

Projekt: FE/BUWAL/310.97.115

Verbrauch, Vorkommen in Oberflächengewässern und Verhalten in der Umwelt von Substanzen, die als UV-Filter in Sonnenschutzmitteln eingesetzt werden.

Abschlussbericht

Thomas Poiger
Hans-Rudolf Buser
Markus D. Müller

Wädenswil, April 2001

Autoren: Thomas Poiger, Hans-Rudolf Buser und Markus D. Müller
Eidg. Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau,
CH-8820 Wädenswil
e-mail: thomas.poiger@faw.admin.ch

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	3
2	Einleitung	5
3	Charakterisierung der Untersuchungsgebiete	7
4	Schätzung der Einträge von UV-Filtern in den Zürich- und Hüttnersee	9
4.1	Marktübersicht	9
4.2	Umfrage über die Verwendung von Sonnenschutzmitteln	10
4.3	Schätzung des Eintrages von UV-Filtern in den Zürich- und Hüttnersee	13
5	Bestimmung der Konzentrationen ausgewählter UV-Filter in Seewasser	15
5.1	Auswahl der Analysemethode	15
5.2	Auswahl der Stoffe	15
5.3	Experimentelles Vorgehen	15
5.3.1	Probenahme	15
5.3.2	Referenzverbindungen	16
5.3.3	Aufarbeitung	16
5.3.4	Analyse	17
5.4	Ergebnisse	17
5.4.1	Analyse der Referenzverbindungen	17
5.4.2	Wiederfindung der UV-Filter bei Extraktion aus Oberflächenwasser; Lagerstabilität	21
5.4.3	Nachweisgrenze und Blindwerte	22
5.4.4	Konzentrationen im Hüttner- und Zürichsee	23
6	Weitere Untersuchungen	25
6.1	Vorkommen von UV-Filtern in Zürichsee-Sediment	25
6.1.1	Einleitung	25
6.1.2	Sedimentproben	26
6.1.3	Extraktion	27
6.1.4	Resultate	27
6.2	Bestimmung von UV-Filtern mit "Semipermeable Membrane Devices" (SPMDs)	28
6.2.1	Einführung	28
6.2.2	Experimentelles Vorgehen	29
6.2.3	Ergebnisse	30
7	Schlussfolgerungen und offene Fragen	32
8	Danksagung	34
9	Bibliographie	35
10	Anhänge	38

Glossar

BC	Benzylcinnamat (interner Standard)
BM-DBM	Butyl Methoxy-dibenzoylmethane (UV-Filter)
BP3	Benzophenone-3 (UV-Filter)
Colipa	Europäischer Dachverband der kosmetischen Industrie
DIN	Deutsche Industrienorm
EI	Elektronenstoss-Ionisation (in der Massenspektrometrie)
FDA	Food and Drug Administration, USA
GC	Gaschromatographie
HPLC	High-performance Flüssigchromatographie
INCI	International Nomenclature of Cosmetic Ingredients
M ⁺	Molekülion
MBC	4-Methylbenzylidene Camphor (UV-Filter)
mg	Milligramm = 0.001 Gramm
MS	Massenspektrometrie
ng	Nanogramm = 10 ⁻⁹ Gramm
ng/L	Nanogramm pro Liter
OC	Octocrylene (UV-Filter)
OMC	Octyl Methoxycinnamate (UV-Filter)*
SIM	Einzelionendetektion (in der Massenspektrometrie)
SPMDs	Semipermeable Membrane Devices
UVA	Ultraviolett-Licht im Wellenlängenbereich 320-400 nm
UVB	Ultraviolett-Licht im Wellenlängenbereich 280-320 nm
UVC	Ultraviolett-Licht im Wellenlängenbereich 200-280 nm
VKos	Verordnung über kosmetische Mittel

* Die INCI-Bezeichnung "Octyl-" wurde vor kurzem geändert auf "Ethylhexyl-"

