zeit beobachtet (Abb. 9c), obwohl eine erhebliche Konzentration von NP im Meereswasser beobachtet wurde. Das deutet darauf, dass andere Quellen von NP, statt Absorption aus Meereswasser, für den NP-Gehalt in den Polypropylen-Pellets verantwortlich sind. Eine plausible Quelle ist die angewandten Kunststoffzusätze, die bei der Herstellung von den Polypropylen-Pellets verwendet werden und ihre Abbauprodukte. NP wurde als Antioxydationsmittel in der Kunststoffindustrie verwendet. Außerdem konnte Trisnonylphenol Phosphite (TNP) das NP, durch die Oxydation und nachfolgende Hydrolyse, erzeugen. Darüber hinaus wird Nonylphenol Polyethoxylates (NPEO) auch als antistatisches Mittel verwendet, dabei wird NP durch Abbau von NPEO erzeugt. TNP und NPEO sind zurzeit in den japanischen Kunststoffindustrie als Zusatzstoffe im Gebrauch.

Die wiederholte Methanol-Extraktion unterstützt die Hypothese, dass NP durch Zusatzstoffe in die Polypropylen-Pellets gelangt. PCB- und DDT-Werte in der zweiten Methanol-Extraktion betragen 16 % bzw. 12 % der Werte aus der ersten Methanol-Extraktion (Abb. 10). Im Gegensatz dazu betrug der NP-Wert in der zweiten Methanol-Extraktion 80 % des Wertes aus der ersten Methanol-Extraktion (Abb. 10). Größere Beträge von NP in der zweiten und dritten Methanol-Extraktion deuten an, dass von den Zusatzstoffen erzeugtes NP tief in den Polypropylen-Pellets gespeichert wird. Deshalb ist es schwierig mit dem schwachen Lösungsmittel (Methanol) NP zu extrahieren.

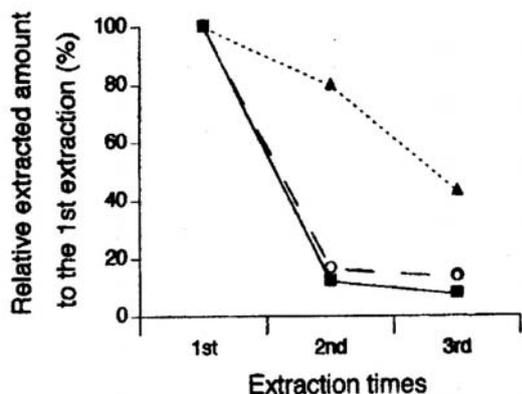


Abbildung 10 : Ergebnisse der wiederholten Extraktion mit Methanol

Dreieck: NP

Kreis: PCB

Quadrat: DDT

4.6. Ergebnisse der Studie

Für die Polypropylen-Pellets, die von der Meeresoberfläche in Keihin Kanal aufgesammelt wurden, wurden Absorptionskoeffizienten von PCB und DDT anhand ihrer Konzentrationen in den Pellets und des umgebenden Wassers berechnet. Die Absorptionskoeffizienten für die Polypropylen-Pellets waren 10^5 - 10^6 . Man sieht, dass die Beträge von absorbierten PCB und DDT in den Polypropylen-Pellets nach einem 6-tägigen Experiment viel tiefer waren als die Schadstoff-Konzentrationen in den Pellets, die aus dem Meer aufgesammelt wurden (Tab. 4). Auch eine stetige Zunahme der PCB- und DDT-Konzentrationen im gesamten Bereich des Feldabsorptionsexperiment wurde beobachtet (Abb. 9). Das deutet darauf hin, dass die Absorption sogar nach 6 Tagen das Gleichgewicht nicht erreichte und man müsste das Experiment über einen längeren Zeitraum betreiben.

	PCB [ng/g]	DDT [ng/g]
Kaihim Kanal	117	3,1
Feldabsorptionsexperiment	0,8	0,04

Tabelle 4 : Unterschiede der Konzentrationen von PCB und DDT im Kaihim Kanal und im Feldabsorptionsexperiment

In einigen Experimenten mit natürlichem Sediment, wurde das Absorptionsgleichgewicht von PCB innerhalb von 24 bzw. 48 Stunden erreicht. Ein größerer Durchmesser der Polypropylen-Pellets (1-5 mm) könnte für eine längere Absorptionsperiode verantwortlich sein als bei natürlichem Sediment (~ mehrere Mikrometer).

Die Absorptionsrate bei den im Feldabsorptionsexperiment eingesetzten Polypropylen-Pellets war unveränderlich und die Absorptionskapazität war ebenso groß, wie die von den im Meer gesammelten Pellets. Es könnte mehrere Jahre dauern, um das beobachtete Niveau der PCB- und DDT-Konzentrationen bei den im Meer gesammelten Polypropylen-Pellets zu erreichen.

