

Schriftenreihe der  
Schutzgemeinschaft Deutsche Nordseeküste e. V.



**SDN**

***Antifouling im Meer –  
Gefahren durch  
Schiffsanstriche?***

---

SDN-Kolloquium  
1993

SDN-Kolloquium

# Antifouling im Meer – Gefahren durch Schiffsanstriche?

21. Januar 1993

Hotel Faldernpoort, Emden

Leitung: Dr. Burkhard Watermann

Schriftenreihe der  
Schutzgemeinschaft Deutsche Nordseeküste e. V.  
Weserstr. 45-47  
26382 Wilhelmshaven

## Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> . . . . .	7
<b>B. Watermann</b> <i>Einführung in die Problematik</i> . . . . .	9
<b>H.-J. Golchert</b> <i>Ökonomische Notwendigkeit für den Einsatz von Antifoulingbeschichtungen auf seegehenden Schiffen</i> . . . . .	14
<b>A. Rayner und T. Wendlandt</b> <i>Antifouling der Zukunft</i> . . . . .	40
<b>B. Watermann</b> <i>Antifoulingrückstände in Wasser und Sediment</i> . . . . .	47
<b>J. Oehlmann, E. Stroben, Ch. Bettin und P. Fioroni</b> <i>TBT-induzierter Imposex und seine physiologischen Ursachen bei marinen Vorderkiemerschnecken</i> . . . . .	58
<b>E. Stroben, J. Oehlmann und P. Fioroni</b> <i>TBT-Effekte an marinen Vorderkiemerschnecken und ihre Verwendbarkeit für ein biologisches Effektmonitoring</i> . . . . .	73
<b>H. Sönnichsen</b> <i>Antifouling in der Natur und Perspektiven nichttoxischer Schiffsanstriche</i> . . . . .	93
<b>B. Watermann</b> <i>Zusammenfassung</i> . . . . .	113

Herausgeber:  
Schutzgemeinschaft Deutsche Nordseeküste e. V.  
Weserstr. 45-47  
26382 Wilhelmshaven

Gesamtherstellung:  
Clausen & Bosse, Leck

Schriftenreihe der  
Schutzgemeinschaft Deutsche Nordseeküste e. V.  
Heft Nr. 2, 1993  
ISSN 0943-9552

## Vorwort

Der Begriff Antifouling ist in der Öffentlichkeit weitgehend unbekannt. Nur wenige Wissenschaftler beschäftigen sich mit den möglichen ökologischen Folgen von giftigen Schiffsanstrichen. Nichtsdestoweniger geht von diesen Anstrichen eine große Bedrohung aus. Das liegt an der extremen Giftigkeit des am häufigsten verwendeten Wirkstoffes Tributylzinn (TBT), dessen Wirksamkeit nur vergleichbar ist mit der des Dioxin.

Solche Anstriche verhindern Schiffsaufwuchs und steigern damit die Wirtschaftlichkeit des Schiffsbetriebes. Sie müssen ins Wasser abgegeben werden, um ihre Wirksamkeit zu entfalten, und beeinflussen daher nicht nur auf den Schiffen festsitzende Organismen, sondern auch freilebende. Bei Austern von französischen Austernzuchtplätzen wurde verdicktes Schalenwachstum festgestellt, und es erforderte detektivische Präzisionsarbeit, um auf die Spur des TBTs zu kommen. Heute ist dieser Anstrich für kleinere Schiffe verboten, wird jedoch nach wie vor in großen Mengen von der Großschiffahrt aufgetragen. Auch in weiten Bereichen der Nordseeküsten sind inzwischen Effekte festgestellt worden, die auf die Wirkung von Tributylzinn zurückzuführen sind.

Die Schutzgemeinschaft Deutsche Nordseeküste wollte mit ihrem Kolloquium das Thema in der Öffentlichkeit darstellen und Vertretern der Farbenindustrie, der Schiffahrt und der Wissenschaft Gelegenheit geben, ihre Standpunkte in sachlicher Atmosphäre zu erörtern.

Das Fazit der sehr konstruktiven Veranstaltung lautet: Schiffsanstriche sind nötig, sie erhöhen die Wirtschaftlichkeit des Betriebes von Großschiffen. Tributylzinn als Wirkstoff ist außerordentlich effizient, aufgrund der ökologischen Effekte ist der Einsatz aber nicht wünschenswert. Es gibt natürliche Strategien zur Verhinderung von Aufwuchs. Bei der Entwicklung künftiger Antifoulingkomponenten sollten diese stärker berücksichtigt werden. Der Gesetzgeber ist aufgefordert, möglichst umgehend für ein weitreichendes Verbot von TBT-Komponenten in Antifoulinganstrichen zu sorgen. Hierzu ist erforderlich, daß die Forschung zur Vorbereitung der Verwendung von natürlichen Aufwuchsverhinderungsstrategien intensiviert wird. Das ist nur mit öffentlichen Mitteln möglich.

Herrn Dr. Burkard Watermann sei an dieser Stelle für die Anregung zu diesem Thema, die Vorbereitung und Leitung des Kolloquiums herzlich gedankt.

Dr. Volkert Dethlefsen  
Cuxhaven

## Einführung in die Problematik

*Burkard Watermann  
LimnoMar, Ahrensburg*

Da alle unter Wasser befindlichen Materialien schon nach kurzer Zeit von verschiedensten Organismen besiedelt werden, ist es gängige Praxis, vom Wasser benetzten Flächen mit Antifoulingbeschichtungen zu versehen. Hierzu gehören Hafen- und Off-shore-Anlagen, Schiffsrümpfe, Netzkäfige in der Marikultur, wie auch Seezeichen. Bisher wurde eine Bewuchsverhinderung durch den Auftrag einer Beschichtung erzielt, die durch die langsame Abgabe von toxischen Wirkstoffen die Ansiedlung von Organismen verhindern soll. Die hierbei hauptsächlich verwendeten Biozide sind Organozinn- und Kupferverbindungen sowie als »Cotoxicants« bezeichnete Substanzen, wie z. B. Organostickstoffverbindungen.

Da durch den Einsatz von Antifoulings erhebliche Kosten eingespart werden können, auf der anderen Seite aber durch ihren Einsatz enorme ökonomische und ökologische Schäden verursacht wurden, steht ihre Anwendung seit einigen Jahren im Zentrum heftiger Kontroversen. Dies soll an einigen Beispielen illustriert werden.

In Frankreich sank die Produktion von Austern 1979 drastisch und erholte sich erst wieder 1982, nachdem der Zusammenhang mit der Anwendung von Organozinnverbindungen erkannt und deren Anwendung auf Sportbooten unter 25m Länge verboten worden war (Tab. 1). Die ökonomischen Schäden beliefen sich auf 600 Mio. Franc (Stand 1981) (ALZIEU et al., 1989).

Tab. 1. Jährliche Produktion der Auster *Crassostrea gigas* in der Bucht von Arcachon. Nach ALZIEU et al., 1989.

Jahr	Produktion (to)
1979	10000
1980	6000
1981	3000
1982	5000
1983	8000
1984	12000
1985	12000

Ähnliche Einbrüche traten in Marikulturen von Austern und Muscheln an anderen europäischen Küsten auf, wenn sie sich in der Nähe von Häfen befanden.

Warum mittlerweile an allen europäischen Küsten Effekte nicht nur in der Marikultur, sondern auch an freilebenden Populationen von Schnecken beobachtet werden können, wird deutlich, wenn man sich Abschätzungen von Eintragungsmengen der wichtigsten Antifoulingwirkstoffe ansieht (Tab. 2).

Tabelle 2. Abschätzung der jährlichen Einträge von Antifouling-Bioziden in die Nordsee. Nach WATERMANN et al., 1993.

Wirkstoff	Auswasch-Rate ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Tag}$ )	Eintrag (Tonnen/Jahr)
TBT	1	45
Cu	10	450
	20	900
Cotoxicants	1*	45

\* Auswasch-Rate geschätzt.

**Treibstoffrechnung für die Q.E. II**  
**1985 -1986**  
**17 Millionen US\$**

**Eine Bewuchsschicht von 10  $\mu\text{m}$  kann eine Reibung hervorrufen, die den Treibstoffverbrauch um 1% erhöhen kann. Bei der Q.E II wären dies Mehrkosten von:**  
**170 000 US \$**

Abb. 1. Kalkulation der Erhöhung des Treibstoffverbrauchs durch Bewuchs. Nach CHAMP & LOWENSTEIN, 1987.

Werden allein diese Einträge für eine homogene Verteilung im gesamten Wasserkörper der Nordsee zugrunde gelegt, würde sich hieraus eine theoretische Konzentration von 1 ng/l ergeben (WATERMANN et al. 1993). Biologische Effekte sind schon ab 2 ng/l nachweisbar. Dadurch wird verständlich, wie hoch das Gefährdungspotential eingeschätzt werden muß, da eine gleichmäßige Verteilung dieser Verbindungen im Nordseewasser mit Sicherheit real nicht vorliegt und daher regional niedrigere oder höhere Konzentrationen angetroffen werden dürften. Ausgehend von dieser Hypothese dürften im Bereich der gesamten Nordsee Effekte zu erwarten sein.

Auf der Anwendungsseite wird trotz nachteiliger Effekte auf die Meeresumwelt immer wieder auf die unabdingbare Notwendigkeit des Einsatzes von Antifoulingbeschichtungen hingewiesen. Als Hauptgründe werden hierbei ökonomische Verluste angeführt, die ein Bewuchs an Unterwassermaterialien hervorrufen kann. Gewichtszunahme, erhöhter Reibungswiderstand und die Gefahr von Korrosionsschäden werden als die wichtigsten Faktoren angeführt. In der Schifffahrt werden diese Effekte häufig über die Erhöhung des Treibstoffverbrauchs errechnet. Um die Größenordnung der entstehenden Mehrkosten zu veranschaulichen, soll das Beispiel des Passagierschiffes »Queen Elizabeth II« gezeigt werden (Abb. 1). Bei einem Bewuchs

**Kosten für die Dockung eines großen Frachters (VLCC) inklusive**  
 - Reinigung des Rumpfes  
 - Entfernung der alten Farbschichten  
 - Auftrag einer Antikorrosiv- und Antifouling-Beschichtung  
 - 1 Million US \$ -

Abb. 2. Kosten für die Auftragung einer Antikorrosions- und Antifoulingbeschichtung. Nach CHAMP & LOWENSTEIN, 1987.

von einer Dicke von 10 µm entsteht eine Reibung, die den Treibstoffverbrauch um 1 % erhöht.

Hieraus mag erklärlich werden, welchen Druck die Schifffahrt in Richtung möglichst effektiver Antifoulingfarben macht. Da zudem diese Beschichtungen sehr teuer sind, wie das Beispiel eines großen Frachters (VLCC: Very Large Crude Carrier) zeigt (Abb. 2), und die Farbfirmen von den Reedereien sogar regreßpflichtig gemacht werden können, falls Bewuchsprobleme auftreten, verschärft sich der Druck der ökonomischen Argumente noch mehr. In diesem Spannungsfeld werden dringend Entscheidungen benötigt, die die Gefährdung des marinen Ökosystems verringern, auf der anderen Seite die Seeschifffahrt konkurrenzfähig erhalten.

Durch die Auswahl der Vorträge auf dieser Veranstaltung sollen die unterschiedlichen Standpunkte über den Nutzen und die Gefahren der bisherigen Antifoulingtechnologien dargestellt werden. Zur Zeit vollzieht sich ein gewisser Umbruch. Seit einigen Jahren wird aufgrund der unabwiesbaren negativen Effekte auf die Gewässer nach neuen Alternativen im Bewuchsschutz gesucht. Die sich abzeichnenden aussichtsreichen Richtungen liegen vor allem in nichttoxischen Beschichtungen mit bewuchsabweisenden Eigenschaften, dem Einsatz von natürlich vorkommenden Bioziden und physikalischen Methoden. Besonders diese Alternativen sollen im Laufe der Veranstaltung dargelegt werden, wobei auch die Prinzipien der natürlichen Bewuchsabwehr angesprochen

werden sollen. Ebenso wie technische Konstruktionen unterliegen vor allem am Meeresboden unbewegliche Organismen der Gefahr, überwachsen und ihrer Existenzbedingungen beraubt zu werden. Die Evolution hat eine Fülle von Strategien zur Verhinderung solcher Überwachsung hervorgebracht, die möglicherweise für zukünftige ökologisch verträglichere Technologien Anregungen liefern können.

#### Literatur

- ALZIEU, C., HERAL, M. & DRENO, J.-P., 1989. Les peintures marines antisalissures et leur impact sur l'ostréiculture. – *Equinoxe*, 24, 22–31.
- CHAMP, M. A. & LOWENSTEIN, F. L., 1987. TBT: The dilemma of high-technology antifouling paints. – *Oceanus*, 30, 3, 69–77.
- WATERMANN, B., ISENSEE, J. & BERGER, H.-D., 1993. Einträge von Antifoulingwirkstoffen in das Meer, mit besonderer Berücksichtigung der Nordsee. – Hansa (im Druck).

# Ökonomische Notwendigkeit für den Einsatz von Antifoulingbeschichtungen auf seegehenden Schiffen

H.-J. Golchert

Verband Deutscher Reeder (VDR), Hamburg

## 1. Einleitung

»Fouling« ist ein natürliches Phänomen, das kontinuierlich in der marinen Umwelt stattfindet. Ursächlich für dieses »Fouling« sind Muscheln, besondere Algenarten und andere sessile Organismen mit ihrer Eigenschaft, sich schnell und standhaft an Schiffsrümpfen anzulagern. Diese Organismen besitzen ferner die Eigenschaft eines sehr raschen Anfangswachstums, verbunden mit einer hohen Vermehrungsgeschwindigkeit, so daß sich z. B. auf dem Unterwasserschiff eines großen Tankers leicht mehrere 100t »Fouling« innerhalb eines Jahres ansammeln können (Abb. 1).

Zur Abwendung solcher Ansammlung von »Fouling« werden sogenannte Antifoulingfarben eingesetzt, mit darin enthaltenen Wirkstoffen, die eine Anlagerung vorgenannter Organismen verhindern. Die heute in der Schifffahrt eingesetzten Antifouling-Schutzbeschichtungen beinhalten alle das Prinzip der kontinuierlichen Abgabe eines toxischen, bewuchsvermeidenden Wirkstoffes in den das Schiff umgebenden Wasserkörper.

## 2. Klassifizierung von Antifouling-Farben

Antifouling ist in der Schifffahrt seit dem Altertum in Gebrauch. Eine Vielzahl von Wirkstoffen kam über die Jahrhunderte zum Einsatz. Zu nennen sind hier Bitumen, Pech, Blei, Kupferbleche, arsen- und quecksilberhaltige Anstriche und auch DDT. Viele dieser genannten Substan-

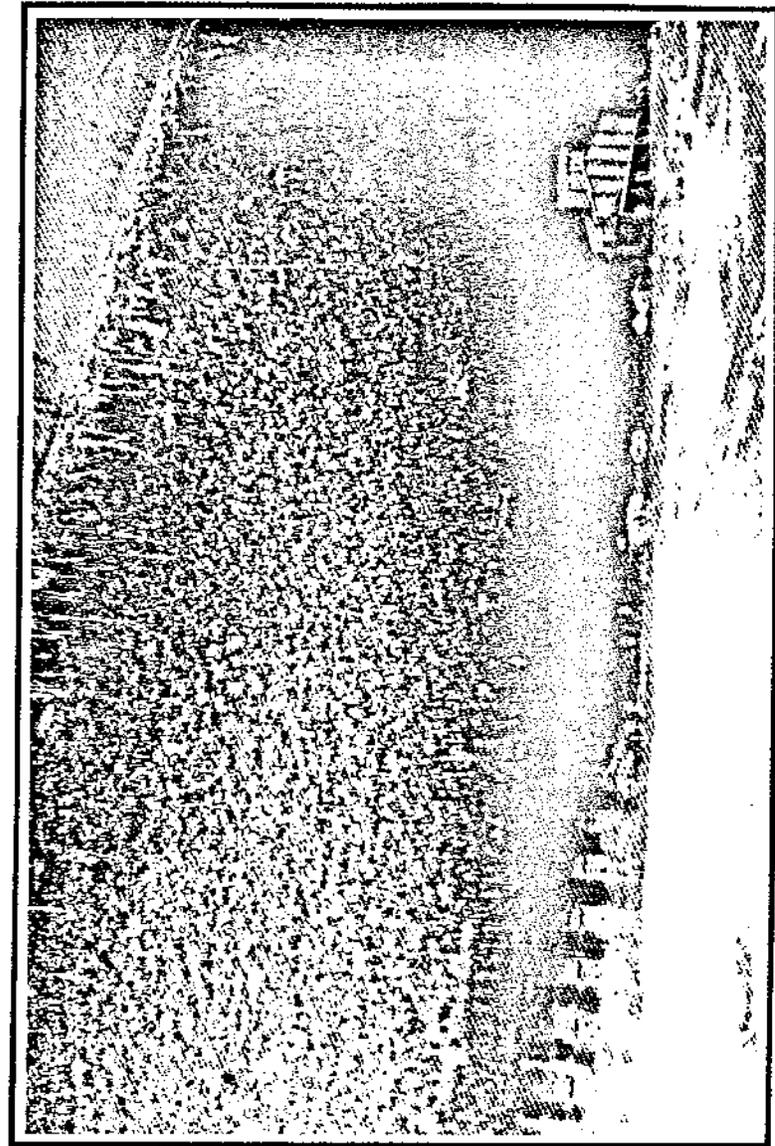


Abb. 1. Beispiel für schweres »Fouling« aufgrund mangelnder Schutzvorkehrungen mit Antifouling-Farben. Nach ORTEP, 1992.

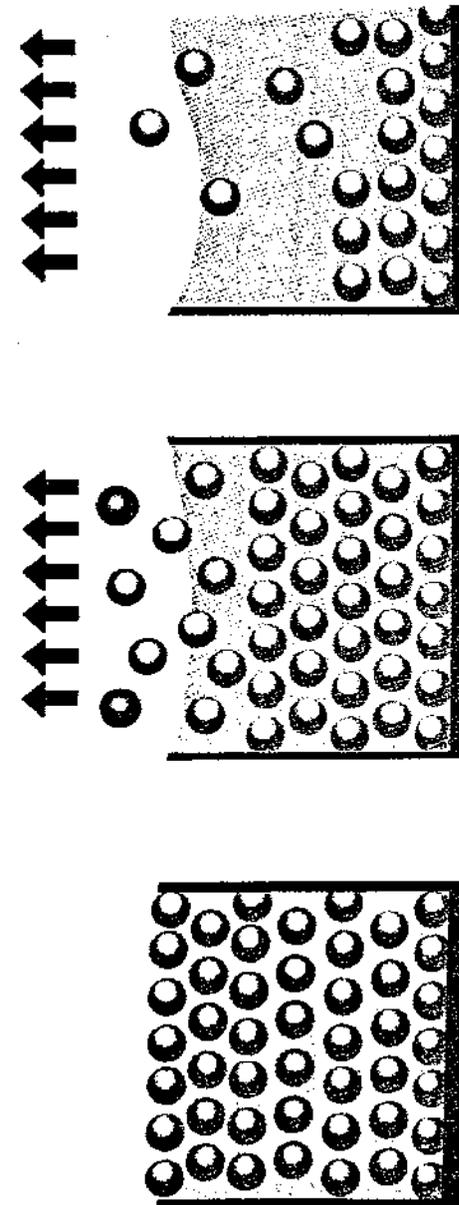
zen wurden aufgrund ihrer giftigen, gesundheitsgefährdenden oder umweltbelastenden Eigenschaften wieder aus dem Verkehr gezogen. Heute sind als »Stand der Technik« hauptsächlich Organozinn- (z. B. Tributyltin, TBT) oder Kupferverbindungen im Gebrauch, deren Einführungsdatum in den Markt mittlerweile auch schon rund 30 Jahre zurückliegt. Wenngleich ursprünglich für den Sportbootmarkt entwickelt, hat dieser Wirkstoff aber sehr schnell große Marktanteile in der Berufsschifffahrt und im Marinebereich erreicht. Nachdem der Gebrauch von TBT-haltigen Antifouling-Farben aufgrund der beobachteten Beeinträchtigungen von marinen Lebewesen und Organismen in vielen Ländern einer Nutzungsbeschränkung unterworfen worden ist bzw. noch wird, setzt die Schifffahrt vermehrt auf den Einsatz von TBT-freien Antifouling-Farben.

Grundsätzlich sind drei Arten von Antifouling-Farben zu unterscheiden.

### 2.1 Konventionelle oder »free associated« Antifouling-Farben

In diesen Antifouling-Farben ist das biozide Additiv (z. B. TBT) »lose« in die Farbmatrix/Bindemittel eingemischt. Es besteht also keine chemische Bindung zwischen z. B. dem TBT und der Farbmatrix (Abb. 2).

Die Biozidfreigabe erfolgt durch Auslaugen, indem das Seewasser langsam durch die im allgemeinen wasserunlösliche Farbmatrix sickert und so das Biozid auswäscht und damit freisetzt. Diese Farbsysteme haben den Nachteil, daß die Freisetzung von TBT unkontrolliert vonstatten geht, da dessen Verteilung in der Farbmatrix rein zufällig ist. Gewöhnlich wandert das Biozid durch den o. g. Auswaschprozeß an die oberste Farbengrenzfläche mit dem Nachteil, daß die Biozidabgabe sehr viel stärker ist als für die aktuelle Bewuchshemmung erforderlich. Dadurch läßt aber die Schutzwirkung des Antifoulinganstriches insgesamt relativ schnell nach (Größenordnung: 2 Jahre) und die so »ausgelaugte« Farbschicht wirkt durch ihre Grenzflächenrauigkeit »bremsend« und damit brennstoffverbrauchssteigernd. Daneben wird durch diese Rauigkeit der Bewuchs wiederum gefördert. Ebenso erfolgt meist nach o. g. Zeitraum aufgrund des Alterns der Farbschicht eine Ablagerung von Kalziumkarbonat in den mikroskopisch feinen Rissen der Farbschicht, die ein weiteres »Auswaschen« des Biozids verhindert und so-



FREE ASSOCIATION PAINT  
 BIOCIDES (DISPERSED IN A RESINOUS MATRIX)

Abb. 2. Beispiel für den Antifouling-Typ »free associated«. Nach ORTEP, 1992.

mit am Unterwasserschiff wieder der Aufbau von Bewuchs einsetzt. Wegen genannter Ablagerungen verbleibt jedoch ein Biozidanteil in der Farbschicht, der vor einer neuen Antifouling-Applikation erst entfernt werden muß.

Aus den vorgenannten Gründen kommt deshalb beschriebener Antifouling-Typ in der Seeschifffahrt nicht mehr zum Einsatz. Der Einsatz in der Sportschifffahrt (Schiffe < 25m Länge) ist mittlerweile durch entsprechende Gesetze in den jeweiligen Ländern ebenfalls begrenzt bzw. verboten (Tab. 2a–2d).

In der Berufsschifffahrt hat sich daher der Einsatz eines gänzlich anderen Antifouling-Typs durchgesetzt, der in seinem Wirkungsprofil dem vorstehend beschriebenen Antifouling-Typ deutlich überlegen ist. Diese Entwicklung auf dem Sektor der Antifouling-Farbentechnologie wird mit dem Begriff »Self-Polishing-Antifoulings (SPCs)« gekennzeichnet.

## 2.2 PC-Copolymere

Dieser Antifouling-Typ, bei dem als Bindemittel metallorganische Polymere verwendet werden, ist gegenwärtig »Stand der Technik« in der Antifouling-Farbentechnologie, und zwar immer dann, wenn lange Standzeiten gefordert werden. Beim SPC-Antifouling-Typ ist das Biozid chemisch an ein Bindemittel, meist Acryl-, Methacryl- oder Vinylpolymere, gebunden. Als Biozid kommt vorwiegend Tributylzinn zum Einsatz (Prototyp z. B. Tributylzinn Methacrylate), aber auch Biozide auf Kupferbasis. Nachdem ein solcher Farbanstrich in den Wasserkörper eintaucht, werden die chemischen Bindungen an der Grenzfläche Anstrich/Seewasser gebrochen und das Biozid wird durch Hydrolyse mittels Seewasser von den Polymeren abgelöst. Dabei entsteht Tributylzinnoxid (TBTO). Die Abgaberate des Biozids kann dabei vom Farbenhersteller auf die verschiedenen Fahrtgebiete und deren unterschiedliche Bewuchsbedingungen eingestellt werden und erfolgt somit kontrolliert in kleinsten Mengen. Sie ist damit deutlich niedriger als bei den unter den weiter oben angesprochenen »free associated« Antifouling-Farben (s. Pkt. 2.1). Die bei der Ablösung/Freisetzung des Biozids verbleibenden Polymeremoleküle sind gleichfalls wasserlöslich. Somit wird bei einem in Fahrt befindlichen Schiff vom Antifoulinganstrich eine mono-

U.S.A.	CANADA
<p>Vessels less than 25 m (82 feet) LOA</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- TBT antifoulings banned.</li> <li>- Exemption for aluminum hulls and fittings.</li> </ul> <p>Vessel greater than 25 m (82 feet) LOA</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- TBT antifoulings restricted to those with certified release-rate less than 4 microgrammes TBT/sq.cm./day.</li> <li>- EPA limits on water quality expected to be fixed at 2 ppt. TBT in water.</li> </ul> <p>In certain states washing water and blasting abrasive used to prepare TBT antifoulings may be collected and treated as hazardous waste.</p> <p>NOTE</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- All antifoulings must be registered.</li> <li>- TBT antifoulings are banned in the state of Michigan.</li> <li>- TBT antifoulings may only be applied by certified applicators</li> <li>- TBT antifoulings must conform to the EPA labelling format (Directions for use).</li> </ul>	<p>Vessels less than 25 m (82 feet) LOA</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- TBT antifoulings banned.</li> <li>- No exemption for aluminum hulls and fittings.</li> </ul> <p>Vessels greater than 25 m (82 feet) LOA</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- TBT antifoulings restricted to those with certified release-rate less than 4 microgrammes TBT/sq.cm./day.</li> </ul> <p>Investigation into TBT discharge levels from drydocks and overall TBT levels in Great Lakes underway.</p> <p>In certain provinces washing water and blasting abrasive used to prepare TBT antifoulings may be collected and treated as hazardous waste.</p> <p>NOTE</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- All antifoulings must be registered.</li> </ul>

Tab. 2a. Nationale Verbotregelungen für den Einsatz von TBT-haltigen Antifouling-Farben in den USA und Canada.

E.C.	NON-E.C. EUROPEAN STATES
<p>The E.C. has passed legislation to be implemented from July 1991.</p> <p>Vessels less than 25 m (82 feet) LOA</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- TBT antifoulings banned.</li> <li>- No exemption for aluminium hulls and fittings.</li> </ul> <p>Vessels greater than 25 m (82 feet) LOA</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- TBT antifoulings can only be supplied in containers of at least 20 litres capacity.</li> <li>- Investigation into TBT discharge levels from drydocks and applicators safety in UK underway.</li> <li>- In the U.K. NRA (National Rivers Authority) water quality standard is 2 ppt TBT in water.</li> <li>- In certain E.C. countries (e.g. in Holland, U.K. and Germany) washing water and blasting abrasive used to prepare TBT antifoulings may be collected and treated as hazardous waste.</li> </ul> <p>NOTE</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Some countries (e.g. U.K., Eire and Holland) require registration of all antifoulings.</li> <li>- Holland to implement legislation to ban "dry blasting".</li> <li>- Most E.C. countries have already individually banned TBT antifoulings on vessels less than 25 m. LOA.</li> </ul>	<p>Most Western European States outside the E.C. (e.g. Norway, Sweden, Finland) have banned TBT antifoulings on vessels less than 25 m LOA, with no restriction on larger vessels.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Exceptions are Turkey, Montenegro, Serbia, Slovenia, Croatia, Macedonia and Bosnia-Herzegovina where there are no restrictions for any vessels and Austria, where the sale and use of TBT antifoulings has been banned.</li> </ul> <p>NOTE</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Sweden requires registration of all antifoulings.</li> <li>- Switzerland requires registration of all antifoulings.</li> </ul>

Tab. 2 b. Nationale Verbotregelungen für den Einsatz von TBT-haltigen Antifouling-Farben in der EG und der nicht in der EG befindlichen europäischen Staaten.

JAPAN	AUSTRALIA & NEW ZEALAND
<p>The Japanese Ministry of International Trade &amp; Industry is aiming to reduce the volume of TBT antifoulings used. To achieve this firm guidelines have been introduced as follows.</p> <p>Japanese Ministry of Transport (responsible for coastal and deep sea vessels)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Coastal Vessels: TBT-free antifoulings should be used.</li> <li>- Deep Sea Vessels: TBT-free antifoulings should be used wherever practical and always on flat bottom areas.</li> <li>- Antifouling Manufacturers &amp; Shipyards in Japan must report on a regular basis on the quantities/types of antifoulings sold to the Japanese Ministry of Transport.</li> </ul> <p>The Japanese Fisheries Agency (responsible for fishing boats)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Fishing boats: TBT-free antifoulings should be used.</li> </ul> <p>Japanese Shipbuilders Association</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Newbuildings: Contracted on or after April 1, 1992, TBT-free antifoulings should be used on all underwater hull areas.</li> <li>- Contracted up until April 1, 1992: TBT-free antifoulings should be used wherever practical and always on flat bottom areas.</li> </ul> <p>Exemption for aluminium hulls.</p>	<p>Vessels less than 25 m (82 feet) LOA</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- TBT antifoulings banned.</li> <li>- No exemption for aluminium hulls and fittings.</li> </ul> <p>Vessels greater than 25 m (82 feet) LOA</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- TBT antifoulings restricted to those with release-rate less than 5 microgrammes (4 in N.Z.) TBT/eq.cm./day.</li> <li>- Concerns over TBT drydock discharges raised in Australia. All slipways must be registered with PEA.</li> </ul> <p>NOTE</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- All antifoulings must be registered except in Queensland and South Australia.</li> </ul>

Tab. 2 c. Nationale Verbotregelungen für den Einsatz von TBT-haltigen Antifouling-Farben in Japan, Australien und Neuseeland.

HONGKONG - No restrictions for any vessels. - Environment Protection Department (EPD) have expressed concern over TBT levels in local waters.	SINGAPORE/MALAYSIA/KOREA/ROC (TAIWAN)/PRC - No restrictions for any vessel.
NOTE • All TBT antifoulings must have a valid permit for import/supply. • All antifoulings must be registered.	

Tab. 2 d. Nationale Verbotregelungen für den Einsatz von TBT-haltigen Antifouling-Farben in Südostasien und Fernost.

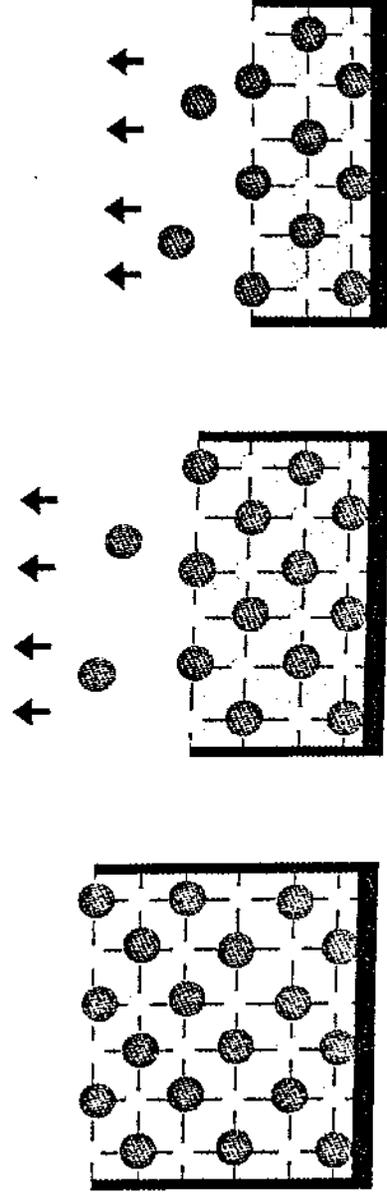


Abb. 3. Beispiel für den Antifouling-Typ »Self Polishing Copolymer (SPC)«. Nach ORTEP, 1992.

molekulare Schicht nach der anderen »weggewaschen« (Abb. 3 und 4). Deshalb werden solche Antifoulings auch »Self-Polishing-Copolymers (SPC)« genannt. Die Antriebsrate liegt – je nach Farbenart und Aufbringung – bei fahrendem Schiff in einer Größenordnung von 5–10m/Monat (ANONYMUS, 1967; 1991).

