

## 5 Zusammenfassung

Durch die ARGE ELBE sind in der jüngeren Vergangenheit umfangreiche Untersuchungen zum Vorkommen und der Verteilung von synthetischen Moschus-Duftstoffen in der Elbe veranlasst und koordiniert worden. Im Jahr 1994 erfolgte die Analyse der Nitromoschus-Duftstoffe Moschus-Xylol und Moschus-Keton im Rahmen von Untersuchungen zur Schadstoffbelastung von Elbefischen. Dabei wurde das Muskelfleisch von insgesamt 431 Brassen, bzw. Zandern und Aalen verschiedener Fangorte untersucht. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen wurden 1996 zusammen mit den Gehalten von chlororganischen Verbindungen und Schwermetallen im Bericht der ARGE ELBE „Schadstoffe in Elbefischen – Belastung und Vermarktungsfähigkeit von der Grenze bis zur See“ veröffentlicht. Im vorliegenden Bericht werden die Gehalte synthetischer Nitromoschus-Duftstoffe von Fischen aus dem Jahr 1994 mit Ergebnissen von Analysen der Jahre 1996-1999 verglichen und diskutiert.

Außerdem wurden in Zweimonatsintervallen die Gehalte verschiedener Moschus-Duftstoffe von schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe sowie aus dem Mündungsbereich ihrer Nebenflüsse Mulde, Saale und Schwarze Elster bestimmt. Bei diesen Untersuchungen wurde neben Moschus-Xylol und Moschus-Keton das Vorkommen von drei weiteren Nitromoschus-Duftstoffen sowie sechs Substanzen aus der Stoffklasse der polycyclischen Moschus-Duftstoffe analysiert. Exemplarisch wurden über einen Zeitraum von 11 Monaten auch Wasserproben der oben genannten Messstellen untersucht, wobei lediglich zwei polycyclische Moschus-Duftstoffe in die Untersuchungen einbezogen wurden. Ergänzend wurden im Raum Leipzig Wasser- und Sedimentproben aus der Mulde, der Saale und ihren Zuflüssen sowie die Abläufe von kommunalen und industriellen Kläranlagen untersucht.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Synthetische Moschus-Duftstoffe sind in der Elbe ubiquitär verbreitet. Sie wurden in allen Wasserproben und schwebstoffbürtigen Sedimenten sowie im Muskelfleisch von vielen Fischen verschiedener Arten nachgewiesen.

Die Konzentrationen der Moschus-Duftstoffe zeigten in Wasser- und Feststoffproben einen saisonalen Verlauf mit niedrigen Werten im Sommer und 3-8fach höheren Werten in Proben aus den Wintermonaten. Dieser Verlauf ist möglicherweise auf eine temperaturabhängige mikrobielle und/oder chemische Oxidation dieser Substanzen zurückzuführen.

In schwebstoffbürtigen Sedimenten betrug der Anteil von Nitromoschus-Duftstoffen lediglich 2 % an der Gesamtmenge synthetischer Moschus-Duftstoffe. Die Nitromoschus-Duftstoffe, die damit in der Elbe von untergeordneter Bedeutung waren, wurden in Gehalten von <0,5-16 µg/kg TM Moschus-Xylol und <0,5-8,3 µg/kg TM Moschus-Keton bestimmt. Die in der Bundesrepublik Deutschland verbotenen Duftstoffe Moschus-Ambrette, Moschus-Tibeten und Moschus-Mosken waren in der Elbe erwartungsgemäß nicht nachweisbar.

