

Hormonaktive Substanzen im Wasser

Gefahr für Gewässer und Mensch

Inhaltsverzeichnis

	Vorwort.....	3
1.	Einleitung.....	4
2.	Vorkommen von endokrin wirksamen Substanzen in deutschen Gewässern	5
2.1	Natürliche Östrogene	5
2.2	Künstliche Östrogene	5
2.3	Clofibrinsäure	5
2.4	Phytoöstrogene	5
2.5	Industriechemikalien	6
2.5.1	Chemikalien mit östrogenen Wirkung.....	6
2.5.1.1	DDT und Stoffwechselprodukte.....	6
2.5.1.2	Bisphenol A6.....	6
2.5.1.3	Polychlorierte Biphenyle.....	7
2.5.1.4	Polzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe.....	7
2.5.1.5	Nonylphenole.....	7
2.5.1.6	Endosulfan.....	8
2.5.1.7	Dieldrin	8
2.5.1.8	Phthalate.....	8
2.5.2	Chemikalien mit antiöstrogenen Wirkung.....	8
2.5.2.1	Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane	8
2.5.2.2	Polzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe.....	9
2.5.2.3	Endosulfan.....	9
2.5.3	Chemikalien mit androgenen Wirkung: Tributylzinn	9
2.5.4	Chemikalien mit antiandrogenen Wirkung.....	9
2.5.4.1	Linuron und Diuron	9
2.5.4.2	3,4-Dichloranilin.....	9
2.5.4.3	Vinclozolin.....	10
2.5.4.4	Dichlordiphenyldichlorethylen	10
3.	Durch endokrin wirksame Substanzen ausgelöste Effekte auf Gewässer-Organismen.....	11
3.1	Seesterne	11
3.2	Schnecken	11
3.3	Fische.....	11
3.3.1	Wirkungen von Industriechemikalien.....	11
3.3.2	Wirkungen natürlicher und künstlicher Östrogene	12
3.4	Amphibien.....	13
3.5	Reptilien.....	13
3.6	Vögel.....	13
3.7	Säugetiere	13
4.	Wirkung auf den Menschen.....	14
5.	Schlussfolgerungen und Forderungen.....	16
6.	Literatur	18
7.	Verwendete Maßeinheiten.....	19

Vorwort

Die industrielle Entwicklung der letzten 150 Jahre hat unter anderem zur Folge, dass wir alle von hergestellten Chemikalien umgeben sind. Es gibt über 1.000.000 synthetische Stoffe; jährlich kommen über 1.000 neue Verbindungen hinzu. Lange Zeit war man allerdings der Auffassung, dass sich nur hohe Konzentrationen (hier: tausendstel bzw. millionstel Gramm pro Liter) negativ auf die Gesundheit von Mensch und Tier auswirken.

Nachdem mehr und mehr krebserregende, gen- und keimbahnverändernde Wirkungen einzelner Chemikalien nachgewiesen wurden, sind in den letzten Jahrzehnten in vielen Ländern einzelne organische Chlor-Verbindungen verboten oder stark eingeschränkt worden.

Seit etwa zehn Jahren sind – ausgehend von den USA – Beweise zusammengetragen worden, welche den Schluss zulassen, dass schwerwiegende langfristige Effekte auf das Hormonsystem von Tier und Mensch auch bei sehr viel kleineren Konzentrationen (hier: milliardstel bzw. billionstel Gramm pro Liter) zu befürchten sind. Die möglichen Krankheitsbilder reichen dabei von Fruchtbarkeitsstörungen über Veränderungen der Lernfähigkeit bis zu Verhaltensänderungen.

Dieses erst nach und nach ins öffentliche Bewusstsein rückende Risiko stellt eine besondere Herausforderung für die Umwelt- und Gesundheitspolitik dar, vor allem weil die Wirkungen bereits vor der Geburt im Mutterleib auftreten können – und dies bei Dosierungen, die für Erwachsene ungefährlich sind. Die Ursachenforschung ist wegen der langen Zeitlücke zwischen der Einwirkung der Chemikalien und den beobachtbaren Effekten beim Erwachsenen erschwert.

In den USA hat man schon 1995 die Forschung über hormonähnlich wirksame Verbindungen zu einem von fünf nationalen Schwerpunkten bestimmt. Ein Test-System ist von 1996 bis 1998 ausgearbeitet worden.

In Deutschland hinkt die Entwicklung hinterher. Als in den Vereinigten Staaten bereits im politischen Raum über notwendige Maßnahmen nachgedacht wurde, hatte die Dis-

kussion in Deutschland gerade den Schritt ins wissenschaftliche Establishment geschafft. Inzwischen sind auch hier Forschungsprogramme angelaufen. Die Risiko-Bewertung ist in den Beratungsgremien der Bundesregierung unterschiedlich. Der Präsident des Umweltbundesamtes hat sich zu Beginn des Jahres 2000 deutlich für das Vorsorgeprinzip und damit für die politische Handlungsnotwendigkeit ausgesprochen. Dies ist auch dringend notwendig – gerade auch im Hinblick auf den Grundsatz der Nachhaltigkeit.

Aus dem Gewässer-Bereich liegen die meisten Untersuchungsergebnisse über hormonähnliche Wirkungen von Chemikalien vor. Daher sind sie in der vorliegenden Veröffentlichung schwerpunktmäßig zusammenfassend dargestellt. Die Information soll einen Überblick für Nichtspezialisten ermöglichen und interessierten Bürgerinnen und Bürgern eine Ausgangsbasis geben, um sich zukünftig in einem wichtigen Bereich der Chemikalienpolitik engagiert an der Diskussion beteiligen zu können.

Sebastian Schönauer

Sprecher des Bundesarbeitskreises Wasser

1. Einleitende Erläuterungen

Ein großes öffentliches Interesse haben in letzter Zeit sogenannte endokrin wirksame Stoffe gefunden, die das System der Geschlechtshormone stören können oder bei denen eine solche Wirkung vermutet wird. Aufmerksamkeit haben zunächst Veränderungen der Geschlechter-Zusammensetzung und Fruchtbarkeitsstörungen in wild lebenden Tier-Beständen sowie die Vermännlichung weiblicher und die Verweiblichung männlicher Tiere bei Schnecken-, Fisch- und Reptilien-Populationen erregt. So gibt es z. B. Versuchsergebnisse aus Großbritannien, wonach männliche Forellen im Abflusssbereich von Kläranlagen Vorstufen von Eidotter-Proteinen produzieren. Dies kommt in einem unbeeinflussten Fließgewässer nur bei weiblichen Fischen vor.

Endokrin wirksame Substanzen sind Stoffe, die Effekte an innersekretorischen Drüsen entweder direkt auslösen oder Drüsen-Aktivitäten am Wirkort beeinflussen.

Ein endokrin wirksamer Stoff kann anstelle eines natürlichen Hormons die Bildung bestimmter Eiweiße veranlassen. Er kann aber auch die Aktivität eines Hormons bzw. seine Wirkungsweise beeinträchtigen. Im Bereich der Geschlechtshormone handelt es sich dann um eine östrogene bzw. antiöstrogene Substanz im weiblichen Organismus sowie um einen androgenen bzw. antiandrogenen Stoff im männlichen Körper.

Entscheidend für die Wirkung eines Hormons bzw. einer endokrin wirksamen Substanz kann der Zeitpunkt im Lebenszyklus des Organismus sein. Im erwachsenen Körper regulieren Hormone z. B. die Samen-Produktion oder den weiblichen Zyklus. Die Effekte klingen ab, sobald die auslösende Substanz nicht mehr vorhanden ist. Im sich entwickelnden jungen Organismus werden bestimmte Prozesse, wie z. B. die Entwicklung der Geschlechtsorgane oder spezifischer Zentren des Gehirns zu ganz bestimmten Zeitphasen durch Hormone gesteuert. Die störende Wirkung durch einen endokrin wirksamen Stoff kann dabei zu bleibenden Defekten und Funktionsstörungen von Organen führen.

Auf den Organismus wirkt eine Vielzahl von körpereigenen Hormonen und synthetischen endokrin wirksamen Substanzen gleichzeitig ein. Welche komplexen Effekte dadurch insgesamt hervorgerufen werden, lässt sich aus den Wirkungsbetrachtungen der einzelnen Verbindungen nicht vorhersagen. Es gibt Untersuchungsergebnisse, die auf additive und synergistische Wirkungen hinweisen, d. h. die Wirkung der Gesamtheit der Substanzen ist deutlich größer als die Summe der Wirkungen der beteiligten einzelnen Stoffe.