Ein weiterer Vorteil dieses Farbentyps ist, daß der verbliebene Rest-Farbanstrich bei Neuanstrichen nicht vollständig abgestrahlt werden muß. Der Einsatz solcher SPC-Antifoulings bewirkt Standzeiten des Unterwasserschiffs von 60 Monaten und mehr. Begründet durch solche positiven Anwendungseigenschaften stieg der Anteil mit SPC-Antifoulings beschichteter Schiffe von 1980 bis 1989 von ca. 28% auf 93%, wobei der Gesamtanteil der Welthandelsflotte, der mit genannten Farben beschichtet ist, auf mehr als 60% veranschlagt wird (ANONYMUS, 1990). Auch für die im Verband Deutscher Reeder zusammengeschlossenen Mitgliedsreedereien ist z. Zt. noch eine mehrheitliche Anwendung von TBT-haltigen SPC-Antifoulings gegeben, wenngleich einige Reedereien zu Testzwecken, aus reedereispezifischen Gründen oder aufgrund von Restriktionen, im jeweiligen Fahrtgebiet (insbesondere USA) bereits TBT-freie Antifoulingfarben einsetzen (s. Pkt. 5).

### 2.3 TBT-freie Antifouling-Farben

Gerade in den vergangenen zwei Jahren ist eine Reihe von TBT-freien Farben auf den Markt gekommen. Diese Farbtypen verwenden alternative Biozide. Im wesentlichen sind dies biologisch aktive Substanzen – typischerweise Kupferoxid oder organische Biozide, wie z. B. amino-, azine- und thio-Derivate. Diese Biozide sind innerhalb der harzartigen Farbmatrix verteilt, aber nicht notwendigerweise mit dieser chemisch verbunden, so wie es für SPCs der Fall ist. Aber auch hier wird, ähnlich den SPCs, die Oberflächenschicht des Farbaufbaus durch den Kontakt mit Wasser aufgebrochen, und das in die Farbmatrix eingebettete Biozid kann mit der Umgebung in Kontakt treten und so »Fouling« vermeiden (Abb. 5). Eine entsprechende Anordnung und Verteilung des Biozids in der Farbmatrix ermöglicht daher auch bei diesem Farbtyp eine kontinuierliche Freisetzung des Wirkstoffes mit dem Resultat, daß auch hier eine gewisse Standzeit vorhersagbar ist.

Die z. Zt. auf dem Markt befindlichen TBT-freien Antifouling-Far-

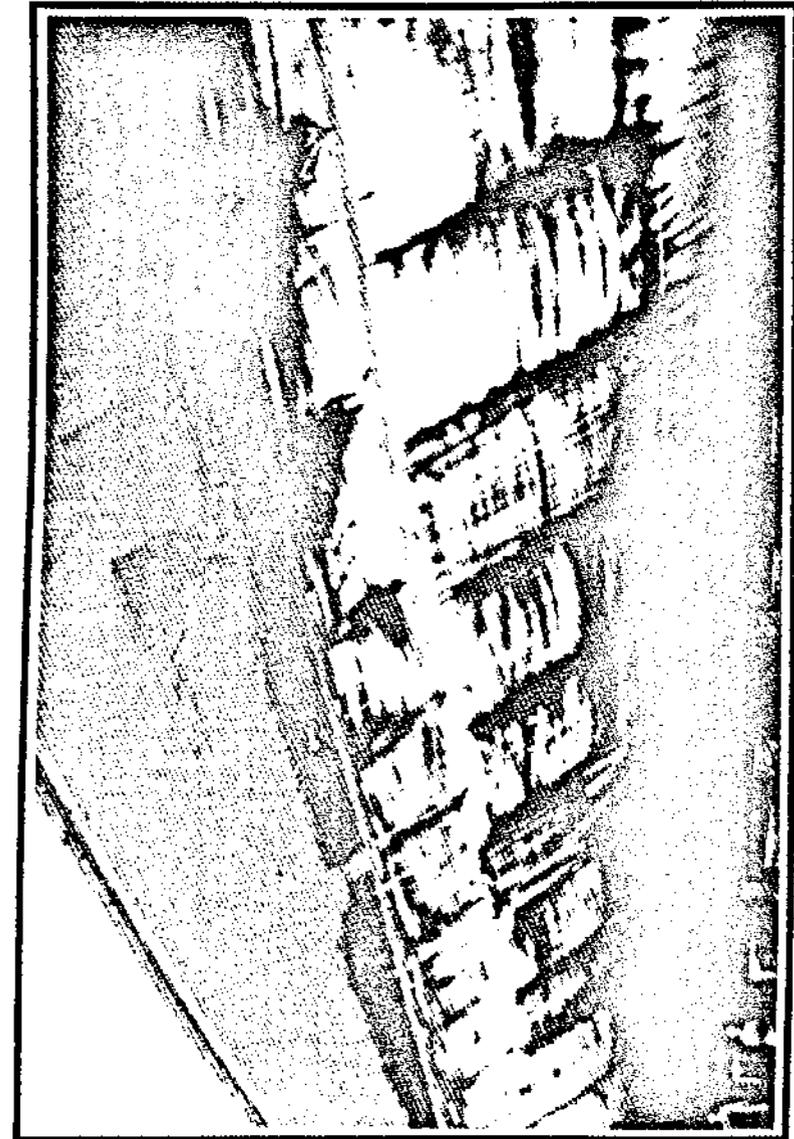
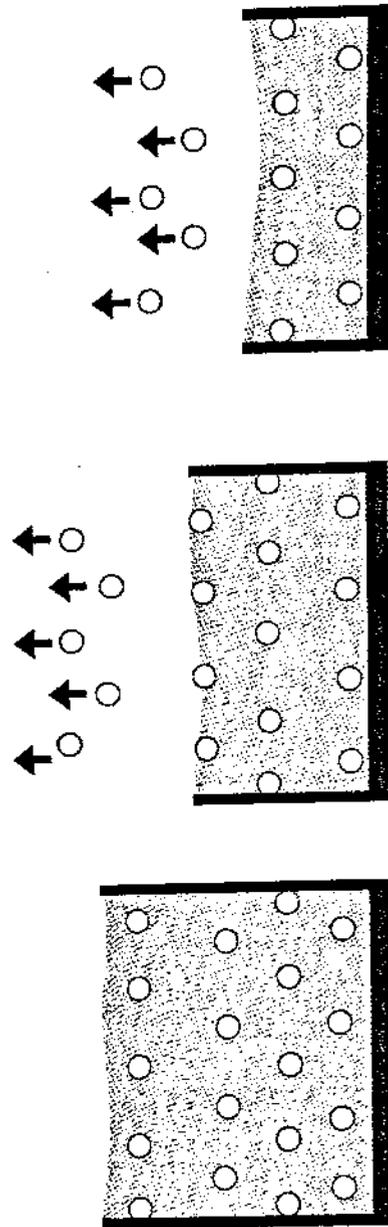


Abb. 4. Beispiel für ein Unterwasserschiff, beschichtet mit dem Antifouling-Typ »SPC«. Nach ORTEP, 1992.



TBT FREE SYSTEMS  
 ○ BIOCIDES DISPERSED IN RESINOUS MATRIX

Abb. 5. Beispiel für den Antifouling-Typ »TBT Free Systems«. Nach OR-TEP, 1992.

ben haben eine durchschnittliche Standzeit von ca. 3 Jahren, während TBT-SPCs eine Standzeit von 5 Jahren ermöglichen.

#### 2.4 Standzeiten-Vergleich von Antifouling-Farben

Die Effektivität eines Antifouling-Farbenanstrichs kann am wirksamsten bei Einstellen eines Schiffes in ein Dock begutachtet werden. Auf der Basis solcher Inspektionen wurden in einem praktischen Versuch folgende Anzahl Schiffe untersucht:

- 650 Schiffe, beschichtet mit einem »konventionellen« TBT-Anstrich,
- 760 Schiffe, beschichtet mit einem TBT-haltigen Anstrich,
- 20 Schiffe (sehr große Tankschiffe), beschichtet mit einem TBT-haltigen Anstrich,
- 47 Schiffe, beschichtet mit einem TBT-freien Anstrich.

Die Ergebnisse der Begutachtung zeigt Tabelle 1.

#### 3. Auswirkungen TBT-haltiger Antifouling-Farben in der marinen Umwelt

Antifouling-Farben sind per Definition toxische Substanzen. Nur dadurch wird das angesprochene »Fouling« auf unter Wasser befindlichen Teilen eines Schiffes verhindert. Der mit dem Gebrauch von TBT-haltigen Antifoulings einhergehende Effekt auf die marine Umwelt wird durch die Freisetzungsraten (»leaching rate«) dieser Anstriche bestimmt sowie von den jeweils anzutreffenden Bedingungen in der marinen Umwelt.

Die von einer toxischen Substanz ausgehenden Schädigungen für Organismen im Medium Wasser bzw. im Sediment sind eine Funktion ihres(r)

- toxischen Konzentration im Wasser,
- Bioverfügbarkeit und
- weiteren Verbleibens in der marinen Umwelt.

Was nun speziell die Belastung/Schädigung der marinen Umwelt durch den in Antifouling-Farben enthaltenen bioziden Wirkstoff TBT angeht, so liegt hier eine größere Anzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen vor (MAGUIRE, 1987; VALKIRS et al., 1986; LÄNGE, 1988; SE-

Anzahl der untersuchten Schiffe	Typ der Antifouling-Beschichtung	Standzeit zwischen Farbaufbringung und Dockung [Monate]	kein "Fouling" [%]	schweres "Fouling" [%]	"Fouling" noch zufriedenstellend [%]
650	konventionell	24	18	22	36
766	TBT - SPC	48	77	0	92
20	TBT - SFC	60	70	0	90
47	TBT-frei	36	60	5	79

Tab. 1. Vergleich der verschiedenen Antifoulingfarben bei verschiedenen Standzeiten. Nach ORTEP, 1992.

LIGMAN und LEE, 1990; WALDOCK et al., 1990; CARDWELL und SHELDON, 1986). Beeinträchtigungen aquatischen Lebens durch TBT wurden nach o. a. Veröffentlichung vor allem in Muscheln, Larven, Austern und bestimmten Algenarten gefunden, d. h. überwiegend in benthischen Organismen. Daneben sind auch von einigen Fischarten Belastungsmerkmale bekannt. Vorgenannte Befunde decken sich gut mit den aus Messungen in bzw. Experimenten mit Sedimenten gewonnenen Ergebnissen. So wird in einer Schicht von 0–1 cm unter der Sedimentoberfläche die Halbwertszeit der Substanz TBT – als Maß für ihre Persistenz – mit bis zu fünf Monaten angegeben. In tieferen Sedimentschichten dagegen, und hier insbesondere in anaeroben Sedimenten, liegt die Halbwertszeit des TBT bei rund zwei Jahren (WALDOCK et al., 1990). Diese Daten lassen vermuten, daß die tieferen Sedimentschichten ein Reservoir für TBT darstellen, auch noch Jahre nach dessen Eintrag in die marine Umwelt. In der (See-) Wassersäule dagegen zeigen die Untersuchungen eine Halbwertszeit von 3–5 Tagen bis zu wenigen Wochen (LÄNGE, 1988; SELIGMAN und LEE, 1990). Einen wesentlichen Einfluß auf die Persistenz des TBT in der Wassersäule übt dabei die Temperatur aus. So ist bekannt, daß Wassertemperaturen < 10°C die TBT-Halbwertszeit signifikant verlängern können (OLSON und BRINCKMAN, 1986; THAIN et al., 1987).

#### 4. TBT-Quellen

Eine wesentliche Quelle für TBT-Einträge in die marine Umwelt sind Antifouling-Farben (s. 2.1–2.3). Hiermit kommt insbesondere die Sportschifffahrt und auch die Berufsschifffahrt ins Blickfeld. Aber auch Kühlwassereinleitungen aus Kraftwerken, Abwassereinleitungen und Klärschlammreinleitungen (in der Bundesrepublik eingestellt) sind als weitere Quellen zu nennen.

##### 4.1 Sportschifffahrt

Eine signifikante Belastungsquelle stellt die Sportschifffahrt dar (VALKIRS et al., 1986; WATERMANN et al., 1990). In diesem Bereich spielt insbesondere die große Ansammlung von Sportschiffen in Yachthäfen/Marinas und deren überwiegend stationäres Einsatzprofil eine heraus-

ragende Rolle. Ebenso ist auch das Reinigen der Boote am Ende der Saison als eine wesentliche Quelle für TBT-Einträge anzusehen (WATERMANN et al., 1990). Angegeben werden hier Freisetzungsraten bis zu 6 g TBT bei einem 8-Meter-Boot, während Abschätzungen über Abgaberraten im normalen Betrieb – betrachtet auf der Basis von 1000 Sportbooten mit einer mittleren Länge von 10 m – in einer Größenordnung von 1–1,5 kg/Tag TBT angegeben werden. Diese Aussage hatte zumindest bis zur Saison 1989 Gültigkeit, danach wurde durch einen freiwilligen Verzicht der Farbenhersteller der Verkauf TBT-haltiger Yachtfarben eingestellt bzw. auch durch gesetzliche Regelungen untersagt (Tab. 2a–2d). Inwieweit aber mögliche Einträge von TBT-haltigen Antifouling-Farben in das Sediment (s. 3.) aus dem vor 1989 liegenden Zeitraum noch heute Wirkung zeigen, bedarf einer gesonderten Betrachtung.

#### 4.2 Kraftwerks-, Abwasser- und Klärschlammeinleitungen

Für die Belastungen des Vorfluters aus Kraftwerkseinleitungen mit kontinuierlichen Beigaben von TBT in das Kühlwasser ergibt genannte Quelle eine Einletrate von bis zu 7 kg/Tag an (WATERMANN et al., 1990). In diesem Zusammenhang sollen Ergebnisse Schweizer Untersuchungen zitiert werden, nach denen die TBT-Belastung gereinigter Abwässer mit 10 bis 20 ng/l  $1 \text{ ng} = 10^{-9} \text{ g}$  zu veranschlagen ist und die von Klärschlamm mit 300 000 bis 6 Mio. ng/l (DER SPIEGEL, 1991).

#### 4.3 Berufsschiffahrt

Für den Bereich Berufsschiffahrt finden sich in der Literatur Angaben über Freisetzungsraten von TBT – angegeben in  $\text{g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$  ( $1 \text{ g} = 10^{-6} \text{ g}$ ), die in ihrer Größenordnung allerdings stark schwanken (CHAMP und PUGH, 1987; CARDWELL und SHELDON, 1986; SCHATZBERG, 1987). So reicht die Bandbreite dieser Freisetzungsraten von  $0,1 \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$  bis  $> 10 \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , umfaßt also einen Faktor 100. Gleichzeitig gilt aber auch, daß die genannten Maximalwerte nur in den seltensten Fällen erreicht werden.

Für den unter 2.2 beschriebenen SPC-Antifouling-Typ liegen die mittleren Freisetzungsraten – abgesehen von den erhöhten Werten in den ersten 30 Tagen nach einem Neuanstrich – in einem Bereich von  $0,5\text{--}5 \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (ANONYMUS, 1991).

Mit Kenntnis der Unterwasserschiffsfläche eines Seeschiffes und den genannten Freisetzungsraten von TBT läßt sich die Belastung der marinen Umwelt durch eine solche Beschichtung abschätzen. Eine einfache Überschlagsrechnung liefert zumindest die Größenordnung dieser Belastung. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die o. g. Freisetzungsraten wegen der »selbstglättenden/selbstpolierenden« Eigenschaften des eingesetzten Antifouling-Typs nur für in Fahrt befindliche Schiffe zutreffen. Für ruhenden Verkehr ist von deutlich niedrigeren Freisetzungsraten auszugehen. Legt man für die TBT-Freisetzungsraten einen Mittelwert von  $2,5 \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$  fest, so ergibt sich für ausgewählte Schiffstypen nachfolgende Belastungsübersicht.

##### 4.3.1 Frachtschiff (»konventionell«)

Mit den Schiffsdaten

L ~ 150 m

B ~ 22 m

Sommertiefgang ~ 10,5.

=> Unterwasserschiffsfläche: ca. 6500 m<sup>2</sup>

=> Antifoulingfarben-Bedarf: ca. 4000–5000 l

=> TBT-Freisetzungsraten bei o. g. Mittelwert  
ca. 0,16 kg/Tag

##### 4.3.2 Containerschiff

Mit den Schiffsdaten

L ~ 288 m

B ~ 32 m

Sommertiefgang ~ 13 m

=> Unterwasserschiffsfläche: ca. 13 100 m<sup>2</sup>

=> Antifoulingfarben-Bedarf: ca. 15 000 l

=> TBT-Freisetzungsraten bei o. g. Mittelwert  
ca. 0,33 kg/Tag

Dagegen wird für eine Unterwasserschiffsfläche von 1500 m<sup>2</sup> eine TBT-Freisetzungsraten von 0,15 kg/Tag angegeben (WATERMANN et al., 1990). Die genannten Zahlenwerte lassen demnach den Schluß zu, daß die TBT-Belastungen der Berufsschiffahrt  $\ll 1 \text{ kg/Tag}$  betragen und

somit die TBT-Belastungen aus anderen Einleitpfaden (s. 4.1 und 4.2) deutlich unterschreiten.

Vorgenannte Zahlenwerte lassen ferner den Schluß zu, daß TBT-Anwendungen in der Seeschifffahrt ein relativ geringes Gefährdungspotential für die Hohe See darstellen. Hier ist die im Vergleich zum umgebenden Wasserkörper wirksam werdende Unterwasserschiffsfläche vernachlässigbar gering, und die von dieser Fläche ausgehenden Freisetzungsraten von TBT (s. o.) sind von solcher Größenordnung, daß sich der von der Anstrichoberfläche ausgehende Biozid-Massenfluß schnell in seiner Konzentration  $S(x, y, z)$  im Wasserkörper verdünnen wird. Problemzonen sind solche Seegebiete, in denen eine hohe Verkehrskonzentration anzutreffen ist, da hier die von jedem einzelnen Schiff ausgehenden Freisetzungen sich kumulativ überlagern und damit der theoretische Grenzwert, ab dem Schädigungen der marinen Umwelt möglich sind, überschritten werden kann (WATERMANN et al., 1993). Begünstigt wird dieser Umstand insbesondere in austauscharmen Seegebieten. Trotz dieses moderaten Gefährdungsprofils ist die Seeschifffahrt dennoch bezüglich ihrer Anwendung von TBT-haltigen Antifouling-Farben in das Blickfeld des öffentlichen (Umwelt-)Interesses gerückt. So ist langfristig geplant, den Einsatz TBT-haltiger Schiffsfarben gänzlich zu untersagen. Gestützt wird diese Zielsetzung durch die in vielen Industrienationen auf nationaler Ebene verfolgten Restriktionen bezüglich des Einsatzes von TBT-haltigen Farben (Tab. 2a–2d). Daher wird sich die Schifffahrt in Zukunft dem stärker werdenden Druck der öffentlichen Meinung nicht entziehen können und auch auf diesem Feld ihren (Umweltschutz-)Beitrag durch z. B. Produktsubstitution leisten müssen.

## 5. Ökonomische Vorzüge von Antifouling

Diese Vorteile von Antifouling-Farben lassen mindestens unter zwei Gesichtspunkten zusammenfassen:

- Brennstoffeinsparung,
- verlängerte Dockungsintervalle.

### 5.1 Brennstoffeinsparung

Da das sogenannte »Fouling« das Strömungsprofil und die Hydrodynamik des Unterwasserschiffes beeinträchtigt – und damit direkt auf den Treibstoffverbrauch eines Schiffes wirkt –, kommt der Bewuchsbefreiung bzw. der Bewuchsvermeidung eine große, die Wirtschaftlichkeit des Schiffsbetriebes beeinflussende Bedeutung zu (ULKEN, 1990). So ist aus der Literatur aufgrund durchgeführter Messungen bekannt, daß bereits eine Zunahme der Rauigkeit des Unterwasserschiffes von im Mittel 10  $\mu\text{m}$  eine Erhöhung des Brennstoffverbrauches von 0,3%–1% bewirkt (CHAMP und PUGH, 1987; LUDGATE, 1987). Die Brennstoffkosten eines Schiffes stellen einen Anteil von ca. 50% der Gesamt-Betriebskosten dar.

Nicht zuletzt die in den siebziger Jahren ansteigenden Brennstoffkosten haben einen Durchbruch bei der Antifoulingfarben-Technologie bewirkt. Ausgehend von einem jährlichen weltweiten Brennstoffverbrauch in der Seeschifffahrt von ca. 180 Mill. t und einem Bunkerpreis für »heavy fuel oil« von ca. 75,- US-\$/t ergibt sich durch den Einsatz von SPC-Antifouling und einer qualitativ exzellenten Applikation dieser Farben eine Brennstoffeinsparung von ca. 4%. Dies heißt in Zahlen ausgedrückt eine Brennstoffeinsparung von

- 7,2 Mill. t/Jahr oder entsprechend
- 500 Mill. US-\$/Jahr.

### 5.2 Verlängerte Dockungsintervalle

Basierend auf den Untersuchungen von über 3000 Schiffen in den vergangenen zehn Jahren zeigt sich, daß durch den Einsatz von Antifouling (Typ SPC) die durchschnittlichen Dockungsintervalle von 21 auf 27 Monate gesteigert werden konnten. Mit dem gleichzeitigen Einsatz von Unterwasser-Besichtigungen konnten die Intervalle auf ein Maximum von fünf Jahren ausgedehnt werden. Diese Zeitspanne umfaßt somit einen vollständigen Klassenlauf (Periode zwischen großen Inspektionen). Mit diesen verlängerten Dockungsintervallen wird eine bessere Dienstverfügbarkeit des Schiffes erzielt. Abschätzungen ergeben dabei eine zusätzliche Verfügbarkeit von zwei Tagen/Jahr und Schiff, entsprechend einem Geldwert von 400 Mill. US-\$/Jahr für die Welthandelsflotte. Als Gesamtsumme errechnet sich durch

den Einsatz von SPC-Antifouling ein ökonomischer Vorteil im Gegenwert von nahezu einer Milliarde US-\$ weltweit für die Schifffahrtsindustrie.

Neben diesem ökonomischen Vorteil steht außerdem noch ein ebenso bedeutsamer ökologischer Pluspunkt. Denn die angesprochene Brennstoffreduzierung bedeutet, ökologisch gesehen,

- einen reduzierten Verbrauch eines fossilen Brennstoffes,
- einen verbesserten Energieeinsatz bzw. eine verbesserte Energieausbeute und damit bei Berücksichtigung der entsprechenden Emissionsfaktoren für  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  von  $3250 \text{ kg/t}_{\text{fuel}}$  bzw.  $(21,9 \times S) - 2, \text{ kg/t}_{\text{fuel}}$  (mit  $S$  = Schwefelgehalt),
- einen um 23,4 Mill. t/Jahr verminderten  $\text{CO}_2$ -Ausstoß,
- eine um 0,46 Mill. t/Jahr verminderte  $\text{SO}_2$ -Emission bei Annahme eines Mittelwertes von  $S = 3\%$ .

Eine Reduzierung von Luftschadstoffen, die Beachtung verdient.

## 6. Gesetzgeberische Aktivitäten

### 6.1 Nationale Aktivitäten

Um den zukünftigen Gebrauch von TBT-haltigen Antifouling-Farben zu reglementieren bzw. ganz zu verbieten, wurden in verschiedenen Ländern nationale Regularien entwickelt. Eine zusammenfassende Übersicht über den Stand dieser gesetzgeberischen Aktivitäten zeigen die Tabellen 2a–2d.

### 6.2 Internationale Aktivitäten

Neben den vorgenannten nationalen Verbotsmaßnahmen wurden auf internationaler Ebene ebenfalls Schritte hin auf eine Einschränkung des Gebrauchs von TBT-haltigen Antifouling-Farben eingeleitet.

Ein solcher Schritt ist die von dem Marine Environment Protection Committee International Maritime Organization (IMO) vorgelegte und verabschiedete Resolution (MEPC. 48/3) »Measures to control potential adverse impacts associated with the use of tributyltin compounds in antifouling paints« vom 16. November 1990 (IMO, 1990).

Hierin wird u. a. festgelegt

- ein Verbot des Einsatzes von Antifouling-Farben auf Schiffen  $< 25 \text{ m}$  Länge,
- ein Verbot des Einsatzes von Antifouling-Farben mit einer mittleren TBT-Freisetzungsrate von  $> 4 \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ,
- eine Aufforderung zur verstärkten Entwicklung und Anwendung TBT-freier Antifouling-Farben,
- die Entwicklung umweltfreundlicher Techniken beim Entfernen bzw. Aufbringen von TBT-haltigen Farben, einschließlich der Entsorgung von z. B. Werftbetrieben von solchen Farbbreuten,
- als langfristiges Ziel ein totales Verbot für TBT-haltige Schiffsfarben anzustreben.

Die deutsche Schifffahrt steht dieser auf internationaler Ebene diskutierten Vorgehensweise wie stets aufgeschlossen gegenüber. Hinsichtlich der in den Tabellen 2a–2d aufgezeigten nationalen Regelungen und Alleingängen gilt aber auch, daß Umweltschutzmaßnahmen in der Seeschifffahrt durch solche Vorgehensweisen, die notwendigerweise immer nur territorialitätsbezogen sein können, insgesamt nicht den erforderlichen und gewünschten Gewinn für die marine Umwelt haben können im Vergleich zu entsprechenden Regelungen auf internationaler Basis.

## 7. Schlußfolgerungen/Ausblick

Der Grad der beobachteten Belastungen von aquatischem Leben durch TBT-Freisetzen in die marine Umwelt hängt im wesentlichen von der anzutreffenden TBT-Konzentration im Wasserkörper ab. Hierbei gilt, daß diese Konzentration hauptsächlich durch die Aktivitäten der Sportschifffahrt (zumindest in der Vergangenheit), durch die Austauschgeschwindigkeit von Wassermassen und den damit verbundenen Verdünnungseffekten und – abgeschwächt – durch den TBT-Abbau durch Mikroorganismen bestimmt werden (LÄNGE, 1988). Insbesondere sind solche (See-)Gebiete, in denen große Ansammlungen von Sportbooten angetroffen werden (Yachthäfen/Marinas) bzw. der großräumige Wasseraustausch eingeschränkt oder gänzlich unterbunden ist (Hafenbeken, Buchten, Flußmündungen, Lagunen u. ä.) oftmals mit TBT-Konzentrationen versehen, die als toxisch für bestimmte Organismen ange-

sehen werden müssen. Für die Hohe See dagegen ist das Auftreten toxisch wirkender TBT-Konzentration zu verneinen. Da sich ein Seeschiff in der Mehrzahl seiner Einsatztage auf See befindet, ist von einem signifikanten Beitrag der Seeschifffahrt zu den in vorgenannten Gewässern anzutreffenden toxisch wirkenden TBT-Konzentrationsgrenzwerten nur bedingt auszugehen. Als ebenfalls gering sind die von Schiffen während der überaus kurzen Hafenziegezeiten ausgehenden TBT-Belastungen anzusehen, da die angegebenen mittleren Freisetzungsraten sich üblicherweise auf ein in Fahrt befindliches Schiff beziehen.

Einzig und allein durch Ausbesserungsarbeiten an vorhandenen Anstrichen oder bei Neuanstrichen von Unterwasserschiffsteilen in Werften/Dockbetrieben ist in deren Umkreis mit erhöhten Belastungen des Wasserkörpers zu rechnen. Inwieweit hier – auch unter Berücksichtigung der Persistenz von TBT im Sediment (s. 3) – die Sünden der Vergangenheit noch nachwirken für Farbreste, die beim Ausdocken der Schiffe mit dem Dock »abgesenkt« wurden, bedarf einer gesonderten Untersuchung. Jedenfalls deuten erhöhte TBT-Konzentrationen im Sediment um Dock- und Werftbetriebe auf eine solche kumulative Ansammlung von Farbrückständen hin (VALKIRS, 1986; WATERMANN et al., 1990).

Nicht zuletzt solche Erkenntnisse haben die in den Tabellen 2a–2d angegebenen lokalen bzw. regionalen Restriktionen bezüglich TBT-haltiger Schiffsfarben bewirkt. Durch diese Gebrauchsbeschränkungen von TBT haben sich seitens der Farbenhersteller die Anstrengungen auf die Entwicklung TBT-freier Antifouling-Farben konzentriert. Zu nennen sind hierbei Antifouling-Farben, bei denen der biozide Wirkstoff TBT durch Kupferverbindungen (z. B. Kupferoxid, Kupferrhodanid, Kupfersulfocyanid u. ä.) ersetzt worden ist. Da die Standzeiten dieser Farben z. Zt. aber noch nicht mit denen von TBT-haltigen Farben konkurrieren können (Standzeiten: 36 Monate zu 60 Monate), ergeben sich für Reedereien Probleme hinsichtlich der Dockintervalle ihrer Schiffe und damit für die Umlaufzeiten ihrer Flotten. Fielen bisher die Dockzeiten für die Unterwasserschiffserneuerung im allgemeinen mit denen der Klassenerneuerung zusammen, so ist jetzt zu befürchten, daß eine zusätzliche Dockung notwendig wird. Zur Zeit sind ca. 2% der Handelsflotte unter deutscher Flagge mit TBT-freien Unterwasseranstrichen versehen, Tendenz steigend. Bisherige Erfahrungen mit diesen TBT-

freien Antifouling-Farben sind nach Aussagen der diese Farben einsetzenden Reedereien als positiv zu bewerten. Insbesondere zeigen sich keine signifikanten Veränderungen im Betriebsverhalten (z. B. im Brennstoffverbrauch) der damit beschichteten Schiffe. Zu vermerken ist aber auch, daß bisher kein mit TBT-freien Antifouling-Farben versehenes Schiff den o. g. Standzeit-Grenzwert von 36 Monaten erreicht hat. Wie sich das Betriebsverhalten der Schiffe nach Überschreitung dieses Grenzwertes darstellt, muß demnach erst abgewartet werden. Grundsätzlich und unter Berücksichtigung der ökonomischen Bedeutung bezüglich des Einsatzes von Antifouling-Farben in der Seeschifffahrt ist festzuhalten:

**7.1** Auch zukünftig, d. h. in der »Nach-TBT-Ära«, wird die Seeschifffahrt mittelfristig auf den Einsatz biozider Antifouling-Farben zu Bewuchsvermeidung nicht verzichten können.

**7.2** Auch diese Biozide – im allgemeinen Kupferverbindungen – beinhalten ebenfalls eine noch genauer zu bestimmende Wassergefährdung, da Kupfer, obwohl natürliches Spurenelement, in höheren Konzentrationen toxische Effekte bewirkt – anders wäre eine Bewuchsvermeidung auch nicht zu erklären.

**7.3** Vorhandene nicht-toxische Beschichtungen zur Bewuchsvermeidung, wie z. B. Silikon-, Teflon- oder Kolophoniumbeschichtungen, und deren offensichtlich gutes Wirkungsprofil in Süßwasser (WATERMANN et al., 1990) darf jedoch nicht zu dem Schluß verleiten, eine Anwendung solcher alternativer Beschichtungen sei auch direkt auf den Schiffsbetrieb übertragbar. So sind Süßwasserbewuchsarten gänzlich verschieden von dem im Seewasser auftretenden Bewuchs, der sich durch gehäusebildende, hartschalige Organismen wie Seepocken oder Röhrenwürmer auszeichnet (sogenanntes »Makrofouling«) im Gegensatz zum »Mikrofouling« im Süßwasser.

