

Ergebnisse des europäischen Toxaphenprojekts MATT

G.G. Rimkus¹, Ir.H.T. Besselink², A. Brouwer², J. de Boer³, J. Klungsoyr⁴, P.E.G. Leonards³, B. McHugh⁵, E. Nixon⁵

¹Lebensmittel- und Veterinäruntersuchungsamt des Landes Schleswig-Holstein, Neumünster

²Institute for Environmental Studies (IVM), Freie Universität Amsterdam, Niederlande

³Netherlands Institute for Fisheries Research (RIVO), IJmuiden

⁴Institute for Marine Research, Bergen, Norwegen

⁵Fisheries Research Centre, Marine Institute, Dublin, Irland

Berichte über hohe Toxaphengehalte in Fischen aus europäischen Gewässern sowie die Festsetzung einer nationalen Höchstmenge in Deutschland veranlassten 1997 die Europäische Kommission, das Forschungsprojekt MATT (Investigation into the Monitoring, Analysis and Toxicity of Toxaphene in Marine Foodstuffs) unter Beteiligung von 5 europäischen Instituten zu starten. Ziel dieses Projekts war es, genauere Informationen über das toxikologische Risiko des europäischen Verbrauchers durch Verzehr von Fischen und Muscheln zu liefern.

Das Projekt MATT war unterteilt in 5 Abschnitte:

- Literaturübersicht über den aktuellen Stand der Analytik und Toxikologie [1],
- Vergleich und Verbesserung der Analysemethoden zur Bestimmung von Toxaphengehalten in Fischen,
- Monitoringstudie, um aktuelle Daten über Toxaphengehalte in verschiedenen Fischarten aus europäischen Gewässern zu erhalten,
- toxikologische Studien mit Schwerpunkt Karzinogenität [2],
- toxikologische Risikoabschätzung für den europäischen Verbraucher.

Im Folgenden wird kurz über die Analytik, die Monitoringstudie und die Risikoabschätzung berichtet.

Analytik

Clean-up-Studie: Unterschiedliche Methoden der Probenvorbereitung und -reinigung (z.B. Kieselgel, Aluminiumoxid, konz. H₂SO₄, GPC, HPLC) wurden miteinander verglichen. Es wurde empfohlen, verschiedene Clean-up-Verfahren zu kombinieren, um saubere Probenextrakte zu erhalten. Eine effiziente und automatisierte PCB/Toxaphen-Gruppentrennung mittels HP-GPC und präparativer HPLC wurde entwickelt [3] und im Rahmen der Monitoringstudie routinemäßig eingesetzt.

GC-Studie [4]: Mehrere Fischextrakte wurden mittels multidimensionaler

Tab. 1: Toxaphengehalte in Fisch- und Muschelproben aus europäischen Gewässern (in µg/kg Frischgewicht)

Fischart/Spezies	Parlar 26	Parlar 50	Parlar 62	Σ Parlar 26 + 50 + 62
Aal	0.08-0.41	0.05-0.41	0.09-0.28	0.30-1.09
Bastardmakrele	0.45-0.71	1.21-1.60	0.91-1.07	2.57-3.37
Dorsch/Kabeljau	0.01-0.17	0.01-0.27	LOD-0.11	0.04-0.52
Dorschleber	2.51-11.8	0.43-14.5	0.04-5.91	2.98-27.3
Flunder	0.04-0.25	0.06-0.22	0.01-0.09	0.12-0.56
Grenadierfisch	0.03	0.05	0.09	0.17
Heilbutt	4.02-5.38	6.69-9.61	2.80-3.42	13.51-18.4
Hering	0.06-3.33	0.06-6.45	0.03-4.58	0.17-14.4
Lachs	0.87-3.27	1.90-6.19	0.95-2.92	3.73-12.4
Makrele	0.04-1.94	0.06-2.96	0.01-3.19	0.11-7.34
Miesmuscheln	0.01-0.08	0.01-0.03	LOD-0.09	0.03-0.15
Regenbogenforelle	0.57-0.62	0.68-1.18	0.59-1.26	1.83-3.06
Rochen	0.01-0.05	0.02-0.04	0.03-0.07	0.06-0.14
Rotbarsch	0.12-1.15	0.26-2.02	0.08-1.22	0.46-4.39
Scharbe/Kliesche	0.01-0.16	0.02-0.29	LOD-0.13	0.04-0.55
Schellfisch	0.01	0.01	0.01-0.04	0.02-0.07
Scholle	0.01-0.21	LOD-0.52	LOD-0.17	0.01-0.90
Seehecht	0.05	0.01-0.01	0.02	0.07
Seehechtleber	12.1	30.1	10.3	52.5
Seeteufel	LOD-0.21	0.01-0.24	0.01-0.30	0.03-0.74
Seezunge	LOD-0.03	0.01-0.04	0.01-0.02	0.03-0.10
Shrimps	0.01-0.13	0.01-0.07	0.02-0.1	0.03-0.20
Sprotte	0.57	0.77	0.15	1.49
Wittling	0.01-0.03	0.01-0.04	0.01-0.07	0.03-0.12

