

UV-Filtersubstanzen in Wasser und Fischen

¹Marc Nagtegaal, ^{1,2}Thomas A. Ternes, ¹Wolfram Baumann, ³Roland Nagel

¹ Institut für Physikalische Chemie, Johannes Gutenberg Universität Mainz, D-55099 Mainz

² ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie, Söhnleinstr. 158, D-65201 Wiesbaden

³ Institut für Hydrobiologie, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden

Korrespondenzautor: Dr. Thomas Ternes

Zusammenfassung

Zur Erfassung der UV-Filtersubstanzen wird eine Methode vorgestellt, die die simultane Bestimmung dieser Verbindungen und von Organochlorverbindungen wie PCB und DDT in unterschiedlichen Fischkompartimenten bis in den ng/kg-Bereich ermöglicht. Die Nachweisgrenzen liegen zwischen 40 und 90 ng/kg Filet und die Wiederfindungsraten bewegen sich zwischen 78 und 104 %.

Die Belastung von Wasser und Fischen des Meerfelder Maares, Eifel, mit UV-Filtersubstanzen wurde 1991 und 1993 exemplarisch untersucht. Insgesamt konnten in den Fischen des Meerfelder Maares 6 UV-Filtersubstanzen identifiziert und quantifiziert werden. Die im Sommer 1991 gefangenen Barsche waren mit 2,0 mg/kg Fett (Summe nachgewiesener UV-Filtersubstanzen) und die Rotaugen von 1993 mit 0,50 mg/kg Fett belastet. In beiden Fischarten lag die Belastung in der gleichen Größenordnung wie die der Organochlorverbindungen PCB und DDT. In den Rotaugen aus drei weiteren deutschen Seen konnte im Filet Methylbenzylidencampher, eine lipophile UV-Filtersubstanz, nachgewiesen werden. Diese Befunde zeigen, daß UV-Filtersubstanzen in deutschen Seen weit verbreitet und vermutlich als relevante Umweltchemikalien zu betrachten sind. Da im Wasser der Seen die Konzentrationen der UV-Filtersubstanzen meistens unter der Bestimmungsgrenze lagen, können Fische für diese lipophilen Verbindungen als Expositionsmonitor verwendet werden. Eine ökotoxikologische Bewertung ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, da die Datenlage völlig unzureichend ist.

Schlagwörter: Analytik; Badese; Bioakkumulation; DDT; GC/MS; PCB; PCB in Fischen; UV-Filtersubstanzen; UV-Filtersubstanzen in Fischen

Abstract

Detection of Sunscreen Agents in Water and Fish of the Meerfelder Maar, the Eifel, Germany

A method was developed for the analysis of fish samples to detect sunscreen agents (SSA) together with organochlorides (PCB, DDT) in different fish tissues. Detection limits of the compounds analyzed are in the range of ng/kg and vary between 40 and 90 ng/kg fillet. Recovery rates range from 78 to 104 %.

The contamination of water and fish with SSA in Meerfelder Maar lake, the Eifel, Germany was investigated in 1991 and 1993 and allowed the identification and quantification of six different SSA in the fish. The sum of SSA concentrations in perch taken in the summer of 1991 was 2.0 mg/kg lipid and 0.50 mg/kg lipid was found in roach sampled during the summer of 1993. Both species were contaminated with SSA and organochlorides to the same ranges as PCB and DDT. Even in the fillet of roach taken from three other lakes in Germany, methylbenzylidene camphor, a lipophilic SSA, was detected. These results indicate that SSA are wide-spread in German lakes. Therefore, they can be seen as a new group of relevant environmental chemicals. In the investigated lakes, the concentrations of the SSA in water were mostly below the detection limits. Thus, fish can be used as a biomonitor for these lipophilic compounds.

Due to the lack of toxicological data for aquatic organisms, an ecotoxicological assessment is impossible at the moment.

Keywords: Analysis; bioaccumulation; DDT; determination of organochlorines and sunscreen agents; fish, GC/MS; accumulation; PCB; PCB, levels in fish; sunscreen agents; sunscreen agents in fish

1 Einleitung

Als UV-Filtersubstanzen werden organische Verbindungen bezeichnet, die die UV-Strahlung bestimmter Wellenlängen gut absorbieren und die aufgenommene Energie wieder in Form von Wärme oder Fluoreszenzlicht abgegeben. Neben diesem „chemischen“ Lichtschutz gibt es auch den „physikalischen“ Lichtschutz, bei dem kleine Partikel von anorganischen Komponenten, wie Metalloxide (z.B. TiO₂) oder Tonminerale (z.B. Kaolinit) die Wirkung der UV-Strahlung durch Reflexion oder Streuung abschwächen [1, 2].

UV-Filtersubstanzen werden vorwiegend in Lichtschutzmitteln (z.B. Sonnenöle, Sonnenmilch) verwendet, die in Abhängigkeit von dem jeweiligen Lichtschutzfaktor unterschiedliche Mengen enthalten. Zum Produktschutz, beispielsweise in Kosmetika oder Lackfolien, werden diese Substanzen häufig zur Verlängerung der Haltbarkeit in geringen Konzentrationen zugesetzt. Der Einsatz von UV-Filtersubstanzen ist durch die EU-Kosmetik-Verordnung geregelt. Im Jahr 1993 waren insgesamt 23 Substanzen unter Beachtung gewisser Kriterien (z.B. zulässige Höchstkonzentration) zugelassen [3]. Die Produktionsmenge der Sonnenschutzmittel betrug 1993 in Deutschland etwa 8.000 Tonnen [4], wobei in Abhängigkeit von der Wirksubstanz bis zu 10 % an UV-Filtersubstanzen enthalten sind.