**7.4** Nicht zuletzt Wirkungszusammenhänge mit anderen Umweltschutzabsichten, wie z. B. »Reduzierung der Emissionen von Luftschadstoffen auf Schiffen«, hier insbesondere die brennstoffverbrauchsabhängigen CO<sub>2</sub>-Emissionen, aber auch die Vermeidung zusätzlicher SO<sub>2</sub>-Emissionen oder die Thematik »Vermeidung einer Verschleppung schädlicher Mikroorganismen in andere Gewässer« und deren Korrelation mit einem bewachsenen oder bewuchsfreien Unterwasserschiff,

verweisen auf die große Bedeutung dieses Sachverhaltes. Es gilt daher, eine Güterabwägung vorzunehmen, um nicht Gefahr zu laufen, durch den Verzicht auf marginale Umweltbelastungen – zumindest auf der Hohen See – eine in ihren Auswirkungen möglicherweise massivere Beeinträchtigung der Umwelt zu fördern.

#### Literatur

- ANONYMUS, 1967. Marine paints and the environment. – *The Motor Ship* 68, 808.
- ANONYMUS, 1990. USA leads way in coastings legislation. – *The Motor Ship* 90, 839.
- ANONYMUS, 1991. Mündliche Auskünfte von Farbenherstellern, Anwendern sowie Informationen aus Produktbeschreibung; Hamburg.
- CARDWELL, R. D. & SHELDON, A. W., 1986. A risk assessment concerning the fate and effects of tributyltins in the aquatic environment. – *Oceans '86 Conference Record* 4: 1117–1129.
- CHAMP, M. S. & PUGH, W. L., 1987. Tributyltin Antifouling Paints: Introduction & Overview. – *Oceans '87* 4: 1296–1308.
- DER SPIEGEL, 1991. Nr. 4, 14, Hamburg.
- IMO – International Maritime Organization, 1990. Measures to control potential adverse impacts associated with use to tributyltin compounds in anti-fouling paints. – Res. MEPC 48, 30, London.
- LÄNGE, R., 1988. Special aspects of the environmental safety of tributyltin compounds in antifouling paints. In: *Heavy metals in the hydrological cycle*. – Selper Ltd., London.
- LUDGATE, J. W., 1987. The economic and technical impact of TBT legislation on the USA marine industry. In: *Marine Technology Society. IEEE Ocean Engineering Society (Hrsg.) Proceedings – The Ocean an International Workplace 4. International Organotin Symposium*. – IEEE 87-CH 2498-4, New York.
- MAGUIRE, R. J., 1987. Environmental aspects of tributyltin. – *Applied Organometallic Chemistry* 1, 475–498.
- OLSON, G. J. & BRINCKMAN, F. E., 1986. Biodegradation of tributyltin by Chesapeake Bay microorganisms. – *Oceans '86 Conference Record* 4: 1196–1201.
- ORTEP – Organotin Environmental Programme Association, 1992. *The Marine Painting Forum (Hrsg.). TBT-Copolymer Antifouling Paints: The Facts*. – Vlissingen NL and Wallsend, U.K.
- SCHATZBERG, P., 1987. Organotin antifouling hull paints and the US-Navy – a historical review. – *Oceans '87*: 4, 1324–1333.
- SELIGMAN, P. F. & LEE, R. F., 1990. Persistence and fate of tributyltin in marine ecosystems. In: *3rd International Organotin Symposium. Proceedings, Monaco*.
- THAIN, J. E., WALDOCK, M. J. & WAITE, M. E., 1987. Toxicity and degradation studies of tributyltin (TBT) and dibutyltin (DBT) in the aquatic environment. – *Oceans '87*: 4, 1389–1401.
- ULKEN, D., 1990. Beitrag eines modernen Schiffsentwurfes zur Sicherheit und Wirtschaftlichkeit. – *Hansa* 127, 22.
- VALKIRS, A. O., SELIGMAN, P. F. & STANG, P. M., 1986. Measurement of Butyltin Compounds in San Diego Bay. – *Mar. Poll. Bull.* 17, 7.
- WALDOCK, J. E., THAIN, D., SMITH, D. & MILTON, S., 1990. The degradation of TBT in estuarine sediments. In: *3rd International Organotin Symposium. Proceedings, Monaco*.
- WATERMANN, B., SCHACHT, V. & PETERS, N., 1990. Effektivität und Notwendigkeit von Antifoulinganstrichen auf Sportbooten in Binnengewässern. – Umweltbundesamt Berlin, Texte 40/90.
- WATERMANN, B., ISENSFE, J. & BERGER, H.-D., 1993. Einträge von Antifoulingwirkstoffen in das Meer mit besonderer Berücksichtigung der Nordsee. – *Hansa* (im Druck).

## Antifouling der Zukunft

*Andrew Rayner und Thomas Wendlandt  
International Farbenwerke GmbH, Hamburg*

Wir wissen nicht, wann zum erstenmal Menschen ein Boot benutzten, um sich auf dem Wasser fortzubewegen. Tatsache ist aber, daß schon vor rund 4000 Jahren Wasserfahrzeuge mit einem Kolophonium- bzw. einem Teeranstrich versehen wurden. Der Grund war hauptsächlich das Abdichten vor Wasser und die Verhinderung der Wasseraufnahme durch das Holz und nicht die Verhinderung von Bewuchs. Dieses Problem entstand und vergrößerte sich jedoch mit der Intensivierung der Handelsbeziehungen im Mittelmeerraum.

Bereits 400 v. Chr. berichtet Aristoteles über Geschwindigkeitsverluste bei Schiffen durch Bewuchs. Als besonders kritischer Bewuchs traten die Bohrmuscheln (Bohrwürmer) auf, welche die hölzerne Bootswand durchlöcherten und so binnen weniger Monate ein Schiff zerstören konnten. Zum Schutz versah man die Schiffe unterhalb der Wasserlinie mit Blechen, die damals hauptsächlich aus Kupfer und Blei bestanden. Noch im vorigen Jahrhundert wurden die Schiffe zur Konservierung des Holzes mit Öl oder Teer gestrichen und der Boden mit Kupfer oder Bronze oder auch mit billigeren Zinkplatten versehen.

Im Laufe der Zeit erkannte man, daß besonders die Kupferbeplankung vorteilhaft ist, da sie nicht nur vor Bohrwürmern schützt, sondern auch das Anwachsen anderer Meeresorganismen verhindert. Bei Einführung der eisernen Schiffe ab Mitte des 19. Jahrhunderts war eine bewuchsverhindernde Kupferbeplankung der galvanischen Korrosion wegen jedoch nicht mehr möglich. Einen kleinen Ausweg fand man im Bau der sogenannten »Komposit Schiffe«, die innen aus Eisen bestanden, die Außenhaut war jedoch aus Holz. Hierauf konnten wieder Kupferplatten angebracht werden.

Sensationell war daher die Erfindung von Kapitän John Rathjen, der durch das Abmischen einer Schellacklösung mit Quecksilber und Arsenoxid einen bewuchsverhindernden Anstrich entwickelt hatte. Das war

im Jahr 1860. Nach dieser Rezeptur wurden sogenannte Patentfarben hergestellt. Es begann eine stürmische Entwicklung, die diesem Grundkonzept folgte.

Die gefährliche und zu schnell trocknende Spritfarbe wurde bald durch Benzolfarben ersetzt, und der Palette von Wirkstoffen wurden Schweinfurter Grün (Kupferarsenoxid), Kupfer, Kupferarsenitacetat und andere Präparate hinzugefügt. Ende der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts existierten eine ganze Reihe von Fabriken, die Schiffsbodenfarbe herstellten (International Altona, International Odessa). An diesen Farben kleben wir sozusagen heute noch.

Selbst unter Berücksichtigung aller Verbesserungen und Weiterentwicklungsmaßnahmen muß man feststellen, daß auch heute noch der überwiegende Teil der Schiffsbodenanstriche nach dem Prinzip gefertigt wird:  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Kupferoxydul) wird von einem Bindemittel umhüllt, das hinreichend wasserempfindlich ist, um die Abgabe von Kupferionen zu ermöglichen, und soweit durch andere Bindemittelkomponenten stabilisiert ist, daß das Ganze nicht vom Schiffsrumpf abfällt wie alter Putz von der Mauer.

In den letzten 20 Jahren gab es eine Reihe von Neuentwicklungen im Antifoulingbereich, die die konventionellen AFs mehr und mehr ersetzen. Wodurch wurde die Entwicklung vorangetrieben?

Standen vorher die wirtschaftlichen Überlegungen im Vordergrund, muß man heute jedoch erkennen, daß der Schutz unserer Umwelt sehr stark an Bedeutung gewonnen hat. Diese Tatsache wird durch eine Reihe von gesetzlichen Bestimmungen in vielen Ländern dokumentiert und durch das allgemeine Bewußtsein in der Bevölkerung untermauert. Somit ist für die Farbenhersteller ein zusätzlicher Parameter in der Entwicklung von Antifoulinganstrichen dazugekommen, nämlich die **Umweltverträglichkeit**.

Diese bezieht sich auf die Rohstoffe im Sinne von Antifoulingwirkstoffen und Lösemitteln, außerdem sind noch die nötige Untergrundvorbehandlung und das Applikationsverfahren zu berücksichtigen.

Nachfolgend sind kurz die heute verwendeten Antifoulingfarbtypen aufgezählt:

## Konventionelle Antifouling

Diese Antifoulingart basiert auf verseifbaren Harzen als Bindemittel und Kupferoxiden als Wirkstoff. Obwohl diese Type nach wie vor mit Berechtigung für viele Schiffsarten verwendet wird, sind dieser Technologie Grenzen gesetzt. Aufgrund des Mechanismus, bei dem die Wirkstoffe abgegeben werden, kann die Wirksamkeit nach 18–24 Monaten stark reduziert sein. Das Harz löst sich unkontrolliert und hinterläßt eine geschwächte Beschichtungsoberfläche. Dazu werden bei der Abgabe von Kupferoxydul an das Wasser Kupferkarbonate an der Beschichtungsoberfläche erzeugt. Dieser Stoff ist unlöslich und verhindert somit das Einwirken des Wassers auf das restliche Kupferoxydul. Die Antifouling verliert ihre Wirkung, obwohl noch genügend Biozid für weiteren Schutz gegen Bewuchs in dem Anstrich vorhanden ist. Aufgrund der ausgelaugten und nicht tragfähigen Oberfläche muß gewöhnlich vor der Antifoulingapplikation ein sogenannter Sealer aufgebracht werden. Dadurch entstehen mit der Zeit hohe Schichtdicken am Unterwasserschiff, die ein Abstrahlen und Neuaufbau erforderlich machen.

## Hartantifouling

In ihrer Wirksamkeit sind diese Typen, die normalerweise auf Chlorkautschuk oder Vinylpolymeren basieren, den konventionellen überlegen. Dockintervalle bis zu 24 Monaten sind je nach Fahrtgebiet möglich. Ansonsten gelten für diese Art von Antifouling die gleichen Einschränkungen wie bei den konventionellen. Beide Typen werden heute von den meisten Farbherstellern in TBT-freier Form angeboten.

## Polierende TBT-Antifouling (SPC)

Die SPC-Antifouling haben Mitte der 70er Jahre neue Maßstäbe gesetzt. Die Vorteile dieser Systeme lassen sich schnell zusammenfassen:

Längere Dockintervalle (bis zu 5 Jahre)

Polierende Oberfläche = glattes Unterwasserschiff

## Einfache Überarbeitung.

Es ist inzwischen mehr als hinreichend bewiesen, daß der Einsatz solcher Beschichtungssysteme zu erheblichen Einsparungen bei den Reedereien geführt hat. Diese Einsparungen stellen auch eine Umweltentlastung dar (reduzierter Treibstoffverbrauch, weniger Untergrundvorbehandlung und Farbverbrauch bei Anschlußdockungen), und jeder angestrebte Fortschritt in der Antifoulingentwicklung darf diese Aspekte nicht unbeachtet lassen. Die Schlüsselkomponente von SPCs, nämlich Tributylzinn, ist inzwischen als eine Gefahr für Gewässer und Meeresorganismen erkannt worden, und wir werden uns jetzt mit den Entwicklungen befassen, die zum Lösen dieses schwierigen Problems beitragen.

Im Jahre 1991 wurde von International Paint UK aufgrund der immer höheren Umweltauflagen ein neuer Antifoulinganstrich auf den Markt gebracht, die Intersmooth Tin-Free SPC. Diese besitzt die gleichen Eigenschaften wie ihre Vorgängerin Intersmooth Hisol 2000, nur ohne Vorhandensein von TBT. Die Wirkung dieser Antifouling ist ähnlich wie bei der TBT-haltigen Antifouling.

Die Salzwasserionen, wie Natrium, Calcium, Magnesium und Chloride, dringen kontrolliert in den Film ein und reagieren unter Abgabe von Cu-Ionen als bewuchsverhinderndes Mittel. Es wurde für die Herstellung dieser TBT-freien Antifouling eine spezielle Pigmentzusammenstellung (bei Erhöhung des Vol.-Festkörpers) entwickelt. Ferner wurde das Acrylatbindemittel in Zusammenarbeit mit verschiedenen Universitäten in England verändert. Nach 7jährigen Tests wurde dann das endgültige Resultat für den Markt freigegeben.

## Antifouling der Zukunft

Zur Zeit werden im Hause International konsequent zwei Richtungen in der Entwicklung eingeschlagen. Zum einen wird versucht, die herkömmlichen Antifouling, ohne ihre Leistungsfähigkeit einzuschränken, mit zinnfreien Wirkstoffkombinationen so auszustatten, daß die Anforderungen der kommerziellen Schifffahrt erfüllt werden können.

Diese Anforderungen sollten noch einmal aufgelistet werden:

- Wirksamer Schutz gegen Bewuchs
- Reduzierung der Oberflächenrauigkeit
- Maximales Dockintervall
- Weltweite Verfügbarkeit.

Zusammenfassend: Ein Kompromiß zwischen Betriebs- und Instandhaltungskosten.

Dieser Weg, d. h. die Menge an Wirkstoffen reduzieren und gleichzeitig Wirkstoffe, die geringere Umweltschäden verursachen, einzusetzen, ist eine vernünftige Methode, kurzfristig eine Entlastung der Umwelt zu erreichen. Langfristig muß jedoch das Ziel gesetzt werden, ohne Wirkstoffe eine brauchbare Bewuchskontrolle zu erzielen. International widmet sich diesem Thema ebenfalls seit geraumer Zeit, und erste Ergebnisse liegen vor. Zuvor wird über die Fortschritte bei den wirkstoffreduzierten Antifouling berichtet.

Der Schlüssel zu diesem Erfolg lag in den Erkenntnissen, die bei der Laborarbeit über die Vorgänge an der Beschichtung/Seewasser-Grenzfläche gewonnen wurden, und auch darin, daß durch gezielte Veränderungen der Formulierung diese Vorgänge zugunsten einer verbesserten Bewuchskontrolle beeinflußt werden konnten. Das Resultat wird »Active Zone Control« genannt und ist in der Lage, Bewuchskontrolle, Polierwirkung und Wirkstoffabgabe so zu optimieren, daß Intersmooth zinnfreies SPC fast die gleiche Leistungsfähigkeit wie Intersmooth Isol TBT-haltig aufweist.

Das Produkt gibt 48 Monate Schutz gegen Fouling (man hofft, aufgrund der zunehmenden Erfahrung, diese Zeit künftig auf 60 Monate verlängern zu können), zeigt eine exzellente Polierwirkung, glättet sich nachweislich zwischen den Dockungen und kann weltweit (bis auf einige Ausnahmen) geliefert werden. Gemessen an Internationals hausinterner Beurteilung der Bewuchskontrolle kommen 85% der mit Intersmooth Tin-free SPC beschichteten Schiffe ohne nennenswerten Bewuchs zurück ins Dock. Dieses Ergebnis wird nur von den Intersmooth TBT-haltigen SPCs übertroffen.

## Biozidfreie Antifouling

Normale, »biozidhaltige« Antifouling erzeugen an der Oberfläche der Beschichtung durch die Abgabe von Wirkstoffen eine Situation, in der Meeresorganismen sich nicht aufhalten oder auf der Oberfläche fixieren können. Verzichtet man bei der Formulierung von Antifouling auf Wirkstoffe, kann man Bewuchs nur dadurch vermeiden, daß die Oberfläche keine Möglichkeit zum Fixieren anbietet. Dieses Ziel kann nur durch eine Beschichtung mit niedriger Oberflächenenergie erreicht werden. Solche Oberflächen sind sehr glatt und hydrophob. Wasser zum Beispiel ist nicht in der Lage, diese Oberflächen zu benetzen, und perlt ab. Der Reibungskoeffizient ist ebenfalls sehr niedrig.

Diese beiden Faktoren machen es den Meeresorganismen unmöglich, eine dauerhafte Bindung zu der Oberfläche herzustellen. Die Klebstoffe, die beispielsweise Seepocken benutzen, um sich auf einer Fläche zu befestigen, können diese Oberflächen nicht hinreichend benetzen und somit kann keine Verbindung zustande kommen.

International Paint verfügt bereits über solche wirkstofffreien Systeme, die allerdings zur Zeit ihren Einsatz nur bei Spezialwasserfahrzeugen finden. Spezialsilikonbindemittel dienen als Bindemittel für diese außergewöhnliche Beschichtung. Noch ist das System kompliziert in seiner Zusammenstellung und seinem Aufbau, weil nur so eine gute Haftung zum Untergrund gewährleistet werden kann. Es sind jedoch keine anderen Geräte für die Applikation als übliche Airlessgeräte notwendig. Das System hat nach der Applikation eine glänzende Oberfläche. Dies ist ein Teil der Wirkungsweise dieser Beschichtung. Bisher wurde das System mit gutem Erfolg hauptsächlich an Schnellbooten, Küstenwachefahrzeugen usw. erprobt.

Es wurde festgestellt, daß, selbst wenn sich Bewuchs am Rumpf befindet, dieser sehr einfach durch Waschen entfernt werden kann bzw. die Wasserbewegung während der Fahrt diese Aufgabe erledigt. Da keine Wirkstoffe benötigt werden, ist die Wirksamkeit praktisch unbegrenzt unter der Voraussetzung, daß die Beschichtung intakt bleibt. Hier liegt ein Problem: Noch ist dieses System mechanisch relativ weich, so daß es für den täglichen Betrieb von Containerschiffen, Tankern usw. nicht völlig geeignet ist.

## Zusammenfassung

Nachdem die Geschichte, Gegenwart und Zukunft der Antifoulingbeschichtungen erörtert wurde, kann man zusammenfassend sagen, daß es heute möglich ist, ohne auf die von TBT-haltigen SPCs bekannten Vorteile zu verzichten, die Umwelt und Gewässer zu entlasten, indem TBT-freie Antifoulings verwendbar werden.

Wir als Farbenhersteller haben seit langem erkannt, daß dies nur als eine Zwischenlösung gesehen werden kann, und deshalb müssen weitere Anstrengungen in die Weiterentwicklung von biozidfreien Systemen investiert werden. Wie berichtet, ist dies kein utopisches Ziel, aber es ist zur Zeit verfrüht, von der Vollendung zu sprechen. Selbst dann, wenn ein System wie Interleek uneingeschränkt in allen Bereichen der Schifffahrt einsetzbar wäre, würden noch Verbesserungen hinsichtlich der im Festkörper enthaltenen Lösemittel usw. nötig sein, damit die gesamte Umweltproblematik bei der Herstellung und Verarbeitung von Farben gelöst wird.

## Antifoulingrückstände in Wasser und Sediment

*Burkard Watermann  
LimnoMar, Hamburg*

Da herkömmliche Antifoulingbeschichtungen ihre Biozide langsam in das umgebende Wasser abgeben, ist zu erwarten, daß es hierdurch zu nicht unerheblichen Einträgen kommen kann, die sowohl in der Wassersäule wie im Sediment nachweisbar sind. Die Einträge erfolgen während des Schiffsbetriebes und der Liegezeiten in den Häfen und bei Dockungs- und Werftaktivitäten, bei denen die alten Anstriche abgestrahlt und neue aufgetragen werden. Hinzu kommt die besondere Problematik der Sportboote, deren Antifoulingbeschichtungen fast jedes Jahr erneuert werden, wodurch zu Beginn der Saison Spitzenwerte der TBT- und Kupfer-Konzentrationen in der Wassersäule auftreten (KALBFUS et al., 1991).

### Organozinnverbindungen

Für weite Bereiche der Nordsee gibt es eine Fülle, für die deutschen Küstengewässer aber relativ wenig Daten über die Konzentrationen von Organozinnverbindungen und Cotoxicants. Dieses liegt bei Organozinnverbindungen unter anderem an offenen Fragen in der Analytik. Zur Zeit wird im Rahmen eines DIN-Ausschusses versucht, sich auf standardisierbare Verfahren zu einigen (WILKEN et al., 1988; JANTZEN et al., 1993). Aus diesem Grunde wird bei den zugänglichen Quellen, soweit angegeben, die verwandte Analytik-Methode angeführt.

Die ersten größeren Datensätze lieferte das Forschungsprojekt des Umweltbundesamtes »Gewässergefährdung durch organozinnhaltige Antifoulinganstriche«. Innerhalb dieses Projektes wurden neben umfangreichen Untersuchungen im Süßwasser auch Proben aus Küstengewässern von Nord- und Ostsee analysiert. Die Wasserproben stammen aus der Oberflächenschicht im Bereich von 0–2 m Tiefe, die Sediment-

Bezeichnung	JULI 1988			JUNI 1989		
	Oberflaeche (ng/l)			Oberflaeche (ng/l)		
	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT
Wyk auf Foehr (Aussensteg)	32			98	100	60
Wyk auf Foehr (Hafenmitte)	190			47	180	180
Wyk auf Foehr (Hafenausfahrt)	22			69	92	100
Husum (Hafenmitte)				80	52	33
Husum (Hafenausfahrt)				200	36	10
Buesum				47	66	40
Buesum				79	93	110
Cuxhaven (Hafenmitte)	560			33	68	28
Cuxhaven (Hafenmitte)	110			49	<5	36
Cuxhaven (Hafenausfahrt)	7.0			84	61	28
Wilhelmshaven (Slip anl.)	39			18	90	2200
Wilhelmshaven (Hafenmitte)	230			15	120	260
Hooksiel (Slip anl.)	630			85	330	110
Hooksiel (Hafenausfahrt)	1100			75	400	240
Hooksiel (Hafenmitte)	1700			170	730	460
Norderney (Hafenmitte)	200			67	53	82
Norderney (Slipanlage)	1100			50	71	68
Norderney (Kran Faehrhafen)	18			170	210	1600
Hoernum auf Sylt (Slipanlage)	200					
Hoernum auf Sylt (Ruhezone)	870					
Helgoland (Suedhafen)	160					
Helgoland (Suedhafen)	550					
Helgoland (Binnenhafen)	210					

Tab. 1. Konzentrationen von TBT, DBT und MBT im Oberflächenwasser in Häfen an der deutschen Nordseeküste. Nach KALBFUS et al., 1990.

Bezeichnung	JULI 1988			JUNI 1989		
	Sediment (ng/g TS)			Sediment (ng/g TS)		
	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT
Wyk auf Foehr (Aussensteg)	14			40	<5	120
Wyk auf Foehr (Hafenmitte)	<5			20	<5	200
Wyk auf Foehr (Hafenausfahrt)	350			19	<5	370
Husum (Hafenmitte)				48	<5	830
Husum (Hafenausfahrt)				180	<5	1600
Buesum				25	<5	46
Buesum				75	<5	40
Cuxhaven (Hafenmitte)	5.0			78	<5	95
Cuxhaven (Hafenmitte)	5.0			<5	<5	160
Cuxhaven (Hafenausfahrt)	<5			220	41	1400
Wilhelmshaven (Slip anl.)	<5			17	<5	25
Wilhelmshaven (Hafenmitte)	<5			<5	<5	<5
Hooksiel (Slip anl.)	120			2900	82	330
Hooksiel (Hafenausfahrt)	260			1000	110	390
Hooksiel (Hafenmitte)	74			47	43	55
Norderney (Hafenmitte)	8.0			89	<5	36
Norderney (Slipanlage)	10			320	52	140
Norderney (Kran Faehrhafen)	33			33	<5	140
Hoernum auf Sylt (Slipanlage)						
Hoernum auf Sylt (Ruhezone)	170					
Helgoland (Suedhafen)	71					
Helgoland (Suedhafen)						
Helgoland (Binnenhafen)						

Tab. 2. Konzentrationen von TBT, DBT und MBT im Sediment von Häfen an der deutschen Nordseeküste in ng/g Trockengewicht. Nach KALBFUS et al., 1990.

proben aus den ersten 10–15 cm der Sedimente. Die Analytik erfolgte unter Einsatz von Gaschromatographie und Massenspektrometrie (KALBFUS et al., 1991). In Tabelle 1 sind Konzentrationen von Tributylzinn (TBT) und seinen Abbauprodukten Dibutylzinn (DBT) und Monobutylzinn (MBT) für die Jahre 1988 und 1989 in einer Reihe von Nordseehäfen aufgeführt. Es wird angenommen, daß in den oberen Wasserschichten der Abbau von TBT über DBT > MBT zum anorganischen Zinn innerhalb einiger Wochen bis Monate erfolgt. Dies scheint sich in den hohen Anteilen von DBT und MBT widerzuspiegeln. Es fällt auf, daß insbesondere im Bereich einiger Sportboothäfen (Hooksiel und Norderney) sehr hohe Werte im Wasser gefunden wurden. Generell lagen aber alle Werte eine bis drei Zehnerpotenzen über der Konzentration, oberhalb derer biologische Effekte beobachtet werden können. In Tabelle 2 sind Konzentrationen in Sedimenten derselben Probenorte aufgelistet.

Im Gegensatz zu Wasserproben, deren Gehalte sehr stark schwanken können, stellen Sedimentwerte wesentlich zuverlässigere Indikatoren für eine Belastung mit TBT dar. Doch auch hier fallen mit erhöhten Werten wieder Regionen vor Husum, Cuxhaven, Hooksiel und Norderney auf. Die höchsten Konzentrationen sind häufig an den Hafenausfahrten und in der Nähe von Slipanlagen zu finden. Besonders beachtenswert ist aber, daß die Sedimente in Hooksiel und Norderney sehr hohe TBT-Werte aufweisen, was auf einen minimalen Abbau zu DBT oder MBT schließen läßt. Dieses deckt sich mit Ergebnissen aus anderen Quellen, in denen berichtet wird, daß TBT in anaeroben Sedimenten nur sehr langsam abgebaut wird.

Ähnliche Ergebnisse lieferte eine Studie über die Belastung von Hafensedimenten, in deren Rahmen besonders im Bereich von Sportboot-Häfen und Trockendocks Anreicherungen im Sediment festgestellt werden konnten (JANTZEN und WILKEN, 1991). Auch hier sind die Werte für TBT in der Regel höher als für DBT, was auf einen geringen Abbau schließen läßt (Tab. 3).

Lange Zeit wurde angenommen, daß meßbare Organozinngehalte im Wasser nur in der Nähe von Häfen, nicht aber in der freien See zu finden wären. Dieses wird auch häufig für die Nordsee postuliert. Leider sind bisher nur stichprobenartige Messungen für den Bereich der Deutschen

Nr.	Probenahmeort	Wasser- gehalt %	Tetra- butyl- Zinn µg/kg	Tri- butyl- Zinn µg/kg	Di- butyl- Zinn µg/kg	Gesamt- butyl- Zinn µg/kg
1	Industriehafen	71,0	90	150	40	280
2	Industriehafen	65,0	40	100	20	160
3	Industriehafen	60,0	40	130	20	190
4	Trockendock (o)	67,5	110	7280	140	7530
5	Trockendock (u)	62,9	140	1510	n.n.	1650
6	Industriehafen	73,8	200	130	70	400
7	Sportboothafen	82,7	150	100	100	350
8	Sportboothafen	81,9	220	150	100	470
9	Sportboothafen	75,4	110	460	110	680
10	Sportboothafen	72,8	80	240	90	410
11	Sportboothafen	75,4	80	190	50	320
12	Sportboothafen	80,9	310	180	190	680
13	Sportboothafen	77,9	140	110	40	290
14	Sportboothafen	63,4	90	40	30	160

Tab. 3. Butylzinngehalte in Hafensedimenten mit GC/MS. (Organozinngehalte sind als Mikrogramm Zinn je Kilogramm Trockensediment berechnet.) Nach JANTZEN & WILKEN, 1991.

Bucht und die südöstliche Nordsee publiziert. Hieraus geht hervor, daß insbesondere im Bereich der Deutschen Bucht im Oberflächenwasser Konzentrationen von 9–20,5 ng/l zu finden sind (Abb. 1). Diese Werte liegen z. B. in der Nähe der Schwelle, ab der Effekte auf pelagische Fischlarven und Planktonorganismen zu erwarten sind.

Bisher existieren auch nur sehr sporadische Messungen von Rückständen in Fischen an der deutschen Küste. Bei einer stichprobenartigen Bestandsaufnahme an Aalen aus der Unterelbe ergaben sich Biokonzentrationsfaktoren von  $10^2$ – $10^3$ , wobei die höchsten Werte von TBT in der Leber gefunden wurden (KALBFUS et al., 1991). Bei all den genannten Konzentrationen in Wasser und Sedimenten muß berücksichtigt werden, daß es neben der Schifffahrt noch weitere Quellen als Emitenten gibt. Tributylzinnverbindungen werden als Holzschutzmittel, im Leder- und Textilschutz, zur Desinfektion von Dispersionsfarben und wurden für eine gewisse Zeit in der Landwirtschaft auf dem Gebiet der ehemaligen DDR angewandt. Dibutylzinnverbindungen dienen als PVC-Stabilisatoren und zur Polymerisation von Silikonkautschuk

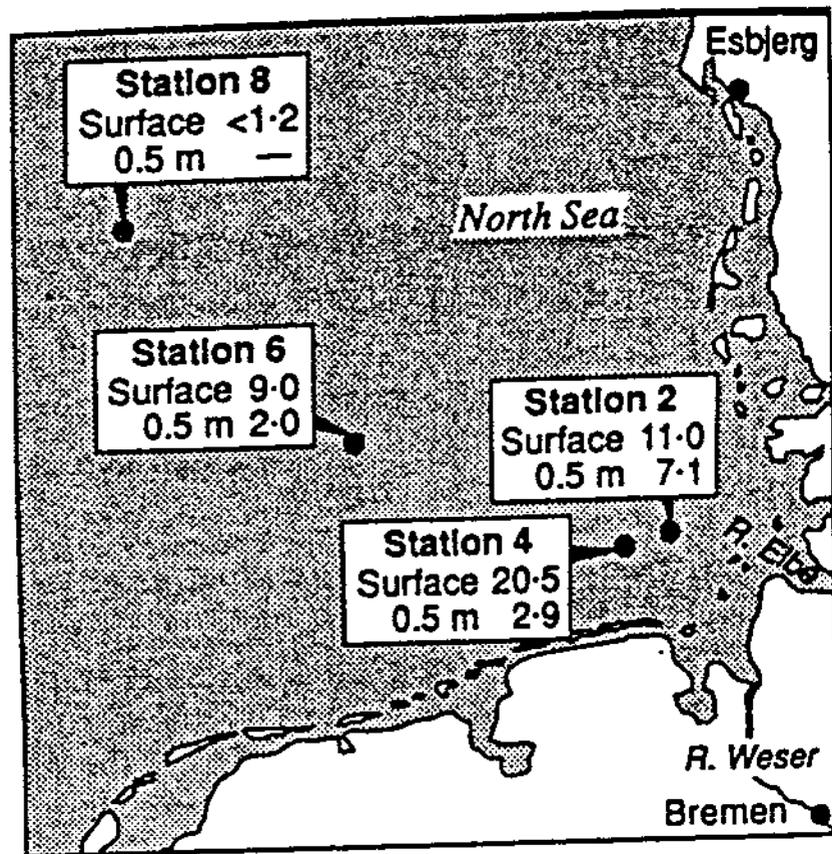


Abb. 1. Konzentrationen von TBT in der Wassersäule in ng/l. Nach COGLAN, 1990.

und Polyurethanschäumen. Aus diesen Gründen sind die Einträge aus Sickerwässern von Mülldeponien nicht zu vernachlässigen (FENT et al., 1989). Für die Deutsche Bucht ist zudem wichtig, daß seit einiger Zeit wieder ein Produktionsbetrieb für Organozinnverbindungen an der Oberelbe existiert, dessen Einträge von Tributylzinnverbindungen bis zur Elbemündung nachweisbar sind. Die besondere Gefährlichkeit dieser Substanzen besteht in der Möglichkeit ihrer Umwandlung zu Tributylzinnverbindungen (JANTZEN et al., 1993).