LOD = Nachweisgrenze

GC/ECD [5] analysiert, um die Peakreinheit der Indikatorkongenere Parlar 26, 50 und 62 zu studieren. Es wurde eine zweidimensionale heart-cut-Technik mit der Säulenkombination 50 m CP Sil 8 und 15 m DX-15 verwendet. Die Peakreinheit war 50–70% für Parlar 26 und 90–100% für Parlar 50 und 62. Es wurde empfohlen, in der eindimensionalen GC eine zweite Säule neben der häufig eingesetzten SE 54-Säule zu verwenden, um Koelutionsprobleme des Indikatorkongeners Parlar 26 zu vermeiden.

In einer weiteren Studie wurden die Injektionsparameter für eine optimale Toxaphenanalytik studiert. Bei der splitless-Injektion wurden optimale Ergebnisse erzielt mit einem gooseneck-Liner bei 240 °C und höherem Druck bei der Injektion („pulsed splitless injection“). On-column-Injektion benötigt generell sehr saubere Probenextrakte.

Laborvergleichsuntersuchungen [4]

Mehrere Laborvergleichsuntersuchungen wurden im MATT-Projekt durchgeführt, um mögliche Fehlerquellen aufzudecken und die Vergleichbarkeit der Daten von den 4 Laboratorien in der Monitoringstudie zu gewährleisten. Für Parlar 26, 50 und 62 betrug die relative Standardabweichung zwischen den Laboratorien 20–30% (vergleichbar mit QUASIMEME-Ergebnissen), die meisten Probleme gab es bei der Bestimmung von Parlar 62. Die Analytik der zusätzlichen Kongenere Parlar 40, 41 und 44 war aufgrund von chromatographischen Trennproblemen nur wenig validiert. Es wurde empfohlen, für eine exakte und re-

produzierbare Analytik ein mehrstufiges Clean-up-Verfahren zu verwenden und möglichst die PCB vor der GC-Separation abzutrennen. Als Referenzmaterial für die Monitoringstudie wurde ein Heringsöl hergestellt und von den 4 Partnern verwendet.

Monitoringstudie [6]

Für die Monitoringstudie wurden insgesamt 227 Fisch- und Muschelproben (meistens Poolproben von 25 Fischen) aus 6 geographischen Regionen entnommen: Isländische Küste, Barentssee, Norwegische Küste, Irische See, Nordsee (Deutsche Bucht und Skagerrak) und Ostsee. Außerdem wurden Süßwasserfische sowie Fische aus Aquakultur untersucht. Fischproben von der Barentssee und der norwegischen Küste enthielten deutlich höhere Toxaphengehalte als diejenigen aus anderen Regionen. In Tab.1 werden die Konzentrationsbereiche der Toxaphenkongenere Parlar 26, 50 und 62 für alle Fisch- und Muschelproben zusammengefasst. In den fettreichen Fischarten wie z.B. Makrele, Hering, Heilbutt und auch Lachs wurden erwartungsgemäß die höheren Toxaphengehalte gefunden, jedoch lagen alle Analysenwerte deutlich unterhalb der deutschen Höchstmenge (RHmV) von 100 µg Σ Parlar 26+50+62/kg Frischgewicht. Ein Vergleich dieser Ergebnisse des MATT-Projekts mit den Toxaphengehalten einer deutschen Übersichtsstudie, die 1993–95 durchgeführt wurde [7], deutet auf eine abnehmende Tendenz der Toxaphengehalte in Fischen aus europäischen Gewässern hin.