1 Zusammenfassung

Zielsetzung

Stoffe, die als UV-Filter in Sonnenschutzmitteln eingesetzt werden, können während der Sommermonate durch Badende in Oberflächengewässer eingetragen werden. Da der Eintrag direkt erfolgt, d.h. keine Eliminationsprozesse, wie Abbau in der Kläranlage (z.B. bei Haushaltchemikalien) oder im Boden (Pflanzenschutzmittel), vorgelagert sind, könnten möglicherweise auch vermeintlich geringe Mengen zu vergleichsweise hohen Konzentrationen in Gewässern führen. Bis anhin gibt es jedoch nur wenig Informationen über die Mengen an UV-Filtern, die auf diese Weise in die Gewässer gelangen könnten. Die vorliegende Studie hatte zum Ziel, einerseits eine Übersicht über die derzeit verwendeten UV-Filterstoffe zu geben und andererseits anhand zweier ausgewählter Seen (Zürichsee und Hüttnersee), das Auftreten dieser Stoffe in Oberflächengewässern zu untersuchen.

Marktübersicht

In der Schweiz sind momentan 22 Verbindungen als UV-Filter in Kosmetika zugelassen (Positivliste). Die Auswertung der Produktdeklarationen von insgesamt 68 Sonnenschutzmitteln ergab, dass nur ein kleiner Teil der zugelassenen UV-Filter häufig in Produkten eingesetzt wird. Obwohl in den meisten Sonnenschutzmitteln Gemische von mehreren UV-Filtern eingesetzt werden, waren nur 7 Stoffe in über 10% der untersuchten Mittel enthalten. Somit ist die Palette der Stoffe, die möglicherweise in Oberflächengewässern auftreten, relativ überschaubar.

Schätzung der Einträge in Seen

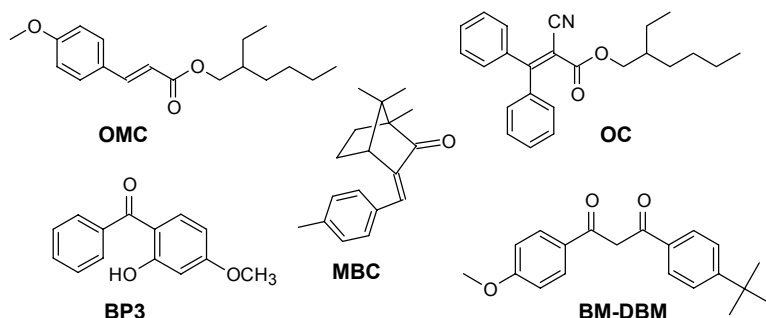
Der Verbrauch von Sonnenschutzmitteln in der Schweiz wird nicht statistisch erfasst. Deshalb musste der Eintrag von UV-Filtern in die Seen indirekt ermittelt werden, indem Badegäste über ihren Gebrauch von Sonnenschutzmitteln (Schutzfaktor, Marke, Häufigkeit der Anwendung, etc.) befragt wurden. Aus diesen Daten wurde mit Hilfe der Zusammensetzungen ausgewählter Produkte die durchschnittliche Zusammensetzung der verwendeten Sonnenschutzmittel berechnet. Dabei zeigte sich, dass die 6 wichtigsten Stoffe ca. 88% der Gesamtmenge an UV-Filtern in den verwendeten Sonnenschutzmitteln ausmachen.

Mit Hilfe der durchschnittlichen Produktzusammensetzung und einer Schätzung über die Besucherzahlen der Badeanstalten und freien Badeplätze an den beiden Seen konnten schliesslich die Einträge von UV-Filtern in die Seen geschätzt werden. Insgesamt würden nach dieser Schätzung 1998 ca. 1000 kg UV-Filter in den Zürichsee und ca. 4 kg in den Hüttnersee eingetragen. Diese Mengen, verdünnt auf das jeweilige Seevolumen, ergeben (theoretisch, maximal erwartete) Konzentrationen (Summe aller UV-Filter) von ca. 250 ng/L (Zürichsee) resp. 4000 ng/L (Hüttnersee).