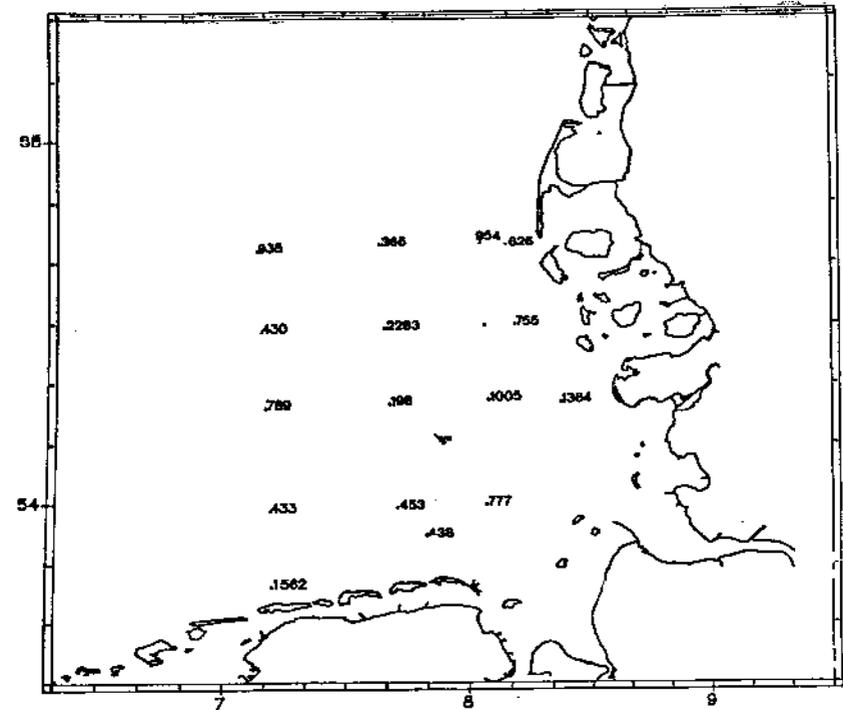


Abb. 2. Kupfergehalt Januar 1989 im Wasser der Nordsee in ng/l. Nach DÜRSELEN, 1990.

### Kupferverbindungen

Die nächste wichtige Komponente der Antifoulingwirkstoffe, Kupfer, wird entweder als metallisches Pulver oder in Form verschiedener Verbindungen wie Kupferoxyd, -thiocyanat und -sulfid eingesetzt. Durch die Bedenken gegenüber dem Einsatz von Organozinnverbindungen und das Verbot der Verwendung von TBT auf Schiffen unter 25 m Länge hat der Einsatz von Antifoulingfarben mit Kupferverbindungen erheblich zugenommen. Da die Toxizität von Kupferverbindungen niedriger ist als diejenige von Organozinnverbindungen, enthalten die Kupferantifoulingentsprechend höhere Anteile (Cu-Gehalt bis 50%) und besit-

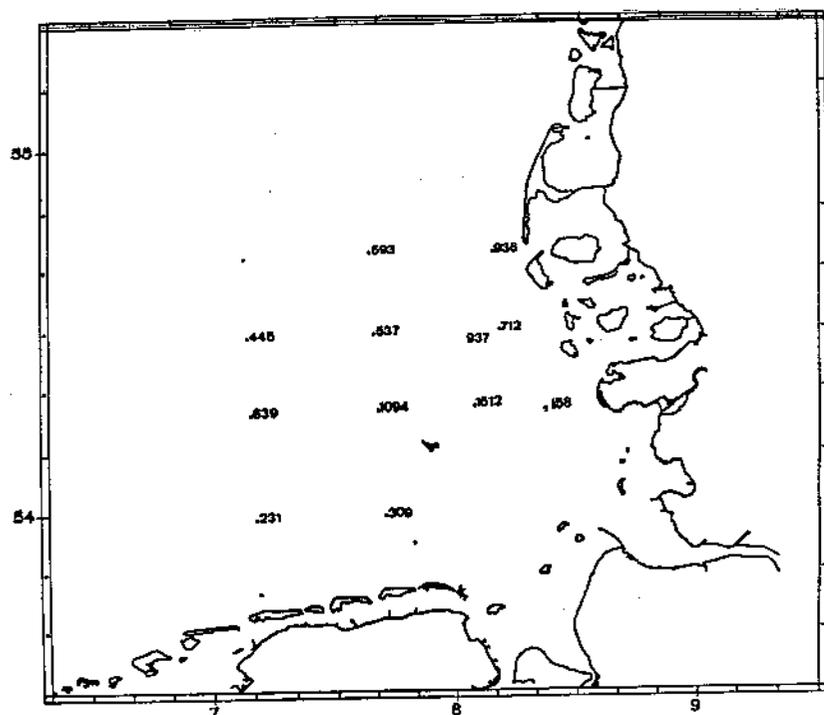


Abb. 3. Kupfergehalt Februar/März 1989 im Wasser der Nordsee in ng/l. Nach DÜRSELEN, 1990.

zen eine höhere Auswaschungszeit als Organozinn-Anstriche (Tab.2, Einführung). Da Kupfer in sehr vielen Bereichen eingesetzt wird, gibt es eine Fülle von Emissionsquellen (Flüsse, direkte Einleitungen, Verklappungen, Atmosphäre). Für die Nordsee werden die jährlichen Mengen auf ca. 4500t geschätzt (RACHOR & RÜHL, 1990). Durch Schiffsaktivitäten muß mit einem jährlichen Eintrag von 400–900t in das Wasser der Nordsee gerechnet werden (WATERMANN et al., 1993).

Daten über die Konzentrationen von Kupfer in der Wassersäule wurden vor allem im Rahmen des BMFT-Vorhabens »Zirkulation und Schadstoffumsatz in der Nordsee« gewonnen. Zudem wurde die Wirkung von Kupfer auf das Phytoplankton untersucht. Nachdem der Kup-

fergrundgehalt des Meerwassers bei mehreren Ausfahrten festgestellt worden war (Abb. 2, Abb. 3), der zwischen 100 und 2000 ng/l liegt, konnte in nachfolgenden Laborversuchen unter »Nordseebedingungen« ermittelt werden, daß es bei einer Erhöhung des Kupfergehaltes um 500–1000 ng/l je nach Versuchsorganismus zu einschneidenden Veränderungen der Produktionsleistung kam (RICK et al., 1990). Als besonders empfindlich erwiesen sich in diesem Zusammenhang die Mikroalge *Phaeocystis globosa* und die Kieselalge *Thalassiosira rotula*, die beide bereits bei Kupferkonzentrationen > 500 ng/l eine signifikante Verringerung ihrer Photosyntheseleistung zeigten (Abb. 4).

Die Autoren kamen zu dem Schluß, daß es bei den vorhandenen Kupferkonzentrationen in den stark belasteten Bereichen der Nordsee schon zu Beeinflussungen der Produktionsleistungen und vermutlich auch zu Artenverschiebungen von Diatomeen zu kleinen Flagellatenformen kommen könne.

Unter diesen Voraussetzungen kann ein Ersetzen von Organozinn durch Kupferverbindungen kaum als umweltpolitischer Fortschritt angesehen werden, und der bestehende Einsatz dieses Schwermetalls in Antifoulinganstrichen sollte zusammen mit Reduzierung bei anderen Emissionsquellen beendet werden.

Hinsichtlich der »Cotoxicants«, unter denen Organostickstoff-Verbindungen besonders häufig zu finden sind, liegen bisher keinerlei spezielle Messungen vor. Es stellte sich aber heraus, daß die bisher angenommene schnelle Abbaubarkeit von Organo-Stickstoff- und Organo-Phosphor-Verbindungen im Meerwasser nicht immer eintritt. So wurden im Rahmen des BMFT-Programmes »PRISMA« Konzentrationen von 100 ng/l im Wasser der Nordsee angetroffen, also in einer Größenordnung des für Trinkwasser gültigen Grenzwertes (HÜHNERFUSS et al., 1992). Die bisher gemessenen Konzentrationen werden von den Autoren als durchaus besorgniserregend eingestuft, so daß auch hier ein verstärkter Eintrag über Antifoulingfarben nicht befürwortet werden kann. Zudem ist die ökotoxikologische Bedeutung der unerwartet hohen Persistenz dieser Stoffe bisher kaum untersucht worden.

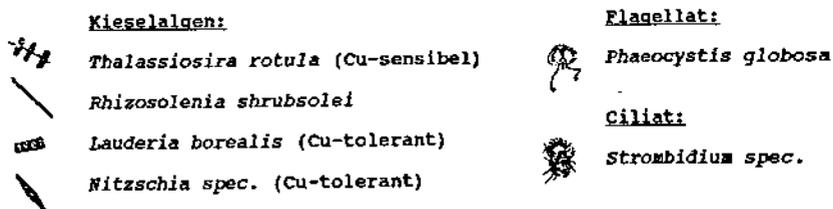
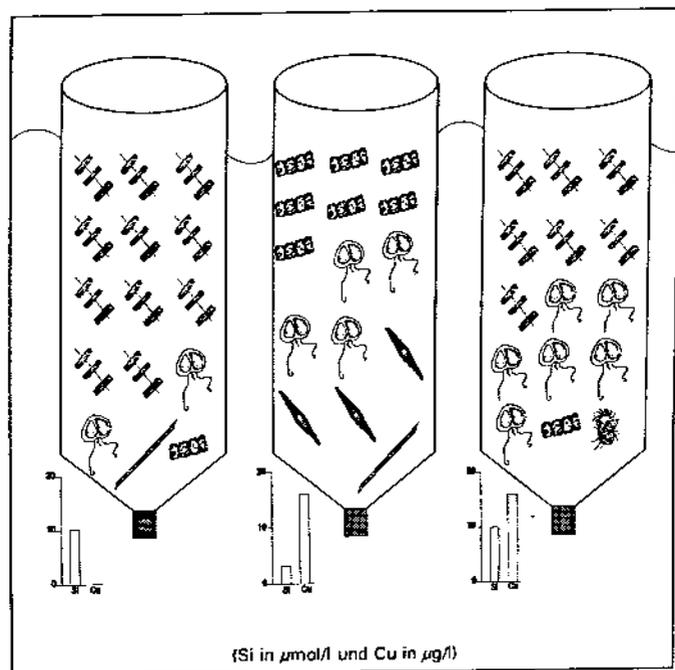


Abb. 4. Einfluß unterschiedlicher Kupfer- und Silikatausgangskonzentrationen unter naturnahen Bedingungen auf die Planktonzusammensetzung in Mesokosmen bei Helgoland (Juni 1992). Unter geringem und hohem Silikatgehalt wird in unterschiedlichem Ausmaß eine Verschiebung des Artenspektrums von Kieselalgen zu Flagellaten deutlich. Nach RICK *et al.*, 1993.

## Literatur

- COGLAN, A., 1990. Lethal paint makes for the open sea. – *New Scientist* 8, 12, 16.
- DÜRSELEN, C. D., 1990. Untersuchungen zur Schwermetallakkumulation von Phytoplanktongemeinschaften der Deutschen Bucht mit ergänzenden Laborversuchen zur Deutung der Ergebnisse. Diplomarbeit – RWTH, Aachen, 127 S.
- FENT, K., FASSBIND, R. & SIEGRIST, H., 1989. Organotins in a municipal wastewater treatment plant. – *Ecotoxicol. Pap.* No. 51, 1–9.
- HÜHNERFUSS, H., LANGE, P., PFAFFENBERGER, B., GERICKE, A. & KALLENBORN, R., 1992. Transport und Umsatz organischer Schadstoffe. – PRISMA, 2. Zwischenbericht, 98–105.
- JANTZEN, E. & WILKEN, R. W., 1991. Zinnorganische Verbindungen in Hafensedimenten – Analytik und Beurteilung. – *Vom Wasser* 76, 1–11.
- JANTZEN, E., KUBALLA, J. & WILKEN, R. W., 1993. Muster zinnorganischer Verbindungen in der Elbe. – *Vom Wasser* 80 (im Druck).
- KALBFUS, W., ZELLNER, A., FREY, S. & STANNER, E., 1990. Gewässergefährdung durch organozinnhaltige Antifouling-Anstriche. – *Texte UBA* 44/91, 165 S.
- RICK, H.-J., ALETSEE, L. & SCHMIDT, D., 1990. Wechselbeziehung zwischen Phytoplankton und Schwermetallen. In: Lozán, J. L. *et al.* Warnsignale aus der Nordsee. – Paul Parey, Hamburg, 138–148.
- RICK, S., RICK, H.-J. & DÜRSELEN, C. D., 1993. Schadstoffumsatz im Phytoplankton. – PRISMA, 3. Zwischenbericht für 1992, 204–236.
- WATERMANN, B., ISENSEE, J. & BERGER, H.-D., 1993. Einträge von Antifoulingwirkstoffen in das Meer mit besonderer Berücksichtigung der Nordsee. – *Hansa* (im Druck).
- WILKEN, R.-D., WEILER, K. & KOCK, H. H., 1988. Bestimmung einzelner Zinnverbindungen in Toluol-Extrakten aus Elbwasser. – *Vortragsmanuskript »Elemente und ihre Bindungsformen in der Umwelt«* 28./29. 9. 1988, 13 S.

# TBT-induzierter Imposex und seine physiologischen Ursachen bei marinen Vorderkiemerschnecken<sup>1</sup>

Jörg Oehlmann, Eberhard Stroben, Christiane Bettin und Pio Fioroni  
Institut für Spezielle Zoologie und Vergleichende Embryologie der  
Universität Münster

## Zusammenfassung

Imposex, ein weltweit bei marinen Prosobranchiern auftretendes Vermännlichungsphänomen, wird durch Tributylzinnverbindungen (TBT) verursacht, die u. a. als Biozide in marinen Antifouling verwendet werden. Die hier vorgestellten Untersuchungen belegen, daß TBT bei den betroffenen Arten die Aromatisierung von Androgenen zu Östrogenen hemmt. Damit ist die Imposexentwicklung kein direkter TBT-Effekt, sondern resultiert aus einer durch TBT induzierten Erhöhung des endogenen Androgenspiegels. Das Modell des TBT-Wirkmechanismus ist zudem in der Lage, auch andere TBT-Effekte, wie z. B. die Schalenmißbildung bei Austern, zu erklären. Auf mögliche Konsequenzen für Wirbeltiere und den Menschen wird hingewiesen.

## Einleitung

Obwohl Schadstoffeffekte sehr häufig bekannt sind, bleiben deren Auslösemechanismen im Organismus, d. h. die physiologischen Grundlagen der Schadstoffwirkung, meist im dunkeln. Die Aufklärung eines Wirkmechanismus ist jedoch für die Frage, ob für einen spezifischen Effekt

<sup>1</sup> Die Ergebnisse dieser Publikation sind Teil der an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster angefertigten Dissertation von J. Oehlmann und E. Stroben.

ausschließlich ein bestimmter Stoff verantwortlich gemacht werden kann, essentiell.

Tributylzinnverbindungen (TBT), die als Biozide aus marinen Antifouling freigesetzt werden, verursachen bei weiblichen Vorderkiemerschnecken (Gastropoda: Prosobranchia) Mißbildungen des Genitaltraktes, die unter dem Begriff Pseudohermaphroditismus oder Imposex beschrieben werden (zur Definition und Vorstellung des Phänomens vgl. STROBEN et al., in diesem Band). Bei Muriciden kann Imposex zur Sterilität der Weibchen führen und reduziert in diesem Fall die Fortpflanzungsfähigkeit der Populationen. Auch im Falle des TBT waren lange Zeit die nach der Schadstoffexposition auftretenden biochemischen Mechanismen der Imposexauslösung unbekannt. In neuerer Zeit gab es erste Hinweise auf eine mögliche Störung bei der Biosynthese von Geschlechtshormonen durch TBT (SPOONER et al., 1991). In dieser Publikation wird nachgewiesen, daß TBT Störungen des Steroidstoffwechsels verursacht, die dann ihrerseits für die Imposexinduktion verantwortlich sind.

## Material und Methoden

Bei allen Experimenten wurden *Nucella lapillus* und *Hinia reticulata* verwendet. Aus Platzgründen werden hier nur die Ergebnisse für *N. lapillus* wiedergegeben, zumal zwischen beiden Arten keine signifikanten Unterschiede aufgetreten sind. Weil es aufgrund der weitverbreiteten TBT-Belastung praktisch unmöglich ist, in Europa Populationen dieser Arten zu finden, die keine Imposexentwicklung zeigen (VDS-Index: 0.0), wurden für die Experimente relativ gering belastete Tiere in der Bretagne in Méan Mélen (*N. lapillus*; VDS-Index: 1.38 bis 2.00) und Pointe de Pléneuf (*H. reticulata*; VDS-Index: 1.32 bis 1.81) gesammelt. Dort weisen zwar ca. 50 bis 90% der Weibchen Imposex auf, aber die VDS-Indizes sind noch relativ gering.

Die Experimente wurden in einem statischen System mit Totalaustausch des Wasservolumens alle 24 bis 48 h in 80 l fassenden Glasaquarien durchgeführt. Es wurde ausschließlich künstliches und damit TBT-freies Seewasser verwendet, dessen Salinität auf 35 ‰ eingestellt

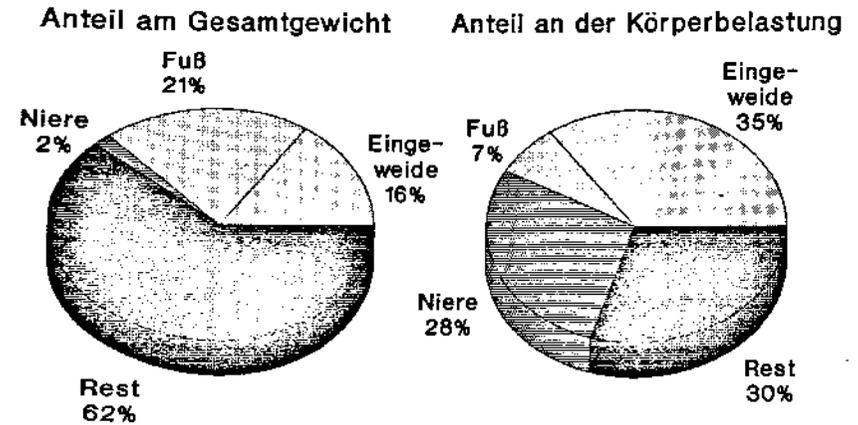
wurde. Photoperiode und Temperatur wurden den Bedingungen von Roscoff (Bretagne, Frankreich; 8,5°C im Winter, 16°C im Sommer) angepaßt. 200 bis 250 Tiere jeder Art wurden unter Verwendung einer Gezeitsimulation in zwei miteinander verbundenen Aquarien gehalten. Die Untersuchung der Tiere (Stichprobengröße = 30) erfolgte in monatlichen Abständen mit einem zusätzlichen Termin zwei Wochen nach Experimentbeginn. Die biometrische Analyse und VDS-Berechnung sowie die TBT-Analytik in den Geweben erfolgten wie bei STROBEN et al. (in diesem Band) beschrieben.

Für die Steroidanalyse wurden je Versuch und Untersuchungstermin 6 weibliche Tiere entnommen, kurz mit 7% igem MgCl<sub>2</sub> narkotisiert und dann mit 2 ml Ethanol in verschließbaren Zentrifugengläsern homogenisiert und für mindestens 24 h bei -20°C eingefroren. Die Homogenate wurden zunächst nach Zugabe von 8 ml Diethylether extrahiert. Zwei weitere Extraktionen erfolgten mit je 10 ml Diethylether/Ethanol (4 + 1 v/v) und die Extrakte wurden unter Luftstrom bis zur Trockene eingeeengt. Nach Aufnahme in 2 ml 80% Methanol wurden die Lösungen zweimal mit 5 ml Petrolether gewaschen, um Lipide aus dem Extrakt zu entfernen. Die so gereinigten Methanolextrakte wurden unter Luftstrom bis zur Trockene eingeeengt. Die Rückstände wurden mittels Radioimmunoassays (RIA) analysiert.

Als RIA-Kits wurden der Testosteron-RIA von Diagnostic Product Corporation, USA, und der Östradiol-RIA von Sorin Biomedica, Italien, verwendet. Die Wiederfindungsraten betragen  $62,2 \pm 5,04\%$  für Testosteron und  $84,3 \pm 5,84\%$  für Östradiol.

### Ergebnisse und Diskussion

Bei STROBEN et al. (in diesem Band) wird auf die TBT-Bioakkumulation der marinen Prosobranchier aus ihrer natürlichen Umwelt hingewiesen. Dabei verhält sich der Schneckenkörper nicht homogen, sondern die einzelnen Organe zeigen eine unterschiedlich intensive Bioakkumulation. In Abbildung 1 wird der Anteil der untersuchten Organkomplexe am Gesamtgewicht und ihr Anteil an der TBT-Körperbelastung dargestellt. Obwohl die Niere und der Eingeweidekomplex aus Gonade und



*H. reticulata* im Laborversuch bei 200 ng TBT-Sn/l nach 4 mo

Abb. 1. Vergleich des Anteils verschiedener Organe und Organkomplexe am Gesamtgewicht, bezogen auf die Trockenmasse, und an der TBT-Körperbelastung bei *Hinia reticulata*, mo, Monate.

Mitteldarmdrüse nur 18% des Gewichts des Tieres ausmachen, finden sich in beiden Bereichen zusammen 63% der gesamten TBT-Belastung. Die hohe TBT-Konzentration der Mitteldarmdrüse resultiert aus deren Rolle als Stoffwechsellzentrum der Tiere; hier wird nicht nur die Nahrung abgebaut, sondern es werden auch körpereigene Substanzen aufgebaut. Gleichzeitig findet in der Mitteldarmdrüse der TBT-Abbau zu mindertoxischen Stoffen wie Di- und Monobutylzinnverbindungen statt. Dagegen ist die hohe Belastung der Niere wahrscheinlich eine Folge der direkten TBT-Ausscheidung. Andere Organe akkumulieren aufgrund ihres Lipidgehaltes und der hohen Lipophilie von TBT diesen Schadstoff in unterschiedlichem Umfang (LEE, 1991; STROBEN et al., 1992; OEHLMANN et al., 1992).

Während der 70er Jahre haben französische Forschergruppen die Existenz morphogenetischer Faktoren bei marinen Prosobranchiern experimentell nachgewiesen, die die Ausbildung des männlichen Genitaltraktes induzieren bzw. dessen Ausbildung beim Weibchen inhibieren (STREIFF und LE BRETON, 1970; FÉRAL, 1978; 1979; LE GALL und STREIFF, 1978). Später gelang es nachzuweisen, daß TBT Störungen bei

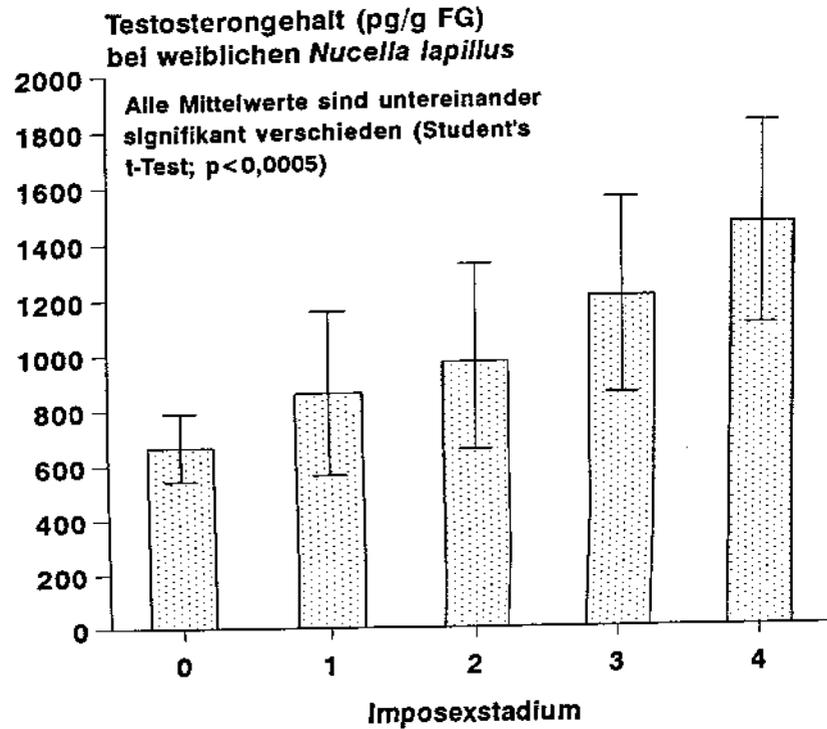


Abb. 2. Testosterongehalt unterschiedlicher Imposexstadien von *Nucella lapillus*. Angegeben sind der Mittelwert und die Standardabweichung für jedes Stadium. Die Berechnungen beruhen auf 225 untersuchten Tieren.

der Bildung dieser morphogenetischen Substanzen verursacht und damit zur Ausbildung männlicher Charakteristika bei weiblichen Tieren (Imposex) führt (FÉRAL und LE GALL, 1983). Es gelang jedoch nicht, diese morphogenetischen Faktoren, bei denen es sich um Hormone oder Neuropeptide handeln mußte, chemisch zu charakterisieren oder den genauen Störeinfluß von TBT bei der Synthese dieser Substanzen zu beschreiben (Abb. 1).

Eigene Untersuchungen an *Nucella lapillus* und *Hinia reticulata* haben gezeigt, daß fortgeschrittene Imposexstadien, die aus höherer TBT-Exposition resultieren, signifikant mehr Testosteron aufweisen (Abb. 2).

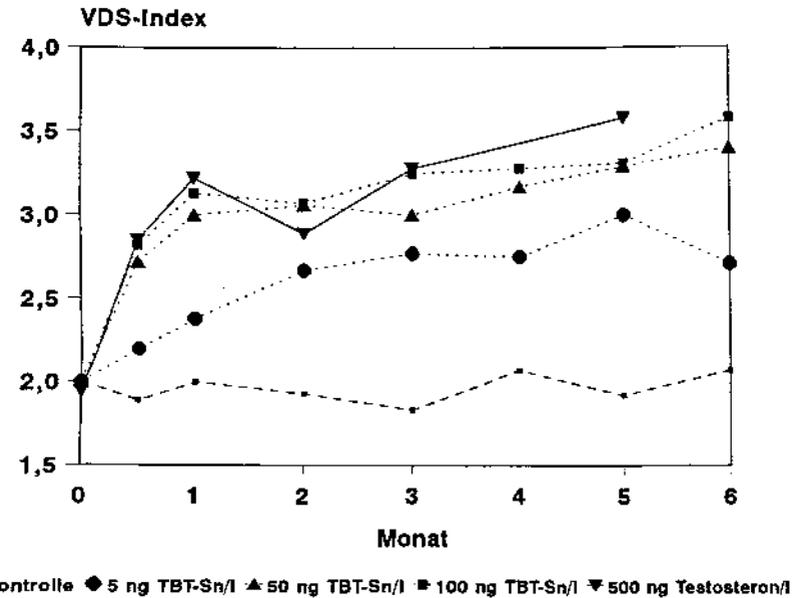


Abb. 3. *Nucella lapillus*. Entwicklung des VDS-Index in einem Laborversuch, bei dem drei TBT-Konzentrationen und der Einfluß von Testosteron auf die Imposexentwicklung getestet wurden. Jede Einzelanalyse beruht auf 30 untersuchten Tieren.

Dies legte den Verdacht nahe, daß TBT für diese Unterschiede verantwortlich ist, und ergab erstmals konkrete Hinweise auf die chemische Natur der von den französischen Arbeitsgruppen nachgewiesenen morphogenetischen Faktoren, die durch TBT beeinflusst werden.

In einem umfangreichen halbjährigen Laborexperiment (Abb. 3) wurde die Wirkung von drei verschiedenen TBT-Konzentrationen auf die Imposexentwicklung bei der Purpurschnecke *Nucella lapillus* getestet. Erwartungsgemäß stellte sich eine dosis- und zeitabhängige Steigerung der Imposexintensität, gemessen als Anstieg des VDS-Index, ein. Dagegen blieb während des Versuchs der VDS-Index in der Kontrollgruppe unverändert. Bei einer anderen Experimentgruppe wurde Testosteron

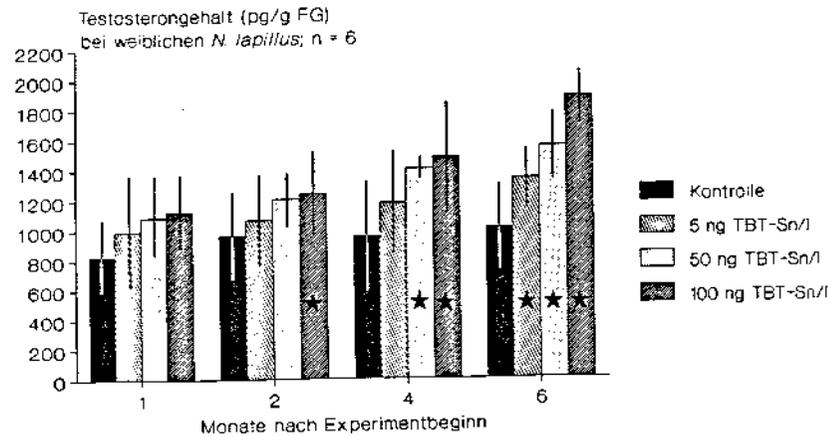


Abb. 4. *Nucella lapillus*. Testosterongehalt bei weiblichen Tieren im Laborversuch aus Abb. 3. Angegeben sind die Mittelwerte und deren Standardabweichung für die einzelnen Versuchsreihen mit je 6 analysierten Tieren. Die Sterne zeigen statistisch signifikante Unterschiede zur Kontrolle an (Student's t-Test;  $p < 0,05$ ).

dem Haltungswasser zugesetzt. Auch dieser Stoff erwies sich als Impossex-induzierend und bewirkte einen intensiven Anstieg des VDS-Index.

Für die drei in diesem Experiment getesteten TBT-Konzentrationen und die Kontrolle wurden periodisch die Testosterongehalte der Weibchen analytisch überprüft. Wie Abbildung 4 zeigt, kam es im Experimentverlauf zu einem deutlichen dosisabhängigen Anstieg der Testosterongehalte in den TBT-exponierten Gruppen. Nach sechs Monaten enthielten Weibchen, die bei 100 ng TBT-Sn/l gehalten wurden, mit 1900 pg Testosteron/g, bezogen auf das Frischgewicht, doppelt soviel Testosteron wie die Kontrolltiere. Auch in den Experimenten mit 5 und 50 ng TBT-Sn/l waren die Unterschiede zur Kontrolle, wie auch untereinander, statistisch signifikant. Dieses Experiment belegt, daß eine TBT-Exposition höhere Testosterongehalte im Organismus hervorruft. Ähnliche Ergebnisse wurden durch SPOONER et al. (1991) berichtet. Dieses Experiment kann jedoch nicht klären, ob TBT direkt Impossex

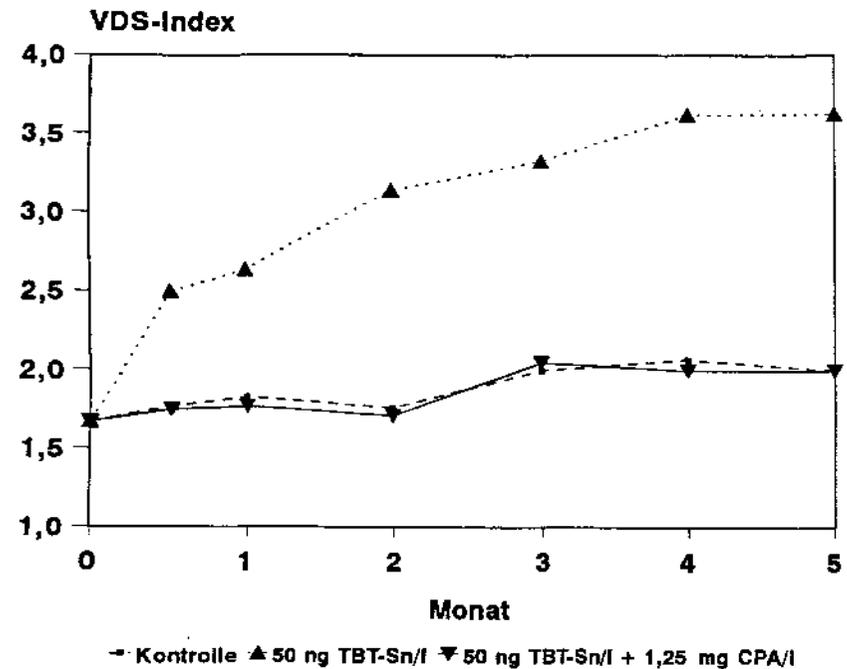


Abb. 5. *Nucella lapillus*. Entwicklung des VDS-Index in einem Laborversuch, bei dem der Einfluß von 50 ng TBT-Sn/l mit und ohne gleichzeitige Gabe des Antiandrogens Cyproteronacetat (CPA) auf die Impossexentwicklung getestet wurde. Jede Einzelanalyse beruht auf 30 untersuchten Tieren.

induziert oder ob TBT indirekt über eine Erhöhung des Androgenspiegels im Organismus Impossex auslöst.