Die polycyclischen Moschus-Duftstoffe waren in den schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe von sehr viel größerer Bedeutung. Sie machten 98 % der Gesamtmenge synthetischer Moschus-Duftstoffe aus. Dabei war das Verhältnis der verschiedenen polycyclischen Mo-

schus-Duftstoffe zueinander relativ konstant, was vermutlich auf die häufige Verwendung von Duftstoffgemischen seitens der Industrie zurückzuführen sein dürfte. HHCB (Galaxolide®) wurde in Gehalten von 31-400 µg/kg TM bestimmt, was einem durchschnittlichen Anteil von 62 % an der Gesamtmenge synthetischer Moschus-Duftstoffe entsprach. AHTN (Tonalide®) wurde in Gehalten von 10-230 µg/kg TM analysiert und machte damit im Durchschnitt 33 % der Gesamtmenge synthetischer Moschus-Duftstoffe aus. Auch ATII (<0,5-17 µg/kg TM), AHMI (<0,5-15 µg/kg TM) und ADBI (<0,5-4,9 µg/kg TM) wurden regelmäßig gefunden, während DPMI nicht nachweisbar war. Damit war der polycyclische Moschus-Duftstoff HHCB der bedeutendste Duftstoffkontaminant in der Elbe.

Alle synthetischen Moschus-Duftstoffe von schwebstoffbürtigen Sedimenten, mit Ausnahme von Moschus-Xylol, wiesen im Längsverlauf der Elbe die gleiche Verteilung auf. An der Messstelle Schmilka wurden jeweils hohe Gehalte bestimmt (bis max. 180 µg/kg TM HHCB), an der Messstelle Domnitzsch war ein leichter Rückgang feststellbar. In der Elbe wurden die höchsten Gehalte für alle synthetischen Moschus-Duftstoffe (mit Ausnahme von Moschus-Xylol und ADBI) an der Messstelle Magdeburg nach Einmündung von Mulde, Saale und Schwarze Elster festgestellt. Weiter stromab nahmen die Gehalte an den untersuchten Messstellen dann jeweils ab. Die Werte im Bereich der Tideelbe waren am niedrigsten. An der Messstelle Grauerort wurden lediglich bis zu 46 µg/kg TM HHCB gefunden. Im Unterschied zu dieser Verteilung nahmen die Moschus-Xylol-Gehalte der schwebstoffbürtigen Sedimente im gesamten deutschen Elbeabschnitt von Schmilka bis Grauerort ab, wobei dieser Nitromoschus-Duftstoff in der Tideelbe nur sehr vereinzelt nachweisbar war.

Die Verteilung der Gehalte synthetischer Moschus-Duftstoffe von schwebstoffbürtigen Sedimenten im Elbelängsverlauf lässt erkennen, dass synthetische Moschus-Duftstoffe vor allem durch zwei Quellen in die Elbe eingetragen wurden. Ein wesentlicher Eintrag erfolgte durch Abwassereinträge in der Tschechischen Republik, was sich in hohen Gehalten aller synthetischen Moschus-Duftstoffe in den schwebstoffbürtigen Sedimenten der grenznahen Messstelle Schmilka dokumentiert. Für Moschus-Xylol war nach den vorliegenden Ergebnissen nur dieser Eintrag von Bedeutung.

Der zweite wesentliche Eintrag synthetischer Moschus-Duftstoffe in die Elbe erfolgte über die Elbenebenflüsse, der zum erhöhten Gehalt der schwebstoffbürtigen Sedimente der Messstelle Magdeburg führte. In den Mündungsbereichen von Mulde, Saale und Schwarze Elster wurden hohe Gehalte polycyclischer Moschus-Duftstoffe und von Moschus-Keton bestimmt. Die höchsten Gehalte dieser synthetischen Moschus-Duftstoffe wurden dabei mit Werten von bis zu 400 µg/kg TM HHCB in schwebstoffbürtigen Sedimenten der Mulde gefunden (Messstelle Dessau), die im Mittel fast doppelt so hoch mit Moschus-Duftstoffen beladen waren (Jahresmittelwert 1998: 220 µg/kg TM HHCB) wie die schwebstoffbürtigen Sedimente der Elbe vor Einmündung der Nebenflüsse (Messstelle Domnitzsch, Jahresmittelwert 1998: 127 µg/kg TM HHCB). Auch die schwebstoffbürtigen Sedimente der Saale (Messstelle Rosenberg) wiesen mit Gehalten von maximal 370 µg/kg TM HHCB im Jahresmittel (1998: 189 µg/kg TM HHCB) deutlich höhere Gehalte als die der Elbe auf, während die schwebstoffbürtigen Sedimente der Schwarzen Elster (Messstelle Gorsdorf) im Vergleich zur Elbe nur geringfügig höher mit Moschus-Duftstoffen beladen waren. Ein Eintrag von polycyclischen Moschus-

Duftstoffen und Moschus-Keton in die Elbe erfolgte somit vor allem durch die Mulde und die Saale.