Obwohl nach Stoffen mit endokriner Wirkung noch nicht intensiv gesucht worden ist, sind bisher über 200 identifiziert worden. Wahrscheinlich wird sich die Anzahl erhöhen.

2. Vorkommen von endokrin wirksamen Substanzen in deutschen Gewässern

Über die Belastung der Gewässer mit endokrin wirksamen Substanzen gibt es bislang kaum Erkenntnisse, geschweige denn flächendeckende Untersuchungen. Für die meisten endokrin wirksamen Substanzen liegen somit auch keine Konzentrationsangaben vor.

2.1 Natürliche Östrogene

Mit dem Urin von Mensch und Tier gelangen natürliche Östrogene wie 17 β -Östradiol und Östron in die Gewässer. So scheiden z. B. trächtige Stuten 100 mg pro Tag aus. Bei Frauen beträgt die tägliche Östrogen-Ausscheidung zwischen 25 μ g und 30 mg. Östradiol wird bei Frauen medikamentös in der Menopause mit 2 bis 8 mg/d eingesetzt.

Im Ablauf deutscher Kläranlagen wurden bis zu 21 ng/l 17 β -Östradiol (Kalbfus 1998) und bis zu 76 ng/l Östron (Wegener et al. 1999) festgestellt, in bayerischen Oberflächengewässern bis 5,5 ng/l Östradiol (Bayerischer Landtag 2001) und bis zu 5 ng/l Östron, im Trinkwasser in Bayern bis 0,3 ng/l Östradiol und bis zu 1 ng/l Östron (Kalbfus 1998).

2.2 Künstliche Östrogene

Synthetische Östrogene wie z. B. 17 α -Ethinylöstradiol (Jahresproduktion in Deutschland: 60 kg) und Mestranol aus Empfängnisverhütungsmitteln (durchschnittlich 0,05 mg pro Tablette) und Hormonbehandlungen werden zwar im Urin in veränderter Form ausgeschieden, in den Kläranlagen jedoch teilweise wieder in die aktiven Verbindungen aufgespalten.

Künstliche Östrogene treten in Kläranlagen häufiger und in höheren Konzentrationen auf als natürliche Östrogene: 17 α -Ethinylöstradiol bis zu 62 ng/l, Mestranol bis zu 20 ng/l. In Oberflächengewässern wurde Ethinylöstradiol mit einer Maximalkonzentration von 3 ng/l, Mestranol bis 28 ng/l nachgewiesen (Fent 2000). Im Trinkwasser wurde Ethinylöstradiol in Bayern mit bis zu 2 ng/l gemessen (Kalbfus 1998).

2.3 Clofibrinsäure

Von allen auf Arzneimittel zurückzuführenden Substanzen wird Clofibrinsäure am häufigsten in Oberflächengewässern nachgewiesen. Ihr Ethylester wird gegen erhöhte Blutfett-Werte eingenommen (in Deutschland täglich mehr als eine Tonne).

Seit kurzem wird vermutet, dass die Substanz auf die sexuelle Prägung des Gehirns der Ratte einwirken kann. Bei einer Bestätigung der Befunde ist das Vorkommen in Oberflächengewässern als erhebliches Risiko einzustufen (Stahlschmidt-Allner 1996 in Römbke et al. 1996, S. 130).

Clofibrinsäure wurde in Berlin in Kläranlagen-Abläufen mit bis zu 4.500 ng/l, in Flusswasser bis zu 1.750 ng/l, im Grundwasser bis zu 4.000 ng/l und im Trinkwasser bis zu 165 ng/l gemessen (Heberer 1995 in Römbke et al. 1996).

2.4 Phytoöstrogene

Verschiedene Pflanzenarten enthalten eine Reihe von Inhaltsstoffen mit östrogenen Wirkung, darunter b-Sitosterol. Dies führt u. a. dazu, dass dieser Stoff bei der Holzverarbeitung freigesetzt wird und ins Abwasser gelangt. Außerdem wird es in Medikamenten als Lipidsenker eingesetzt.

In Kläranlagen-Abläufen wurde b-Sitosterol in Konzentrationen bis zu 883 ng/l (Donaueschingen; Spengler et al. 1999), in Fließgewässern bis zu 56 ng/l (Fulda, Melsungen) und in Trinkwasser bis zu 60 ng/l nachgewiesen (Stumpf et al. 1996).

2.5 Industriechemikalien

Die folgende Liste gibt eine Übersicht über endokrin wirksame Industriechemikalien, für die Daten aus deutschen Oberflächengewässern veröffentlicht worden sind.

Östrogene

DDT, DDE, DDD
PCB (nichtplanare Indikator-PCB,
darunter PCB 52, PCB 153
Benz(a)anthracen
Benzo(a)pyren
Benz(a)anthracen
Nonylphenol
Nonylphenoldiethoxylat
Nonylphenoxyessigsäure
Endosulfan
Dieldrin
Chlordan
Diethylhexylphthalat
Benzylbutylphthalat
Dibutylphthalat

Antiöstrogene

PCDD/F
Benzo(a)pyren

Androgen

Tributylzinn

Antiandrogene

Linuron, Diuron
3,4-Dichloranilin
Vinclozolin
p,p' – DDE

Für diese Verbindungen sind negative Wirkungen auf die Gesundheit von Tier und Mensch oftmals in vielfältiger Weise bekannt. Auf nicht endokrine Wirkungen wird in den folgenden Abschnitten nicht eingegangen. Die Substanzen werden kurz in Bezug auf ihre Verwendung charakterisiert. Auf Angaben zum Abbau und zu bekannten Anreicherungen in Organismen folgen die bisher gemessenen Maximalkonzentrationen in deutschen Gewässern.

2.5.1 Chemikalien mit östrogenen Wirkung

2.5.1.1 Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und Stoffwechselprodukte

DDT ist über 25 Jahre lang als sehr wirksames Insektizid eingesetzt worden. Schätzungsweise sind weltweit bis zum Ende der 60er Jahre etwa zwei Millionen Tonnen DDT meist großflächig ausgebracht worden. In der Bundesrepublik Deutschland wurde DDT 1997 verboten. In der DDR kam es bis Ende der 80er Jahre zur Anwendung. Technisches DDT besteht zu über 70 % aus p,p'-DDT und zu über 20 % aus o,p'-DDT. Für den biologischen Abbau von p,p'-DDT in Böden und Sedimenten werden in der Literatur Halbwertszeiten von drei bis 20 Jahren genannt. Mikroorganismen, Pflanzen, Insekten, Vögel und Säugetiere wandeln DDT in Dichlordiphenyldichlorethan (DDD), Dichlordiphenyldichlorethylen (DDE) und Dichlordiphenyldichloressigsäure (DDA) um. Diese gelten als noch persistenter als p,p'-DDT.

Für Fische werden Biokonzentrationsfaktoren bis zu 330.000 für p,p'-DDT, von 64.000 für p,p'-DDD und bis zu 81.000 für p,p'-DDE angegeben. Der Biokonzentrationsfaktor gibt den Faktor der Anreicherung im Organismus gegenüber der Konzentration im Wasser an.

In Oberflächengewässern sind bis zu 220 ng/l o,p'-DDT (Lippe, Wesel 1994), 1.400 ng/l p,p'-DDT (Havel, Potsdam 1994), 300 ng/l o,p'-DDE (Wupper, Leverkusen 1994), 80 ng/l p,p'-DDE (Erft, Neuss 1994), 30 ng/l o,p'-DDD (Wupper, Leverkusen 1994) und bis zu 120 ng/l p,p'-DDD (Lippe, Wesel 1994) gefunden worden (Gülden et al. 1997).

2.5.1.2 Bisphenol A

Bisphenol A gehört zu den weltweit am meisten produzierten Chemikalien (in Deutschland 1995: 210.000 t). Es wird überwiegend bei der Herstellung von Polycarbonaten und Epoxidharzen (z. B. für die Beschichtung in Konservendosen) verwendet, daneben auch zur Herstellung eines Flammschutz-Mittels, als farbenentwickelndes Additiv auf Thermopapier und in Zahnfüllmaterialien. Bisphenol A wird mit Halbwertszeiten von bis zu vier Tagen (im wesentlichen) biologisch abgebaut.

Biokonzentrationsfaktoren von unter 100 wurden bei Karpfen nachgewiesen.

Erst in den letzten Jahren wurden Analysen in Gewässern durchgeführt. Hierbei wurden Werte bis zu 21 µg/l in der Emscher gemessen (Umweltbundesamt 1999).