Für eine Risikoabschätzung wurden alle Monitoringdaten auf Gesamt-Toxaphen umgerechnet und mit den geschätzten durchschnittlichen täglichen Fischverzehrsmengen von Deutschland, Irland, Norwegen und Niederlande multipliziert. Alle Werte einschließlich der Maximalgehalte (mit einer Ausnahme) lagen unterhalb der ADI-Werte von Kanada (12 µg/d, berechnet für 60 kg Körpergewicht) und USA EPA (15 µg/d). Nur bei einem sehr hohen Verzehr (Norwegen) von hoch belastetem Fisch kann es vereinzelt zu Überschreitungen kommen.

Dieses Projekt wurde finanziert durch das europäische Programm FAIR, Europäische Kommission, DG XIV, Brüssel/Belgien (Grant FAIR PL.96.3131).

Literatur:

1. de Geus H-J, Besselink H, Brouwer A, Klungsøyr J, McHugh B, Nixon E, Rimkus GG, Wester PG, de Boer J (1999) Environ Health Perspect 107:115-144.
2. Besselink HT, Nixon E, McHugh B, Klungsøyr J, Brouwer A (2000) Organohalogen Compounds 47:113-116.
3. Rimkus GG, Rummler M (1999) Organohalogen Compounds 41:611-615.
4. de Boer J, Klungsøyr J, Nesje G, Meier S, McHugh B, Nixon E, Rimkus GG (1999) Organohalogen Compounds 41:569-573.
5. de Boer J, de Geus H-J, Brinkman A Th (2000) Organohalogen Compounds 45:1-4.
6. McHugh B, Nixon E, Klungsøyr J, Besselink H, Brouwer A, Rimkus G, Leonards P, de Boer J (2000) Organohalogen Compounds 47:117-120.
7. Alder L, Beck H, Khandker S, Karl H, Lehmann I (1997) Chemosphere 34:1389-1400.

Tributylzinn-Verbindungen in Bedarfsgegenständen – Analytik, Untersuchungsergebnisse und Beurteilung

P. Mock¹ und G. Schneider²

¹Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart

²Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg

Tributylzinn(TBT)-Verbindungen haben als Wirkstoffe im Materialschutz antimikrobielle Eigenschaften. Für den Menschen wirken je nach Konzentration [1] akut giftig, auf sein Immunsystem und u. U. hautpermeabel. Der TDI-Wert der Weltgesundheitsorganisation beträgt 0,25 µg TBT pro kg Körpergewicht und Tag. Der TDI-Wert ist der Wert, der als gerade noch zulässig für den Menschen angesehen wird, damit Gesundheitsschäden nicht eintreten.

Technisch können TBT-Verbindungen z.B. zur Ausrüstung von Werkstoffen (Textilien, andere polymere Werkstoffe)

oder auch in Antifoulingfarben für Schiffsanstriche Verwendung finden.

TBT-Verbindungen leiten sich vom 4-wertigen Zinn ab und können mit der Formel [(C₄H₉)₃Sn⁺]_n · Xⁿ⁻ beschrieben werden. Gebräuchliche TBT-Verbindungen sind z. B.: Bis-TBT-Oxid, TBT-Fluorid, TBT-Naphthenat, TBT-Benzoat, TBT-Maleat, TBT-Polyphosphat, TBT-Chlorid, TBT-Linoleat TBT-Salicylat.

Bestimmung der TBT-Abgabe aus Bedarfsgegenständen

Analytisch werden TBT-Verbindungen über das für ihre Wirksamkeit verantwortliche TBT-Kation erfasst. Veröffentlichte Verfahren [3, 4] bestimmen die TBT-Abgabe in der Regel nach Extraktion und Derivatisierung des TBT-Kations gaschromatographisch.

Das für die hier dargestellten Untersuchungsergebnisse entwickelte Bestimmungsverfahren extrahiert in Anlehnung an Yamada et al [2] und bestimmt das TBT-Kation ohne Derivatisierung mittels LC-MS. Vor- und Nachteile des LC-MS-Verfahrens im Vergleich mit einem GC-Verfahren sind in Tabelle 1 dargestellt.