Die beobachteten räumlichen Unterschiede in der Konzentration von Schadstoffen und deren mögliche Korrelation mit der Verschmutzung in der Umgebung empfehlen die mögliche Verwendung von Pellets als Instrument der Überwachung von Verunreinigungen des Meerwassers. Außerdem könnte der Schadstoff-Gehalt bei den im Meer gesammelten Pellets auch die Geschichte ihrer Aussetzung widerspiegeln. Wenn die Pellets über eine lange Ent-

fernung transportiert werden, spiegelt der Schadstoff-Gehalt in den Pellets nicht nur lokale Verschmutzung im Gebiet, wo sie gesammelt wurden, wider, sondern auch Verschmutzung entlang des kompletten Weges seit ihrer Freisetzung. Die Entdeckung von spezifischen Verseuchungsstoffen kann die Quelle und den Pfad von Pellets anzeigen. Die ausführliche Analyse von den Verseuchungsstoffen in den Pellets kann Informationen sowohl über ihre Quelle als auch über die ozeanographischen Prozesse der Verbreitung und Transports in den Küstengewässern liefern.

Diese Studie zeigt die Pellets als einen Schadstoff-Akkumulator, der hydrophobe Schadstoffe an Organismen übertragen könnte. Weitere Studien müssen die Übertragung der Chemikalien von den Pellets in biologisches Gewebe, während des Durchgangs durch das Verdauungssystem von Vögeln und anderen Tieren, untersuchen. Dass NP schwieriger zu extrahieren war als PCB und DDT weist darauf hin, dass NP im Gegensatz zu PCB und DDT auch schwieriger zu Tieren und Vögeln übertragen wird. Die Ergebnisse zeigen, dass NP tief in den Kunststoffteilchen gespeichert wird und dies deutet darauf hin, dass NP bei der Nahrungsaufnahme dem biologischen Gewebe nicht leicht übertragen wird. Jedoch, weil der Gehalt von NP in den Pellets viel höher ist als der Gehalt von PCB und DDT, könnte sogar eine verlangsamte oder teilweise erfolgte Übertragung von NP zum biologischen Gewebe ernste Folgen für Meeresorganismen haben. Darüber hinaus behalten Seevögel die Pellets in ihrem Ventriculus für mehrere Monate, die Pellets werden in diesen Muskelstrukturen abgenutzt, was die Übertragung von NP zum biologischen Gewebe erhöhen würde.

5. Lösungen für die Plastikprobleme

Seit Jahrtausenden werfen die Menschen ihren Dreck ins Meer. Solange dieser Dreck mengenmäßig überschaubar und aus biologisch abbaubaren Substanzen bestand, war diese Tatsache sicherlich oftmals nicht schön, allerdings sorgten Bakterien, Wellenschlag und UV-Licht für das Beseitigen des Mülls.

Die polymeren Bestandteile der Kunststoffe sind zum einen nicht wasserlöslich und zum anderen nicht in der Lage, die Zellmembran von Mikroorganismen zu passieren, das heißt, eine Wechselwirkung mit lebenden Organismen ist, außer bei den biologisch abbaubaren Kunststoffen, weitgehend ausgeschlossen. Dies hat zwar den Vorteil, dass Polymere als gesundheitlich unbedenklich eingestuft werden können, aber eine Umwandlung in der Natur ebenso ausgeschlossen werden kann.

Kunststoffe verrotten also nur sehr langsam. Mikroorganismen können Kunststoffe im Grunde nur durch extrazelluläre Enzyme verarbeiten, die das Material in kleinere Bestandteile zerlegen, die dann von der Zelle aufgenommen werden können. Allerdings sind die Enzyme zu groß, um effektiv in das verrottende Material einzudringen, so dass dieser Prozess nur als Oberflächenerosion ablaufen kann.

Seit etwa 1990 forscht man intensiv an den biologisch abbaubaren Kunststoffen. Damit ein Kunststoff biologisch abbaubar wird, muss er Angriffsstellen für die Enzyme der Mikroorganismen bieten, die ihn für ihren eigenen Stoffwechsel nutzen wollen. Diese Enzyme verwandeln die langen Polymerketten in handlichere wasserlösliche Bruchstücke. Dazu kann man

bereits natürlich vorkommende Polymere (Biopolymere) nutzen, oder in synthetisch hergestellte Ketten Einheiten wie Zucker, Bernsteinsäure oder Milchsäure integrieren. Entscheidend ist die Anwesenheit von Heteroatomen wie Stickstoff oder Sauerstoff im Kunststoff. Eine Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit bedeutet aber auch fast immer eine Verschlechterung der Werkstoffeigenschaften.