2.5.1.3 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Technische PCB wurden weit verbreitet als Isolier-, Kühl- und Hydraulikflüssigkeit, Wärmeüberträger in Kondensatoren, Transformatoren, Pumpen und Radiatoren eingesetzt. Offen wurden sie als Schmier- und Gleitmittel, Weichmacher oder Flammschutzmittel in Lacken, Klebstoffen, Kunststoffen und Dichtungsmaterialien, zur Beschichtung auf Kopierpapier und als Bestandteile von Biozid-Zubereitungen verwendet. Es wird eine weltweite Gesamtproduktionsmenge seit 1929 von bis zu 1,5 Millionen Tonnen geschätzt.

Die PCB-Verwendung in der Bundesrepublik Deutschland ist in offenen Systemen seit 1978, in geschlossenen Systemen seit 1983 verboten.

Zur Erfassung der PCB-Belastung werden in der Regel aus analytischen Gründen sechs von 209 möglichen Verbindungen gemessen. Unter diesen ausgewählten Indikator-PCB zeigen zwei nachweislich östrogene Aktivität: PCB 52 und PCB 153. Es ist somit anzunehmen, dass die meisten östrogen wirksamen PCB routinemäßig nicht erfasst werden, ebenso wie die Produkte ihres biologischen Abbaues sowie hydroxylierte PCB, von denen einige besonders endokrin aktiv sind.

In den 90er Jahren wurde PCB 52 in Oberflächengewässern bis zu 8 ng/l (Schwarze Elster, Gorsdorf) und PCB 153 bis zu 30 ng/l (Unstrut, Schwerstedt) gemessen (Gülden et al. 1997).

2.5.1.4 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

PAK entstehen im wesentlichen bei unvollständiger Verbrennung von Holz, Kohle, Öl und Benzin. Sie wirken beim Menschen krebserregend. So fallen im Durchschnitt in Deutschland 307 Personen täglich dem Rauchen zum Opfer, da sie PAK aufnehmen.

Auch in der Natur, z. B. bei Waldbränden oder Vulkan-Ausbrüchen entstehen PAK. Diese Stoffe werden abiotisch durch Licht und biotisch abgebaut. Für Benzo(a)pyren werden Biokonzentrationsfaktoren bis zu 2.700 für Fische angegeben.

Unter PAK gibt es neun als östrogen aktiv bekannte Verbindungen; davon wird routinemäßig nur Benzo(a)pyren analytisch bestimmt.

In Regenwasser wurde Benzo(a)pyren zwischen 1975 und 1990 in verschiedenen Regionen Deutschlands in mittleren Konzentrationen bis zu 47 ng/l gemessen, in Oberflächengewässern in den 90er Jahren bis zu 114 ng/l (Pleiß, Windischleuba; Gülden et al. 1997).

Nach der Trinkwasser-Verordnung darf die Summe von sechs festgelegten PAK 100 ng/l nicht überschreiten. Für Benzo(a)pyren gilt der Grenzwert von 10 ng/l.

2.5.1.5 Nonylphenole

Neben der Verwendung für die Herstellung von Phenolharzen und als Kunststoff-Additiv dienen Nonylphenole hauptsächlich zur Produktion von nichtionischen Tensiden, den Nonylphenolpolyethoxylaten. In der Bundesrepublik Deutschland verzichtet die Waschmittel-Industrie seit 1987 freiwillig auf die Verwendung dieser Substanzen in Wasch- und Reinigungsmitteln für Haushalte.

Sie werden weiterhin in folgenden gewerblichen und industriellen Bereichen angewendet: metallverarbeitende Industrie, Textilindustrie, Kunststoff-, Farbherstellung, Biozid-Zubereitung, Pelz- und Leder-Industrie (1995 etwa 14.000 t Verbrauch in Deutschland).

Es sind folgende Biokonzentrationsfaktoren ermittelt worden: bis zu 10.000 bei einer Grünanlage, 3.400 bei Muscheln, 100 bei Krebsen und bis zu 3.400 bei Fischen.

Die in Oberflächengewässern nachgewiesenen Nonylphenole stammen überwiegend aus dem biologischen Abbau von Nonylphenolpolyethoxylaten. Sie wurden bis zu 3,3 µg/l in Oberflächengewässern (Main) nachgewiesen (Gülden et al. 1997), in Kläranlagen-Ausläufen bis 15 µg/l (Fent 1995).

2.5.1.6 Endosulfan

Endosulfan wird seit 1956 in der Land- (Obst-, Gemüse-, Hopfen-, Weinanbau) und Forstwirtschaft mit einer jährlichen Produktionsmenge von 2.500 t in Deutschland als breit wirksames Insektizid eingesetzt. Das technische Produkt besteht zu 70 % aus a- und zu 30 % aus b-Endosulfan.

Es wird biotisch und abiotisch bei Halbwertszeiten von vier bis sieben Tagen im aquatischen Milieu abgebaut. Für Fische werden Biokonzentrationsfaktoren von ca. 3.000 gemessen.

Maximal wurden in Oberflächengewässern 180 ng/l a-Endosulfan (Sieg, Bergheim) und 80 ng/l b-Endosulfan (Lippe, Wesel) gemessen (Gülden et al. 1997).

2.5.1.7 Dieldrin

Dieldrin war 1948 bis 1971 in der Bundesrepublik Deutschland als breit wirksames Insektizid in Saatgut-Beizmitteln, im Kartoffel- und Rübenanbau sowie in der Forstwirtschaft zugelassen. Seit 1988 besteht ein vollständiges Anwendungsverbot.

Dieldrin ist extrem persistent und wird biotisch im Boden und Wasser kaum abgebaut. Beim biotischen Abbau im Wasser ergibt sich eine Halbwertszeit von bis zu vier Jahren.

In den 80er Jahren wurde es mit bis zu 20 ng/l (Pleiße, Göbnitz) in Oberflächengewässern nachgewiesen (Gülden et al. 1997).

2.5.1.8 Phthalate

Phthalsäureester gehören zu den wichtigsten und am weitesten verbreiteten Industriechemikalien. Sie werden überwiegend als Weichmacher bei der PVC-Konfektionierung eingesetzt. Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) wird zu 90 %, Benzylbutylphthalat (BBP) zu 60 % und Di-n-butylphthalat (DBP) zu 25 % mit PVC verarbeitet. Andere Einsatzbereiche sind Farben, Lacke, Klebstoffe, Dichtmassen, Schmieröle, Entschäumer und Kosmetika.

1994/95 sind in Deutschland 250.000 t DEHP, 21.000 t DBP und 9.000 t BBP produziert worden. Die Emissionen in die Umwelt stammen hauptsächlich aus der Verarbeitung und Verwendung von Endprodukten, deutlich weni-

ger aus Herstellung, Transport und Entsorgung. Der Haupteintrag in die Gewässer erfolgt über den Luftpfad.

Für DEHP sind in Flüssen Halbwertszeiten von zwei bis drei Tagen abgeleitet worden. Anhand von Wasserproben aus oligotrophen Seen wurde nachgewiesen, dass hier allerdings kein Abbau stattfindet, ebenso wenig unter anaeroben Bedingungen in Wasser-Sediment-Systemen. DBP hat in Flusswasser Halbwertszeiten von bis zu 17 Tagen. Bei Fischen wurde ein Biokonzentrationsfaktor von 660 bestimmt.

In kommunalen Kläranlagen-Ausläufen wurden bis zu 3,5 µg/l DBP und 510 µg/l DEHP, in Fließgewässern maximal 14 µg/l BBP (Wupper), 170 µg/l DBP und 50 µg/l DEHP gemessen (Gülden et al. 1997).

2.5.2 Chemikalien mit antiöstrogener Wirkung

2.5.2.1 Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF)

PCDD und PCDF entstehen als Nebenprodukte chemischer Reaktionen bei der Chlor-Herstellung, der Produktion von chlorierten Kohlenwasserstoffen oder bei der Chlorbleiche von Zellstoff und Papier. Weitere Quellen sind die Pyrolyse chlororganischer Verbindungen, die unvollständige Verbrennung in Gegenwart von Chlor, z. B. von Müll und Klärschlamm, fossilen Brennstoffen sowie bei der Wiederaufbereitung von Metallen, Aktivkohle, Katalysatoren und chemischen Reinigungsmitteln.

In Böden, Wasser und Sedimenten ist der abiotische Abbau von PCDD und PCDF nur sehr gering. Für den mikrobiellen Abbau von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin in Wasser wurden Halbwertszeiten von mehr als einem Jahr festgestellt. Bei Fischen wurden Biokonzentrationsfaktoren von bis zu 86.000 bestimmt.