Obwohl aufgrund ihrer meist hohen Lipophilie ein hohes Bioakkumulationspotential bei Fischen zu erwarten ist, liegen bisher nur wenige Erkenntnisse zur Anreicherung und zum Verbleib in der Umwelt vor. Erstmals wurde von TERNES [5] der Nachweis einer UV-Filtersubstanz, und zwar (*E*)-3-(4-Methylbenzylidene)campher, in Fischen aus fünf Seen in Rheinland-Pfalz und Hessen beschrieben.

Monitoringstudien in Deutschland umfassen vorwiegend Wasser und Biota aus den großen und intensiv genutzten Fließgewässern, wie beispielsweise dem Rhein. Über die Fremdstoffkonzentrationen in kleineren Fließgewässern und stehenden Gewässern ist dagegen nur wenig bekannt. Die vorliegende Arbeit hatte daher zum Ziel, Daten zur Exposition von UV-Filtersubstanzen in Seen zu erheben.

Im Sommer 1991 und 1993 wurde die Belastung des Meerfelder Maares mit 7 UV-Filtersubstanzen untersucht (→ Tabelle 1). Um die nachgewiesenen Konzentrationen an UV-Filtersubstanzen besser einordnen zu können, waren zusätzlich 6 PCB-Kongenerne, DDT-, DDE- und DDD-Isomere in dem Untersuchungsprogramm enthalten. Es wurden sowohl Wasser als auch Fische analysiert, um Informationen zur Bioakkumulation der Substanzen zu erhalten. Wird eine Verbindung nur in den Fischen analysiert, so kann der Fisch aufgrund der Anreicherung für diese Substanz als Expositionsmonitor verwendet werden. Ist jedoch eine Quantifizierung der Verbindung im Wasser und im Fisch möglich, so kann ein Bioakkumulationsfaktor (Quotient der Konzentrationen in Fisch und Wasser) berechnet werden [6]. Um neben der Gesamtbelastung der Fische auch Aufschlüsse über die Verteilung der Substanzen im Fisch zu erhalten, wurden Filet, Innereien (gesamter Inhalt der Körperhöhle) und der Rest (Kopf, Haut, Gräten, Flossen) getrennt analysiert.

2 Material und Methoden

2.1 Geräte und Chemikalien

Die für die Analyse verwendeten Geräte und Chemikalien sind nachfolgend aufgeführt.

- Gaschromatograph (HP 5890) mit Massenspektrometer (HP 5970B)
- Automatisches Gerät zur Gelchromatographie (Gelchromatograph GPCA-A, Bender & Hobein/München)
- Natriumsulfat-wasserfrei (Merck 6649), mindestens 6 Stunden bei 650 °C geblüht
- Dioxan (getrocknet über Molekularsieb, Fluka 42510), Methylidid (Aldrich), Natriumhydrid (Aldrich), Kieselgel 60 (Merck 7734)
- Puffer pH 7,2: 62 g NaHCO₃ mit 30 g KH₂PO₄ in Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt
- **Referenzmaterialien:** DDT-, DDE-, DDD-Isomere, Mirex (Promochem), 3-(4-Methylbenzyliden)campher (Merck 5385), *p*-Dimethylaminobenzoesäure-isoocylester (Merck 11906), *p*-Methoxymzimtsäure-isoocylester (Merck 5382), 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Merck 5376), Homo-menthylsilylat (Merck 11412), 4-tert.-Butyl-4-methoxy-dibenzoylmethan (Merck 5844), Isopropyl-dibenzoylmethan (Merck 3891)
- **Interne Standards:** ¹³C₁₂-PCB 101, ¹³C₁₂-PCB 153, ε-HCH, Mirex (Promochem), 2,4-Dibromanilin (Aldrich)

2.2 Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Injektor:	On-column
Trennsäule:	SE-54-CB, 50 m 0,25 mm ID, 0,25 µm Filmdicke (Max. Temp.: 300 °C; CS-Chromatographie Service GmbH/Langerwehe)
Retention gap:	4 m × 0,32 mm ID, FS-Phenyl-Sil deaktiviert (CS-Chromatographie Service GmbH/Langerwehe)
Leersäule:	In Ionenquelle: 4 m × 0,25 mm ID, FS-Phenyl-Sil deaktiviert (CS-Chromatographie Service GmbH/Langerwehe)
Trägergas:	Helium 5.3, Vordruck 100 kPa
Transferlinie:	270 °C

Für lipophile Substanzen:

Injektionsvolumen:	3–4 µL
Temperaturprogramm:	90 °C (4 Min.); 50 °C/Min auf 180 °C (1 Min.); 1,3 °C/Min. auf 200 °C (1 Min.); 1,2 °C/Min. auf 225 °C (1 Min.); 2 °C/Min. auf 250 °C (1 Min.); 50 °C/Min. auf 270 °C (7,7 Min.).
GC-Laufzeit:	65 Minuten

Für mittelpolare UV-Filtersubstanzen:

Injektionsvolumen:	3–4 µL
Temperaturprogramm:	70 °C (4 Min.); 50 °C/Min auf 190 °C (1 Min.); 1,1 °C/Min. auf 220 °C (1 Min.); 7,5 °C/Min. auf 230 °C (0,5 Min.); 50 °C auf 270 °C (4,3 Min.).
GC-Laufzeit:	45 Minuten

2.3 Bestimmung von UV-Filtersubstanzen im Wasser

Ein Liter der auf pH 7 eingestellten und über 1 µm Glasfaserfilter gesaugten Wasserprobe wurde im Mikroseparator nach Dotierung mit ¹³C₁₂-PCB 101 und ¹³C₁₂-PCB 153 mit 10 mL Cyclohexan für 2 Stunden extrahiert. Häufig war die Cyclohexan-Phase aufgrund starker Emulsionsbildung nicht exakt separierbar, so daß eine 15minütige Zentrifugation bei 7 000 U/Min. und –10 °C folgte. Die Cyclohexan-Phase wurde mit Na₂SO₄ (wasserfrei) getrocknet und nach Zugabe von 5 mL Hexan am Rotationsverdampfer (40 °C/25 kPa) auf 2 mL eingengt. Nach Zugabe von 15 µl Dodecan als sog. „keeper“ wurde die Probe vorsichtig mit Stickstoff auf ein Endvolumen von 200 µl Toluol, das bei etwa 400 µl Restvolumen zugesetzt wurde, abgeblasen. Nachdem 2,4-Dibromanilin als dritter Standard zugegeben wurde, erfolgte die Messung mit GC/MS im single ion mode (SIM).