Ein Vergleich der Untersuchungsergebnisse von 1998 und 1999 zeigte zumeist einen deutlichen Rückgang der Gehalte synthetischer Moschus-Duftstoffe in den schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe. Von Schmilka bis Schnackenburg waren die Jahresmittelwerte der polycyclischen Moschus-Duftstoffe und von Moschus-Keton 1999 um 25-40 % niedriger als die Jahresmittelwerte 1998. Im Bereich der Tideelbe betrug der Rückgang für die polycyclischen Moschus-Duftstoffe sogar 50-70 %, Moschus-Keton war in diesem Elbeabschnitt in beiden Beprobungsjahren nur vereinzelt nachweisbar. Dies weist auf eine verringerte Verwendung dieser Verbindungen in den Produkten des täglichen Bedarfs hin. Im Gegensatz dazu wurde für Moschus-Xylol in beiden Jahren ein gleichbleibend niedriger Gehalt ermittelt, da diese Verbindung in Produkten des deutschen Marktes kaum noch enthalten war.

Auch im Muskelfleisch von Brassen, Zandern und Aalen waren Moschus-Xylol und Moschus-Keton häufig nachweisbar. Der Gehalt dieser Duftstoffe war dabei vom Fettgehalt der Fische abhängig. Im Muskelfleisch der zu den fettarmen Fischen zählenden Zander (0,08-2,25 % Fett) wurden maximal 8,4 µg/kg FG Moschus-Xylol und 3 µg/kg FG Moschus-Keton bestimmt. Brassen (0,75-12 % Fett) enthielten bis zu 46,9 µg/kg FG Moschus-Xylol und 9,3 µg/kg Moschus-Keton, während die zu den fettreichen Fischen zählenden Aale (3,9-40 % Fett) Gehalte von bis zu 164 µg/kg Moschus-Xylol und 100 µg/kg Moschus-Keton aufwiesen. Aufgrund dieser Ergebnisse ergibt sich nach dem Gehalt an Nitromoschus-Duftstoffen im Muskelfleisch folgende Reihung der Belastung der untersuchten Spezies:

**Zander** (*Schistostedion lucioperca*) <**Brassen** (*Abramis brama*) <**Aal** (*Anguilla anguilla*)

Der Nitromoschus-Gehalt im Muskelfleisch von Fischen ist in der Regel abhängig von der Duftstoffkonzentration im Umgebungswasser. Bei den standorttreuen Brassen und Zandern dürfte daher der Nitromoschus-Gehalt der Fische die Konzentration des Wasserkörpers am Fangort widerspiegeln. Aufgrund dieser direkten Abhängigkeit kann von den in Elbefischen ermittelten Gehalten der Nitromoschus-Duftstoffe auf die Konzentrationen dieser Verbindungen im Wasserkörper der Fangorte geschlossen werden. Nitromoschus-Gehalte von Fischen lassen somit Rückschlüsse auf Eintragsquellen dieser Substanzen in die Elbe zu. Bei den Aalen muss dabei allerdings ihr Wanderverhalten berücksichtigt werden. Auf der Grundlage dieser Überlegungen konnte aus den Moschus-Xylol- und Moschus-Keton-Gehalten von Fischen verschiedener Fangorte im Längsverlauf der Elbe auf zwei wesentliche Eintragsquellen dieser Nitromoschus-Duftstoffe in die Elbe geschlossen werden.