Die Summe der PCDD und PCDF ist im Gewässer mit maximal 277 pg/l in der Elbe bei Hamburg gemessen worden (Gülden et al. 1997).

2.5.2.2 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) [siehe auch 2.5.1.4]

Bei Benzo(a)pyren wurde nicht nur eine östrogene sondern auch eine antiöstrogene Aktivität beobachtet. Benz(a)anthracen erwies sich als antiöstrogen.

Es wurde mit bis zu 90 ng/l (Pleiße, Windischleuba) in Oberflächengewässern gemessen (Gülden et al. 1997).

2.5.2.3 Endosulfan [siehe auch 2.5.1.6]

Endosulfan zeigt im Fisch-Versuch eine antiöstrogene Wirkung.

2.5.3 Chemikalien mit androgener Wirkung: Tributylzinn-Verbindungen (TBT)

Tributylzinn wird mittlerweile zu den in ökologischer Hinsicht problematischsten Stoffen gezählt, die jemals hergestellt und in die Umwelt entlassen worden sind. Der größte Anteil wird in bewuchshemmenden Unterwasser-Anstrichen (Antifouling-Farben) verwendet. Seit 1990 ist in Deutschland die Verwendung aller zinnorganischen Verbindungen in diesen Farben für Boote bis 25 m Länge verboten. Weitere Anwendungsbereiche liegen im Holz- und Materialschutz, Textilien, Dichtungs- und Vergussmassen. In der Landwirtschaft und im Gartenbau wird TBT als Biozid gegen Pilze, Bakterien, Ameisen, Insekten, Schnecken und Nagetiere angewendet. Die jährliche Produktion stieg von 1950 bis zur Mitte der 80er Jahre weltweit auf 5.000 t an. Ungefähr 75 % davon werden von einer Firma in Deutschland hergestellt.

Mittlerweile wird ein umfassendes Verbot von TBT angestrebt.

Im Wasser zeigt der photolytische Abbau eine Halbwertszeit von mehr als drei Monaten, der mikrobielle Abbau von bis zu fünf Monaten.

Für Fische werden Biokonzentrationsfaktoren von bis zu 9.400, für Schnecken bis zu 150.000 angegeben.

1996 wurden in Bayern in Oberflächengewässern bis zu 2,9 ng/l (Gülden et al. 1997), in einem Kläranlagen-Ablauf in Nordrhein-Westfalen bis 7 µg/l (Greenpeace 2000) und in der Nord- und Ostsee bis zu 200 ng/l TBT (Kalbfus 1998) gefunden.

2.5.4 Chemikalien mit antiandrogener Wirkung

2.5.4.1 Linuron und Diuron

Linuron wird gegen Samenunkräuter im Kartoffel-, Mais- und Gemüse-Anbau, bei Zierpflanzen, im Wein- und Obstbau eingesetzt. Diuren wird als Totalherbizid auf befestigten und nicht landwirtschaftlich genutzten Flächen (z. B. auf Wegen, Straßen, Sportflächen) angewendet, daneben auch selektiv zur Unkraut-Bekämpfung im Spargel- und Weinbau, bei Ziergehölzen und unter Kernobst. Bei Diuron ist die antiandrogener Aktivität auf Grund seiner Struktur-Ähnlichkeit mit Linuron wahrscheinlich. Diuron wird im Wasser nur langsam abgebaut.

In Oberflächengewässern wurde bis zu 0,07 µg/l Linuron gemessen, in Kläranlagen-Abläufen bis zu 0,47 µg/l in Hessen (Nidda). Für Diuron lauten die Höchstwerte 2,24 µg/l in Oberflächengewässern (Blumenthaler Aue, Bremen), 11,3 µg/l in Kläranlagen-Abläufen in die Nidda (Hessen; Gülden et al. 1997) und 52 µg/l im Grundwasser (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit 2001).

2.5.4.2 3,4-Dichloranilin (3,4-DCA)

3,4-Dichloranilin ist ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von Linuron, Diuron, anderen Herbiziden, Farbstoffen und Pharmazeutika. In der Europäischen Union werden bis zu 28.000 t pro Jahr erzeugt.

3,4-DCA gelangt mit Industrie-Abwässern in die Umwelt und entsteht durch die mikrobielle Umsetzung von 3,4-Dichlor-1-nitrobenzol in Kläranlagen und durch biotischen Abbau von Diuron und Linuron.

Biotisch wird 3,4-DCA im Wasser und Sediment nur langsam abgebaut; der Abbau erfolgt hauptsächlich abiotisch durch Photodegradation.

In Oberflächengewässern wurden in Hessen bis zu 0,14 µg/l 3,4-DCA bestimmt (Gülden et al. 2007).

2.5.4.3 Vinclozolin

Vinclozolin ist seit 1983 in zugelassenen Fungiziden für Früchte, Wein, Gemüse, Hopfen, Raps und Zierpflanzen im Handel.

Vinclozolin wird im Boden und im Wasser hydrolysiert – unter Laborbedingungen mit einer Halbwertszeit von 26 Stunden. Vinclozolin und einige Abbauprodukte sind anti-androgen wirksam.

Die höchste Konzentration in einem Oberflächengewässer wurde in der Nidda (Hessen) mit 0,2 µg/l gemessen (Gülden 1997).

2.5.4.4 p,p'-Dichlordiphenyldichlorethylen (DDE)

p,p'-DDE ist ein Hauptstoffwechselprodukt des Insektizids DDT mit hoher Persistenz, Bio- und Geoakkumulationstendenz (siehe 2.5.1.1).

3. Durch endokrin wirksame Substanzen ausgelöste Effekte auf Gewässer-Organismen

Beispielhaft werden im folgenden bekannte Wirkungen auf Organismen kurz dargestellt.

3.1 Seesterne (Leisewitz 1996)

Bei dem in Flachwasserzonen der Nord- und Ostsee verbreiteten Gemeinen Seestern wurde 1973 über einen hohen Anteil steriler Tiere und von Tieren mit degenerierten Oocyten vor der belgischen Küste berichtet. Die Befunde wurden mit der Belastung an polychlorierten Biphenylen (PCB) in Verbindung gebracht. Im Experiment ergab sich bei PCB-belasteten Weibchen eine deutliche Verringerung des Gonaden-Gewichtes und eine Erhöhung der Missbildungsrate in der frühen Embryonalentwicklung der Nachkommen. Bei männlichen Tiere wurde hingegen keine Beeinträchtigung der Geschlechtsentwicklung beobachtet.

Ähnliche Effekte traten auch bei Cadmium-Belastungen auf.

Offenbar tritt der Abbau organischer Schadstoffe durch ein Enzym-System in Konkurrenz zur Synthese und zum Umbau von Geschlechtshormonen. So wird die hormonelle Regulierung des Fortpflanzungszyklus der Weibchen gestört.

3.2 Schnecken

Bei weltweit etwa 120 Arten von Meeres- und Süßwasser-Schnecken lassen sich in Abhängigkeit von der Belastung mit Tributylzinn-Verbindungen (TBT) Vermännlichungserscheinungen bei weiblichen Tieren beobachten. Entweder wächst bei diesen getrenntgeschlechtlichen Arten zusätzlich zum weiblichen Geschlechtsorgan ein Penis oder der ursprüngliche Eileiter wird im Laufe der Entwicklung durch das männliche Organ ersetzt. Durch die Einwirkung des TBT vermindert sich nicht nur die Fruchtbarkeit der Weibchen bis zur Sterilität; auch die Männchen werden durch Penis-Missbildungen unfruchtbar.

Die vermännlichende Wirkung des TBT beruht auf einer Enzym-Blockade, die verhindert, dass Androgene zu Östro-

genen umgewandelt werden. Dadurch wird die Konzentration männlicher Geschlechtshormone in den Schnecken unnatürlich erhöht.

TBT wirkt dabei in frühen Entwicklungsstadien vor Erreichen der Geschlechtsreife.

Diese Effekte treten nicht nur in küsten- und hafennahen Gewässern auf, sondern auch entlang der Großschiffahrtsstrassen auf hoher See, z. B. in der Deutschen Bucht. In diesen Bereichen wurden deutliche Bestandsrückgänge bis zum regionalen Verschwinden der Populationen nachgewiesen. Die Wirkung des TBT kann artspezifisch schon bei einer Konzentration von weniger als 1,5 ng/l eintreten. In dieser Größenordnung liegen auch die gemessenen Konzentrationen in Binnengewässern; Kläranlagen-Abläufe können hundertfach höhere Konzentrationen aufweisen. Die höchsten in der Nord- und Ostsee gemessenen Daten liegen bei 200 ng/l (Kalbfus 1998).