2.4 Simultane Bestimmung von UV-Filtersubstanzen und Organochlorverbindungen

2.4.1 Probenahme und Probenvorbereitung

Zur Untersuchung der UV-Filtersubstanzen in Seen wurde das Meerfelder Maar (Manderscheid) in der Eifel ausgewählt, da es intensiv als Badesee genutzt wird. Am 18.7.91 wurden Barsche (*Perca fluviatilis*) und am 22. 8. 93 Rotaugen (*Rutilus rutilus* L.) geangelt und am gleichen Tag bei –26 °C eingefroren. Das Gesamtgewicht der drei 2- bis 3jährigen Barsche betrug 290 g und der vier 2- bis 3jährigen Rotaugen 314 g.

Die Fische wurden mit Hilfe eines Skalpell zerlegt und in die Fraktionen Filet, Innereien und Rest (Kopf, Haut, Gräten und Flossen) aufgeteilt. Die für eine Fischart „gepoolten“ Fraktionen Filet, Innereien und Rest wurden getrennt zermahlen und in einem Achatmörser mit Natriumsulfat (wasserfrei) und Seesand zu einem feinen, trockenen Pulver verrieben [7–9].

2.4.2 Soxhlet-Extraktion

Das Pulver wurde in eine Soxhlet-Hülse gefüllt, mit den internen Standards ¹³C₁₂-PCB 101 sowie ¹³C₁₂-PCB 153 zur Bestimmung der lipophilen Verbindungen versetzt und 6 Stunden mit Petrolether/Essigsäureethylester (2:1) in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert [9]. Der mit Natriumsulfat (wasserfrei) getrocknete Soxhlet-Extrakt wurde am Rotationsverdampfer (40 °C/75 → 30 kPa) auf 5 mL eingengt. Nach dem Abblasen der Lösemittelreste mit Stickstoff wurde das Fischöl in 7 mL Cyclohexan/Aceton (3:1) aufgenommen.

Tabelle 1: Abkürzungen, CAS-Nummern, Bezeichnung, Struktur- und Summenformeln sowie molare Massen der UV-Filtersubstanzen

Abkürzung	CAS-Nr.	Bezeichnung	Chemische Struktur	Summenformel	Molare Masse
IDM	63250-25-9	4-Isopropylidibenzoyl-methan oder 1-(4-Isopropylphenyl)-3-phenyl-1,3-propan-dion		$C_{18}H_{18}O_2$	266,3
TDM	70350-03-1	4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoyl-methan oder 1-(4'-tert.-Butyl-phenyl)-3-(4'-methoxy-phenyl)-propan-1,3-dion		$C_{20}H_{22}O_3$	310,2
E/Z-MBC	38102-62-4	3-(4-Methylbenzyliden)-campher bzw. 3-(4'-Methylbenzyliden)-bornanon-2-on		$C_{18}H_{22}O$	254,4
DABI	21245-02-3	p-Dimethylamino-benzoesäure-isooctylester bzw. N,N-Dimethyl-4-aminobenzoesäure-2-ethylhexylester		$C_{17}H_{27}NO$	277,4
o/t-HMS	118-56-9	Homomenthylsalicylat bzw. 3,3,5-Trimethylcyclohexyl(2-hydroxy)-benzoat		$C_{16}H_{22}O_3$	262,3
OMZ	5466-77-3	Octylmethoxy-zimtsäureester bzw. p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester		$C_{18}H_{26}O_3$	290,3
BP-3	131-57-7	Benzophenon-3 bzw. 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon		$C_{14}H_{12}O_3$	228,3

2.4.3 Gelchromatographische Reinigung

Die in Cyclohexan/Aceton (3:1) gelöste Probe wird zur Abtrennung hochmolekularer Substanzen auf die 5 mL fassende Probenschleife des Gelchromatographen gegeben.

Einstellungen für die Gelchromatographie (GPC):

Füllung: 70 g Bio Beads SX-3
Elutionsmittel: Cyclohexan/Aceton (3:1)
Flußrate: 4,4 mL

Fraktionen:	
Lipide (1. Fraktion):	0–28 Minuten (0–123 mL)
Analysierte Substanzen	
(2. Fraktion):	28–52 Minuten (123–229 mL)
Waschen:	52–60 Minuten (229–264 mL)

Die zweite Fraktion wurde mit Rotationsverdampfer und N_2 -Strom auf 1 mL eingengt. Eine exakte Beschreibung der GPC-Bedingungen ist in TERNES et al. [9] dargestellt.

2.4.4 Methylierung

Zur Methylierung der Dibenzoyl-Derivate und von 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon wird die Probe im schwachen N_2 -Strom bis zur Trockene abgeblasen. Der Rückstand wird in 1 mL Dioxan aufgenommen und mit 100 μ L Methyljodid sowie einer Spatelspitze NaH versetzt. Es wird 1 Stunde bei 85 °C im Trockenschrank temperiert. Nach dem Abkühlen werden 7 mL Puffer (pH = 7,2) und 1 mL Petrolether zugegeben. Die Probe wird 5 Minuten kräftig geschüttelt und anschließend 1 Stunde bei –20 °C ausgefroren. Die flüssige organische Phase wird von der gefrorenen wässrigen Phase dekantiert und durch Zugabe von Na_2SO_4 getrocknet. Der resultierende Petrolether-Extrakt wird im schwachen Stickstoffstrom auf 1 mL abgeblasen.