Zur Klärung dieser Frage wurde ein weiteres Experiment durchgeführt, bei dem das Antiandrogen Cyproteronacetat eingesetzt wurde. Diese Substanz bewirkt durch selektive Bindung eine kompetitive Hemmung der Androgenrezeptoren im Gewebe und verhindert damit eine Koppelung von Testosteron an die Rezeptoren, besitzt aber selbst keine androgene Wirkung. Aus Abbildung 5 geht hervor, daß im Tierexperiment TBT wiederum erwartungsgemäß die Impossexintensität steigert,

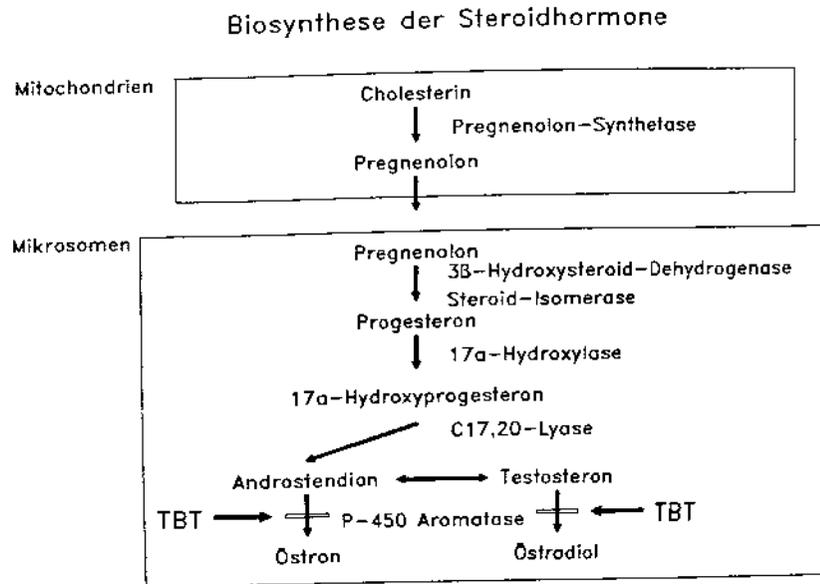


Abb. 6. Schema zur Biosynthese der Steroidhormone (verändert nach REINBOTH, 1980) mit Hemmwirkung von Tributylzinn (TBT).

während in der Kontrolle kein Anstieg des VDS-Index zu verzeichnen ist. Bei der Gruppe, die neben TBT auch Cyproteronacetat erhielt, zeigt sich, daß gegenüber der Kontrolle keine Unterschiede bestehen. Dieses Experiment belegt, daß TBT nicht direkt Imposex auslöst, sondern sekundär über eine Erhöhung des Androgengehaltes die Ausbildung männlicher Geschlechtsmerkmale bei weiblichen Tieren induziert.

Die Ergebnisse dieser Experimente deuten darauf hin, daß TBT in die Biosynthese der Steroide auf der Ebene der Östrogensynthese eingreift (Abb. 6). Bei Mollusken, wie bei allen anderen untersuchten Evertebraten und Wirbeltieren, werden die Androgene Androstendion und Testosteron durch eine Cytochrom P-450-abhängige Aromatase zu den Östrogenen Östron und Östradiol umgesetzt (KIRCHIN et al., 1988). Dieses Enzym ist Teil eines komplexen Enzymsystems, das zahlreiche Funktionen erfüllt und deshalb multifunktionelles Oxygenasesystem oder kurz MFO-System genannt wird. Das MFO-System ist auch für die

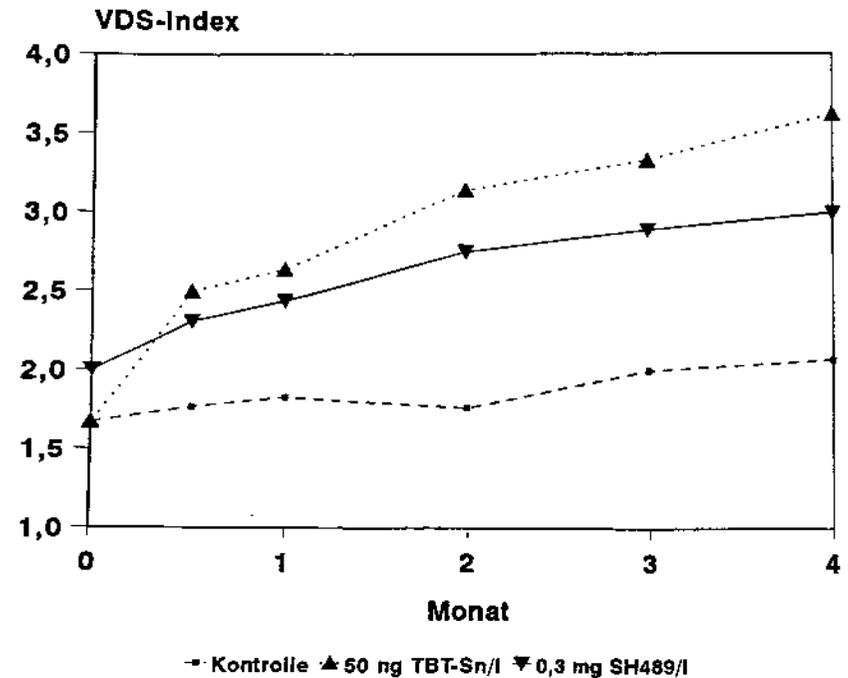


Abb. 7. *Nucella lapillus*. Entwicklung des VDS-Index in einem Laborversuch, bei dem der Einfluß des spezifischen Aromatasehemmers SH489 auf die Imposexentwicklung getestet wurde. Jede Einzelanalyse beruht auf 30 untersuchten Tieren.

Debutylierung und damit für den Abbau von TBT zu Di- (DBT) und Monobutylzinnverbindungen (MBT) im Organismus verantwortlich (LEE, 1985; 1986). TBT hemmt entweder direkt durch Inaktivierung oder indirekt durch den eigenen Abbau, d. h. kompetitiv, die Aromatisierung von Androgenen zu Östrogen. Für eine kompetitive Hemmung sprechen die Befunde, daß bei mit Testosteron behandelten Tieren kaum ein Abbau von TBT zu DBT bzw. MBT feststellbar ist. Durch die zumindest teilweise Blockade dieses Stoffwechselweges steigt der Androgengehalt in den Geweben, und es kommt zu einer Verschiebung des Hormongleichgewichts zugunsten männlicher Steroide. Wie

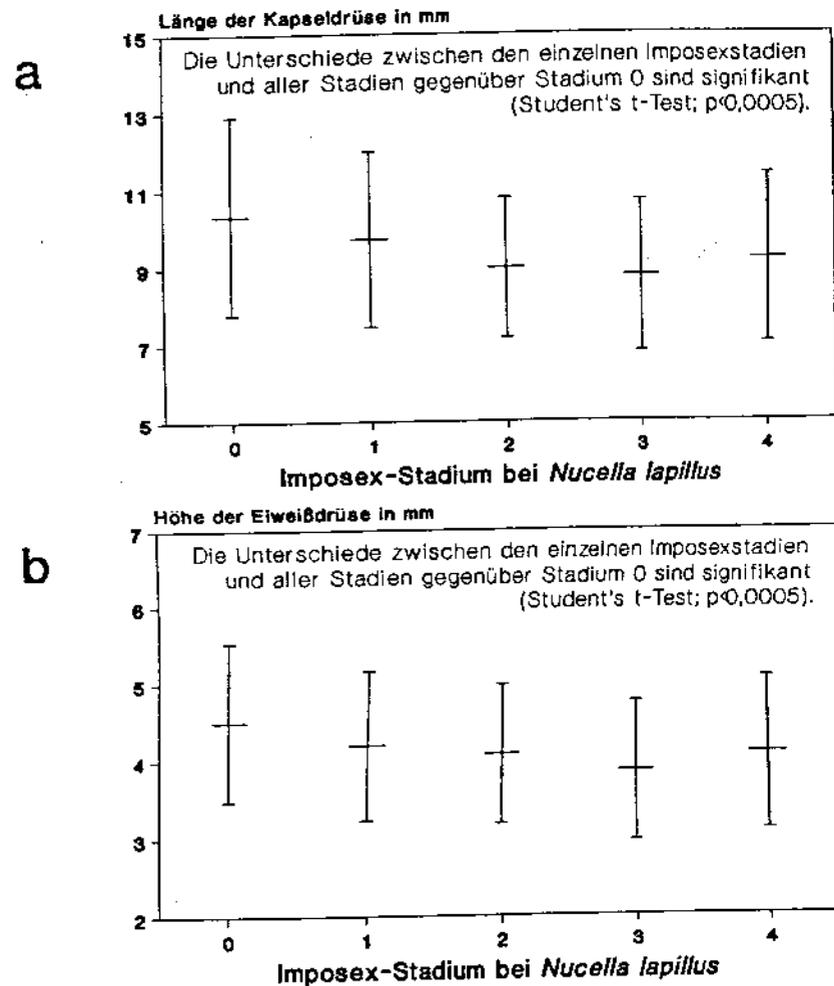


Abb. 8. *Nucella lapillus*. Länge der Kapseldrüse (a) und Höhe der Eiweißdrüse (b) bei unterschiedlichen Imposexstadien. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen. Die Berechnungen beruhen auf 2390 im Freiland gesammelten Tieren.

die durchgeführten Experimente zeigen, führt dies dann zum Impossex.

Um dieses Modell zu überprüfen, wurde in einem weiteren Experiment ein spezifischer Hemmstoff (SH489 = 1-Methyl-1,4-androstadien-3,17-dion) der Cytochrom *P*-450-abhängigen Aromatase eingesetzt, der wie TBT eine Erhöhung der Impossexintensität verursachen sollte. Wie in Abbildung 7 dargestellt, steigt der VDS-Index in diesem Experiment mit SH489 gegenüber der Kontrollgruppe deutlich an. Auch wenn die VDS-Werte geringer als bei den TBT-exponierten Tieren sind, zeigt sich das Impossex-auslösende Potential des Aromatasehemmers; dieses Ergebnis stützt damit das vorgestellte Modell.

Die Abfolge in diesem Wirkmechanismus erlaubt die Klärung der Frage, ob Impossex nur durch TBT oder auch durch andere Schadstoffe, wie beispielsweise polyzyklische Aromate, polychlorierte Biphenyle, ausgelöst werden kann. Viele organische Umweltgifte werden wie TBT über das MFO-System abgebaut und damit entgiftet (LIVINGSTONE et al., 1990). Während jedoch diese toxischen Stoffe eine Enzyminduktion bewirken, d. h. die Enzymkonzentration im Organismus über eine Neubildung erhöhen und damit gleichzeitig der Schadstoffabbau effektiviert wird, schädigt TBT das MFO-System oder zerstört es bei einigen Arten (FENT und STEGEMAN, 1991). Nur wenn keine Enzyminduktion vorliegt, könnte ein organischer Stoff, der ebenfalls über das MFO-System abgebaut wird, durch eine kompetitive Hemmung der Aromatase Impossex auslösen. Während organische Schadstoffe aber grundsätzlich eine Induktion des MFO-Systems hervorzurufen scheinen, unterbleibt diese unter TBT-Exposition, und TBT reduziert sogar den MFO-Gehalt im Organismus.

Die Verschiebung des Steroidgleichgewichts zugunsten der Androgene ist für ein weiteres Vermännlichungsphänomen bei Prosobranchiern verantwortlich. Wie in Abbildung 8 dargestellt, zeigen höhere Impossexstadien von *Nucella lapillus* signifikant kleinere weibliche Drüsen des Genitaltraktes, die für die Gelegebildung verantwortlich sind. Dieses trifft nicht nur für die Nordische Purpurschnecke, sondern für zahlreiche andere untersuchte Arten zu (STROBEN et al., 1992; 1993; OEHLMANN et al., 1992; 1993), darunter auch solche, die keinen Impossex zeigen, wie z. B. *Littorina littorea* (DEUTSCH et al., 1993). Dieser

TBT-Effekt ist besonders bedenklich, weil auch ohne eine offensichtliche Sterilisierung durch Vaginalblockade (STROBEN et al., in diesem Band) eine Reduzierung von Drüsenorganen im weiblichen Genitalsystem den Fortpflanzungserfolg einer Art minimieren kann. Der von MATTHIESSEN et al. (1991) beschriebene Populationsrückgang von *Littorina littorea* während der Periode hoher TBT-Konzentrationen in Südenland kann hierin begründet sein.

Aufgrund des Mechanismus der TBT-Wirkung lassen sich auch andere Effekte dieses Schadstoffs, wie z. B. die Schalenverdickung bei Austern, erklären. Hier wird die Calciumabgabe an die Schale ebenfalls durch das MFO-System gesteuert (LEE, 1991). Nach einer Schädigung des MFO-Systems durch TBT wird Calcium unkontrolliert abgegeben, wodurch es zu unreguliertem Schalenwachstum kommt.

Problematisch kann TBT vor dem endokrinologischen Hintergrund auch beim Menschen wirken. Die gleichen Enzyme und Stoffwechselwege für die Bildung der Geschlechtshormone, wie sie für Prosobranchia beschrieben wurden, treten bei allen Wirbeltieren und damit auch beim Menschen auf, so daß TBT auch hier möglicherweise Störungen des Steroidmetabolismus verursachen kann. Diese Fragestellung wird in neuen Untersuchungen berücksichtigt werden müssen.

### Danksagung

Wir danken der Schering AG, Berlin für die finanzielle Unterstützung und Prof. P. Lasserre für die hervorragenden Arbeitsbedingungen während zahlreicher Forschungsaufenthalte in der Station d'océanologie et de biologie marine, Roscoff.

### Literatur

DEUTSCH, U., OEHLMANN, J. & STROBEN, E., 1993. Morphological effects of tributyltin (TBT) on the genital system of *Littorina littorea* (Prosobranchia) in vitro. -Malacol. Rev. (im Druck).

- FENT, K. & STEGEMAN, J. J., 1991. Effects of tributyltin chloride in vitro on the hepatic microsomal monooxygenase system in the fish *Stenotomus chrysops*. - Aquat. Toxicol. 20: 159-168.
- FÉRAL, C., 1978. Présence des facteurs morphogénétique et dédifférenciateur du pénis chez un Mollusque Prosobranchie gonochorique *Ocenebra erinacea* (L.). - C. R. Acad. Sc. Paris. 287, Série D: 1235-1237.
- FÉRAL, C., 1979. Étude des facteurs des régissant l'apparition d'un pénis chez les femelles d'*Ocenebra erinacea* (L.) (Mollusque Gastéropode gonochorique) de la station d'Arcachon. - C. R. Acad. Sc. Paris. 289, Série D: 331-334.
- FÉRAL, C. & LE GALL, S., 1983. The influence of a pollutant factor (tributyltin) on the neuroendocrine mechanism responsible for the occurrence of a penis in the females of *Ocenebra erinacea*. In: Lever, J. und H. H. Boer (Hrsg.): Moll. Neuro-Endocrinology. - Mon. R. Neth. Acad. of Arts and Sciences. Amsterdam, Oxford, NY: North-Holl. Publ. Comp. 173-175.
- KIRCHIN, M. A., WISEMAN, A. & LIVINGSTONE, D. R., 1988. Studies on the mixed-function oxygenase system of the marine bivalve *Mytilus edulis*. - Mar. Environ. Res. 24: 117-118.
- LE GALL, S. & STREIFF, W., 1978. Contrôle de l'activité morphogénétique de pénis par les ganglions nerveux chez *Crepidula fornicata* (Phil.) Mollusque hermaphrodite protandre. - Bull. Soc. Zool. Fr. 103: 345-349.
- LEE, R. F., 1985. Metabolism of tributyltin oxide by crabs, oysters and fish. - Mar. Environ. Res. 17: 145-148.
- LEE, R. F., 1986. Metabolism of bis(tributyltin)oxide by estuarine animals. - Oceans '86. Conference Record. 4: 1182-1188.
- LEE, R. F., 1991. Metabolism of tributyltin by marine animals and possible linkages to effects. - Mar. Environ. Res. 32: 29-36.
- LIVINGSTONE, D. R., ARNOLD, R., CHIPMAN, K., KIRCHIN, M. A. & MARSH, J., 1990. The mixed-function oxygenase system in molluscs: metabolism, responses to xenobiotics and toxicity. - Océanis 16: 331-347.
- MATTHIESSEN, P., WALDOCK, R., THAINS, J. E., MILTON, S. & SCORPE-HOWE, S., 1991. Changes in periwinkle (*Littorina littorea*) population following the ban on TBT-based antifoulings on small boats. - Int. Council for Exploration of the Sea. Marine Environmental Quality Committee CM 1991/E:5.

- OEHLMANN, J., STROBEN, E. & FIORONI, P., 1992. The rough tingle *Ocenebra erinacea* (Gastropoda: Muricidae): an exhibitor of imposex in comparison to *Nucella lapillus*. – Helgoländer Meeresunters. 46: 311–328.
- OEHLMANN, J., STROBEN, E. & FIORONI, P., 1993. Tributyltin (TBT) effects in *Ocenebrina aciculata* (Gastropoda: Muricidae): imposex development, sterilization, sex change and population decline. – Zool. Jb., Abt. Syst. (im Druck).
- REINBOTH, R., 1980. Vergleichende Endokrinologie. – Stuttgart, Thieme-Verlag.
- SPOONER, N., GIBBS, P. E., BRYAN, G. W. & GOAD, L. J., 1991. The effect of tributyltin upon steriod titres in the female dogwhelk, *Nucella lapillus*, and the development of imposex. – Mar. Environ. Res. 32: 37–49.
- STREIFF, W. & LE BRETON, J., 1970. Étude endocrinologique des facteurs régissant la morphogenèse et la régression du pénis chez un Mollusque Prosobranché gonochorique *Littorina littorea* L. – C. R. Acad. Sc. Paris 270: 547–549.
- STROBEN, E., OEHLMANN, J. & FIORONI, P., 1992. The morphological expression of imposex in *Hinia reticulata* (Gastropoda: Buccinidae): a potential biological indicator of tributyltin pollution. – Mar. Biol. 113: 625–636.
- STROBEN, E., OEHLMANN, J. & FIORONI, P., 1993. The genital systems of *Trivia arctica* and *Trivia monacha* (Prosobranchia: Mesogastropoda) and tributyltin induced imposex. – Zool. Beitr. N.F. (im Druck).
- STROBEN, E., OEHLMANN, J. & FIORONI, P., in diesem Band. TBT-Effekte an marinen Vorderkiemerschnecken und ihre Verwendbarkeit für ein biologisches Effektmonitoring.

## TBT-Effekte an marinen Vorderkiemerschnecken und ihre Verwendbarkeit für ein biologisches Effektmonitoring<sup>2</sup>

Eberhard Stroben, Jörg Oehlmann und Pio Fioroni  
Institut für Spezielle Zoologie und Vergleichende Embryologie der  
Universität Münster

### Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund der hohen Toxizität von Tributylzinnverbindungen, die als aktives Biozid in Antifoulings enthalten sind, werden die Möglichkeiten eines Biomonitorings mit Hilfe des Impossexphänomens bei marinen Vorderkiemerschnecken (Gastropoda: Prosobranchia) dargestellt und diskutiert. Am Beispiel eigener Untersuchungen an der französischen Atlantikküste mit den Arten *Nucella lapillus*, *Ocenebra erinacea*, *Hinia incrassata* und *H. reticulata* werden die Vorteile eines Effektmonitorings erläutert. Im weiteren werden Fehlerquellen anderer Biomonitoringprogramme diskutiert. Artsspezifische Unterschiede der TBT-Sensitivität innerhalb der Prosobranchia werden vorgestellt, Ursachen erläutert und die sich daraus ergebenden Möglichkeiten für ein TBT-Biomonitoring beschrieben. Am Beispiel Frankreichs wird deutlich, daß trotz seit 1982 bestehender Anwendungsbeschränkungen für TBT-Antifoulings die TBT-Belastung im marinen Milieu und die Impossexintensität noch sehr hoch sind und in den letzten Jahren keine Verbesserung der Situation eingetreten ist. Mögliche Ursachen werden diskutiert.

<sup>2</sup> Die Ergebnisse dieser Publikation sind Teil der an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster angefertigten Dissertationen von E. Stroben und J. Oehlmann.

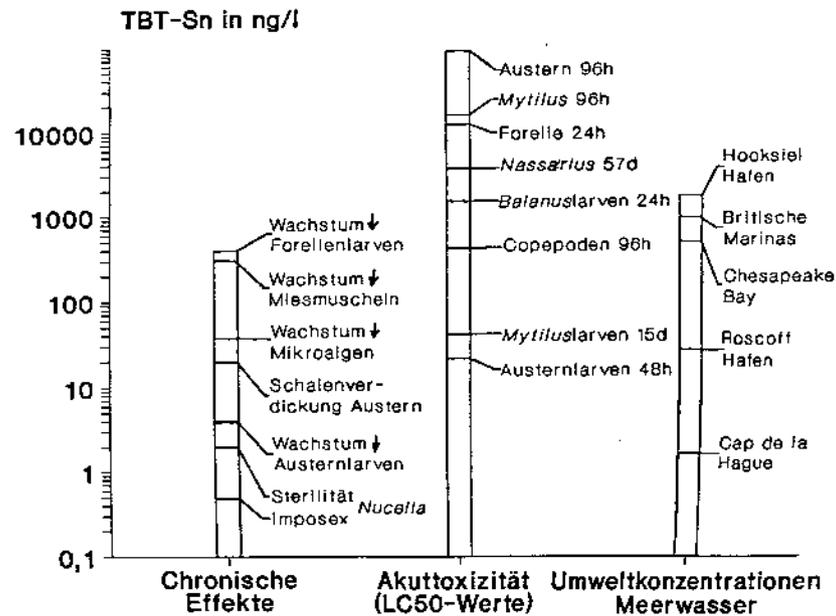


Abb. 1. Übersicht zur akuten und chronischen Toxizität von Tributylzinn (TBT) und der im marinen Milieu gemessenen TBT-Konzentrationen. d, Tage; h, Stunden; LC<sub>50</sub>, letale Konzentration für 50% der getesteten Individuen. Nach GIBBS et al. (1987), HUGGETT et al. (1992), KALBFUS et al. (1991), OEHLMANN et al. (1993c).

## Einleitung

Tributylzinnverbindungen (TBT) sind als aktive Biozide in Antifoulingfarben enthalten und gehören zu den giftigsten Stoffen, die in die Umwelt gelangen (HUGGETT et al., 1992). Aus Abbildung 1 geht hervor, bei welchen Konzentrationen akute und chronische Schädigungen verschiedener wasserlebender Organismen durch TBT verursacht werden und welche Konzentrationen in der Umwelt nachgewiesen worden sind. Dabei zeigt sich, daß die in den Gewässern gemessenen TBT-Konzentrationen ausreichen, um Meeresorganismen unterschiedlichster syste-

matischer Gruppen chronisch und auch akut zu schädigen; die Mollusken weisen die höchste TBT-Empfindlichkeit auf.

Unter den vielen beschriebenen TBT-Effekten (zur Übersicht vgl. REXRODE, 1987) hat sich das Imposex- oder Pseudohermaphroditismus-Phänomen der marinen Prosobranchier als das sensibelste Bioindikatorsystem zur Erfassung der TBT-Belastung in der marinen Umwelt erwiesen (GIBBS et al., 1987; FIORONI et al., 1991a, b; OEHLMANN et al., 1991; 1992; 1993a, b; STROBEN et al., 1992a, b, 1993). Imposex wird bereits durch TBT-Konzentrationen ausgelöst, die unterhalb der Nachweisgrenzen der meisten heute üblichen Analyseverfahren liegen. Nachdem Anfang der 80er Jahre die TBT-Schädigungen bei einem weiten Spektrum mariner Organismen bekannt wurden, schränkte Frankreich im Januar 1982 als weltweit erstes Land die Verwendung TBT-haltiger Antifouling für Schiffe unterhalb 25 m Gesamtlänge ein. 1987 folgten dann Großbritannien und die Republik Irland. Entgegen der mit großem finanziellen, technischen und zeitlichen Aufwand verbundenen chemischen Analyse von Organozinnverbindungen im Wasser und in Geweben ermöglicht das Imposex-Phänomen ein zuverlässiges, schnelles und kostengünstiges TBT-Biomonitoring. Am Beispiel der bretonischen Küste sollen die Möglichkeiten eines derartigen Biomonitorings verdeutlicht werden.

## Material und Methoden

Zwischen März 1988 und Mai 1992 wurden entlang der französischen Atlantikküste an 64 Untersuchungsstellen mehr als 25000 Prosobranchier untersucht. Eine Karte mit den Untersuchungsstellen und den detaillierten Ergebnissen der biometrischen Analyse aller Populationen ist in OEHLMANN et al. (1993b) veröffentlicht.

Alle Tiere wurden in einer 7%igen MgCl<sub>2</sub>-Lösung narkotisiert, die Schale auf 0,1mm genau vermessen und mit Hilfe eines Schraubstocks aufgebrochen. Bei einer Stereolupenuntersuchung wurden die Maße der einzelnen Organe des Genitaltraktes, einschließlich Penislänge und Vas deferens-Ausdehnung, mit einer Genauigkeit von 0,1mm erfaßt und mit Hilfe der EDV verarbeitet.

Als Hauptparameter wurden für alle Populationen (Probengröße  $\geq 30$  Exemplare) der VDS (Vas deferens-Sequenz)-Index und die durchschnittliche weibliche Penislänge berechnet. Der VDS ist der Mittelwert der Impossexstadien (0 bis 6) gemäß der Systematisierung von FIORONI et al. (1991 a) in einer Population. Weil das allgemeine System der Impossexklassifizierung für alle bisher untersuchten Arten anwendbar ist, ermöglicht es interspezifische Vergleiche der TBT-Sensitivität.

Die analytische Bestimmung von TBT basiert auf STROBEN et al. (1992a). Eine bis fünf Schnecken wurden in verschleißbaren Zentrifugengläschen homogenisiert, mit 10 ml konzentrierter HCl (Merck »suprapur«) versetzt und für 30 min. geschüttelt. Die Homogenate wurden mit 10 ml Hexan (Promochem »nanograde«) 30 min. auf einem Automatikschüttler extrahiert. TBT als Sn (TBT-Sn) wurde nach einer alkalischen Wäsche des Hexanextraktes mit 3 ml 1N NaOH im Graphitrohrföfen Perkin-Elmer HGA-500, verbunden mit einem Atomabsorptionsspektrophotometer Perkin-Elmer 5000 AAS (Wellenlänge 224,6 nm; Spaltbreite 0,7 nm; Injektionsvolumen 25  $\mu$ l) gemessen. Eine interne Standardisierung (Standardadditionsverfahren mit gespikten Proben) wurde verwendet. Zusätzlich wurde Standardreferenzmaterial (SRM: PACS-1, zertifiziert durch den National Research Council of Canada) analysiert. Die eigenen Ergebnisse bei der Analyse der SRM lagen innerhalb der angegebenen Standardabweichung des zertifizierten Gehaltes. Die Wiederfindungsraten betragen  $91,4 \pm 8,4\%$  für TBT. Die Nachweisgrenze ( $3\sigma$ ) bei einer einzelnen Probe lag bei 8,8 ng TBT-Sn. Im folgenden werden alle TBT-Konzentrationen im Gewebe auf deren Trockengewicht bezogen und als Sn (TBT-Sn) angegeben. Wasserproben mit 0,5 bzw. 1,0 l Volumen wurden 50 cm unterhalb der Wasseroberfläche in Polycarbonatflaschen gezogen, mit 5 bzw. 10 ml konzentrierter HCl (Merck »suprapur«) angesäuert und mit 5 bzw. 10 ml Hexan extrahiert. Die Analyse erfolgte wie oben für die Gewebe angegeben. Die Nachweisgrenze betrug 1,5 ng TBT-Sn/l.

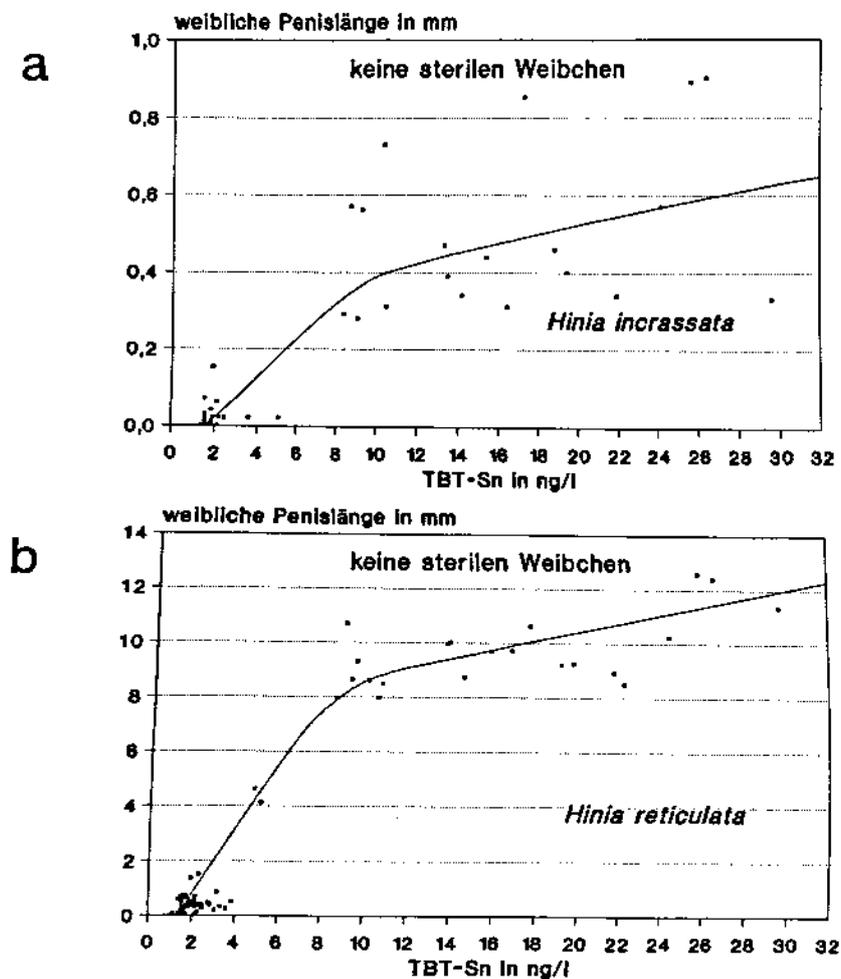


Abb. 2. TBT-Akkumulation bei *Nucella lapillus* (a) und *Hinia reticulata* (b) in Abhängigkeit von der TBT-Konzentration des Wassers. Angegeben sind die Meßwerte und die daraus berechnete logarithmische Regression.