3.3 Fische

3.3.1 Wirkungen von Industriechemikalien

In Großbritannien wurde 1994 nachgewiesen, dass junge männliche Regenbogen-Forellen, die in Flüssen unterhalb von Kläranlagen gehalten wurden, Vitellogenin bildeten. Dies ist der Vorläufer eines Dotter-Proteins, das natürlicherweise nur in Weibchen vorkommt. Gleichzeitig wurde ein verlangsamtes Hoden-Wachstum festgestellt. In Flüssen mit guter Wasser-Qualität nahm der Effekt wenige hundert Meter unterhalb der Kläranlage ab; in stark belasteten Flüssen hielt die Wirkung über mehrere Kilometer an. Die Vitellogenin-Produktion war am deutlichsten im Fluss Aire (bei Leeds), in den stark mit Alkylphenolen belastetes Abwasser aus der Textil-Industrie eingeleitet worden war (Harries et al. 1997).

Bei männlichen Rotaugen wurde in Großbritannien weibliches Ovar-Gewebe in den Geschlechtsorganen festgestellt, ebenso eine erhöhte Vitellogenin-Konzentration im Blut. Bei Vergleichen von Fischen aus Fluss-Strecken ober- und unterhalb von Kläranlagen-Abläufen zeigte sich eine

stärkere Ausprägung der Wirkungen bei größeren Anlagen und einem kleinen Verdünnungsverhältnis des gereinigten Abwassers im Fließgewässer.

In Flüssen unterhalb von Abwasser-Einleitungen kanadischer Zellulose-Fabriken zeigten Fische veränderte Geschlechtsentwicklungen. Es wurde sowohl eine verlangsamte Entwicklung der männlichen Geschlechtsorgane und eine verminderte Entwicklung sekundärer Geschlechtsmerkmale als auch eine Vermännlichung weiblicher Fische festgestellt.

In der Elbe zeigen männliche Brassen erhöhte Vitellogenin-Konzentrationen (Umweltbundesamt 1999, S. 77); die Mittelwerte bei männlichen Brassen aus dem Niederrhein liegen etwa viermal höher als bei Tieren aus der Wahnbach-Talsperre (Nordrhein-Westfalen; Lehmann et al. 2000).

Im Experiment wurde in jungen männlichen Regenbogenforellen nach 72 Stunden Versuchsdauer die Vitellogenin-Synthese bei einem Gehalt von 10 ng/l Nonylphenol im Wasser angeregt. Außerdem wurde die Hoden-Entwicklung gehemmt. Gaben von 5 ng/l Nonylphenol zeigten hingegen keine Wirkung. Hohe Vitellogenin-Konzentrationen können auch Leber- und Nieren-Schäden hervorrufen (Herman and Kincaid 1988).

Vitellogenin ist ein Eiweiß, das von Leberzellen unter Kontrolle verschiedener Hormone zur Zeit der Entwicklung des weiblichen Geschlechtsorganes in hoher Konzentration ins Blut abgegeben und für die Bildung der Eier gespeichert wird. Das Gen, das die Vitellogenin-Produktion steuert, ist auch bei männlichen Fischen vorhanden. Es wird nur von Östrogenen und östrogen wirksamen Substanzen aktiviert. Männliche Fische reagieren sehr sensibel darauf (Leisewitz 1996).

Bei den in Deutschland typischerweise in Kläranlagen-Abläufen vorkommenden Nonylphenol-Konzentrationen von bis zu 15 µg/l und gleichzeitig vorhandenen anderen und ebenfalls östrogen wirkenden Alkylphenolen und Alkylphenol-Polyethoxylaten sind Einwirkungen auf das endokrine System bei Fischen allein durch diese Sub-

stanzgruppe sehr wahrscheinlich. Bei Konzentrationen im Milligramm-Bereich sind Verweiblichungserscheinungen zu erwarten, wie es in Berliner Gewässern bereits beobachtet wird. Dort beträgt bei zahlreichen Arten mittlerweile der Anteil an weiblichen Fischen rund 70 %.

Neuerdings werden Missbildungen bei Flussbarschen im hessischen Rhein-Abschnitt beobachtet, die auf Tributylzinn zurückgeführt werden.

Bei Stichlingen, die mit 200 µg/l des Antiandrogens 3,4-Dichloranilin behandelt wurden, wurde die Synthese eines Androgens stark vermindert. Die Prachtfärbung des brütenden Männchens wurde zurückgebildet. Balz-Verhalten wurde nicht mehr beobachtet (Allner 1995).

Bei Kabeljau wurde eine Hemmung der Testosteron-Synthese durch PCB nachgewiesen (Freeman et al. 1982).

PCB bewirkte eine Senkung der Vitellogenin-Konzentration bei der Regenbogen-Forelle (Chen et al. 1986).

3.3.2 Wirkungen natürlicher und künstlicher Östrogene

Auf Fische wirken auch natürliche und künstliche Östrogene aus Kläranlagen-Abläufen ein. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Wirkung von 17 α -Ethinylostradiol schon bei einer Konzentration von 0,3 ng/l zu beobachten ist. 110 ng/l führten bei untersuchten männlichen Forellen zu Vitellogenin-Konzentrationen, wie sie bei geschlechtsreifen Weibchen während der Ei-Reifung auftreten können (Purdom et al. 1994). Neue Messungen des deutschen Herstellers schließen sogar Effekte im Gewässer bei einem Wirkstoff-Gehalt von 0,1 ng/l nicht aus (Kalbfus 1998). Bei den in Kläranlagen-Abläufen und Oberflächengewässern vorkommenden Konzentrationen ist der Beitrag des Ethinylostradiols an der gesamten endokrinen Wirkung nicht zu vernachlässigen.

Für das natürliche 17 β -Östradiol ist bei Forellen eine hormonelle Aktivität bei 10 ng/l bekannt.

3.4 Amphibien

Im Jahre 1999 erschien erstmals eine Veröffentlichung mit dem Nachweis der Verweiblichung bei Amphibien, u. a. durch Nonylphenol, Bisphenol A und 17 β -Östradiol. Die Versuche wurden mit Kaulquappen einer südafrikanischen Krallenfrosch-Art durchgeführt (Kloas et al 1999).

3.5 Reptilien

Durch einen Unfall gelangten 1980 größere Mengen der Biozide Docotol, DDT und die Abbau-Produkte DDE und DDD in den Lake Apopka in Florida. In den folgenden Jahren wurden bei Alligator-Weibchen Veränderungen der Geschlechtsorgane festgestellt. Bei den Männchen fand man abnorme Hoden und Samenleiter sowie eine Verkleinerung des Penis. Die Testosteron-Konzentration im Blut von Männchen entsprachen den normalen Konzentrationen bei Weibchen. Aufgrund der vorhandenen Daten ist der Zusammenhang der Belastung mit dem Antiandrogen DDE sehr wahrscheinlich.

Bei der Gelbwangenschildkröte entwickeln sich aus Eiern bei niedriger Temperatur nur Männchen, bei hoher Temperatur nur Weibchen. Werden bei niedriger Temperatur inkubierte Eier mit Östrogenen behandelt, so entwickeln sich Weibchen. In Kombinationsexperimenten mit zwei Hydroxy-PCB zeigten 10 μ g eines Gemisches beider Substanzen eine deutlich stärkere Wirkung als 100 μ g jeder Einzelsubstanz. Es handelt sich offenbar um einen synergistischen Effekt.

3.6. Vögel

Die an der kalifornischen Pazifik-Küste beobachtete Verweiblichung von Möwen-Populationen wurde mit der DDT- und DDE-Belastung in Verbindung gebracht. In Labor-Untersuchungen konnte die verweiblichende Wirkung des DDT in männlichen Embryonen nachgewiesen werden. Veränderungen in den Hoden, verbunden mit der Entwicklung von Eierstock-Gewebe und Eileitern in männlichen Tieren, verhinderten normales Brutverhalten

(Fry/Toone 1981). Das verschobene Geschlechter-Verhältnis zu Ungunsten der Männchen wurde als Ursache für vermehrte Paarungen zwischen Weibchen identifiziert. In Gelegen dieser Paare wurden zwar mehr Eier als normal gefunden; deren Fruchtbarkeit war allerdings stark reduziert.