2.4.5 Nachreinigung mit Kieselgel

Die Extrakte der *lipophilen, underivatisierten* Substanzen wurden auf eine vorgespülte Kieselgelsäule gegeben und mit 55 mL Hexan/Essigsäureethylester (91:9) eluiert [9]. Für die *derivatisierten* Verbindungen (Methyldibenzoylmethane und Methyl-2-hydroxy-4-methoxy-benzophenon) wurde nach der Probenaufgabe die Kieselgelsäule zuerst mit 60 mL Petrolether gespült und anschließend die Analyten mit 85 mL Hexan/Essigsäureethylester (7:3) eluiert. Die Fraktionen wurden auf 100–300 μ L Toluol eingengt und nach Zugabe der Internen Standards (Mirex für die lipophilen Verbindungen; 2,4-Dibromanilin für die derivatisierten Verbindungen) mit GC/MS gemessen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Methoden

Die beschriebene Methode (\rightarrow Abb. 1) zur Bestimmung von UV-Filtersubstanzen in unterschiedlichen Fischkompartimenten orientiert sich an der von TERNES et al. [9] ausgearbeiteten Methode zur simultanen Bestimmung von Triazinen, Acetamiden und lipophilen Verbindungen in Fischen mit GC/MS.

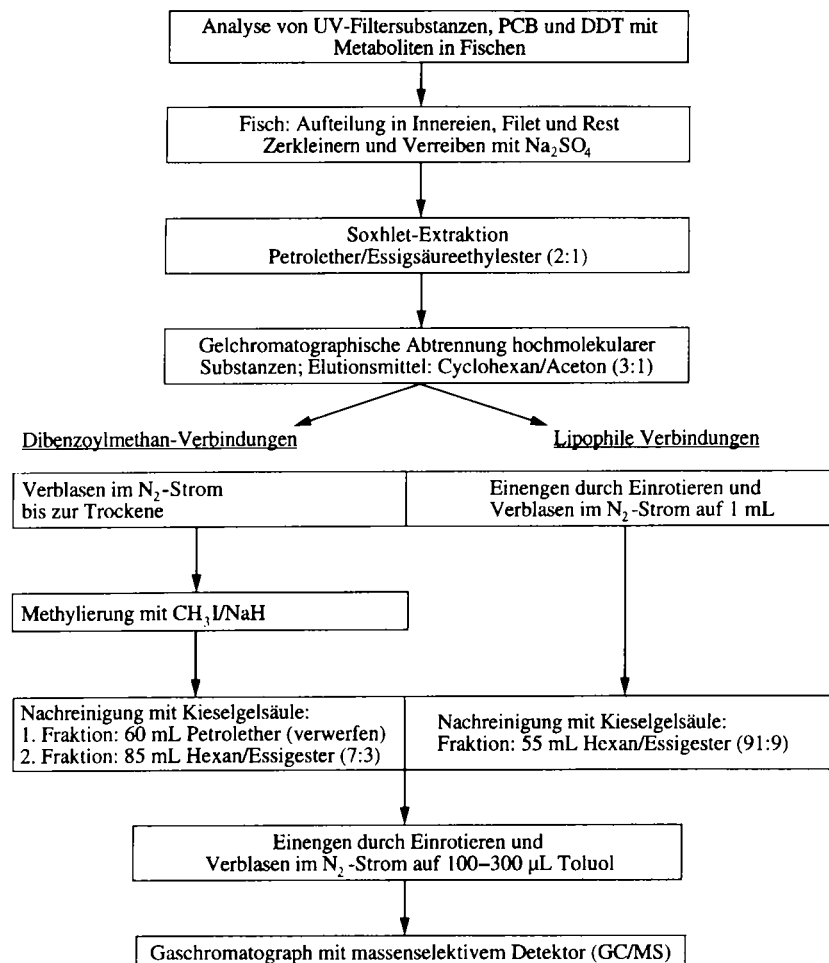


Abb. 1: Flußdiagramm zur Bestimmung von UV-Filtersubstanzen und lipophilen Organochlorverbindungen in Fischen

3.1.1 UV-Filtersubstanzen in organischen Lösemitteln

Die UV-Filtersubstanzen 4-Isopropyl-dibenzoylmethan (IDM), 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan (TDM), Benzophenon-3 (BP-3) sowie Octylmethoxyzimtsäureester (OMZ) und Dimethylaminobenzoesäure-isooctylester (DABI) waren in den Reinstlösemitteln mehrerer Hersteller nachweisbar. In Abhängigkeit von Art und Charge der verwendeten Lösemittel konnten bis zu 78 µg/L an UV-Filtersubstanzen detektiert werden. Das in den USA nicht für Kosmetika zugelassene 3-(4-Methylbenzyliden)-campher (MBC) konnte in Lösemitteln aus den USA nicht detektiert werden. Die positiven Befunde wurden mehrfach abgesichert. Ursachen dieser Kontamination der Reinstlösemittel mit UV-Filtersubstanzen sind nicht bekannt.

Um die UV-Filtersubstanzen aus den verwendeten Lösemitteln zu eliminieren, mußten unterschiedliche Methoden angewendet werden. Die Oxidation mit Kaliumpermanganat ist für Aceton und Essigsäureethylester [10] sowie die Verwendung von Nitriersäure für Cyclohexan und Hexan [11, 12] geeignet. Durch eine anschließende Destillation konnten die entstandenen Oxidationsprodukte abgetrennt werden. Toluol wurde in einer Umlaufapparatur mit einer Na/K-Legierung mehrere Stunden gekocht. Nach Reinigung der Lösemittel konnten im ng/l-Bereich keine Verunreinigungen nachgewiesen werden.