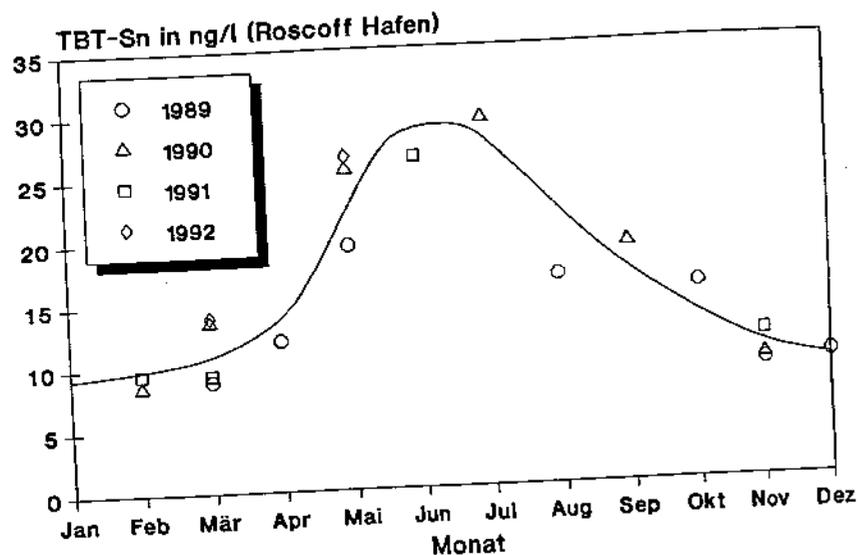


Abb. 3. Jahresgang der TBT-Konzentration im Hafen Roscoff (Bretagne, Frankreich) für die Jahre 1989 bis 1992.

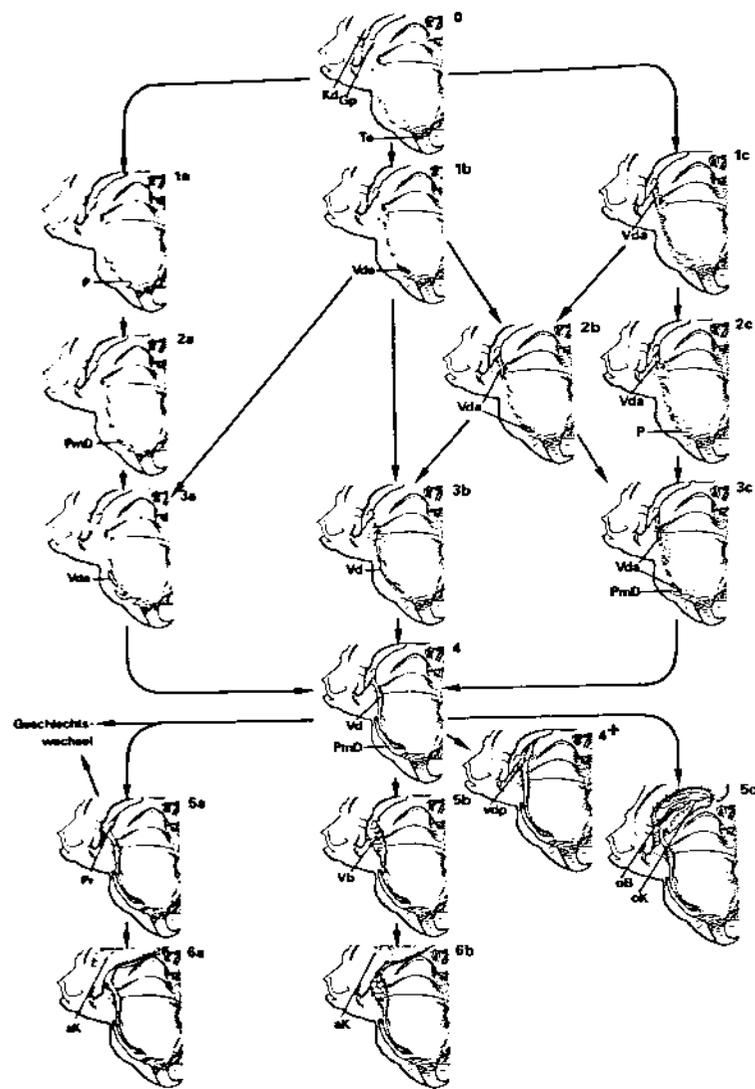
### Ergebnisse und Diskussion

Die hohe Empfindlichkeit gegenüber TBT macht Mollusken zu potentiellen Bioindikatoren. Dies sind Organismen, die bei gegebener Schadstoffbelastung meßbare Veränderungen hinsichtlich ihres Baus, Stoffwechsels oder Verhaltens zeigen. Daneben akkumulieren Bioindikatoren Schadstoffe in ihren Geweben, bis sich ein Fließgleichgewicht aus Abbau bzw. Ausscheidung und Aufnahme zwischen dem Umgebungsmilieu und dem Körper einstellt. Abbildung 2 zeigt, daß dies auch für die beiden Prosobranchierarten *Nucella lapillus* und *Hinia reticulata* gilt. Beide Spezies nehmen TBT aus dem Umgebungswasser und der entsprechend kontaminierten Nahrung auf und reichern den Schadstoff an. Die Biokonzentrationsfaktoren (BKF) hängen von der Belastung des Seewassers ab und betragen bei 2 ng TBT-Sn/l im Wasser  $9 \cdot 10^4$  für *H. reticulata* bzw.  $15 \cdot 10^4$  für *N. lapillus*. Mit zunehmender TBT-Konzentra-

tion im Wasser sinken die BKF; bei 15 ng TBT-Sn/l auf  $6 \cdot 10^4$  bzw.  $14 \cdot 10^4$  bei den beiden Arten und bei 30 ng TBT-Sn/l auf  $4 \cdot 10^4$  bzw.  $9 \cdot 10^4$ . Die artspezifischen Unterschiede zwischen der räuberisch lebenden Purpurschnecke *N. lapillus* und der aassfressenden Netzreusenschnecke *H. reticulata* hängen mit der unterschiedlich kontaminierten Nahrung zusammen; *N. lapillus* nimmt als Räuber am Ende der Nahrungskette mehr TBT auf (STROBEN et al., 1992b).

Der Einsatz von Bioindikatoren hat eine Reihe von Vorteilen gegenüber chemischen Analysen von Wasser und Sedimenten. Ein spezielles Problem der Organozinnbelastung im Meerwasser sind jahreszeitliche Schwankungen, die Spitzen während der Sommermonate und Belastungsminima im Winterhalbjahr erkennen lassen (Abb. 3). Mit dem Zuwasserlassen v.a. von frisch gestrichenen Sportbooten im Frühjahr steigen die TBT-Werte, wie hier am Beispiel des Hafens in Roscoff dargestellt. Zum Herbst, wenn der größte Teil der Sportboote wieder an Land gebracht wird, sinken die Werte. Bioindikatoren gleichen derartige Schwankungen aus, d.h. sie wirken als Integratoren, weil Schadstoffe während der Belastungsspitzen relativ langsam akkumuliert und während Zeiten geringer Belastung aufgrund biologischer Halbwertszeiten von mehr als 50 Tagen (STROBEN et al., 1992b) nur langsam aus den Geweben eliminiert werden. Ein weiterer Vorteil von Bioindikatoren ist, daß Schadstoffwirkungen gleichsam direkt am Indikatororganismus sichtbar und »ablesbar« sind.

Ein morphologisch meßbarer und daher für ein Biomonitoring geeigneter TBT-Effekt wurde Ende der 70er Jahre bei der pazifischen Auster *Crassostrea gigas* in Frankreich gefunden (ALZIEU et al., 1980). TBT-Konzentrationen über 20 ng TBT-Sn/l lösen bei dieser Art Schalenmißbildungen aus, die unter dem Oberbegriff »balling« beschrieben wurden. Neben einer Verdickung kommt es zu einer eiförmigen Abrundung, die der Schale ein gedrungeneres Aussehen gibt. Auch das Gewicht des Weichkörpers sinkt beträchtlich ab, und das natürliche Festsetzen der Larven an belasteten Standorten blieb aus. Die entstandenen materiellen Schäden zwischen 1979 und 1982 alleine in Frankreich wurden auf mehrere Milliarden US-\$ geschätzt und führten zum totalen Zusammenbruch der kommerziellen Austernzucht in vielen Gebieten Westeuropas (ALZIEU et al., 1989).



Das mit Abstand empfindlichste TBT-Bioindikatorsystem basiert auf dem Pseudohermaphroditismus- (JENNER, 1979) oder Imposexphänomen (SMITH, 1981) bei marinen Vorderkiemerschnecken; bei diesen getrenntgeschlechtlichen Arten werden bei weiblichen Tieren zusätzlich Teile des männlichen Geschlechtssystems, i. d. R. Penis und/oder Vas deferens, ausgebildet. Imposex ist mittlerweile für mehr als 70 marine Arten aus allen Teilen der Welt beschrieben (FIORONI et al., 1991 a). Er konnte erstmals auch bei Süßwasserprosobranchiern experimentell ausgelöst werden (SCHULTE-OEHLMANN, 1993). Die Entwicklung von Imposex kann mit Hilfe des in Abbildung 4 wiedergegebenen Schemas, das auf alle bisher untersuchten Arten anwendbar ist, beschrieben werden. Dieses Schema ist zugleich Grundlage des VDS-Index (vgl. Material und Methoden). Das Stadium 0 ist ein normales, imposex-freies Weibchen ohne männliche Anteile. Vom Stadium 1 bis 4 nimmt die Größe des Penis und/oder die Ausdehnung des Vas deferens sukzessive zu, ohne daß jedoch die Vaginalöffnung verschlossen und damit die Fertilität der Tiere beeinträchtigt wird. Im Stadium 5 unterbleibt entweder die Ausbildung der Vagina (Stadium 5 a), oder die angelegte Vaginalöffnung (Vulva) wird sekundär durch wucherndes Vas deferens-Gewebe verschlossen (Stadium 5 b). Beide Alternativen unterbinden die Ablage von Eikapseln und führen zur Sterilität. Die weiblichen Geschlechtsprodukte sammeln sich im Genitaltrakt an (Stadium 6), und über eine Dehnung der Kapseldrüse bis zu deren Riß wird der Tod des Tieres verursacht (OEHLMANN et al., 1991). Bei anderen Arten unterbleibt der ontogenetische Verschluss des primär offenen weiblichen Genitaltraktes (Stadium 5 c), so daß die Kopulation und Gelegebildung unterbunden werden; auch dies führt zur Sterilität (GIBBS et al., 1990; OEHLMANN et al., 1992; 1993a). Bei besonders empfindlichen Arten, wie *Nucella*

Abb. 4. Generelles Schema der Imposexentwicklung bei Prosobranchiern. Dorsalansichten bei eröffneter Mantelhöhle. aK, abortive Kapselmasse; Gp, Genitalpapille; Kd, Kapseldrüse; oB, offene Bursa copulatrix; oK, offene Kapseldrüse; P, Penis; PmD, Penis mit Dukt; Pr, Prostata; Te, Tentakel; Vb, Vulvablockade; Vd, Vas deferens; Vda, Vas deferens-Abschnitt; Vdp, Vas deferens-Passage.

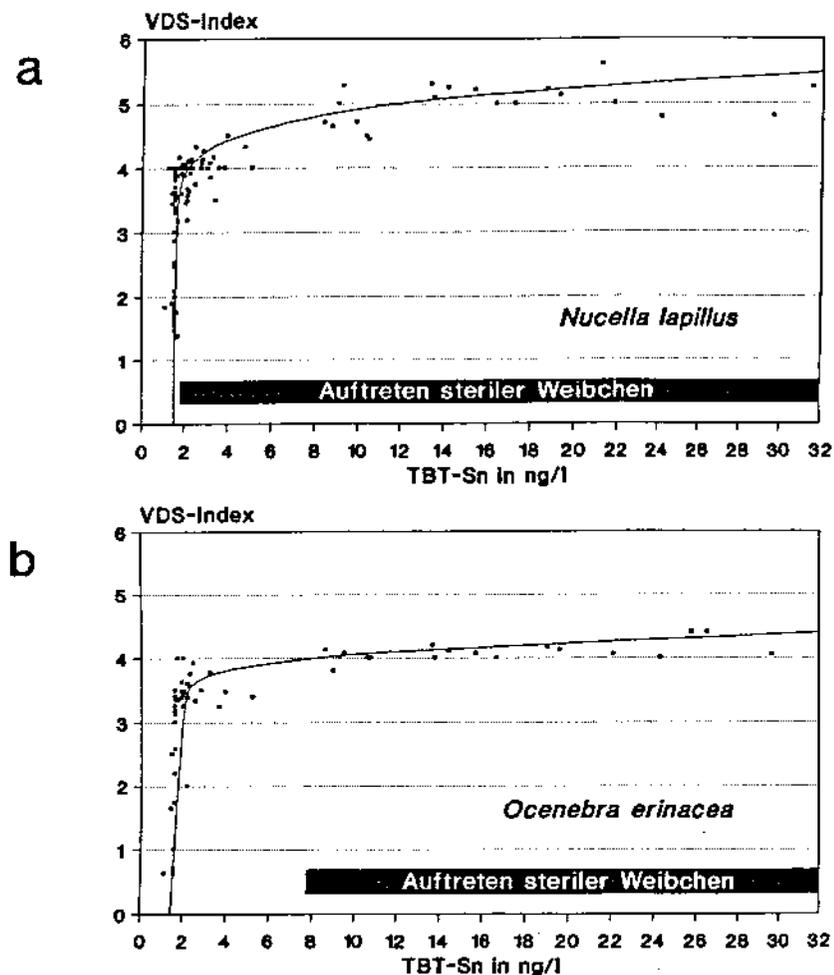


Abb. 5. VDS-Index der Muriciden *Nucella lapillus* (a) und *Ocenebra erinacea* (b) in Abhängigkeit von der TBT-Konzentration des Wassers. VDS-Werte über 4,0 weisen auf sterile Exemplare in den Populationen hin. Die Ausgleichskurven wurden nicht berechnet.

*lapillus* und *Ocenebrina aciculata*, kann eine starke TBT-Exposition vor dem Eintritt der Geschlechtsreife einen pseudogynen Geschlechtswechsel induzieren, so daß bei weiblichen Tieren zunächst Spermiogenese induziert wird und schließlich auch die ableitenden weiblichen Genitalorgane zu männlichen transformiert werden (GIBBS et al., 1988; OEHLMANN et al., 1991; 1993a).

Bei allen detailliert untersuchten Arten, wie z. B. *Nucella lapillus* (GIBBS et al., 1987; OEHLMANN et al., 1991), *Ilyanassa obsoleta* (BRYAN et al., 1989), *Ocenebra erinacea* (GIBBS et al., 1990; OEHLMANN et al., 1992), *Ocenebrina aciculata* (OEHLMANN et al., 1993a), *Hinia reticulata* (STROBEN et al., 1992a, b), *Trivia arctica* und *T. monacha* (STROBEN et al., 1993), zeigt das Auftreten von Imposex in der Nachbarschaft von Häfen und Marinas, daß diese Arten als TBT-Bioindikatoren in Frage kommen. In der Nähe derartiger TBT-Emissionsquellen steigen die Werte aller biologischen Parameter für die TBT-Belastung, v.a. der VDS-Index und die durchschnittliche weibliche Penislänge stark an. So wurde eine signifikante Korrelation ( $p < 0,001$ ) zwischen der TBT-Körperbelastung bzw. dem TBT-Gehalt des Umgebungswassers und dem VDS-Index bzw. der weiblichen Penislänge bei *N. lapillus*, *O. erinacea*, *H. reticulata*, *T. arctica* und *T. monacha* festgestellt. Als Beispiele sind in den Abbildungen 5–8 die Beziehungen zwischen dem TBT-Gehalt des Wassers und den beiden Belastungsparametern VDS-Index und weibliche Penislänge für die beiden Muriciden *N. lapillus* und *O. erinacea* sowie für die Bucciniden *H. incrassata* und *H. reticulata* graphisch dargestellt. Die Muriciden zeigen im Endstadium der Imposexentwicklung eine Sterilisierung, die jedoch bei unterschiedlichen TBT-Konzentrationen auftritt. Die artspezifischen Schwellenwerte liegen für *N. lapillus* bei 2 ng TBT-Sn/l, für *O. erinacea* bei 8 ng TBT-Sn/l. Bei der hochempfindlichen *O. aciculata* sind sterile Exemplare bereits unterhalb von 1,5 ng TBT-Sn/l zu finden.

Während unserer vierjährigen Untersuchungen in Frankreich haben sich einige systematische Trends innerhalb der Prosobranchia gezeigt. Carnivore Mesogastropoden, wie z. B. *Trivia arctica* und *Trivia monacha* (STROBEN et al., 1993), und Bucciniden (Abb. 6 und 8) zeigen zwar eine hohe TBT-Sensitivität, aber keine TBT-induzierte Sterilität (STROBEN et al., 1992a, b), wie sie bei Muriciden durchgängig auftritt

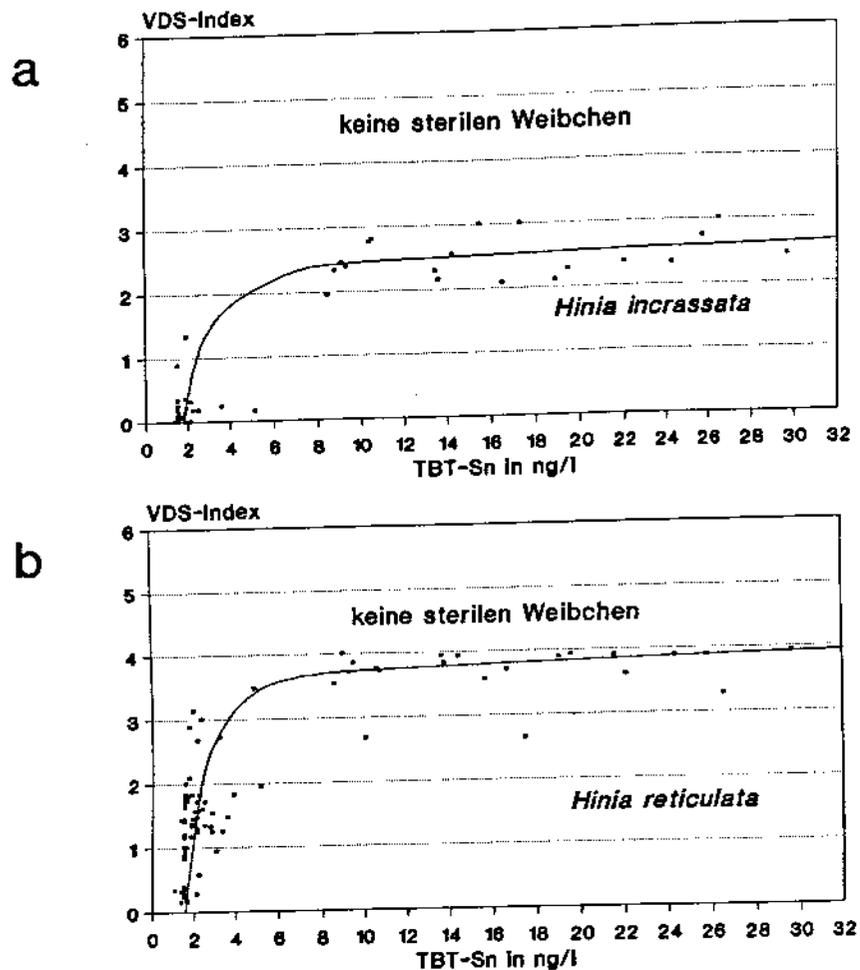


Abb. 6. VDS-Index der Bucciniden *Hinia incrassata* (a) und *Hinia reticulata* (b) in Abhängigkeit von der TBT-Konzentration des Wassers. Die Ausgleichskurven wurden nicht berechnet.

(Abb. 5 und 7; OEHLMANN et al., 1991; 1992; 1993a). Das sympatrische Auftreten mehrerer Prosobranchierarten am gleichen Ort erlaubt interspezifische Vergleiche der TBT-Sensitivität, die bei Muriciden größer als bei Bucciniden und Mesogastropoden ist. So entwickelt bei einer Belastung von 10 ng TBT-Sn/l eine Population von *Nucella lapillus* einen VDS-Index von 4,9, während bei *Ocenebra erinacea* 4,1, bei *Hinia reticulata* 3,8 und bei *H. incrassata* 2,5 erreicht werden (vgl. auch Abb. 9). Auch für weniger empfindliche Arten gilt, daß sie bereits bei sehr geringen TBT-Konzentrationen deutliche Imposex-Merkmale ausbilden und daher als Bioindikatoren ebenfalls geeignet sind.

Der VDS-Index als alleiniger Parameter für die TBT-Belastung reicht nicht aus, weil sich bei höheren Konzentrationen ein Plateau in der VDS-Entwicklung einstellt (Abb. 5 und 6). Um in diesem Plateaubereich TBT-Konzentrationen unterscheiden zu können, eignet sich die weibliche Penislänge als zweiter Parameter, der auch bei höheren TBT-Konzentrationen noch ansteigt und so auch an stark verschmutzten Orten ein Biomonitoring gestattet (vgl. Abb. 7 und 8).

Durch die parallele Analyse von TBT im Wasser oder in den Geweben potentieller TBT-Bioindikatoren und die Ermittlung des VDS-Index und der weiblichen Penislänge lassen sich TBT-Bioindikatoren eichen, sofern eine genügend hohe Anzahl unterschiedlich stark belasteter Orte und Populationen untersucht wird. In der Umkehrung kann bei einem geeichten Bioindikator von der Imposexintensität in einer Population auf die TBT-Belastung im Lebensraum dieser Population zurückgeschlossen werden.

Diese Möglichkeit wurde in Frankreich und Irland genutzt, um für beide Länder nach den 1982 bzw. 1987 in Kraft getretenen Anwendungsbeschränkungen für TBT-Antifoulings das aktuelle Niveau der TBT-Belastung über die Imposexausprägung zu ermitteln. Dabei ergab sich speziell für Frankreich, daß in einigen Gebieten noch immer TBT-Konzentrationen oberhalb von 10 ng TBT-Sn/l auftreten, die eine Gefahr für die kommerzielle Austernzucht darstellen. In weiten Gebieten Frankreichs wurden Werte über 2 ng TBT-Sn/l erreicht, so daß empfindliche Arten, wie *Nucella lapillus* und v. a. *Ocenebrina aciculata*, akut bestandsgefährdet sind. Die detaillierten Analyseergebnisse für Frankreich sind in OEHLMANN et al. (1993b) veröffentlicht.

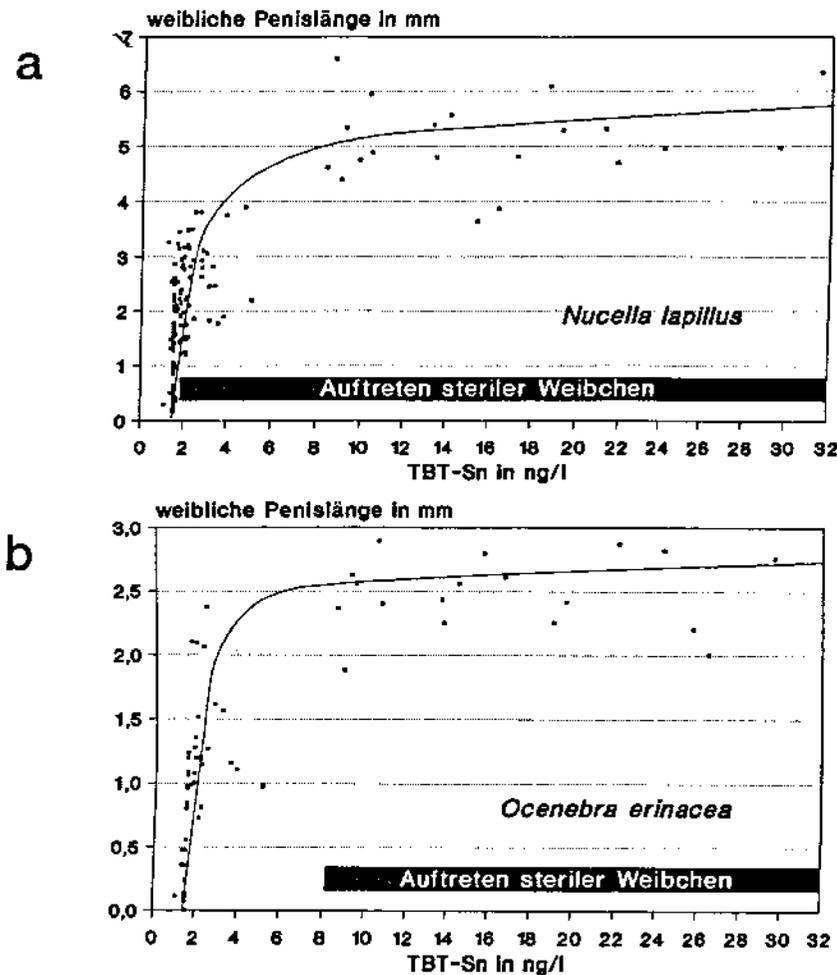


Abb. 7. Durchschnittliche weibliche Penislänge der Muriciden *Nucella lapillus* (a) und *Ocenebra erinacea* (b) in Abhängigkeit von der TBT-Konzentration des Wassers. Die Ausgleichskurven wurden nicht berechnet.

Im letzten Sommer wurde an den Nordseeküsten ein TBT-Biomonitoringprogramm für den letzten Gütebericht der Nordseeschutzkonferenz durchgeführt (HARDING et al., 1992). Dieses Programm wurde mit dem Ziel initiiert, aussagekräftige Daten über die reale TBT-Belastung der Nordsee zu erhalten. Da *Nucella lapillus* als Indikatorart für das Vorhaben ausgewählt wurde, diese Art aber in weiten Bereichen des Untersuchungsgebietes natürlicherweise nicht vorkommt, wurden Transplantate aus gering belasteten schottischen Küstenabschnitten für drei Monate in Kunststoffnetzen an 10 verschiedenen Orten der deutschen Nordseeküste ausgesetzt. Derartige Ansätze können jedoch keine verlässlichen Ergebnisse erbringen, weil die Umgebung artfremd ist und daher der Versuchsansatz bereits ein Streßfaktor für die Tiere ist. Darüber hinaus führt die zu kurze Expositionszeit und die ausschließliche Verwendung ausgewachsener Tiere, die weniger empfindlich sind, zu einem Unterschätzen der tatsächlichen TBT-Belastung. Außerdem wurde bei der Rücksammlung der Transplantate für viele Säcke eine bis zu 100%ige Mortalität festgestellt; in diesen Fällen bleibt unklar, ob die hohe Sterblichkeit auf die artfremde Umgebung oder eine hohe TBT-Belastung zurückzuführen ist. Sinnvoller wäre statt der Verwendung der Transplantate der Einsatz von Bioindikatorarten gewesen, die im zu untersuchenden Gebiet natürlicherweise vorkommen, wie z. B. die Netzreusenschnecke *Hinia reticulata*.

Werden über längere Zeiträume im gleichen Gebiet Untersuchungen unter Zuhilfenahme von Bioindikatoren durchgeführt, so ergeben sich Entwicklungstrends der TBT-Belastung. In Abbildung 9 ist der VDS-Index für *Nucella lapillus*, *Ocenebra erinacea*, *Hinia incrassata* und *H. reticulata* zwischen März 1989 und Mai 1992 an der mäßig belasteten Ile Verte in Roscoff und im stark verschmutzten Hafen von Roscoff wiedergegeben. Auch hier wird die artspezifische TBT-Empfindlichkeit in der unterschiedlichen Höhe des VDS-Index deutlich. Das divergierende VDS-Niveau an beiden Orten zeigt die verschiedene Intensität der TBT-Belastung dieser Biotope.

Obwohl im März 1989 TBT-Antifouling in Frankreich bereits seit mehr als acht Jahren gesetzlichen Anwendungsbeschränkungen unterlagen, ist bis zum Mai 1992 für keinen der untersuchten Orte ein Rückgang der Imposenausprägung festzustellen. Weiterhin ist zu sehen, daß der

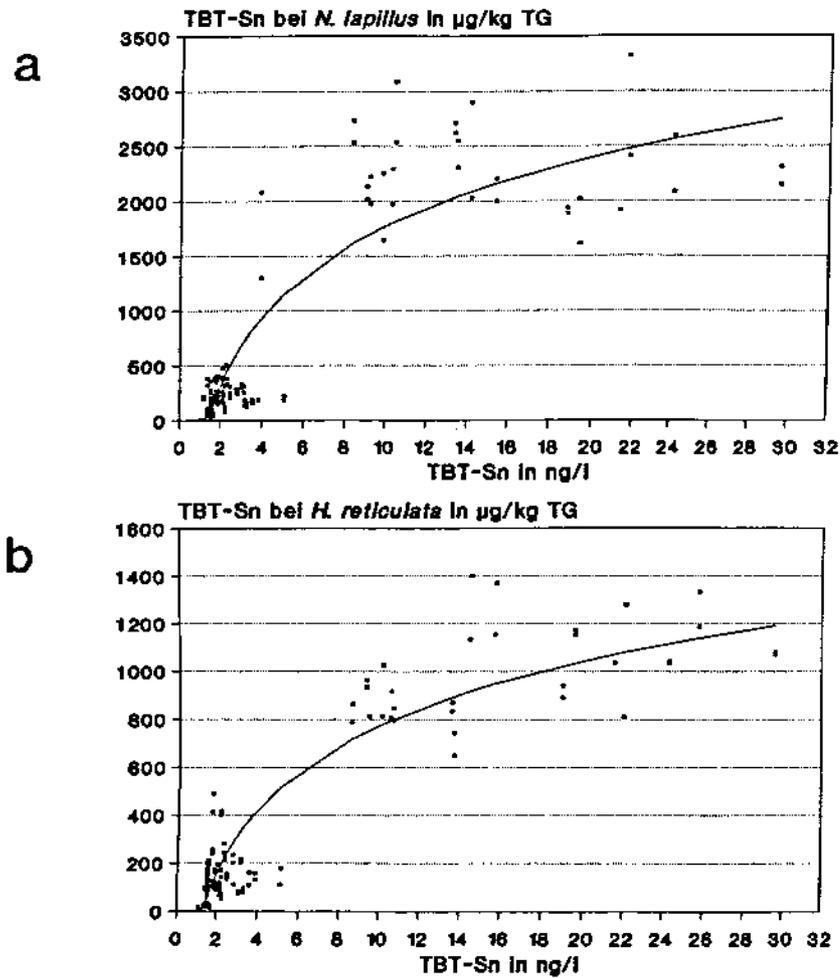


Abb. 8. Durchschnittliche weibliche Penislänge der Bucciniden *Hinia incrassata* (a) und *Hinia reticulata* (b) in Abhängigkeit von der TBT-Konzentration des Wassers. Die Ausgleichskurven wurden nicht berechnet.

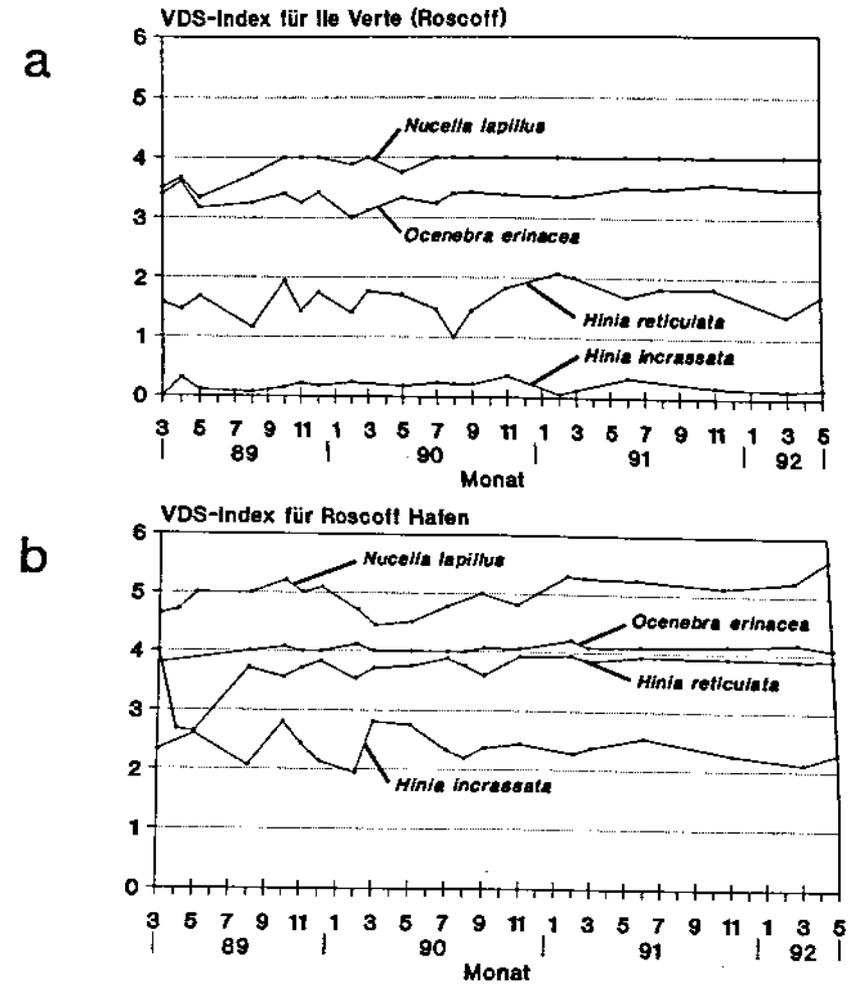


Abb. 9. Entwicklung des VDS-Index für die Arten *Nucella lapillus*, *Ocenebra erinacea*, *Hinia reticulata* und *Hinia incrassata* an der Ile Verte in Roscoff (a) und im Hafen Roscoff (b) zwischen März 1989 und Mai 1992.