Der erste Eintrag erfolgte auf dem Gebiet der Tschechischen Republik. In diesem Elbeabschnitt wurde Moschus-Xylol in die Elbe eingebracht, was anhand der hohen Anreicherung dieses Duftstoffes in den Fischen der grenznahen Fangorte Schmilka (Medianwert: 51 µg/kg FG (Aal, 1995)), Hafen Prossen (Medianwerte: 0,4 µg/kg FG (Zander, 1999); 10 µg/kg FG (Brassen, 1994); 68 µg/kg FG (Aal, 1999)) und Winterhafen Meißen (Medianwerte: 8,4 µg/kg FG (Brassen, 1994); 0,3 µg/kg FG (Zander, 1999)) abzuleiten war. Moschus-Keton wurde in diesem Elbeabschnitt dagegen nur in einem kleinen Teil der untersuchten Fische mit geringen Gehalten nachgewiesen. Die aus der Verteilung der Gehalte synthetischer Moschus-Duftstoffe in schwebstoffbürtigen Sedimenten ermittelte Eintragsquelle von Moschus-Duft-

stoffen in der Tschechischen Republik konnte daher auch durch die Fischanalysen bestätigt werden.

Als weitere wesentliche Eintragsquelle von Nitromoschus-Duftstoffen wurden die Abwasserteileinleitungen im Hamburger Elbeabschnitt angesehen, die vermutlich für die Anreicherung dieser Substanzen in den Fischen der Fangorte im Hamburger Hafen und unterhalb Hamburgs führten. Im Fangjahr 1994 wurden in den Fischen hohe Gehalte sowohl von Moschus-Xylol als auch von Moschus-Keton ermittelt. Demgegenüber war 1999 in Fischen dieser Fangorte vor allem Moschus-Keton angereichert, was in Zandern des Fangortes Finkenwerder/DaimlerChrysler Aerospace Airbus GmbH am höheren Medianwert von Moschus-Keton (1,4 µg/kg FG) gegenüber Moschus-Xylol (0,1 µg/kg FG) deutlich wurde. Auch das Aalkontingent des Fangortes Rethe/Kattwyk zeigte im Jahr 1999 eine höhere Anreicherung von Moschus-Keton (Median: 11,5 µg/kg FG) gegenüber Moschus-Xylol (Median: 3,6 µg/kg FG), die einen Hinweis gab, dass in diesem Zeitraum im Hamburger Elbeabschnitt vor allem Moschus-Keton in die Elbe transportiert wurde. Der Eintrag von synthetischen Moschus-Duftstoffen aus den Hamburger Kläranlagen war, vermutlich aufgrund des Tideeinflusses, aus den Duftstoffgehalten der schwebstoffbürtigen Sedimente nicht abzuleiten. Die schwebstoffbürtigen Sedimente zeigten stattdessen den Eintrag synthetischer Moschus-Duftstoffe durch die Elbenebenflüsse, der in einer exemplarischen Untersuchung von Fischen aus den Nebenflüssen nicht bewiesen werden konnte, weil keine ausreichenden Ergebnisse vorlagen.

Bei Aalen war der Gehalt synthetischer Moschus-Duftstoffe neben dem Fangort vor allem vom Fettgehalt des Muskelfleisches abhängig. In Blankaalen (Fettgehalt bis zu 40 %) wurden deutlich höhere Gehalte ermittelt als in Gelbaalen (Fettgehalt etwa 3-10 %). Da Blankaale und Gelbaale bei den Analysen nicht getrennt erfasst wurden, kann dieser Zusammenhang der vorliegenden Ergebnisse nur vermutet werden, aber es gibt dafür deutliche Hinweise. Am Fangort Gorleben setzte sich das Aalkontingent zu einem hohen Anteil aus Blankaalen zusammen. In diesen Fischen wurden hohe Gehalte von Moschus-Xylol (5-164 µg/kg FG, Median: 28,5 µg/kg FG) und Moschus-Keton (<BG-100 µg/kg FG, Median: 18 µg/kg FG) ermittelt. Das Aalkontingent des Fangortes Brunsbüttel war demgegenüber zu einem hohen Anteil aus einwandernden Gelbaalen zusammengesetzt. In diesen Aalen wurden deutlich niedrigere Gehalte von Moschus-Xylol (<BG-3,1 µg/kg FG, Median: 1,8 µg/kg FG) und Moschus-Keton (1-4,6 µg/kg FG, Median: 1,4 µg/kg FG) bestimmt.