3.1.2 Derivatisierung mit $\text{CH}_3\text{I}/\text{NaH}$

Die drei UV-Filtersubstanzen 4-Isopropyl-dibenzoylmethan (IDM), 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan (TDM) und Benzophenon-3 (BP-3) wurden vor der gaschromatographischen Bestimmung mit $\text{CH}_3\text{I}/\text{NaH}$ methyliert (\rightarrow Abb. 2). Mit Hilfe dieser Methode, die sich an dem von OEHMICHEN et al. [13] publizierten Verfahren zur Derivatisierung von Phenylharnstoff-Herbiziden in Wasser orientiert, ließen sich im Vergleich zu den unmethylierten Substanzen sowohl die Retentionszeiten um bis zu 10 Minuten verkürzen, als auch die Wiederfindungsraten erheblich steigern. Die Methyl-Substitution der beiden aziden, zu den Carbonylgruppen β -ständigen Wasserstoffatome der Dibenzoylmethanverbindungen, verläuft ebenso quantitativ wie die Methylierung am aromatischen Benzolring des BP-3. Letztere kann jedoch auch im unmethylierten Zustand gaschromatographisch bestimmt werden.

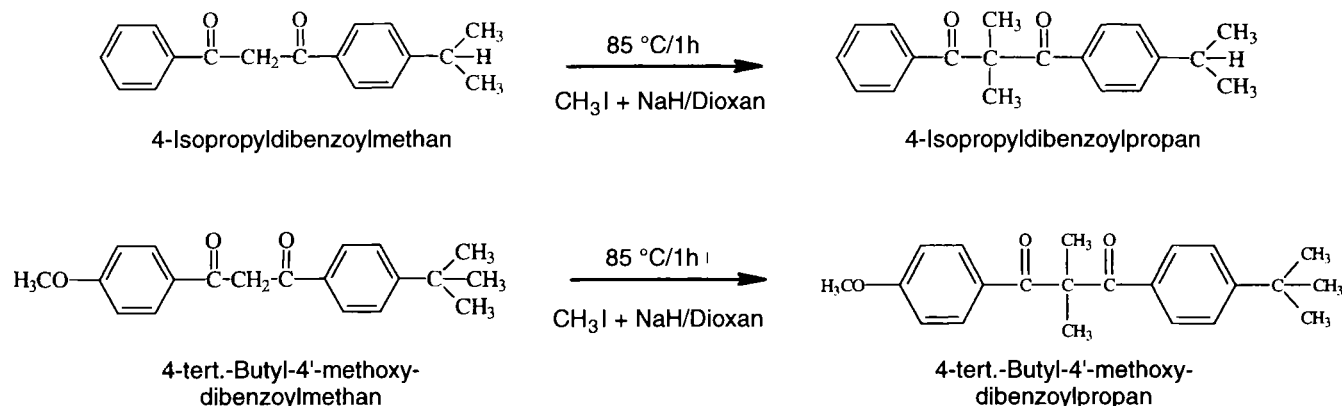


Abb. 2: Methylierung der UV-Filtersubstanzen 4-Isopropyl-dibenzoylmethan (IDM) und 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan (TDM)

3.1.3 Wiederfindungsraten und Nachweisgrenzen

Die Wiederfindungsraten der untersuchten Substanzen im Fischfilet bewegten sich zwischen 78 und 100 %, bei einem relativen Fehler des Mittelwertes von $+(7-10)\%$ (\rightarrow Tabelle 2). Diese Methodenkenwerte belegen die gute Reproduzierbarkeit der ausgearbeiteten Methode, in der Nachweisgrenzen von bis zu 50 ng/kg Filet erzielt wurden. Für die Soxhlet-Extraktion, die Derivatisierung mit $\text{CH}_3\text{I}/\text{NaH}$ und die Kieselgelreinigung wurde eine nahezu vollständige Wiederfindung erreicht. Die gelchromatographische Reinigung führte bei Homomenthylsalicylat (HMS) zu Verlusten von etwa 5 %. Die übrigen UV-Filtersubstanzen zeigten dagegen eine nahezu quantitative Wiederfindung.

3.2 Rückstände in Wasser und Fischen

In Rotaugen des Meerfelder Maeres konnten 1993 von sieben untersuchten UV-Filtersubstanzen sechs eindeutig identifiziert und quantifiziert werden. Hierbei handelt es sich um 3 lipophile (MBC, HMS, OMZ, \rightarrow Tabelle 1) und 3 mittelpolare UV-Filtersubstanzen (BP-3, IDM, TDM, \rightarrow Tabelle 1). In den Barschen von 1991 war nahezu die gleiche Palette an lipophilen Substanzen (PCB, DDT mit Metaboliten und UV-Filtersubstanzen) nachweisbar wie in den Rotaugen von 1993. In beiden Fischarten konnten (E)-MBC, OMZ, BP-3 und die beiden Isomere des HMS identifiziert werden. (Z)-MBC, TDM und IDM wurden lediglich in den Rotaugen detektiert, da sie im Untersuchungsprogramm der Barsche fehlten. DABI war dagegen in keiner der Fischproben nachweisbar. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 und 4 zusammengefaßt. Abb. 3 zeigt exemplarisch die Belastung der Barsche mit lipophilen Xenobiotika.

Die Konzentrationen der einzelnen UV-Filtersubstanzen variierten zwischen 0,02 und 0,93 mg/kg Fett bzw. 0,20 und 21 µg/kg Fisch. Die Gesamtsumme der untersuchten UV-Filtersubstanzen lag in den Barschen bei 45 µg/kg Fisch und in den Rotaugen bei 6,8 µg/kg Fisch. Ein direkter Vergleich der Konzentrationen an Organochlorverbindungen und UV-Filtersubstanzen in den beiden Fischarten ist nicht möglich, da es sich bei den Barschen um Raubfische und bei den Rotaugen um Friedfische handelt.