Auch bei Seeschwalben an der Küste von Massachusetts, die regelmäßig in einem PCB-verseuchten Hafen nach Nahrung suchten, wurden beachtenswerte Beobachtungen gemacht. Bei den Embryonen wurden Anlagen von männlichen Geschlechtsorganen in den Gewebeteilen festgestellt, die normalerweise weibliche Organe ausbilden sollten (Leisewitz 1996).

3.7. Säugetiere

In den 70er und 80er Jahren fand man in der Ostsee bei 50 bis 60 % der weiblichen Ringelrobben und Seehunde eine Verengung bzw. einen Verschluss der Gebärmutter, bei Kegelrobben in etwa 40 % der untersuchten Tiere. Diese Schäden gehen auf erhöhte PCB-Belastung zurück. Bei einem Fütterungsversuch weiblicher Seehunde mit Fisch aus dem westlichen Nordsee-Wattenmeer und dem Nordost-Atlantik lag die verabreichte Tagesdosis mit den Wattfischen bei 1,5 ng PCB und 0,4 ng DDE, mit Atlantik-Fisch bei 0,2 ng PCB und 0,1 ng DDE. Von den höher belasteten Seehunden wurden aus einer Zwölfer-Gruppe vier Tiere trächtig, gegenüber zehn der geringer belasteten Gruppe. Hormon-Untersuchungen ergaben, dass die Störung offenbar im zeitlichen Zusammenhang mit der Einnistung der befruchteten Eizellen eintrat (Leisewitz 1996).

Der Rückgang des Fischotters in weiten Gebieten Nordwest- und Zentraleuropas wird u. a. auch auf die PCB-Belastung zurückgeführt. Feld-Untersuchungen haben gezeigt, dass in stabilen Fischotter-Populationen Großbritanniens die Leberfett-Belastung von 50 mg/kg PCB nicht überschritten wurde (Mason 1996).

4. Wirkungen auf den Menschen

Über die Effekte bestimmter endokrin wirksamer Substanzen auf die menschliche Gesundheit oder auf das Verhalten ist weniger bekannt als bei bestimmten Tiergruppen (siehe 3). So ist man beim Menschen überwiegend auf die Interpretation von Befunden bei Unglücksopfern angewiesen. Bei Unglücksfällen wird jeweils eine kleine Anzahl von Menschen erheblich größeren Stoff-Konzentrationen ausgesetzt als die übrige Bevölkerung. Die Auswertung der Ergebnisse epidemiologischer Studien ist andererseits auch deshalb schwierig, weil eine Vielzahl von teilweise auch unbekanntem Einflussgrößen wirksam sein kann. Auch statistisch gesicherte Korrelationen müssen nicht zwingend auf ursächlichen Zusammenhängen beruhen.

Hormonaktive Substanzen können ihre endokrinen Wirkungen beim Menschen durch unterschiedliche Mechanismen hervorrufen. Nach Kontakt mit Rezeptorproteinen der Zellwand lösen sie eine Wirkkaskade in den Zielzellen aus und stören durch Eingriff in hormonale Regelkreise die natürlichen Stoffwechselforgänge.

Da die Rezeptoren nicht nur in Fortpflanzungsorganen vorhanden sind, sondern auch in vielen anderen Organen wie Leber, Niere, Nebenniere, Schilddrüse, zentralem Nervensystem, Skelett und Herz-Kreislaufsystem, können sie dort ebenfalls zu Wirkungen führen. Auch die für die Körper-Abwehr bedeutsamen Reaktionsfolgen des Immunsystems können entkoppelt werden.

Ein gut belegtes Beispiel für die Wirkungen einer endokrin wirksamen Substanz bei Menschen ist das synthetische Östrogen Diethylstilböstrol (DES). Es ist von 1947 bis in die 80er Jahre in den USA und in Europa im Milligramm-Bereich pro Tag an Millionen von schwangeren Frauen verabreicht worden – in der Annahme, dass hierbei Fehlgeburten verhindert werden könnten. Als Folge dieser Medikation ist bei den behandelten Frauen über ein erhöhtes Auftreten von Brustkrebs mit einer Latenzzeit von mehr als 20 Jahren berichtet worden. Bei ihren Töchtern entwickelten sich Krebs-Erkrankungen sowie andere krankhafte Veränderungen im Bereich der Geschlechtsorgane. Bei 30% der Söhne behandelter Frauen wurden Zysten des Nebenhodens, zu kleine Hoden, Hoden-Hoch-

stand oder zu kleiner Penis festgestellt. Außerdem waren die Spermienzahl und das Samen-Volumen vermindert. Auch das Auftreten von Harnröhren-Spalten nahm bei diesen Männern zu.

Untersuchungen der Geschlechtsorgane von männlichen Embryonen, die zur Zeit der Geburt verstorben waren, zeigten abnorme Veränderungen in Prostata und Hoden. Die Auswirkungen von Diethylstilböstrol hängen stark vom Zeitpunkt der Verabreichung während der Schwangerschaft und damit von der Entwicklungsphase des Fötus ab (Sharpe 1996).

Die Forschung der letzten Jahrzehnte hat gezeigt, dass auch die Entwicklung des Gehirns durch Geschlechtshormone beeinflusst wird. Psychologische Untersuchungen von Kindern, die während ihrer frühen Entwicklung abnormen Hormon-Einwirkungen (z. B. durch Diethylstilböstrol) unterworfen waren, bestätigen diese These (Schlumpf/Lichtenberger 1996).

Der Gehalt an natürlichem Östradiol liegt im Blut von Mädchen bei 0,6 ng/l, während bei Jungen 0,08 ng/l nachweisbar waren. Dieser Unterschied von einer Größenordnung lässt vermuten, dass Östradiol auch im kindlichen Organismus eine Funktion bei der Kontrolle der Entwicklung hat. Daraus lässt sich auch ableiten, dass Ethinylöstradiol-Konzentrationen im Nanogramm-Bereich im Trinkwasser ein Risiko darstellen (Stahlschmidt-Allner et al. 1996).

Ein positiver Effekt wird Phytoöstrogenen zugeschrieben, die u.a. in Produkten aus Soja-Bohnen reichlich enthalten sind. In verschiedenen Studien konnte ein Zusammenhang zwischen der Aufnahme von Soja-Produkten und niedriger Brustkrebs-Häufigkeit nachgewiesen werden (u. a. Adlercreutz 2000). Die Brustkrebs-Häufigkeit liegt in asiatischen Ländern fünf- bis achtmal niedriger als in westlichen Ländern. Bei asiatischen Einwanderinnen gleicht sich die Brustkrebs-Häufigkeit der einheimischen Bevölkerung an.

In einer zu Beginn der 80er Jahre angefangenen Untersuchung über die Auswirkungen der PCB-Belastung durch

Fisch-Verzehr aus dem Lake Michigan (USA) wurde erstmals nachgewiesen, dass PCB bei der Einwirkung auf menschliche Föten einen Langzeit-Effekt auf die intellektuellen Fähigkeiten der sich entwickelnden Kinder ausübt. Diese Wirkung tritt bei Kindern von Müttern auf, deren PCB-Belastung im oberen Bereich der allgemeinen Bevölkerungsbelastung liegt. Die Entwicklung von Schulkindern im Bereich der mündlichen Ausdrucksfähigkeit und Aufmerksamkeit zeigte deutliche Defizite. Bei bestimmten Test blieben stark mit PCB belastete Schulkinder sechs bis zwölf Monate im Vergleich mit gleichaltrigen unbelasteten zurück. Entscheidend war nicht die Belastung über die Muttermilch sondern bei der vorgeburtlichen Entwicklung. Als Mechanismus für diesen Effekt wird die Verminderung von Schilddrüsen-Hormonen durch PCB angenommen. Dabei kommt es nicht auf die Aufnahme mit Fisch an; PCB kann in anderen Nahrungsmitteln, insbesondere stark fetthaltigen angereichert sein (Jacobson/Jacobson 1998).

Die Störwirkung von PCB auf Schilddrüsen-Hormone kann Fehlschaltungen in bestimmten Stadien der Hirn-Reifung auch bei der heutigen Hintergrund-Belastung in Deutschland zur Folge haben. Diese Erkenntnis wurde bei neurophysiologischen Tests an mehr als 100 Düsseldorfer Kleinkindern bestätigt. Kinder, die mit der Muttermilch mehr PCB aufgenommen hatten, waren geistig nicht so rege wie die weniger belasteten (Ahrens 2001).