Kurvenverlauf für die Ile Verte bedeutend tiefer liegt als im Hafen. Dieses Ergebnis wird im weiteren durch TBT-Analysen des Wassers und der Schneckenewebe (OEHLMANN et al., 1993b) gestützt. Gründe für die unverminderte Fortdauer der Belastung können sein:

(1) Es erfolgt weiterhin ein illegaler Gebrauch von TBT-Antifoulings bei Schiffen unterhalb 25 m Gesamtlänge;

(2) TBT-Antifoulings, die von der Großschifffahrt benutzt werden, halten die TBT-Belastung auf einem Niveau, das keine Verbesserung der Situation erlaubt;

(3) Marine Sedimente speichern Organozinnverbindungen mit langen Halbwertszeiten und geben diese an den Wasserkörper wieder ab, sobald dort die TBT-Konzentrationen sinken;

(4) Süßgewässer und v. a. Kläranlagen stellen eine bisher weit unterschätzte TBT-Emissionsquelle dar (FENT und MÜLLER, 1991; FENT et al., 1991).

Wenn auch die wirklichen Ursachen für diese Beobachtung nur mit Hilfe umfangreicher neuer Untersuchungen geklärt werden können, bei denen das Biomonitoring eine wichtige Rolle spielen wird, bleibt doch festzuhalten, daß die bestehenden Anwendungsbeschränkungen nicht greifen, weil entweder die Verbote mißachtet werden, nicht weit genug gehen oder neue Emissionsquellen nicht erfassen.

### Danksagung

Wir danken Prof. P. Lasserre für die hervorragenden Arbeitsbedingungen während zahlreicher Forschungsaufenthalte in der Station d'Océanologie et de Biologie Marine, Roscoff.

### Literatur

- ALZIEU, C., HÉRAL, M. & DRENO, J.-P., 1989. Lcs peintures marines antisalissures et leur impact sur l'ostréiculture. – Equinoxe 24: 22–31.
- ALLZIEU, C., THIBAUD, Y., HÉRAL, M. & BOUTIER, B., 1980. Evaluation des risques dus à l'emploi des peintures anti-salissures dans les zones conchylicoles. – Rev. Trav. Inst. Pêches. Marit. 44: 306–348.

BRYAN, G. W., GIBBS, P. E., HUGGETT, R. J., CURTIS, L. A., BAILEY, D. S. & DAUER, D. M., 1989. Effects of tributyltin pollution on the mud snail, *Ilyanassa obsoleta*, from York River and Sarah Creek, Chesapeake Bay. – Mar. Pollut. Bull. 20: 458–462.

FENT, K. & MÜLLER, M. D., 1991. Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behavior in a treatment plant. – Environ. Sci. Technol. 25: 489–493.

FENT, K., HUNN, J., RENGGLI, D. & SIEGRIST, H., 1991. Fate of tributyltin in sewage sludge treatment. – Mar. Environ. Res. 32: 223–231.

FIORONI, P., OEHLMANN, J. & STROBEN, E., 1991a. The pseudohermaphroditism of Prosobranchs; morphological aspects. – Zool. Anz. 226: 1–26.

FIORONI, P., OEHLMANN, J. & STROBEN, E., 1991b. The pseudohermaphroditism of prosobranchs: morphological aspects. – Proc. Tenth Intern. Malacol. Congt., Tübingen, 27. August–2. September 1989, Part 1: 47–49.

GIBBS, P. E., BRYAN, G. W., PASCOE, P. L. & BURT, G. R., 1987. The use of the dog-whelk, *Nucella lapillus*, as an indicator of tributyltin (TBT) contamination. – J. Mar. Biol. Ass. U.K. 67: 507–523.

GIBBS, P. E., BRYAN, G. W., PASCOE, P. L. & BURT, G. R., 1990. Reproductive abnormalities in female *Ocenebra erinacea* (Gastropoda) resulting from tributyltin-induced imposex. – J. Mar. Biol. Ass. U.K. 70: 639–656.

GIBBS, P. E., PASCOE, P. L. & BURT, G. R., 1988. Sex change in the female dog-whelk, *Nucella lapillus*, induced by tributyltin from antifouling paints. – J. Mar. Biol. Ass. U.K. 68: 715–731.

HARDING, M. J. C., BAILEY, S. K. & DAVIES, I. M., 1992. TBT imposex survey of the North Sea. UK Department of the Environment. – Contract PECD 7/8/214. Annex 4: Germany. (= Scottish Fisheries Working Paper No. 13/92): 20 Seiten.

HUGGETT, R. J., UNGER, M. A., SELIGMAN, P. F. & VALKIRS, A. O., 1992. The marine biocide tributyltin. Assessing and managing the environmental risks. – Environ. Sci. Technol. 26: 232–237.

JENNER, M. G., 1979. Pseudohermaphroditism in *Ilyanassa obsoleta* (Mollusca: Neogastropoda). – Science 205: 1407–1409.

KALBFUS, W., ZELLNER, A., FREY, S. & STANNER, E., 1991. Gewässergefährdung durch organozinnhaltige Antifouling-Anstriche. – UBA, Berlin. (=

Texte Umweltbundesamt 44/91. Forschungsbericht 126 05010, UBA-FB 91-072).

- OEHLMANN, J., STROBEN, E. & FIORONI, P., 1991. The morphological expression of imposex in *Nucella lapillus* (Linnaeus) (Gastropoda: Muricidae). – J. Moll. Stud. 57: 375–390.
- OEHLMANN, J., STROBEN, E. & FIORONI, P., 1992. The rough tingle *Ocenebra erinacea* (Gastropoda: Muricidae): an exhibitor of imposex in comparison to *Nucella lapillus*. – Helgoländer Meeresunters. 46: 311–328.
- OEHLMANN, J., STROBEN, E. & FIORONI, P., 1993a. Tributyltin (TBT) effects in *Ocenebrina aciculata* (Gastropoda: Muricidae): imposex development, sterilization, sex change and population decline. – Zool. Jb., Abt. Syst. (im Druck).
- OEHLMANN, J., STROBEN, E. & FIORONI, P., 1993b. Fréquence et degré d'expression du pseudohermaphrodisme chez quelques Prosobranches Sténoglosses des côtes françaises (surtout de la baie de Morlaix et de la Manche). 2. Situation jusqu'au printemps de 1992. – Cah. Biol. Mar. (im Druck).
- REXRODE, M., 1987. Ecotoxicity of tributyltin. – Oceans '87. Conference Record 4: 1443–1455.
- SCHULTE-OEHLMANN, U., 1993. Der Genitaltrakt von *Marisa cornuarietis* (Gastropoda, Prosobranchia): Anatomie, Histologie sowie Beeinflussung durch TBT. – Diplomarbeit im Fachbereich Biologie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster.
- SMITH, B. S., 1981. Tributyltin compounds induce male characteristics on female mud snails *Nassarius obsoletus* = *Ilyanassa obsoleta*. – J. Appl. Toxicol. 1: 141–144.
- STROBEN, E., OEHLMANN, J. & FIORONI, P., 1992a. The morphological expression of imposex in *Hinia reticulata* (Gastropoda: Buccinidae): a potential biological indicator of tributyltin pollution. – Mar. Biol. 113: 625–636.
- STROBEN, E., OEHLMANN, J. & FIORONI, P., 1992b. *Hinia reticulata* and *Nucella lapillus* – comparison of two TBT bioindicators. – Mar. Biol. 114: 289–296.
- STROBEN, E., OEHLMANN, J. & FIORONI, P., 1993. The genital systems of *Trivia arctica* and *Trivia monacha* (Prosobranchia: Mesogastropoda) and tributyltin induced imposex. – Zool. Beitr. N.F. (im Druck).

## Antifouling in der Natur und Perspektiven nichttoxischer Schiffsanstriche

Hartmut Sönnichsen

Zoologisches Institut und Museum der Universität Hamburg

### I. Vorbemerkung

Nicht nur Schiffskörper, marine Konstruktionen, Kühlsysteme etc. sind dem Bewuchsdruck mariner Organismen ausgesetzt, sondern auch die im Meere vorkommenden Tiere und Pflanzen müssen ihre Oberflächen von Aufwuchsorganismen freihalten. Angesichts der Sauberkeit von lebenden Meeresorganismen stellt sich die Frage, welche Verteidigungsmechanismen und Strategien die marinen Lebewesen besitzen, um sich vor Aufwuchs zu schützen. Bevor wir uns dieser Thematik zuwenden, sollen zunächst einmal die Aufwuchsprozesse erörtert und die dazugehörigen Fachbegriffe geklärt werden.

### II. Fouling

Taucht man ein Substrat mit einer sauberen, inerten Oberfläche ins Seewasser, wird diese je nach Standort und Expositionszeit mehr oder weniger stark von marinen Organismen bewachsen. Der Besiedlungsvorgang läßt sich in 4 Phasen unterteilen:

#### 1. Biochemische Konditionierung

Innerhalb weniger Sekunden bis Minuten lagert sich ein Film von im Wasser gelösten Makromolekülen (hauptsächlich Glykoproteine) an. Die Absorption von gelösten Substanzen verändert die ursprüngliche Oberflächenspannung und führt zu leicht negativ geladenen Flächen im Spannungsbereich von 30–40 mN/m (ABSOLOM et al., 1983; BAIER, 1970; GOUPIL et al., 1980).

## freie Energie

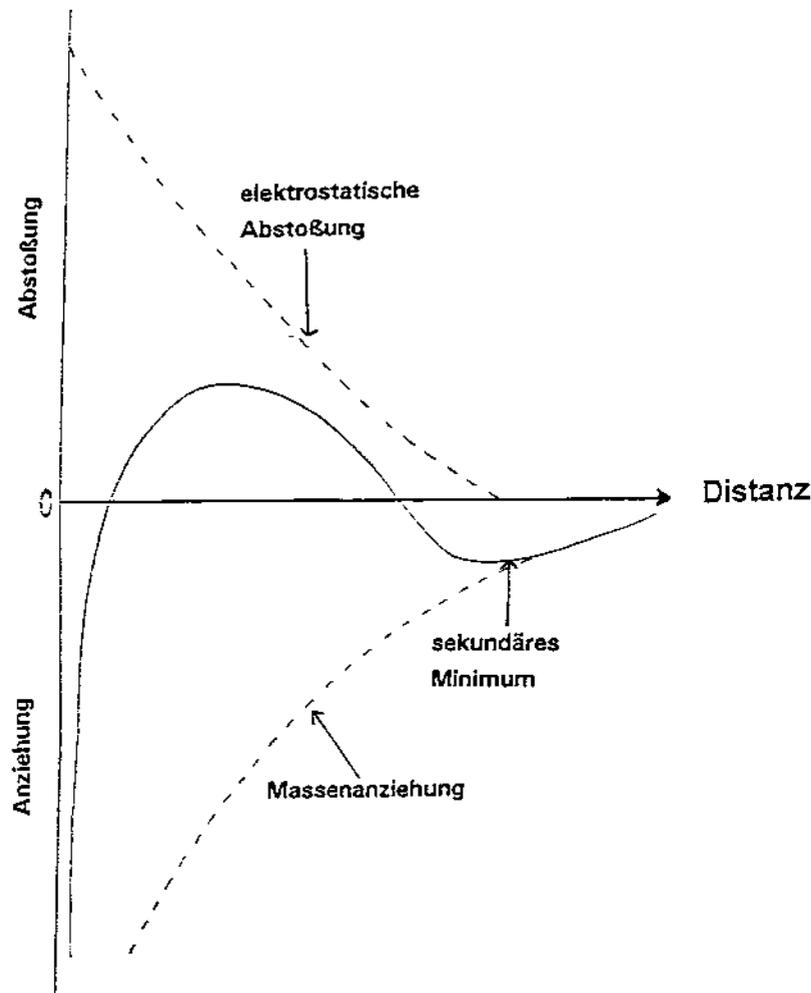


Abb. 1. Dieses Diagramm veranschaulicht die Wechselbeziehung zwischen der freien Energie und der Distanz eines Körpers von der Substratoberfläche. Die Summe aus den Kräften der elektrostatischen Abstoßung und der Massenanziehung ist als durchgezogene Linie dargestellt und gibt die Kraft an, der ein sich einer Oberfläche nähernder Körper (z. B. Bakte-

## 2. Bakterielle Besiedlung (Mikrofoouling)

Ein bakterieller Film beginnt, sich nach einer Stunde zu etablieren. In erster Linie gelangt ein Bakterium in die Nähe einer Oberfläche durch physikalische Kräfte (Mikroturbulenzen, elektrostatische Anziehung, Schwerkraft, Massenanziehungskräfte). An der Oberfläche stößt es auf die stark visköse Grenzschicht (Dicke dieser Schicht etwa ca. 40µm). Diese Schicht muß überwunden werden (Mikroturbulenzen, aktiv durch Flagellenschlag, Diffusion, Schwerkraft), um in Wechselwirkung mit der Oberfläche bzw. den absorbierten Makromolekülen treten zu können (CORPE, 1970; FLETCHER und MC ELDOWNEY, 1984).

## 3. Besiedlung durch eukaryotische Einzeller (Mikrofoouling)

Wenige Tage nach dem Eintauchen setzen sich Kieselalgen, Einzeller und Hefen fest. Wie die Bakterien sind die Kieselalgen ebenfalls in der Lage, ganze Rasen zu bilden und somit stark zur chemisch-biologischen Entwicklung des Substrates beizutragen. Nicht in jedem Fall treten sie nach der bakteriellen Phase auf. Gelegentlich gehören sie zu den Erstbesiedlern.

Protozoen existieren in der sessilen Form (Vorticellatyp) bzw. als mobile Räuber von Mikroorganismen.

In den marinen Aufwuchsgemeinschaften spielen Pilze eine untergeordnete Rolle (CUBA und BLAKE, 1983; HUANG und BONEY, 1983).

## 4. Besiedlung von Makroorganismen (Makrofoouling)

Nachdem sich auf dem Substrat eine Mikrofooulingsschicht entfaltet hat, etablieren sich in der letzten Phase Gemeinschaften aus Makroalgen und Wirbellosen durch Sporen- bzw. Larvenbesiedlung (BAIER et al., 1983; BRANCATO und WOOLACOTT, 1982; EVANS, 1981).

rium) ausgesetzt ist. Bis zum reversibel stabilen sekundären Minimum erfolgt eine Annäherung passiv. Um den folgenden Energieberg zu überwinden, d. h. die Distanz zur Oberfläche verringern, wird Energie benötigt. Erst wenn ein Objekt (z. B. Bakterium) die unmittelbare Nähe eines Substrates erreicht hat, überwiegen die Massenanziehungskräfte derart, daß unter normalen Umständen die Adhäsion irreversibel ist.

# Anheftung

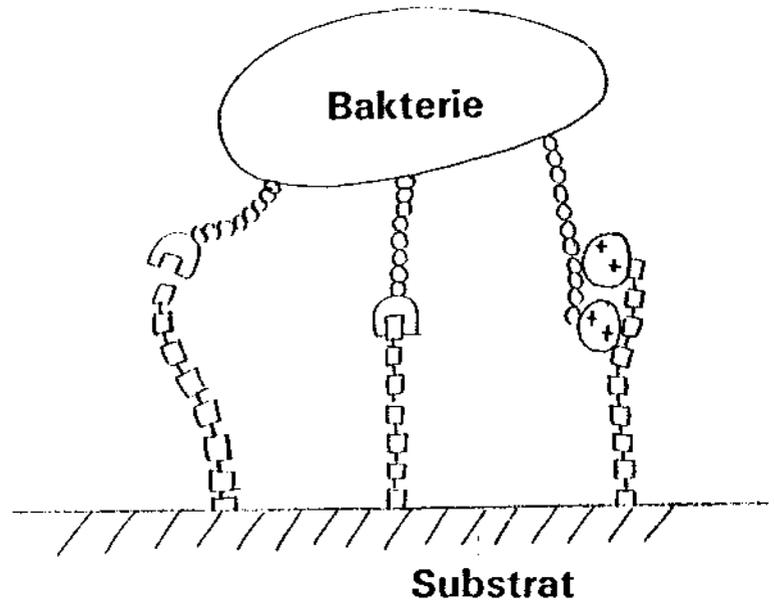


Abb. 2. Bakterien synthetisieren Lektine (dargestellt als Hufeisen) oder andere Polymere, die in der Lage sind, eine Bindung mit Molekülen der Substratoberfläche selbst bzw. mit auf der Substratoberfläche adsorbierten Molekülen herzustellen. Gleichfalls können im Wasser gelöste divalente Kationen Brückenbindungen zwischen Molekülen der Bakterien und der Oberfläche bilden.

### III. Anheftungsmechanismen

Um ein Verständnis für Antifoulingstrategien in der Natur zu bekommen, wollen wir uns etwas genauer vergegenwärtigen, welche prinzipiellen Anheftungsmechanismen von Mikro- und Makrofouling realisiert sind:

Nähert sich z. B. ein Bakterium der viskosen Grenzschicht einer Oberfläche, muß es vorerst diese Barriere mittels Mikroturbulenzen oder Eigenbewegung (Flagellen) überwinden. Da Zellen und die meisten Oberflächen im Wasser negativ geladen sind, ist das Bakterium bei Annäherung an das Substrat zumeist einem Wechselspiel elektrostatischer Abstoßung und Massenanziehungskräften ausgeliefert und wird vorerst in einem Abstand von 3–20 nm gehalten. Dieser Abstand ist zunächst reversibel stabil, aber auch unüberwindlich (Sekundäres Minimum). Um die endgültige irreversible Absorption zu ermöglichen, muß diese Barriere überwunden werden. Die Überbrückung des sekundären Minimums findet mit Hilfe von eigens synthetisierten Polymeren statt, die sich mit den adsorbierten Makromolekülen des Substrates binden können. Eine allmähliche Verkürzung der Polymere führt zur Annäherung der Substrat- mit der Bakterienoberfläche (irreversible Absorption). Eine Annäherung über das sekundäre Minimum hinaus hat zur Folge, daß ab einem bestimmten Punkt die Anziehungskräfte denen der Abstoßung überlegen sind und das Bakterium in unmittelbare Wechselwirkung mit der Substratoberfläche treten kann.

Eine ganz wesentliche Rolle bei diesen Anheftungsprozessen scheinen Lektine, möglicherweise auch andere Polymere, mit bestimmten Erkennungsmodi für Einfachzucker zu spielen. Einfachzucker gehören zu den wichtigen Bausteinen der Glykoproteine; diese wiederum lagern sich auf allen Oberflächen, die im Meer exponiert sind, an. Dieser geniale Mechanismus des Anheftungsprozesses über einen Molekülerkennungsmodi findet wahrscheinlich in Abwandlungen immer wieder Anwendung; so zum Beispiel bei einzelligen Algen, Sporen von Makroalgen, Hefen und Wirbellosenlarven (CORPE et al., 1976; CUBA und BLAKE, 1983; CUNDELL et al., 1977; GOUPIL et al., 1980; KIRCHMANN und MITCHELL, 1981; KIRCHMANN et al., 1982; LAVENDA, 1985; SCHELTENA, 1974; WALT et al., 1985).

Wie finden Epibiose- (und auch Fouling-)organismen ihr bevorzugtes Substrat und auf welche Oberflächebedingungen stoßen sie?<sup>1</sup>

Larven und Sporen treffen auf ein von Mikroorganismen biologisch-

<sup>1</sup> Foulingorganismen = sessile Organismen, die Totsubstrat besiedeln. Epibiosorganismen oder Epibionten = sessile Organismen, die Lebendsubstrat besiedeln.



Bakteriendichte

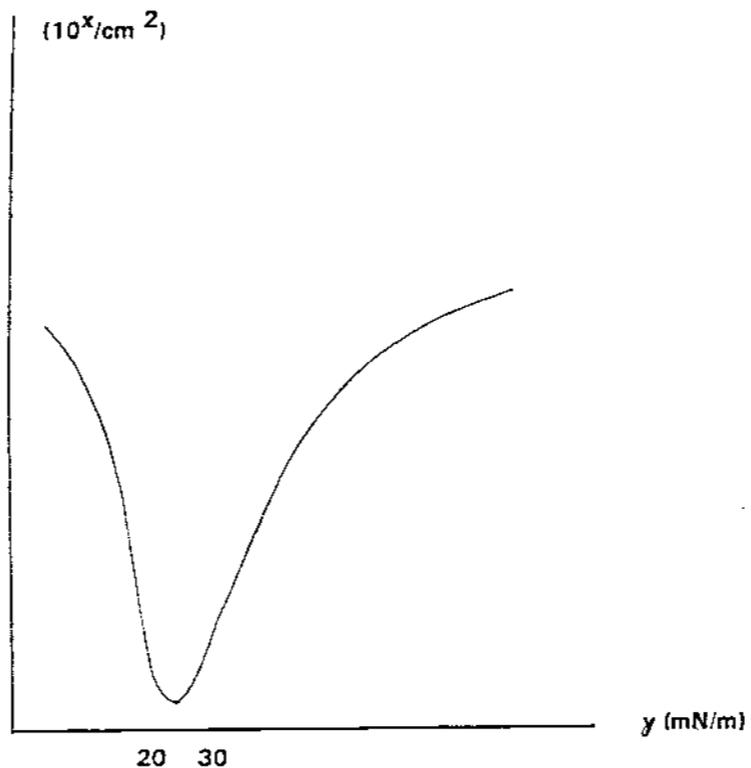


Abb. 3. Schematische Darstellung der Bakterienanheftungsrate in bezug zur Oberflächenspannung. Bei hoher sowie bei niedriger Substratbenetzbarkeit (= Oberflächenspannung) ist die Besiedlungsrate hoch, im Bereich von 20–30 mN/m dagegen gering.

chemisch modifiziertes Substrat. Die Tatsache, daß in der Natur keine bzw. nur sehr kurzfristig mikrofoulingfreie Oberflächen auftreten, legt die Vermutung nahe, daß dieser Sachverhalt von Aufwuchsorganismen genutzt wird. In der Natur finden sich mannigfache Beispiele, nach denen eine geeignete Habitatauswahl chemotaktisch (oder chemosensorisch) über seinen EPS-Film (oder Pheromone mikrobieller Herkunft)

stattfindet. Als EPS werden die Zuckermoleküle bakterieller Herkunft bezeichnet, die in Form von Schleimen sich extrazellulär über einen Bakterienrasen ausbreiten und bestimmend für die Eigenschaften der Bakterienoberflächen sind.

Die Wirtsorganismen beherbergen in der Regel auf ihrer Außenoberfläche eine zumeist spezifische Mikroflora. Diese Gegebenheit kann über das Lektin-EPS-Bindungsvermögen von Epibionten sowohl zur spezifischen Oberflächenerkennung als auch zur Anheftung und somit zur Auswahl des geeigneten Substrates genutzt werden (beispielsweise zeigen *Janua*, *Bugula*, *Crassostrea virginica* [Pazifische Auster], *Chlorella* [Kugelalge] und *Enteromorpha* [Darmalge] diese Fähigkeit zum »bridging«, bisher unbekannt sind die Erkennungsmoleküle). Geläufig aus dem terrestrischen Bereich sind die spezifischen Lektin-Zucker-Erkennungsmuster bei Flechten (Pilz-Alge-Symbiose) und bei der Knöllchenbildung von Leguminosen (Leguminose-Rhizobien-Symbiose).

Für viele Epibionten scheint nicht unmittelbar der Bakterienfilm, sondern eher die von den Mikrobionten an das Medium abgegebenen Stoffwechselprodukte für die Substraterkennung von Bedeutung zu sein (z. B. lipidartige Pheromone) (Dinoflagellaten [Geißeltierchen]; *Dunaliella*, *Aurelia aurita* [Ohrenqualle]; die Qualle *Cassiopea andromeda*; *Cyanea capitata* [gelbe Haarqualle]; *Hydractinia echinata* [Stachelpolyp]; *Ostrea edulis* [Auster]; benthische Vielborster → Partikelauswahl). Vermutlich findet die Verankerung genauso mittels Lektinen oder anderer Erkennungspolymere statt.

Die Induktion zur Besiedlung oder umgekehrt die Substratauswahl kann genauso vom bewachsenen Organismus ausgehen. Es gibt Hinweise, daß Algenextrakte bei einigen Larven den Besiedlungsvorgang auslösen. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß nicht eindeutig geklärt ist, ob die Stimuli von der Wirtspflanze freigesetzt werden oder von der auf ihnen jeweils siedelnden Mikroflora stammen.

In dem überwiegenden Teil bisheriger wissenschaftlicher Untersuchungen konnte demonstriert werden, daß Epibiose- und Foulingorganismen sich bevorzugt auf Oberflächen mit Bakterienflecken ansiedeln. Nur ganz wenige Ausnahmen (*Bugula flavellata*) weisen (unter Laborbedingungen) eine Präferenz für mikrofilmfreie Substrate auf, möglicherweise sind auch nur ungeeignete Stämme getestet worden.

Neben förderlichen Eigenschaften sind in Tests ebenfalls hemmende bakterielle Wirkungen auf z. B. Seepockenlarven (Balaniden) nachgewiesen worden. Welche mannigfachen Methoden die Wirtsorganismen entwickelten, um Bewuchs zu vermeiden, soll im folgenden Kapitel dargestellt werden.

#### IV. Bewuchsverhinderung in der Natur

Marine Organismen besitzen vielfältige Mechanismen, Bewuchs zu verhindern. Die Reaktion hängt im Einzelfall davon ab, wie energieaufwendig eine Verteidigung ist und ob eine eventuelle Besiedlung schadet.

##### 1. Mechanische Verteidigung

###### 1.1 Schleimbildung

Durch die Bildung und Absonderung von Schleimen entwickelt der Wirtsorganismus eine schlüpfrige Oberfläche, die Möglichkeiten zur Anheftung verringert. Diese Verteidigungsmechanismen finden sich bei Algen, Schwämmen, Korallen, Schnecken, Muscheln, Manteltieren und Fischen (GARLAND et al., 1982; SIEBURTH und TOOTLE, 1981; TARGETT et al., 1983).

###### 1.2 Häutung

Organismen, die befähigt sind, ihre Oberfläche zu schälen, befreien sich je nach Ausmaß des Vorganges teilweise oder vollständig von ihrem Bewuchs. Nur wenige Epiphyten (pflanzliche Aufwuchsorganismen) können einer solchen Abwehr standhalten. Sie besitzen lange Wurzeln, mit denen sie sich besonders tief in der Oberfläche verankern können. Häutungsvorgänge zeigen einige Algen (*Ascophyllum nodulosum*; *Halidrys siliquosa*; *Chondrus crispus*), Korallen, Krebse, Seescheiden, Wale und Meeresreptilien (RUSSEL und VELTKAMP, 1984; JAGELS, 1973; MOSS, 1982).

###### 1.3 Reibung

Dieser Mechanismus bezieht Vorgänge mit ein, die wie Graben, Putzen und Schwimmen Reibung hervorrufen. Beispielsweise werden in dicht-

ten Algenbeständen die Thalli durch die Wasserbewegung aneinandergerieben. Bereits bestehender Aufwuchs von Larven und Sporen von Epibionten wird dadurch abgeschürft. Beispiele für Bewuchsverhinderung durch Schwimmen, Graben oder Putzvorgänge finden sich bei jungen Miesmuscheln (Mytiliden), Borstenwürmern (Polychaeten), Krebsen (Crustaceen), Moostierchen (Bryozoen), Stachelhäutern (Echinodermata) (THEISEN, 1972).

##### 2. Physikalische Verteidigung

###### 2.1 Antihafthflächen

Dieser Verteidigungstyp ist bisher auf Lebendoberflächen nicht exakt nachgewiesen worden. Es wird vermutet, daß er durch adhäsionshemmende Oberflächen im Tier- und Pflanzenreich verwirklicht sein könnte. Geeignete Antihafthflächen können beispielsweise Wachse sein. Letzterer Stoffgruppe gehören Vertreter an, die eine Oberflächenspannung im biokompatiblen Bereich (20–30 mN/m) besitzen. In diesem Spannungsbereich ist zum einen die Haftfähigkeit, zum anderen die Siedlungsrate von Epibionten stark vermindert.

Für einige Krebsarten wurde nachgewiesen, daß die Oberfläche der Epikutikula (äußerste Schicht des Panzers) mit einer Wachsschicht überzogen ist (z. B. *Arctia clausi*). Daneben hat man Oberflächenspannungen von 20–30 mN/m bei zwei Hornkorallen (*Pseudopteogorgia acerosa* und *P. americana*) gemessen (LINSKENS, 1963; BALLENTINE, 1979).

###### 2.2 Milieuänderung

Eine zweite Variante der physikalischen Verteidigung stellt der Wechsel zu Gewässern mit unterschiedlichen Salzgehalten dar. In der Regel reagieren die Epibionten sehr empfindlich auf starke Elektrolytschwankungen im umgebenden Milieu und können davon absterben. Tiere, welche periodisch vom Salzwasser zum Süßwasser und umgekehrt wechseln, dürften nur geringe Probleme mit Bewuchs haben (z. B. Wollhandkrabbe, Meeresschildkröte, einige Fische) (CAINE, 1986).



## Maskierung

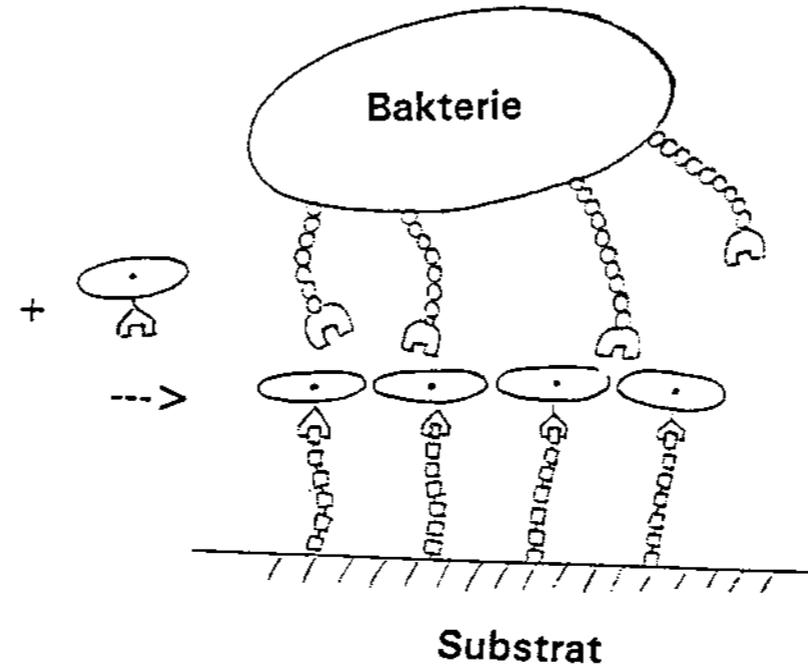


Abb. 4. Sialinsäuren (oval und hufeisenförmig) können leicht Verbindungen mit Zuckermolekülen eingehen. Substrate, die auf diese Weise maskiert sind (z. B. Blutgefäßwände), sind zunächst vor bakterieller Besiedlung geschützt.