Tabelle 2: Wiederfindungsraten, Nachweisgrenzen, Retentionszeiten und detektierte Massen der analysierten Verbindungen

Substanz	Wiederfindungsraten (%)		Nachweisgrenzen		Retentionszeit [Minuten]	Massen [m/z]
	Filet ^a	Wasser ^b	[ng/kg Filet]	[ng/l Wasser]		
Polychlorierte Biphenyle						
PCB 28	88	70	60	2	30,5	256, 258
PCB 52	90	78	60	2	34,0	290, 292
PCB 101	90	87	60	2	44,4	324, 326
PCB 153	92	102	60	2	55,2	360, 362
PCB 138	93	104	60	2	58,5	360, 362
PCB 180	92	102	60	2	65,2	394, 396
DDT und verwandte Verbindungen						
<i>o,p'</i> -DDE	80	89	70	1	44,1	235, 237
<i>p,p'</i> -DDE	84	97	70	1	48,2	235, 237
<i>o,p'</i> -DDD	78	98	55	1	49,4	235, 237
<i>p,p'</i> -DDD	78	103	60	1	53,6	235, 237
<i>o,p'</i> -DDT	78	95	50	1	53,9	235, 237
<i>p,p'</i> -DDT	86	105	40	2	58,0	235, 237
UV-Filtersubstanzen						
<i>t</i> -HMS	95	96	80	4	29,8	109, 138, 262
<i>c</i> -HMS	97	94	80	3	31,0	109, 138, 262
Z-MBC	95	88	90	6	38,6	211, 239, 254
BP-3	92	72	60	2	39,3	165, 225, 242
<i>E</i> -MBC	94	98	90	2	40,6	211, 239, 254
IDM ^c	104	–	70	–	48,4	105, 147, 294
DABI	89	80	50	2	52,8	148, 165, 277
OMZ	106	101	90	2	55,5	161, 178, 248
TDM ^c	104	–	70	–	65,5	135, 161, 338

Erläuterungen zu Tabelle 2:

Angabe der Wiederfindungsraten in % (4 Parallelbestimmungen, Fehler des Mittelwertes)

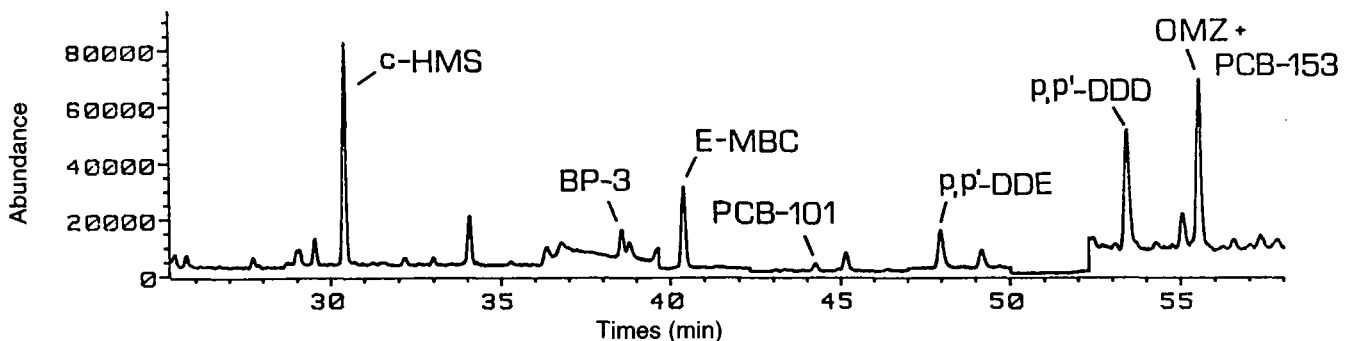
 $\Delta X/X = \pm (7-10 \%)$ für das Filet und $\Delta X/X = \pm (6-9 \%)$ für das Wasser, (Konfidenzintervall für $P = 0,95$)^a Substanzen dotiert mit je 1 µg/kg Filet^b Substanzen dotiert mit je 100 ng/L Wasser^c IDM und TDM wurden im Wasser nicht analysiert

Abb. 3: Nachweis von Organochlorverbindungen und UV-Filtersubstanzen im Filet von Barschen aus dem Meerfelder Maar im Jahr 1991 (Aufnahme im SIM-Modus, Totalionenchromatogramm)

Sowohl die Konzentrationen der einzelnen UV-Filtersubstanzen als auch deren Summe (\rightarrow Tabelle 4, Abb. 3) befanden sich jedoch in der gleichen Größenordnung wie die der ubiquitär verbreiteten Organochlorverbindungen PCB und DDT (einschließlich Metabolite).

In den Kompartimenten Filet und Innereien (gesamter Inhalt der Körperhöhle) konnten bis auf einige Ausnahmen ähnliche Gehalte an UV-Filtersubstanzen ermittelt werden, wenn die Konzentrationen auf den Lipidgehalt bezogen wurden. Der Rest (Kopf, Haut, Gräten und Flossen) zeigte

dagegen mit Ausnahme von (*E*)-MBC deutlich niedrigere Gehalte (\rightarrow Tabelle 3). Für die PCB-Kongeneren und die DDT-, DDE-, DDD-Isomeren lagen die Konzentrationen jedoch sowohl für das Rotaugen als auch für den Barsch in allen drei Kompartimenten in der gleichen Größenordnung. Gründe für die unterschiedlichen Gehalte an Organochlorverbindungen und UV-Filtersubstanzen im Restfisch sind nicht bekannt.