An Kulturen menschlicher Eierstock-Zellen konnte eine andere PCB-Wirkung nachgewiesen werden: sie verminderte die Synthese des weiblichen Geschlechtshormons Östradiol dosisabhängig (Van der Ven et al. 1990).

Chlorierte Kohlenwasserstoffe mit östrogenen und antiöstrogenen Wirkungen sowie ihre Abbau-Produkte lassen Wirkungen auf die Fortpflanzung des Menschen bei Konzentrationen erwarten, die keine allgemeinen Giftwirkungen zeigen. Darauf weisen Untersuchungen an Tieren und menschlichen Zellkulturen hin (Gerhard et al. 1996).

Die ungenügende Datenlage für die Effekte endokrin wirksamer Substanzen auf den Menschen ist u. a. auch darauf zurückzuführen, dass synthetische Chemikalien im großen

Maßstab erst seit den 40er Jahren in die Umwelt gelangen. Die erste Generation mit Belastung während der Embryonalentwicklung wurde in den 60er und 70er Jahren geboren. Sie erreichte in den 80er bis 90er Jahren das fortpflanzungsfähige Alter. Falls zum Beispiel DDT die Entwicklung der Geschlechtsorgane beeinflusst hat, wären die Spätfolgen nunmehr feststellbar. Für DDT liegen Anhaltspunkte vor, dass im Bereich der ehemaligen DDR vorkommende Konzentrationen zu Erkrankungen der Eierstöcke durch Beeinflussung des Geschlechtshormon-Stoffwechsels in der vorgeburtlichen Entwicklung des Menschen führen.

Zu Beginn des Jahres 2000 machten Analyse-Ergebnisse von Mono-, Di- und Tributylzinn in Sport-Textilien und Fischkonserven Schlagzeilen. 1999 war erstmalig nachgewiesen worden, dass Tributylzinn dosisabhängig die menschliche Placenta- und Gehirn-Aromataseaktivität hemmt (Heidrich et al. 1999). Aromatase katalysiert die Umwandlung von Testosteron in das weibliche Hormon Östradiol. Im Gehirn induziert das gebildete Östradiol die Entwicklung in eine männliche Richtung. In der Phase der sexuellen Gehirndifferenzierung ist die Aktivität der Aromatase höher als beim Erwachsenen. Es bleibt abzuwarten, ob ein Einfluss von Tributylzinn auf den menschlichen Hormonstoffwechsel nachgewiesen werden kann.

5. Schlussfolgerungen und Forderungen

Es ist bereits eine große Anzahl von Verbindungen bekannt, die endokrin wirksam sind bzw. sein können. Wegen der möglichen bedeutsamen Auswirkungen auf den Menschen und den Naturhaushalt ist eine systematische Prüfung der in die Umwelt gelangenden Chemikalien (einschließlich Arzneimitteln für Mensch und Tier) auf endokrine Wirksamkeit zwingend erforderlich.

Die Bedeutung einer solchen Prüfung ist deshalb besonders groß, weil es in vielen Fällen um schleichende Veränderungen ohne aufsehenerregende Effekte geht. Werden Effekte beobachtet, sind die Ursachen wegen des oft langfristigen Wirkprozesses schwer zu erkennen und abzustellen. Dazu sind geeignete, international standardisierte Test-Verfahren zu entwickeln und anzuwenden. Chemikalien, die neu auf den Markt gebracht werden sollen, sind im Rahmen eines Zulassungsverfahrens auf endokrine Aktivitäten zu prüfen. Die bestehenden Regelungen zur Chemikalien-Prüfung sind auf den aktuellen Kenntnisstand anzupassen.

Damit die Bedeutung der in Gewässern vorkommenden endokrin wirksamen Verbindungen für die dortigen Lebensgemeinschaften beurteilt werden kann, sind für die meisten Verbindungen Konzentrations-Wirkungsbeziehungen zu ermitteln.

Wichtige Substanzgruppen mit bekannter endokriner Wirksamkeit sind regelmäßig und an allen größeren Gewässern und bedeutsamen Kläranlagen-Abläufen zu messen. An ausgewählten Stellen sind Indikator-Organismen in den Gewässern zu untersuchen, z. B. auf Veränderungen der Geschlechtsorgane und des Vitellogenin-Spiegels bei Fischen.

Zur Vorhersage der möglichen Konzentrationen von Arzneimitteln oder Industriechemikalien in Gewässern und damit zur Abschätzung der Bedeutung der Substanzen in ökotoxikologischer Hinsicht wird in Anwendung einer Formel der Europäischen Union mit einem Verdünnungsfaktor für gereinigtes Abwasser von 10 gerechnet. Diese Annahme entspricht für einen Teil der deutschen Oberflächengewässer zumindest bei niedrigen Wasserständen nicht der Realität. Bei mittlerem Niedrigwasser liegt die Verdünnung

von eingeleitetem Abwasser in seiner Gesamtheit im Rhein bei 1 : 4 und im Neckar bei 1 : 3. In den Berliner Fließgewässern liegt der Abwasser-Anteil bei bis zu 60 %, im Main unterhalb von Frankfurt bei mittlerem Niedrigwasser 50 %. In Südhessen gibt es Fließgewässer mit 100 % Abwasser-Anteil bei Niedrigwasser (Fooken et al. 1997). Bei solchen Verhältnissen entspricht die Konzentration im Gewässer den Kläranlagen-Ausläufen.

Werden Vorausberechnungen für wahrscheinliche Konzentrationen in den Gewässern als Entscheidungskriterium für die Notwendigkeit von Tests auf endokrine Aktivität von Substanzen angewendet, können bei der Verwendung eines zu großen Verdünnungsfaktors Werte ermittelt werden, die zu niedrig liegen und zur Unterschätzung des Gefahrenpotenzials führen. Der Verdünnungsfaktor sollte daher nicht verwendet werden.

Auf Grund der bekannten Zusammenhänge zwischen den gemessenen Schadstoff-Konzentrationen und ihren Wirkungen sind Gegenmaßnahmen erforderlich, um drohenden Populationszusammenbrüchen bei Wassertieren und gesundheitlichen Risiken beim Menschen entgegenzutreten.

1. Organische Zinn-Verbindungen dürfen weder an Schiffen, im Gewässer befindlichen Gegenständen noch sonst wo eingesetzt werden.

2. Der freiwillige Verzicht auf den Einsatz von Alkylphenolpolyethoxylaten in Haushaltswaschmitteln reicht nicht aus, um negative Auswirkungen auf Fischpopulationen zu verhindern. Erhebliche Verminderung des Eintrages in die Gewässer ist unerlässlich, z. B. durch entsprechende Verbote.

3. Die Kontamination der Oberflächengewässer mit schwer abbaubaren synthetischen Östrogenen muss vermieden werden, um das Trinkwasser frei von diesen Substanzen zu halten.

4. Wegen der Beeinflussung des Schilddrüsen-Hormonsystems durch polychlorierte Biphenyle ist besonderes Augenmerk auf die sorgfältige Entsorgung der noch vorhandenen PCB in geschlossenen Systemen zu lenken, z. B. beim Rückbau von Gebäuden.

5. Nach der Konvention über den Nordost-Atlantik sollen giftige schwer abbaubare und sich in Organismen anreichernde Substanzen innerhalb einer Generation auf Hintergrund-Werte bzw. Konzentrationen nahe Null gebracht werden. Die Esbjerg-Deklaration von 1996 stellt klar, dass hierbei auch endokrin wirksame Verbindungen gemeint sind. Um dieser Verpflichtung nachzukommen, muss die Bundesregierung dafür sorgen, dass solche Substanzen auch nicht mehr in die Flüsse eingeleitet werden.

Dies bedeutet, dass die geltenden Abwasser-Einleitungsvorschriften in dieser Hinsicht ergänzt werden müssen! Konsequenz wäre allerdings die Umstellung der Chlor-Chemie mit dem Verzicht auf den Einsatz chlororganischer Verbindungen in umweltoffenen Anwendungsfeldern (Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland 1994), vor allem, wenn man bedenkt, dass ein auffallend hoher Anteil von endokrin wirksamen Stoffen chlorierte Kohlenwasserstoffe sind.

Die Kommission der Europäischen Union hat im Januar 2000 in einer Mitteilung an den Rat und das Europäische Parlament eine Gemeinschaftsstrategie zu Umwelt-Hormonen vorgestellt, die der Umwelt-Ministerrat am 30.3.2000 begrüßt hat. Danach werden erst als längerfristige Maßnahmen ggf. Änderungen bestehender Gesetzgebungsinstrumente der Europäischen Union in Betracht gezogen, um das Problem der hormonellen Wirkung von Chemikalien angemessen zu berücksichtigen.