Die soziale Forschung, die Bereitwilligkeit der Öffentlichkeit sich mit den Problemen zu beschäftigen untersucht, ist auch wichtig. Obwohl Plastik aus der Kanalisation und den Flüssen durch physische Säuberung entfernt werden kann, wäre es trotzdem besser die Menge des Plastikabfalls zu reduzieren. Außerdem ist es nicht möglich Ozeane physisch zu säubern.

Das Plastik-Problem muss dringend gelöst werden. Jeder Mensch kann dabei mithelfen, indem er beim Einkauf auf Plastik verzichtet und seinen Müll verantwortungsvoll entsorgt. Eigener und Betreiber von Schiffen und Fangbooten müssen ebenfalls darauf aufmerksam gemacht werden, welche Auswirkungen unverantwortlich entsorgter Plastikmüll auf das Meeresökosystem hat.

Einige Länder greifen in zwischen zu drastischen Maßnahmen. Australische Regierung verkündete, dass sie Plastiktüten verbieten will. Im pazifischen Inselstaat Palau müssen Reisende, die mit einer Plastiktüte erwischt werden, 1 Dollar Strafe zahlen. Wer in Sansibar Plastiktüten einführt oder verteilt, zahlt bis zu 1560 Euro Strafe.

Literatur

Der Spiegel, Heft 6/2008.

Macmillan Magazines: Nature Vol. 416.

Science Vol. 310.

Environmental Science & Technology Vol. 35.

Staudinger H.: „Über Polymerisation“, „Die Struktur des Gummis“, „Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekuleschen Strukturlehre“ in: „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“.

Schmitt J. M., Beeres M.: “The medical technology industry: a competence centre for health” in: “Medical device technology”.

Müller R. J.: „Biologie in unserer Zeit“.

www.greenpeace.de

Beiträge des Instituts für Umweltsystemforschung der Universität Osnabrück

1. Eberhard Umbach: Umweltverträgliches Wirtschaftssystem in den Bereichen Abfall und Emissionen. März 1997.
2. Stefan Trapp, Bernhard Reiter, Michael Matthies: Überprüfung und Fortentwicklung der Bodenwerte für den Boden-Pflanze-Pfad - Teilprojekt Transferfaktoren Boden-Pflanze. August 1997.
3. Michael Matthies (Hrsg.): Stoffstromanalyse und Bewertung. September 1997.
4. Dirk Melcher: Quantifizierung, Klassifizierung und Modellierung der Phytotoxizität organischer Chemikalien. Oktober 1997.
5. Stefan Schwartz: Organische Schadstoffe in der Nahrungskette - Vorstudie zur Validierung von Expositionsmodellen. November 1997.
6. Volker Berding: Private Hausbrunnen - Vergleichende Bewertung von Maßnahmen zur Verbesserung der Trinkwasserqualität. Oktober 1997.
7. Horst Malchow (Hrsg.): Modellbildung und -anwendung in den Wissenschaften I. Januar 1998.
8. Birgit Radtke: Bifurkationen in einem Modell mariner Planktodynamik. Januar 1998.
9. Werner Berens: Konzeption eines Umweltinformationssystems für die Universität Osnabrück. Juni 1998.
10. Michael Matthies (Hrsg.): Studienprojekte 1998. September 1998.
11. Michael Matthies (Hrsg.): Globaler Wandel. September 1998.
12. Klaus Brauer (Hrsg.): Institutsbericht. September 1998.
13. Klaus Brauer, Horst Malchow, Michael Matthies, Eberhard Umbach (Hrsg.): Materialien des Arbeitstreffens Systemwissenschaft in der Lehre, Universität Osnabrück, 29./30.9.1998. Dezember 1998.
14. Horst Malchow (Hrsg.): Modellbildung und -anwendung in den Wissenschaften II. Dezember 1998.
15. Horst Malchow (Hrsg.): Modellbildung und -anwendung in den Wissenschaften III. August 1999.
16. Michael Matthies (Hrsg.): Regionale Nachhaltigkeit. September 2000.
17. Markus Klein: Langjähriger Wasserhaushalt von Gras- und Waldbeständen. Entwicklung, Kalibrierung und Anwendung des Modells LYFE am Groß-Lysimeter St. Arnold. Juni 2000.
18. Markus Brune: Multimediale Umweltmodellierung mit Fuzzy-Mengen. Juli 2000.
19. Michael Matthies (Hrsg.): Fraktale in Hydrologie und Biologie. Oktober 2000.
20. Stefan Fuest (Dissertation): Regionale Grundwassergefährdung durch Nitrat. Dezember 2000.
21. Carsten Schulze (Dissertation): Modelling and evaluating the aquatic fate of detergents. Januar 2001.