### 3. Chemische Verteidigung

#### 3.1. Biogene Gifte

Eine unübersehbare Anzahl toxischer und hochtoxischer Substanzen von marinen Organismen ist bisher untersucht und teilweise analysiert worden. Die Verteidigung durch Toxine gehört wohl zu den wichtigsten

Foulingabwehrmechanismen. Neben fungiziden, antibakteriellen, antialgalen und antilarvalen Sekundärmetaboliten sind viele weitere Substanzen beschrieben worden, die behindernd oder zumindest erschwerend auf Besiedlung wirken.

Die stärkste Epibioseresistenz ist wohl bei den Schwämmen (Homarine = Carboxypyridine), Korallen (Saponine, Diterpene, Homarine, Prostaglandine, Nitrogenheterocyclen, Crassin-Acetate), Seescheiden (Didemnine, Alkaloide, Peptide) und Stachelhäutern (Saponine, Homarine) zu finden. Vielfach richtet sich ihre Defensive gegen den Mikroaufwuchs. Vermutlich wird dadurch die Abwehr gegen Algensporen und Invertebratenlarven erleichtert. Tatsächlich besitzen die Formen mit den aktivsten antibakteriellen Metaboliten die saubersten Oberflächen.

Möglicherweise ist ein großer Teil der untersuchten Substanzen auf Aktivitäten von Mikrobionten zurückzuführen. Viele Nesseltiere, Korallen, Schwämme, Seescheiden leben symbiontisch mit Zooxanthellen (einzellige Algen).

Es wäre vorstellbar, daß Organismen Gifte von Symbionten zu ihrer Verteidigung verwenden. Zwei Beispiele sollen das veranschaulichen:

a) Das tödliche Neurotoxin des Pufferfisches wird von einem Bakterium, das in den Hautschleimdrüsen lebt, synthetisiert.

b) Die Eier einer Garnelenart (*Palaemon macrodactylus*) werden durch den an der Oberfläche siedelnden Bakterienrasen vor dem Verpilzen geschützt.

Ebenso wie Vertreter des Tierreiches besitzen die marinen Pflanzen Abwehrstoffe gegen Epibionten. Zu den bekanntesten Substanzen zählen die Terpene (i. d. R. halogeniert), Phenole (z. T. halogeniert), Tannine, Acetylene, Lipidverbindungen, Proteine. Ihre Wirkung reicht unter anderem von antibakteriell, fungizid, antimikrobiell über antilarval bis fischtoxisch (BAKUS et al., 1986; BURKHOLDER, 1973; GIL-TURNES et al., 1989; DE LORENZO, 1984; LUCKENBACH und ORTH, 1990; MAKI et al., 1989; ROUND, 1981).

#### 3.2 Maskierung

Eine weitere Schutzmaßnahme gegen Absorptionsprozesse kann durch Blockierung der für Anheftungsvorgänge bedeutsamen Rezeptorbin-

## Blockierung

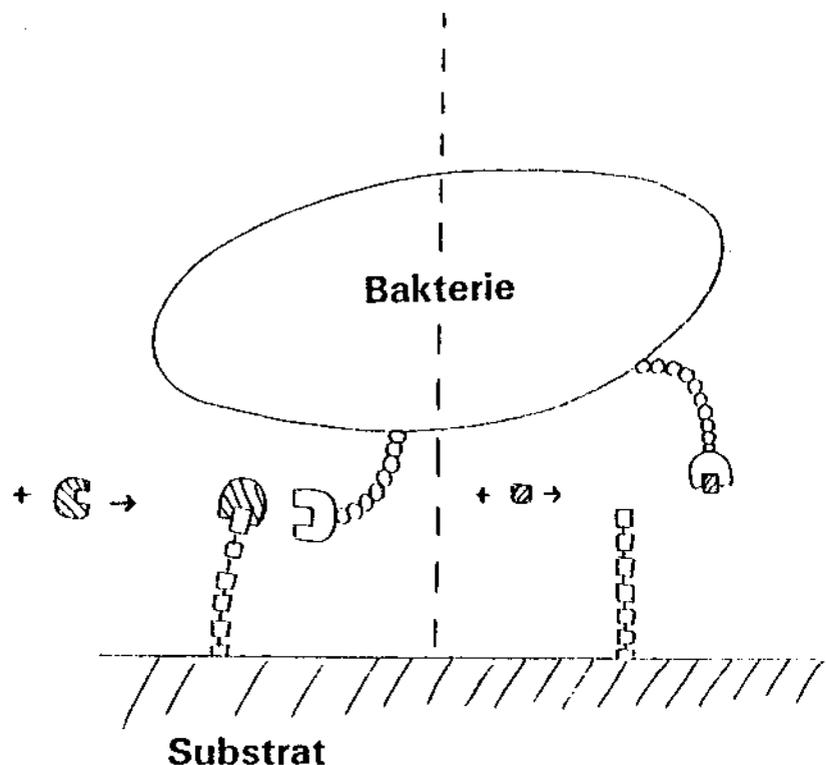


Abb. 5. Dem Medium zugeführte wasserlösliche Substanzen, wie Lektine, können eine Konkurrenzreaktion zu den Bakterienlektinen eingehen. Es ist vorstellbar, daß auf diese Weise die Moleküle der Oberfläche bzw. die an die Oberfläche absorbierten Moleküle für die Bakterienlektine blockiert werden. Genauso läßt sich umgekehrt der funktionale Bereich der bakteriellen Lektinmoleküle durch Zugabe von Einfachzucker in das Medium binden und für Adhäsionsprozesse unbrauchbar machen.

dungsstellen gewährleistet werden. Beispielsweise finden wir dieses Prinzip realisiert auf zellulärer Ebene im Blutgefäßsystem. Sialinsäuren assoziieren unter anderem mit den Oberflächen von Blutkörperchen und Gefäßwänden und verhindern durch sterische und elektrostatische Abstoßungsprozesse (Sialinsäure ist stark negativ geladen) Anheftungs- und Agglutinationsvorgänge. Es ist durchaus denkbar, daß die im Fischschleim vorkommenden Sialinsäuren dazu beitragen, die Epidermisoberfläche vor bakterieller Anheftung zu schützen. Sialinsäuren weisen eine Bindungsaffinität zu Zuckermolekülen auf und können auf diese Weise die Zellglykocalix für Lektine maskieren. Ein begleitender Schutz im Fischschleim könnte von den gelösten Zuckern ausgehen, indem sie die bakteriellen Lektine blockieren (CORFIELD und SCHAUER, 1982; REUTER et al., 1982).

### 4. Biologisch/ökologische Verteidigung

Unter diesem Verteidigungstyp werden Mechanismen verstanden, die dem Organismus durch ein bestimmtes Verhalten oder Erscheinungsbild verhelfen, dem Epibiosedruck auszuweichen (CRISP, 1972a; CRISP, 1974; PADILLA, 1985; ROUND, 1981). Folgende Phänomene lassen sich hierzu anführen:

#### 4.1 Kurzlebigkeit

Ein potentieller Wirt kann durch schnelle Vergänglichkeit für viele Epibionten unattraktiv sein.

#### 4.2 Größe

Sehr geringe Größe bzw. minimales Ausmaß an Oberflächenangebot (z. B. niedrige Algen) können den Organismus vom Bewuchsdruck entlasten.

#### 4.3 Schnellwüchsigkeit

Schnelles Wachstum sorgt für ausreichend bewuchsfreie Bereiche, um lebenswichtige Stoffwechselprozesse (z. B. Photosynthese) zu gewährleisten (Algen).

#### 4.4 Hohe Geschmeidigkeit

Eine stark nachgebende Oberfläche (viele Algen) bietet wenig sicheren Halt für Epibionten.



#### 4.5 Hohe Verbandsdichten

Die Bildung dichter Verbände (viele Algen) kann im Zentrum zur Konzentrationserhöhung biologisch aktiver Metabolite führen. Gegenseitiges Reiben der Thalli kann durch Wasserbewegung erzeugt werden und somit zur Aufwuchsabwehr beitragen.

#### 4.6 Symbiose mit Mikrobionten

Vielfach wird die Fähigkeit mikrobieller Organismen, hochtoxische Substanzen zu synthetisieren, von höheren Organismen über eine symbiotische Beziehung für Verteidigungszwecke genutzt (Pufferfisch → neurotoxisch, Garneleneier [*Palaemon macrodactylus*] → fungizid).

#### 4.7 Inkorporierung von Epibionten

Bei einigen Schwämmen ist dokumentiert, daß sie ihre Epibionten mit einem Epithel überziehen und anschließend verdauen.

### V. Möglichkeiten der technologischen Umsetzung

Bisher fanden nur wenige Abwehrverfahren der Natur in der Antifouling-Technologie Anwendung. Die Fülle an Patenten als Alternativen zu den konventionellen Antifouling-Farben orientiert sich kaum an den genialen Verteidigungsstrategien mariner Organismen. Nur wenige dieser Patente sind in der Antifouling-Wirkung von Nutzen und dann nur in ganz speziellen Einrichtungen anwendbar (CRISP, 1972b; GOUPIL et al., 1973; FURTADO, 1987).

#### 1. Antihafanstriche

Sehr vielversprechend scheinen die Entwicklungen von Antihafmatrizen auf Silikonbasis zu sein. Substrate, deren Oberflächenspannung sich im Bereich zwischen 20 und 30 mN/m (biokompatibler Bereich) befinden, zeigen Antihafwirkung. Letztere beruht zum einen auf der geringen Oberflächenenergie, eine feste Adhäsion ist nicht möglich, zum anderen ist die Anheftungsrate von Aufwuchsorganismen in diesem Bereich stark herabgesetzt (FURTADO, 1987).

#### 2. Biogene Gifte/ablative Farben

Einen bedeutenden Fortschritt in der Antifouling-Technologie stellt die Entwicklung der SPC-Farben dar, das Prinzip der Epibioseabwehr durch Häutung. Zur Anwendung kommen diese ablativen Matrices unerfreulicherweise immer nur zusammen mit Schwermetallen. Der ablativ Prozeß als solcher scheint nur Antifouling-effektiv zu funktionieren, solange der mikrobielle Film eine bestimmte Größenordnung nicht überschreitet. Der Einsatz von Organozinnverbindungen und anderen künstlichen Giften hat unter anderem zur Aufgabe, den Bakterienfilm zu begrenzen und somit den Schälvorgang zu gewährleisten.

Auf den Einsatz von toxischen Verbindungen wird auch in der Natur nicht verzichtet. Der große Unterschied zu den künstlich synthetisierten beruht in der Regel darauf, daß die natürlichen relativ rasch abgebaut werden und für die Lebewelt keine Dauerbelastung darstellen. Es wäre also durchaus sinnvoll, die technologischen Errungenschaften, in diesem Falle die ablativen Farben, mit den Erfindungen der Natur (hochtoxischen AF-Agentien) zu kombinieren. Derzeit laufen Projekte, die nach geeigneten biogenen Giften (bei Schwämmen, Stachelhäutern, Hundshaien) für die AF-Technologie forschen. Sehr wahrscheinlich werden sich einige Substanzen als geeignet für die AF-Technologie erweisen.

Ein wesentlicher Schwerpunkt der Antifouling-Forschungen sollte darin bestehen, symbiotische Bakterien sowie einzellige Algen zu isolieren und zu kultivieren. Aus ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten wäre diese Form der biogenen Toxingewinnung die sinnvollste.

Wie effektiv selbst in sehr geringen Konzentrationen die Wirkung biogener Gifte ist, beweisen Versuche mit Extrakten (Chinone, Styrene, Phenole) von *Dahlbergia retusa*. Bei Konzentrationen von 0,1–10 ppm wirken die Substanzen bereits stark hemmend auf Auskeimung, Wachstum und Regenerationsfähigkeit (im Vergleich Cu bei 0,25 ppm) (BAKUS et al., 1986; DE LA COURT, 1987; MIHM und BANTA, 1987).

#### 3. Hydrogele/Maskierung

Mit Hilfe künstlich hergestellter Gele sind zumindest kurzfristig Antifouling-Wirkungen erzielt worden. Bei diesen gelbildenden Molckülen



handelt es sich um Verbindungen, die sowohl einen hydrophoben als auch einen hydrophilen Anteil besitzen (z. B. Polyethylenoxid + Polypropylenglykol). Als Basis dient ein Substrat mit einer hydrophoben Oberfläche. Die hydrophilen Endungen des Gels orientieren sich in Richtung Wasser, die hydrophoben Anteile assoziieren fest an das Substrat. In dieser Konfiguration werden die Wassermoleküle eiskristallartig geordnet und üben einen starken sterischen Behinderungseffekt auf potentielle Besiedler aus.

Ein vergleichbares, wenn nicht sogar besseres Ergebnis könnte sich durch Einsatz von Sialinsäuren ergeben. Diese stark negativ geladenen Moleküle sind in der Lage, die allgegenwärtigen Zuckermoleküle von Oberflächen zu maskieren, und können auch Wassermoleküle zuordnen. Zusätzlich halten sie, wahrscheinlich über eine Erhöhung der negativen Oberflächenladung, einen Epibionten (Partikel und Zellen sind meist negativ geladen) so weit auf Distanz, daß selbst über Brückenmoleküle eine feste Assoziation mit der Oberfläche nicht mehr möglich ist. Könnte man dieses Prinzip mit ablativen Prozessen koppeln, würde die Oberfläche durch die verjüngenden Prozesse stets aktiv bleiben (CORFIELD und SCHAUER, 1982; FLEMMING und GEESY, 1991; REUTER et al., 1982).

#### 4. Anheftungsblockierung

Ein bisher wenig in die Praxis umgesetzter Ansatz beschäftigt sich mit der Blockierung der für die Absorptionsvorgänge verantwortlichen Polymere (z. B. Lektine  $\leftrightarrow$  EPS). Könnten permanent freigesetzte Stoffe entweder Bindungsstellen seitens des Substrates (i. R. EPS) oder der Epibionten (z. B. Lektine) blockieren, könnte ein Aufwuchs auf der Oberfläche verhindert werden (KIRCHMANN und MITCHELL, 1981; KIRCHMANN et al., 1982).

#### 5. Besiedlungsregulatoren von Bestandsbildnern

Zu den bedeutendsten Foulingorganismen in der Schiffstechnik gehört die Gruppe der Seepocken. Diese Crustaceengruppe scheidet Lockstoffe (Arthropin) in das umgebende Milieu ab und stimuliert dadurch Cyprislarven zum Anheften. Ab einer bestimmten Dichte an Seepocken pro Flächeneinheit wird die weitere Besiedlung durch unbekannte

Hemmechanismen blockiert. Es wäre von hohem Wert für die Antifouling-Forschung, diese Abwehrstrategien zu analysieren und praktisch nutzbar zu machen.

Möglicherweise lassen sich bei anderen wichtigen Bewuchsorganismen vergleichbare Rückkopplungsmechanismen erkennen und verwenden (BURKE, 1986; SCHELTEMA, 1974).

#### Literatur

- ABSOLON, D. R., ALBERTI, F. V., POLICOVA, Z., ZINGG, W., VAN OSS, C. J. & NEWMAN, A. W., 1983. Surface thermodynamics of bacterial adhesion. – *Appl. Environm. Microbiol.* 46: 90–97.
- BAIER, R. E., 1970. Early events of micro-biofouling of all heat transfer equipment. – In: *Fouling of Heat Transfer Equipment*: 293–304.
- BAIER, R. E., MEYER, A. E., DE PALMA, V. A., KING, A. R. W. & FORMALIK, M. S., 1983. Surface microfouling during the induction Period. – *J. Heat Transfer* 105: 618–624.
- BAKUS, G. J., TARGET, N. M. & SCHULTE, B., 1986. Chemical defences of marine organisms: An overview. – *J. Chem. Ecol.* 12 (5): 951–987.
- BALLENTINE, D. L., 1979. The distribution of algal epiphytes on macrophyte hosts Offshore from la Parguera, Puerto Rico. – *Bot. Mar.* 22: 107–111.
- BRANCATO, M. S. & WOOLACOTT, R. M., 1982. Effect of microbial films on settlement of bryozoan larvae (*Bugula simplex*, *B. stolonifera*, *B. turrita*). – *Mar. Biol.* 71: 51–56.
- BURKE, R. D., 1986. Pheromones and the gregarious settlement of marine invertebrate larvae. – *Bull. Mar. Sci.* 39 (2): 323–331.
- BURKHOLDER, P. R., 1973. The ecology of marine antibiotics and coral reefs. – *Biol. Geol. Coral Reefs* 2 (Biol.1): 117–182.
- CAINE, E. A., 1986. Carapace Epibionts of nesting loggerhead Sea Turtles: Atlantic coasts of USA. – *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 95: 15–26.
- CORFIELD, A. P. & SCHAUER, R., 1982. Occurrence of Sialic Acid. – *Cell Biol. Monographs* 10: 5–50.

- CORPE, W. A., 1970. Attachment of marine bacteria to solid surfaces. – Adhesion in biological Systems: 73–87.
- CORPE, W. A., MATSUCHI, L. & ARMBRUSTER, B., 1976. Secretion of adhesive polymers and attachment of marine bacteria to surfaces. – In: Proc. 3rd Int. Biodeter. Symp. Appl. Sci. Publishers: 433–442.
- COURT DE LA, F. H., 1987. The minimum leaching rate of some toxins from antifouling paints required to prevent settlement of fouling organisms. – Biodeterioration 7: 305–308.
- CRISP, D. J., 1972a. Mechanisms of adhesion of fouling organisms. – Proc. 3rd Int. Congr. Mar. Corr. Foul., pp. 88–93.
- CRISP, D. J., 1972b. The role of the biologist in antifouling research. – Proc. 3rd Int. Congr. Mar. Corr. Foul., Nat. Bur. Stand., pp. 691–699.
- CRISP, D. J., 1974. Factors influencing the settlement of marine invertebrate larvae. – In: Chemoreception in marine Organisms, Acad. Press, Lond. NY.
- CUBA, T. R. & BLAKE, N. J., 1983. The initial development of a marine fouling assemblage on a natural substrate in a subtropical estuary. – Bot. Mar. 26: 259–264.
- CUNDELL, A. M., SLEETER, T. D. & MITCHELL, R., 1977. Microbial populations associated with the surface of the Brown Alga *Ascophyllum nodosum*. – Microbial Ecol. 4: 81–91.
- EVANS, L. V., 1981. Marine algae and fouling. – Bot. Mar. 24: 167–171.
- FLEMMING, H. C. & GEESY, G. G., 1991. Prevention of bacterial adhesion. – Proc. Industr. Workshop Industr. Biofouling and Biodeter. 13–14.
- FLETCHER, M. & Mc ELDFORNEY, S., 1984. Microbial attachment to nonbiological surfaces. – Current Perspectives in Microbial Ecology, Proc. 3rd Int. Symp. Microb. Ecol.: 124–129.
- FURTADO, S., 1987. The prospect of non-toxic antifoulings. – TNO Paint Research Institute: Symposium Antifouling, How to Proceed.
- GARLAND, C. D., NASKI, G. V. & Mc MEEKIN, T. A., 1982. Absence of surface-associated microorganisms in adult Oysters (*Crassostrea gigas*). – Appl. Environm. Microbiol.: 1205–1211.
- GIL-TURNES, M. S., HAY, M. E. & FENICAL, W., 1989. Symbiotic marine bacteria chemically defend Crustacean embryo from a pathogenic Fungus. – Science 246: 116–118.
- GOUPIL, D. W., DE PALMA, V. A. & BAIER, R. E., 1973. Prospects for non-toxic fouling resistant paints. – Mar. Ind.: Probl. Opport., Proc. 9th Ann. Conf. Mar. Tech. Soc., Wash. pp. 401–410.
- GOUPIL, D. W., DE PALMA, V. A. & BAIER, R. E., 1980. Physical/chemical characteristics of the macromolecular Conditioning Film in biological Fouling. – 5th Intern. Congr. Mar. Corr. Foul.: 401–410.
- HUANG, R. & BONEY, A. D., 1983. Effects of Diatom mucilage on the growth and morphology of marine algae. – J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 67: 79–89.
- JAGELS, R., 1973. Studies on a marine grass, *Thalassia testudinum*. – Amer. J. Bot. 60: 1003–1009.
- KIRCHMANN, D. & MITCHELL, R., 1981. A biochemical mechanism for marine biofouling. – Oceans 7: 537–541.
- KIRCHMANN, D., GRAHAM, S., REISHI, D. & MITCHELL, R., 1982. Lectins may mediate in the settlement and metamorphosis of *Janua brasiliensis* Grube (Polychaeta: Spirorbidae). – Mar. Biol. Lett. 3: 131–142.
- LAVENDA, B. H., 1985. Brownian Motion. – Am. Sci. 252: 56–67.
- LINSKENS, H. F., 1963. Oberflächenspannung an marinen Algen. – Proc. kon. ned. Akad. wet., C 66: 205–217.
- LORENZO DE, V., 1984. Antibiotic from gram – negative bacteria: do they play a role in microbial ecology. – TIBS June 1984.
- LUCKENBACH, M. W. & ORTH, R. J., 1990. A chemical defence in Crustacea? – J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 137: 79–87.
- MAKI, J. S., RITTSCHOF, D., SCHMIDT, A. R., SNYDER, A. G. & MITCHELL, R., 1989. Factors controlling attachment of bryozoan larvae: A comparison of bacterial films and unfilmed surfaces. – Biol. Bull. 177: 295–302.
- MIHM, J. W. & BANTA, W. C., 1987. The effect of microbial biofilms on organotin release by an antifouling paint. – Biodeterioration 7: 309–314.
- MOSS, B. L., 1982. The control of epiphytes by *Halidrys siliquosa* (Phaeophyta, Cystoseiraceae). – Phycologia 21: 185–191.

- PADILLA, D. K., 1985. Structural resistance of algae to herbivores. – *Mar. Biol.* 90: 103–109.
- REUTER, W., KÖTTGEN, E., BAUER, C. & GIKOK, W., 1982. Biological significance of Sialic Acid. – *Cell Biol. Monographs* 10: 263–305.
- ROUND, F. E., 1981. *The ecology of algae.* – Cambridge University Press.
- RUSSELL, G., VELTKAMP, V. J., 1984. Epiphyte survival on skin-shedding macrophytes. – *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 18: 149–153.
- SHELTEMA, R. S., 1974. Biological interactions determining larval settlement of marine invertebrates. – *Thalassia Jugoslavica* 10 (1/2): 263–296.
- SIEBURTH, J. McN. & TOOTLE, J. L., 1981. Seasonality of microbial fouling on *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus*, *Polysiphonia lanosa* and *Chondrus crispus*. – *J. Phycol.* 17: 57–64.
- TARGETT, N. M., BISHOP, S. S., MC CONNELL, O. JK. & YODER, J. A., 1983. Antifouling agents against the benthic marine diatom *Navicula salinicola*: Homarine from the Gorgians *Leptogorgia virgulata* and *L. setacea* and analogs. – *J. Chem. Ecol.* 9: 817–829.
- THEISEN, B. F., 1972. Shell cleaning and deposit feeding in *Mytilus edulis* (Bivalvia). – *Ophelia* 10: 49–55.
- WALT, D. R., SMULOW, J. B., TURESKY, S. S. & HILL, R. G., 1985. The effect of gravity on initial microbial adhesion. – *J. Coll. Interf. Sci.* 107: 334–336.

## Zusammenfassung

Burkard Watermann  
 LimnoMar, Hamburg

Die Veranstaltung vermittelte einen sehr umfassenden Überblick für den Bereich des Einsatzes und der Folgen von Antifoulinganstrichen für die marine Umwelt.

In dem Beitrag von Herrn Golchert vom Verband Deutscher Reeder wurde deutlich, daß ein Bewuchsschutz in der Handelsschiffahrt für unabdingbar gehalten wird. Zwar sei es in den letzten Jahren gelungen, den Anteil der hochproblematischen Organozinnverbindungen in der Sport- und Handelsschiffahrt stark zurückzudrängen, doch sei es keineswegs so, daß auf Antifoulingbeschichtungen gänzlich verzichtet werden könnte, sondern neue Beschichtungen mit ökologisch verträglicheren Wirkstoffen wären und müßten nun an die Stelle der Organozinnverbindungen treten. Dies sei vor allem Kupfer, und ein Großteil der deutschen Reeder verwende zunehmend diese Farben. Nichttoxische Alternativen seien bisher nicht auf dem Markt erprobt, und es deute vieles darauf hin, daß der erfolgversprechendste Weg im Bewuchsschutz immer noch in der Vergiftung und Abtötung der anhaftenden Organismen bestehe. Fazit: Ohne Gift gehe es nicht, aber man sei offen für alle neuen Entwicklungen auf diesem Gebiet.

In dem folgenden Beitrag von Herrn Rayner von International Farbenwerke wurde der Wille bekräftigt, die Organozinnantifouling zunehmend durch Kupferbeschichtungen zu ersetzen, wobei die International Farbenwerke neben den anderen Anbietern diesen Typ anbietet. Darüber hinaus arbeite die Firma aber verstärkt an einer nicht oder weniger giftigen Alternative in Form von Silikonbeschichtungen, die durch ihre spezifische Oberflächenspannung Organismen an einer festen Verankerung hindern. Erfolgreiche Tests in verschiedenen Anwendungs- und Einsatzbereichen der Schiffahrt hätten bewiesen, daß mit ihrer Hilfe ebenfalls ein wirksamer Bewuchsschutz möglich sei.

Wie sich die Rückstände aus dem bisherigen Gebrauch von toxischen

Antifoulings an der deutschen Nordseeküste niedergeschlagen haben, beleuchtet ein Vortrag von Herrn Watermann von LimnoMar. Aufgrund von Differenzen in bezug auf die geeignetste Analyseverfahren liegen hinsichtlich von Organozinnverbindungen nur wenige und nicht ganz vergleichbare Daten für die deutsche Nordseeküste vor. Messungen in der Wassersäule und im Sediment zeigen aber eindeutige Konzentrationserhöhungen im Bereich von Handels- und Sportboothäfen, in der Nähe von Docks und Werften. Aber auch auf der Hohen See im Bereich der Deutschen Bucht sind im Oberflächenwasser deutlich erhöhte Werte von Tributylzinnverbindungen meßbar, die teilweise schon über der biologischen Effektschwelle liegen.

Hinsichtlich von Kupferbelastungen in Hafensedimenten liegt seit Jahren eine Fülle von Daten vor, doch in der freien See sind in den letzten Jahren in der Deutschen Bucht Konzentrationen gemessen worden, die befürchten lassen, daß Kupfer mit an beobachteten Artenverschiebungen im Phytoplankton beteiligt ist. Daher kann ein Umstieg auf den Wirkstoff Kupfer kaum eine Alternative darstellen, sondern wird neue Probleme aufwerfen. Über den Verbleib der in fast allen Antifoulingfarben vorhandenen »Cotoxicants«, die vor allem als Organo-Stickstoff-Verbindungen vorliegen, gibt es bisher keine Daten, doch zeigen Konzentrationsmessungen verwandter Organo-Phosphorverbindungen Konzentrationen, die befürchten lassen, daß sie biologische Effekte auslösen können.

In sehr aufschlußreichen und informativen Referaten über die biologische Wirksamkeit von Organozinnverbindungen wiesen die Herren Stroben und Oehlmann von der Universität Münster auf die vielfältigen Gefahren dieser Stoffgruppe auf die marine Umwelt hin. Tributylzinnverbindungen gehören zu den wenigen Schadstoffen, die einen spezifischen und kausal rückführbaren Effekt auszulösen vermögen. Er besteht besonders bei Schnecken in der Störung des Hormonhaushaltes, wodurch weibliche Tiere durch eine Überschußproduktion von Testosteron vermännlichen und steril werden. Dies hat in der Nordsee und anderen Weltmeeren zu einem drastischen Rückgang zahlreicher Schneckenpopulationen geführt. Da dieser Effekt schon bei Konzentrationen von wenigen Nanogramm pro Liter auftritt, besteht die Möglichkeit, den Eintrag von TBT-Verbindungen sehr empfindlich aufzu-

spüren und für ein biologisches Effekt-Monitoring zu nutzen. Dies scheint um so notwendiger, als trotz der Verbote in fast allen Nordseeanrainerstaaten, TBT nicht auf Schiffen unter 25 m Länge einzusetzen, die Konzentrationen und Effekte kaum zurückgehen. Das mag teilweise auch damit zusammenhängen, daß nach den Befürchtungen über den Einsatz von TBT in Antifoulingbeschichtungen eine Verlagerung der Anwendungsgebiete vornehmlich in Richtung Holzschutz, Textilkonservierung und Plastikstabilisierung zu verzeichnen ist, so daß es nach wie vor zu Einleitungen kommt.

Da nicht nur technische Materialien im Wasser besiedelt werden, sondern alle Wasserorganismen, war der Beitrag von Herrn Sönnichsen von der Universität Hamburg über biologische Strategien des Bewuchsschutzes von besonderem Interesse. Es liegen zahlreiche Untersuchungen vor, die belegen, daß besonders bodenlebende Organismen in der Lage sind, sich durch zahlreiche Methoden effektiv gegen Bewuchs zu schützen, ohne feststellbare ökologische Schäden zu verursachen. Von Algen bis zu Walen sind mechanische, physikalische, chemische und biologische Verfahren bekannt, die eine bewuchsfreie Oberfläche/Haut sicherstellen. Da die Strategien und Komponenten sehr mannigfaltig sind, konzentrieren sich zur Zeit verschiedene Forschungsvorhaben auf deren Entschlüsselung, um Wege zu finden, wie einige von ihnen technisch umgesetzt werden können. Besonders in der Extraktion von bewuchshemmenden Substanzen aus Korallen, Manteltieren und Algen konnten in den letzten Jahren zahlreiche Erfolge erzielt werden, doch ist es bisher kaum gelungen, hieraus umweltverträgliche Antifoulingbeschichtungen herzustellen.

In einer anschließenden Podiumsdiskussion konnten viele der angesprochenen Probleme vertieft und einige Punkte klarer herausgestellt werden.

- Die Auswirkungen von Antifoulingfarben auf die marine Umwelt sind in Deutschland bisher sehr wenig bekannt und in der Diskussion um die Gefährdung der Meeresumwelt vernachlässigt worden.
- Die Effekte von Organozinnverbindungen auf Meeresorganismen wurden in ihrer Tragweite erst nach 20 Jahren voll erkannt. Bis heute sind diese Verbindungen in der Handelsschifffahrt im Gebrauch, und andere Anwendungsbereiche wie Holzschutz, Textilkonservierungen

und Stabilisierung von PVC nehmen sogar noch zu. Aufgrund der bisher bekannten Wirkungen auf den Hormonhaushalt niederer Organismen und der Befürchtung, daß gleiche Effekte bei höheren Organismen inklusive des Menschen auftreten können, sollte im Sinne einer Vorsorge ein generelles Verbot von Organozinnverbindungen als Biozide ausgesprochen werden.

- Bisher liegen keine Daten für Effekte an Organismen an der deutschen Küste vor. Nur im Rahmen einer Untersuchung der North Sea Task Force Group wurden erste Ergebnisse geliefert.
- Die zunehmenden Bedenken gegen den weiteren Gebrauch von Antifoulingfarben auf der Basis von Organozinnverbindungen, Kupfer und Cotoxicants sollten nicht zu einer neuen Generation von Bioziden, wie Antibiotika, organisch-synthetischen Bioziden, sondern zu nichttoxischen Alternativen oder dem Einsatz biogener Biozide führen.

## Anschriften der Referenten

B. Watermann  
LimnoMar  
Wulfsdorfer Weg 200  
22926 Ahrensburg

H.-J. Golchert  
Verband Deutscher Reeder  
Esplanade 6  
20354 Hamburg

A. Rayner und T. Wendlandt  
International Farbenwerke  
GmbH  
Lauenburger Landstr. 11  
21039 Hamburg

J. Oehlmann  
Institut für Spezielle Zoologie  
und Vergleichende Embryologie  
der Universität Münster  
Hüfferstr. 1  
48149 Münster

E. Stroben  
Institut für Spezielle Zoologie  
und Vergleichende Embryologie  
der Universität Münster  
Hüfferstr. 1  
48149 Münster

H. Sönnichsen  
Zoologisches Institut und  
Museum der Universität  
Hamburg  
Martin-Luther-King-Platz 3  
20146 Hamburg