Im Wasser des Meerfelder Maars war 1993 keine der untersuchten UV-Filtersubstanzen und 1991 nur (*E*)-MBC im

Tabelle 3: Gehalte an UV-Filtersubstanzen, PCB und DDT in Barschen und Rotaugen aus dem Meerfelder Maar. Vergleich der Kompartimente Filet, Innereien und Rest. Konzentrationsangabe in µg Substanz/kg Fett

µg/kg Fett	Barsche (Sommer 1991)				Rotaugen (Sommer 1993)			
	Filet	Inn.	Rest	Gesamtf.	Filet	Inn.	Rest	Gesamtf.
PCB 28	6	10	9	9	5	7	4	5
PCB 52	20	31	31	28	7	10	9	9
PCB 101	68	110	74	81	45	54	52	51
PCB 153	350	390	390	380	130	170	110	120
PCB 138	400	360	600	500	120	190	140	140
PCB 180	160	160	150	150	62	110	62	68
Σ DDT ^a	1600	1400	2100	1800	550	650	620	620
Z-MBC	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	21	17	7	10
E-MBC	810	880	990	930	140	89	53	68
OMZ	310	()	50	120	41	()	16	20
BP-3	298	283	40	150	230	270	22	78
o-HMS	3100	140	53	760	720	590	13	170
t-HMS	()	45	26	31	()	380	28	77
IDM	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	150	()	9	29
TDM	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	()	210	18	44
Summe	7100	3800	4500	4900	2200	2700	1200	1500
Fettgehalt	1,0 %	5,5 %	3,1 %	2,2 %	0,4 %	2,4 %	2,4 %	1,4 %

Erläuterungen zu Tabelle 3:

^a Σ DDT: o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD

Inn.: Innereien (Gesamtinhalt der Körperhöhle);

Rest: Flossen, Gräten, Haut, Kopf;

Gesamtf.: Gesamtfisch (Konzentrationsangabe bezieht sich auf den unzerteilten Fisch, berechnet aus den Konzentrationen der einzelnen Fraktionen);

n.a.: Substanz wurde nicht analysiert

() : Aufgrund Überlagerungen anderer Substanzen war eine zweifelsfreie Auswertung nicht möglich

Fehler des Meßwertes: ΔX/X = ± 14–20 % (Konfidenzintervall für P = 0,95)

Tabelle 4: Summe der nachgewiesenen PCB, DDT-Verbindungen und UV-Filtersubstanzen in Rotaugen und Barschen aus dem Meerfelder Maar (Fettgehalt: Rotaugen 1,4 %, Barsche 2,2 %)

	Barsche (Sommer 1991)		Rotaugen (Sommer 1993)	
	mg/kg Fett	µg/kg Gesamtfisch	µg/kg Fett	µg/kg Gesamtfisch
Σ PCB ^a	1,2	26	390	5,5
Σ DDT ^b	1,8	41	620	8,6
Σ UV-Filter ^c	2,0	45	500	6,8

Erläuterungen zu Tabelle 4:

a) : Σ PCB = PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180

b) : Σ DDT = o,p'-DDT; p,p'-DDT; o,p'-DDE; p,p'-DDE; o,p'-DDD; p,p'-DDD

c) : Σ UV-Filter = MBC, OMZ, BP-3, HMS, TDM, IDM für die Rotaugen;

Σ UV-Filter = MBC, OMZ, BP-3, HMS für die Barsche

Bereich der Nachweisgrenze mit 4 ng/L. nachweisbar. Der Bioakkumulationsfaktor, berechnet aus dem Quotient der Konzentration in Fisch und Wasser, beträgt für (E)-MBC in den Barschen somit rund 5200. Dieser Wert verdeutlicht das hohe Bioakkumulationspotential der Verbindung.

3.3 Bedeutung der Ergebnisse

3.3.1 Wirkung auf aquatische Ökosysteme

1991 wurde (E)-MBC in den Rotaugen von fünf untersuchten Seen mit Konzentrationen zwischen 0,3 und 3,8 µg/kg Filet nachgewiesen (→ Abb. 4) [5]. Es ist zu vermuten, daß die Nutzung als Badesee in direktem Zusammenhang zur Belastung der Fische steht. Da die UV-Filtersubstanzen bevorzugt in Sonnenschutzmitteln enthalten sind, werden sie sehr wahrscheinlich von Badegästen in die Gewässer eingetragen. Aufgrund ihrer hohen Lipophilie reichern sie sich in den Fischen an und können dort nachgewiesen werden. Da im Wasser über der Nachweisgrenze von 1 ng/L nur (E)-MBC nachweisbar war, kann der Fisch für die meisten Verbindungen als Expositionsmonitor verwendet werden.

Die nachgewiesene Bioakkumulation der UV-Filtersubstanzen ist aus ökotoxikologischer Sicht eine unerwünschte Eigenschaft. Die notwendige Datenlage für eine Bewertung der Wirkung auf aquatische Organismen und Systeme ist jedoch völlig unzureichend. LC₅₀-Werte sowie Daten zur Algen und Daphnientoxizität sind in der Literatur nicht be-

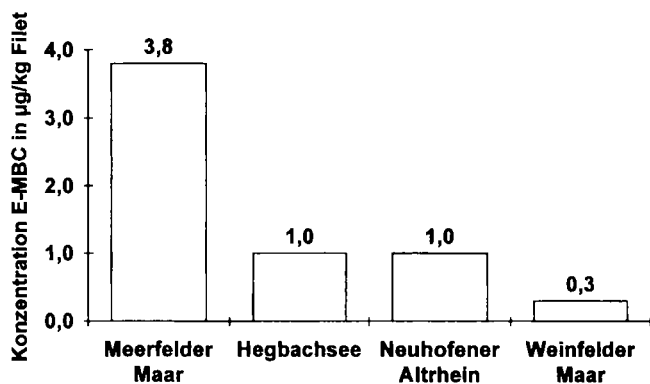


Abb. 4: Nachweis von (E)-MBC im Filet von Rotaugen aus verschiedenen Seen im Jahr 1991

schrieben. Ebenso fehlen Untersuchungen zur chronischen Wirkung dieser Substanzen auf aquatische Organismen und Ökosysteme.