Untersuchungsergebnisse

Wegen beunruhigender Medienberichte zu Beginn des Jahres 2000 untersuchten das CVUA Freiburg und das CVUA Stuttgart im ersten Halbjahr des Jahres 175 Bedarfsgegenstände auf TBT.

Probenart:

- Gegenstände mit Lebensmittelkontakt wie Kunststoff-Schneidebrettchen und PVC-Trinkwasserrohre (Untersuchun-

- gen aus 1996 und 2000) sowie - Gegenstände mit Körperkontakt wie Zahnbürsten, Spielwaren, Fahrradhosen, Socken, Unterwäsche, Schuhe, Einlegesohlen, Gummi-Sportsandalen, Slip-einlagen, Einmal-Babywindeln, Krabbeldecken, Sitzkissen, Schaumstoff für Liegemöbel.

Prüfergebnis: Probenzahl mit nachweisbaren TBT-Abgaben 11 (= 9,5 %)

- niedrigste TBT-Abgabe 0,029 mg/kg
- höchste TBT-Abgabe 120 mg/kg

Die 11 Proben mit nachgewiesenen TBT-Abgaben betrafen 2 Fälle.

1. TBT-Verbindungen können als Verunreinigung z. B. in Stabilisatoren für Hart-PVC enthalten sein. Als Stabilisatoren für Hart-PVC mit Lebensmittelkontakt empfiehlt die Kunststoff-Kommission [2] beim Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin z. B. Mono- und Di-n-octylzinn-Verbindungen und Mono- und Dimethylzinn-Verbindungen zu verwenden. Die eingesetzten Mengen betragen bis zu 1,5%. Bereits 1996 wurde in PVC-Trinkwasserrohren eine TBT-Abgabe festgestellt. Die untersuchten Proben waren mit Dioctylzinn-Verbindungen (DOT) stabilisiert. Ein 1995 produziertes Trinkwasserrohr enthielt zudem Dibutylzinn-Verbindungen (DBT) und TBT-Verbindungen im Spurenbereich. Grund hierfür war vermutlich eine Verunreinigung des DOT. Mittlerweile werden Stabilisatoren mit größerer Reinheit verwendet.

2. Bei Fahrradhosen, die mit „antibakteriell“ gekennzeichnet waren, wurde in den Polstern eine erhebliche TBT-Belastung festgestellt. (s. Tab. 2)

Tab. 1: Methodenvergleich

	LC-MS-Bestimmung	GC-Bestimmung [4]
Einwaage	1 g	1 g
Extraktionsmittel	MeOH/HCl	EtOH
Komplexierungsmittel	---	Tropolon
Derivatisierung	entfällt	mit Natriumtetraethylborat
Nachweisgrenze	0,01 mg/kg	0,01 mg/kg
Bestimmungsgrenze	0,05 mg/kg	0,05 mg/kg
Vorteile	keine Derivatisierung, daher einfach und schnell	Mono- und Dialkylzinn-Verbindungen werden miterfasst
Nachteile	Mono- und Dialkylzinn-Verbindungen werden nicht miterfasst	Derivatisierung notwendig, daher zeitaufwendiger

Tab. 2: TBT in Radlerhosen

Prüfgut (Hosenteile; Schweißestlösung nach DIN 54020, pH 5,5)	TBT im Prüfgut [mg/kg]		TBT-Übergang [%]
	Hose A	Hose B	
Hosenteil ohne Polsterkontakt	0,06	0,12	
Polster vor Hosenkontakt (berechnet)	126	102	
Polster mit Hosenkontakt	98	81	
Hosenteil mit Polsterkontakt	28	21	20 ^{b)}
Schweißestlösung nach Polsterkontakt (1 g in 100 ml, 1 Std., 40 °C)	5,3	3,8	5 ^{c)}
Schweißestlösung nach Polsterkontakt (1 g in 100 ml, 3 Std., 40 °C)	5,1	3,9	5 ^{c)}

b) bezogen auf 126 bzw. 102 mg/kg; c) bezogen auf 98 bzw. 81 mg/kg