Im Vergleich unterschiedlicher Beprobungsjahre war zwischen 1994 und 1999 im Muskelfleisch von Fischen ein deutlicher Rückgang der Nitromoschus-Gehalte feststellbar. Während die Moschus-Xylol-Gehalte 1994 an den meisten Fangorten über denen von Moschus-Keton lagen, war diese Substanz 1999 nur in den Fangorten nahe der tschechischen Grenze in hohen Gehalten nachweisbar. Besonders deutlich ging der Moschus-Xylol-Gehalt in den Fischen von Fangorten im Hamburger Hafen und unterhalb Hamburgs zurück. Im Elbeabschnitt von Magdeburg bis Brunsbüttel war daher im Jahre 1999 Moschus-Keton der vorherrschende Nitromoschus-Duftstoff in den Elbefischen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass aus der Verteilung von Moschus-Duftstoffen im Längsverlauf der Elbe in verschiedenen Kompartimenten (Wasser, schwebstoffbürtige Sedimente, Fische) insgesamt drei Quellen für die Herkunft dieser Verbindungen zugeordnet werden konnten. Ein wesentlicher Eintrag erfolgte auf dem Gebiet der Tschechi-

schen Republik, was an hohen Duftstoffgehalten in schwebstoffbürtigen Sedimenten und Fischen abzuleiten war. Hohe Gehalte von Moschus-Duftstoffen im Wasser und in schwebstoffbürtigen Sedimenten von Mulde, Saale und Schwarze Elster zeigten, dass auch über diese Elbenebenflüsse, die damit die zweite wesentliche Eintragsquelle darstellten, Moschus-Duftstoffe in die Elbe eingebracht wurden. Die dritte Eintragsquelle waren Abwassereinleitungen im Hamburger Elbeabschnitt.

Bei den Untersuchungen im Raum Leipzig konnten die gereinigten Abwässer kommunaler Kläranlagen, die Konzentrationen von 2,5-5,7 µg/l des polycyclischen Moschus-Duftstoffes HHCB aufwiesen, eindeutig als Eintragsquellen synthetischer Moschus-Duftstoffe in Oberflächengewässer identifiziert werden. Die Einleitung von gereinigtem Abwasser hatte unterhalb der Einleitstelle jeweils einen deutlichen Anstieg der Konzentrationen synthetischer Moschus-Duftstoffe in den Gewässern zur Folge (bis zu 1 µg/l HHCB in der Neuen Gösel).

Synthetische Moschus-Duftstoffe können nach diesen Ergebnissen als Indikatoren für Abwassereinleitungen dienen.

Neben den synthetischen Nitromoschus-Duftstoffen wurde die Verteilung des hauptsächlich in der Industrie verwendeten optischen Aufhellers Coumarin 1 in der Elbe und ihren Nebenflüssen untersucht. An der Messstelle Schmilka wurden mit maximal 460 ng/l die höchsten Coumarin-Konzentrationen bestimmt. Diese Verbindung dürfte daher vor allem auf dem Gebiet der Tschechischen Republik mit industriellen Abwässern in die Elbe gelangen. Von Schmilka bis Magdeburg war ein Rückgang der Konzentration von Coumarin 1 im Wasserkörper festzustellen, der weitgehend proportional zur Erhöhung des Oberwasserabflusses verlief. Von der Messstelle Magdeburg bis in den Bereich des Hamburger Hafens (Messstelle Seemannshöft) war die Konzentration gleichbleibend. In der Unterelbe (Messstelle Grauerort) nahm die Konzentration infolge der Durchmischung des Wasserkörpers durch die Tide weiter ab. In den Mündungsbereichen der abwasser-beeinflussten Elbenebenflüsse wurde Coumarin 1 nur in wenigen Proben in geringen Konzentrationen (10-30 ng/l) nachgewiesen. Ein relevanter Eintrag über kommunale Kläranlagen ist demnach unwahrscheinlich.