Die Beiträge können gegen einen Selbstkostenpreis (ca. 10 EUR pro Exemplar) beim Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück, 49069 Osnabrück bestellt werden. Alle folgenden Beiträge sind herunter zu laden unter <http://www.usf.uos.de/usf/beitraege/>.

22. Horst Malchow (Hrsg.): Modellbildung und -anwendung in den Wissenschaften IV. Januar 2001.
23. Horst Malchow (Hrsg.): Modellbildung und -anwendung in den Wissenschaften V. August 2001.
24. Kai Leßmann (Diplomarbeit): Probabilistic Exposure Assessment. Parameter Uncertainties and their Effects on Model Output. November 2002.

25. Frank M. Hilker (Diplomarbeit): Parametrisierung von Metapopulationsmodellen. März 2003.
26. Nadja Rüger (Diplomarbeit): Habitat suitability for *Populus euphratica* in the Northern Amudarya delta - a fuzzy approach. Juni 2003.
27. Claudia Pahl-Wostl, Eva Ebenhöf (Hrsg.): Komplexe Adaptive Systeme. Juli 2003.
28. Horst Malchow (Hrsg.): Chaos und Ordnung in Natur und Gesellschaft. Dezember 2004.
29. Andreas Focks (Diplomarbeit): Modeling the transfer of antibiotic drug resistance genes between *E. coli* strains. Juni 2005.
30. Christiane Zarfl (Diplomarbeit): Modellierung von Arsen in der Mulde. Juni 2005.
31. Sven Lautenbach (Dissertation): Modellintegration zur Entscheidungsunterstützung für die Gewässergütebewirtschaftung im Einzugsgebiet der Elbe. November 2005.
32. Frank M. Hilker and Frank H. Westerhoff: Control of chaotic population dynamics: Ecological and economic considerations. November 2005.
33. Harold Fellermann (Diplomarbeit): Micelles as containers for protocells. Dezember 2005.
34. Jens Newig, Oliver Fritsch (Hrsg.): Effektivität von Beteiligungsprozessen. Mai 2006.
35. Ba Kien Tran (Diplomarbeit): Modellierung biologischer Invasionen mit Reaktions-Diffusionsgleichungen. Juli 2006.
36. Ivo Siekmann (Diplomarbeit): Agentenbasierte Modellierung von Persönlichkeitsunterschieden auf der Grundlage der PSI-Theorie. Juli 2006.
37. Tobias Ceglarek (Diplomarbeit): Irreguläre Oszillationen in drei- und vierkomponentigen populationsdynamischen Modellen. September 2006.
38. Horst Malchow (Hrsg.): Komplexe Systeme und nichtlineare Dynamik in Natur und Gesellschaft. Dezember 2006.
39. Jens Newig, Veronika Gaube, Karin Berkhoff, Kai Kaldrack, Britta Kastens, Juliana Lutz, Bianca Schlussmeier, Heidelinde Adensam, Helmut Haberl, Claudia Pahl-Wostl, Armand Colard, Bettina Aigner, Rudolf Maier, Wolfgang Punz: Partizipative Modellbildung, Akteurs- und Ökosystemanalyse in Agrarintensivgebieten. Juli 2007.
40. Bert Wecker, Bakhtiyor Karimov, Bakhtiyar Kamilov, Uwe Waller, Michael Matthies, Helmut Lieth: Sustainable Aquaculture in Recirculating Systems – Feasibility Study for the Catchment Area of the Aral Sea. März 2007.
41. Michael Matthies (Hrsg.): Klimawandel. Oktober 2007.
42. Nina Hüffmeyer (Diplomarbeit): Modellierung von Zink in der Ruhr – Emissionspfade und Belastungsanalyse. August 2006.
43. Jutta Wissing (Diplomarbeit): Georeferenzierte hydromorphologische Charakterisierung von Flussgebieten. November 2006.
44. Jan Priegnitz (Diplomarbeit): Analyse von Koffein als Abwassermarker in Fließgewässern. April 2007.
45. Johannes Witt (Diplomarbeit): Pharmacokinetics of sulfadiazine in pigs. Mai 2006.
46. Wibke Avenhaus (Diplomarbeit): Implementation von GREAT-ER mit ArcGIS und ArcHydro. August 2007.
47. Horst Malchow (Hrsg.): Komplexe Systeme und nichtlineare Dynamik in Natur und Gesellschaft. Juli 2008.
48. Christian Ehling (Diplomarbeit): Abschätzung des Bioakkumulationspotentials organischer Verbindungen in der menschlichen Nahrungskette. August 2008.
49. Michael Matthies (Hrsg.): Neue Problemstoffe (Emerging Pollutants). Oktober 2008