Damit weitere unkontrollierbare Auswirkungen auf die Bestände von Wasser-Organismen und auf die Bevölkerungsentwicklung durch hormonaktive Substanzen vermieden werden können, sind einschneidende Maßnahmen unverzüglich einzuleiten.

6. Literatur

- Adlercreutz, H.: Diet, phytoestrogens and human health – natural and synthetic organic compounds in the environment, Symposium, Noordwijkerhout, 15.–16.3.2000
- Ahrens, R.: POPs in Deutschland, Umwelt kommunale ökologische Briefe (10): 13–14 (9.5.2001)
- Allner, B.: Effekte von endokrin wirksamen Substanzen auf Fische – dargestellt am Beispiel der Wirkung von 3,4-Dichloranilin auf den Androgenmetabolismus des Stichlings, in: Umweltchemikalien mit endokriner Wirkung, UBA-Texte 65/95: 69–76, Berlin 1995
- Bätischer, R./Studer, C./Fent, K.: Stoffe mit endokriner Wirkung in der Umwelt, Schriftenreihe Umwelt (308), Bern 1999
- Bayerischer Landtag: Drucksache 14/6443 (24.4.2001)
- Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft – Institut für Wasserforschung – (Hrsg.): Stoffe mit endokriner Wirkung im Wasser, Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie, 50, München 1997
- Bergeron, J.M./Crews, D./McLachlan, J. A.: PCBs as environmental estrogens: turtle sex determination as a biomarker of environmental contamination, Environ. Health Perspect., 102: 780–781 (1994)
- Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland (Hrsg.): Chlorchemie – eine Ära geht zu Ende, BUNDposition (25) Bonn 1994
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Pflanzenschutzmittel im Grundwasser, Umwelt (4): 254–257 (2001)
- Chen, T. T./Reid, P.C./van Beneden, R./Sonstegard, R. A.: Effect of Aroclor 1254 and Mirex on estradiol-induced vitellogenin production in juvenile Rainbow trout *Salmo gairdneri*, Can. J. Fish. Aq. Sci., 43: 169–173 (1986)
- Fent, K.: Endokrin wirksame Stoffe in der Umwelt: : Erkenntnisstand und Probleme, in: Umweltchemikalien mit endokriner Wirkung, UBA-Texte 65/95: 45–56, Berlin 1995
- Fent, K.: Hormonaktive Stoffe in Gewässern: auch eine Gefahr fürs Trinkwasser? Mitt. Lebensm. Hyg., 91: 11–25 (2000)
- Fooker, C./Gühr, R./Häckl, M./Seel, P.: Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz, 233, Wiesbaden 1997
- Freeman, H. C./Sangalang, G. B./Fleming, B.: The sublethal effects of polychlorinated biphenyl (Aroclor 1254) diet on the Atlantic cod *Gadus morrhua*, Sci. Tot. Environm., 24: 1–11 (1982)
- Fry, D. M./Toone, C. K.: DDT-induced feminization of gull embryos, Science, 213: 922–924 (1981)
- Gerhard, I./Krähe, J. H./Monga, B.: Organochlorkohlenwasserstoffe bei Infertilität der Frau, Kind und Umwelt, 4: 141–173, Zürich 1996
- Greenpeace: Belastung der Lippe mit TBT und anderen giftigen Organozinn-Verbindungen durch CK Witco GmbH, Hamburg 2000
- Gülden, M./Turan, A./Seibert, H.: Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- Harries, J. E./Sheahan, D. A./Jobling, S./Matthiesen, P./Neall, P./Sumpter, J. P./Tylor, T./Zaman, N.: Estrogenic activity in five United Kingdom rivers detected by measurement of vitellogenesis in caged male trout, Environ. Toxicol. Chem., 16: 534–542 (1997)
- Heidrich, D./Steckelbroeck, S./Bidlingsmaier, F./Klingmüller, D.: Effect of tributyltinchloride on human aromatase activity, The Endocrine Society, 81st Meeting, San Diego, 12.–15.06.1999
- Herman, R. L./Kincaid, H.: Pathological effects of orally administered estradiol to rainbow trout, Aquaculture, 72: 165–172 (1998)
- Jacobson, J. L./Jacobson, S. W.: CNS development in children exposed in utero to PCBs from environmental sources, in: Effects of endocrine disruptors in the environment on neuronal development and behaviour, UBA-Texte 50/98: 34–48, Berlin 1998
- Kalbfus, W.: Exposition und Wirkung endokriner Substanzen im aquatischen System, Wiener Mitteilungen, 153: 33–44 (1998)
- Lehmann, J./Stürenberg, F.-J./Paris, F./Blüm, V.: Der Fisch als Bio- und Akkumulationsindikator, LÖBF-Mitteil. (2): 35–41 (2000)
- Leisewitz, A.: Reproduktionsschäden und Umwelthormone – ein neues Umweltproblem? Hamburg 1996
- Mason, C. F.: Die Rolle von Schadstoffen beim Rückgang des Fischotters, Kind und Umwelt, 4: 95–110, Zürich 1996
- Purdom, C. E./Hardiman, P. A./Bye, V. J./Eno, N. C./Tyler, C. R. / Sumpter, J. P.: Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works, Chem. Ecol., 8: 275–285 (1994)

7. Verwendete Maßeinheiten

- Römbke, J./Knacker, T./Stahlschmidt-Allner, P.: Umweltprobleme durch Arzneimittel, UBA-Texte 60/96, Berlin 1996
- Schlumpf, M./Lichtensteiger, W.: Wirkung von Sexualhormon auf die Entwicklung des Organismus: Beispiel Säugetierentwicklung, Kind und Umwelt, 4: 225–257, Zürich 1996
- Sharpe, R. M.: Sind östrogene Umweltchemikalien verantwortlich für Erkrankungen des männlichen Reproduktionstraktes während der frühen Entwicklung? Kind und Umwelt, 4: 175–196, Zürich 1996
- Spengler, P./Körner, W./Metzger, J. W.: Schwer abbaubare Substanzen mit östrogenartiger Wirkung im Abwasser von kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufen, Vom Wasser, 93: 141–157 (1999)
- Stahlschmidt-Allner, P./Allner, B./Römbke, J./Knacker, T.: Endokrin wirksame Substanzen in der aquatischen Umwelt, Symposium „Umweltchemikalien mit endokrinen Wirkungen – eine Standortbestimmung für Österreich“, Wien 1996
- Stumpf, M./Ternes, T./Haberer, K./Baumann, W.: Nachweis von natürlichen und synthetischen Östrogenen in Kläranlagen und Fließgewässern, Vom Wasser, 87: 251–261 (1996)
- Ternes, T. A./Stumpf, M./Mueller, J./Haberer, K./Wilken, R. D./Servos, M.: Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil, Sci. Total Environ., 225: 81–90 (1999)
- Umweltbundesamt: Jahresbericht 1998, Berlin 1999
- Umweltbundesamt: mündliche Mitteilung 1999
- Van der Veen, K./van der Veen, H./Al-Hasani, S./Schlebusch, H./Dietrich, K.: Einfluss verschiedener PCB-Kongeneren auf die Steroidproduktion menschlicher Kolumszellen, Ber. Gynäkol. Geburtsh., 127: 1097 (1990)
- Wegener, G./Persin, J./Karrenbrock, F./Rörden, O./Hübner, I.: Vorkommen und Verhalten von natürlichen und synthetischen Östrogenen und deren Konjugate in der aquatischen Umwelt, Vom Wasser, 92: 347–360 (1999)

mg:	Milligramm:	tausendstel Gramm
µg:	Mikrogramm:	millionstel Gramm
ng:	Nanogramm:	milliardstel Gramm
pg:	Pikogramm:	billionstel Gramm
fg:	Femtogramm:	trillionstel Gramm

Impressum

Bund für Umwelt und
Naturschutz Deutschland e.V. (BUND)
Am Köllnischen Park 1
10179 Berlin
Tel.: (0 30) 2 75 86-40
Fax: (0 30) 2 75 86-4 40
info@bund.net
www.bund.net
Verfasser: BUND Arbeitskreis Wasser,
Hans-Joachim Grommelt, Sebastian Schönauer
Mitarbeit: BUND Arbeitskreis Gesundheit
VisdP: N. Franck
Herstellung: Natur & Umwelt Verlag
Druck: Z.B.I., Köln
Gedruckt auf 100 % Recyclingpapier
September 2001
Bestellnummer: 45 078