Neben den in der Literatur bereits erwähnten polycyclischen Moschus-Duftstoffen und Nitromoschus-Duftstoffen [14–19] konnten in dieser Arbeit weitere Verbindungen, die in kosmetischen Produkten verwendet werden, in Fischen nachgewiesen werden. Die Konzentrationen der UV-Filtersubstanzen lagen in der gleichen Größenordnung wie die der Nitromoschus-Duftstoffe. Die hohe Lipophilie dieser Stoffe und die beträchtlichen Produktionsmengen führten zu einer mit PCB- und DDT-Verbindungen vergleichbaren Belastung der Fische.

Aufgrund der bisher relativ geringen Datenbasis sind weitere, umfangreiche Untersuchungen dringend erforderlich. Vor allem um Informationen über Eintrag, Persistenz und Elimination der UV-Filtersubstanzen in Badegewässern zu erhalten, sollte die Belastung von Fischen und anderer Organismen in einer größeren Anzahl an Seen untersucht werden.

3.3.2 Wirkung auf den Menschen

Der Verzehr von Fischen stellt neben der direkten Anwendung von kosmetischen Produkten einen weiteren möglichen Aufnahmeweg für UV-Filtersubstanzen dar. Ob Konsumenten von Fischen aus Badeseen gefährdet sind, kann nicht abgeschätzt werden, da keine Höchstmengen festgelegt sind und bisher keine ADI-Werte (*acceptable daily intake*) vorliegen. In Muttermilchproben wurden UV-Filtersubstanzen ebenfalls nachgewiesen [20].

Danksagung

Für die kostenlose Bereitstellung der UV-Filtersubstanzen und die finanzielle Unterstützung danken wir der Firma Merck/Darmstadt.

4 Literatur

- [1] SCHAUDER, S.: Göttinger Liste: Lichtfilterhaltige Hautpflegepräparate in der BRD. Grosse Verlag Berlin, 1990
- [2] SCHAUDER, S.: Lichtfilterhaltige Hautpflegemittel in Deutschland 1991. Parfümerie und Kosmetik 72, 720–727 (1991)
- [3] HILD, J.: Zur Analytik von Ultraviolett-Filtern für kosmetische Mittel. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 89, 7–10 (1993)
- [4] Statistisches Bundesamt 1993: Monatlicher Produktionsbericht – Produktion ausgewählter Körperpflegemittel in Deutschland
- [5] TERNES, T.: Qualifizierung und Quantifizierung von Fremdstoffen in Wasser und Fischen aus unterschiedlich belasteten Gewässern mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie. Dissertation, Universität Mainz, 1993
- [6] NAGEL, R.: Bioaccumulation in aquatic systems – Contributions to the assessment, Proceedings of an international workshop. VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1991
- [7] BECK, H. und MATHAR, W.: Analysenverfahren zur Bestimmung von ausgewählten PCB-Einzelkomponenten in Lebensmitteln. Bundesgesundheitsblatt 28, 1–12 (1985)
- [8] MEEMKEN, H.-A. und KRUEGER, Chr.: Bericht über die Untersuchung von Süßwasserfischen aus Gewässern in Nordrhein-Westfalen auf PCB und andere Organochlorverbindungen, Chemisches Landesuntersuchungsamt Münster 1986
- [9] TERNES, T.A., HANY, J., BAUMANN, W. und NAGEL, R.: Contributions to the analysis of organic xenobiotics in fish I. A method for simultaneous determination of triazines, acetamides and lipophilic compounds in fish using GC/MS. Fresenius J. Anal. Chem., 351, 790–797 (1995)
- [10] DÜNGES, W.: Prächromatographische Mikromethoden, A. Hüthig, Heidelberg 1979
- [11] Organikum 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft Berlin 1988
- [12] PERRIN, D. D. und ARMAREGO, W.L.F.D.: Purification of Laboratory Chemicals, 3rd Edition, Pergamon Press 1989
- [13] OEHMICHEN, U., AMAINE, A. und HABERER, K.: Kapillargaschromatische Spurenbestimmung ausgewählter Phenylharnstoffe im Wasser nach Methylierung. Vom Wasser 76, 287–299 (1991)
- [14] ESCHKE, H.-D., TRAUD, J. und DIBOWSKI, H.-J.: Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten – Nachweis und Analytik mit GC/MS in Oberflächen-, Abwässern und Fischen (1. Mitteilung). UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 6, 183–189 (1994)
- [15] ESCHKE, H.-D., DIBOWSKI, H.-J. und TRAUD, J.: Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten 2. Mitteilung: Nachweis und Analytik mit GC/MS in Oberflächen-, Abwässern und Fischen sowie in Waschmitteln und Kosmetika (1. Mitteilung). UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 7, 131–138 (1995)
- [16] GEYER, H. J., RIMKUS, G., WOLF, M., ATTAR, A., STEINBERG, C. und KETTRUP, A.: Synthetische Nitromoschus-Duftstoffe und Bromocyclen – Neue Umweltchemikalien in Fischen und Muscheln bzw. Muttermilch und Humanfett. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 6, 9–17 (1994)
- [17] RIMKUS, G. und WOLF, M.: Rückstände in Regenbogenforellen aus Teichwirtschaften. Lebensmittelchemie 47, 31–32 (1993)
- [18] RIMKUS, G. und WOLF, M.: Rückstände und Verunreinigungen in Fischen aus Aquakultur. 2. Mitteilung. Nachweis von Moschus Xylol und Moschus Keton in Fischen. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 89, 171–175 (1993)
- [19] ESCHKE, H.-D., TRAUD, J. und DIBOWSKI, H.-J.: Analytik und Befunde künstlicher Nitro-Moschus-Substanzen in Oberflächen- und Abwässern sowie Fischen aus dem Einzugsgebiet der Ruhr. Vom Wasser 83, 373–383 (1994)
- [20] HANY, J., NAGEL, R.: Nachweis von UV-Filtersubstanzen in Muttermilch aus Rheinland-Pfalz. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 91, 314–345 (1995)