Messungen in Seen

Die Spurenanalytik für fünf der wichtigsten Stoffe (Rang 1-4 und 6; entsprechend 80% der Gesamtmenge; Figur 1) wurde entwickelt. Die Konzentrationen wurden vor, während und nach der Badesaison 1998 in den beiden Seen mittels Festphasenextraktion und Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) bestimmt.

Erwartungsgemäss waren die Konzentrationen im Hüttnersee höher als im Zürichsee. Die Konzentrationen waren im Sommer am höchsten, wobei im Zürichsee MBC und OMC mit 22, resp. 26 ng/L die höchsten Konzentrationen aufwiesen. Im Hüttnersee waren MBC und BP3 mit 82, resp. 125 ng/L die UV-Filter mit den höchsten Konzentrationen. Die UV-Filter Konzentrationen waren im Sommer generell in der Nähe der Wasseroberfläche am grössten, was übereinstimmt mit der Annahme, dass die Stoffe oberflächlich eingetragen und wegen der Stratifizierung der Seen im Sommer nur langsam in tiefere Schichten eingemischt werden. Im Zürichsee konnte für MBC und OMC ein zweites Konzentrationsmaximum in der Nähe des Seegrundes festgestellt werden, was auf eine Elimination von UV-Filtern aus der Wassersäule via Sorption/Sedimentation hindeutet.



Figur 1: Strukturen und verwendete Abkürzungen der in Seen bestimmten UV-Filter.

Weitere Untersuchungen

Für den Zürichsee wurde anhand von Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten für zwei Stoffe (MBC und OMC) die Verteilung zwischen Schwebstoffen und gelöster Phase geschätzt. Daraus wurde weiter die erwartete durchschnittliche Eliminationsrate via Sorption/Sedimentation (S/S) berechnet und anschliessend die erwartete Konzentration im Sediment ermittelt, unter der Annahme dass lediglich Wasser-austausch und S/S zur Elimination aus dem See beitragen. Die berechneten Konzentrationen von MBC und OMC in den obersten 4 cm Sediment sind 0.6 und 2.5 µg/g Trockensubstanz. Tatsächlich wurden im Sediment jedoch keine UV-Filter nachgewiesen (Nachweisgrenze 15 ng/g TS). Den Gründen für diesen Befund (z.B. möglicher Abbau im Sediment) konnte bis jetzt nicht nachgegangen.

"Semipermeable Membrane Devices" (SPMDs) werden verwendet, um die gelöste (nicht an Partikel gebundene) Fraktion von lipophilen Stoffen in Gewässern selektiv anzureichern und sehr empfindlich zu bestimmen. Um Ihre Eignung für die Bestimmung von UV-Filtern zu prüfen, wurden SPMDs, bestehend aus Triolein-gefüllten Polyethylen-Membran-Schläuchen, im Sommer 1998 ca. 3 Wochen lang in verschiedenen Seen exponiert. Dabei erreichten die untersuchten Stoffe (MBC, OMC und OC) Konzentrationen im Triolein von 360 bis 950 ng/g (Zürichsee) resp. 85 bis 430 ng/g (Greifensee). Umgerechnet auf die Konzentration im Wasser stimmten die Resultate mit den direkt gemessenen Konzentrationen gut überein. Für eine Langzeit-Überwachung wären SPMDs vermutlich recht vielversprechend. Die Anreicherung in SPMDs deutet aber auch auf ein gewisses Bioakkumulationspotential der lipophilen UV-Filter hin, das noch nicht ausreichend untersucht ist.

2 Einleitung

Das Sonnenlicht hat sowohl positive als auch negative Wirkungen auf die Haut und den gesamten Organismus. Bei richtiger Dosierung steigert die Sonnenbestrahlung das Wohlbefinden und die Leistungsfähigkeit. Als Folge der Bestrahlung entwickelt sich die Pigmentierung, als Teil des Eigenschutzes der Haut. Eine übermässige Bestrahlung hingegen führt sowohl zu akuten Schäden (Sonnenbrand) als auch zu chronischen Veränderungen (vorzeitige Hautalterung, Hautkrebs) [1].

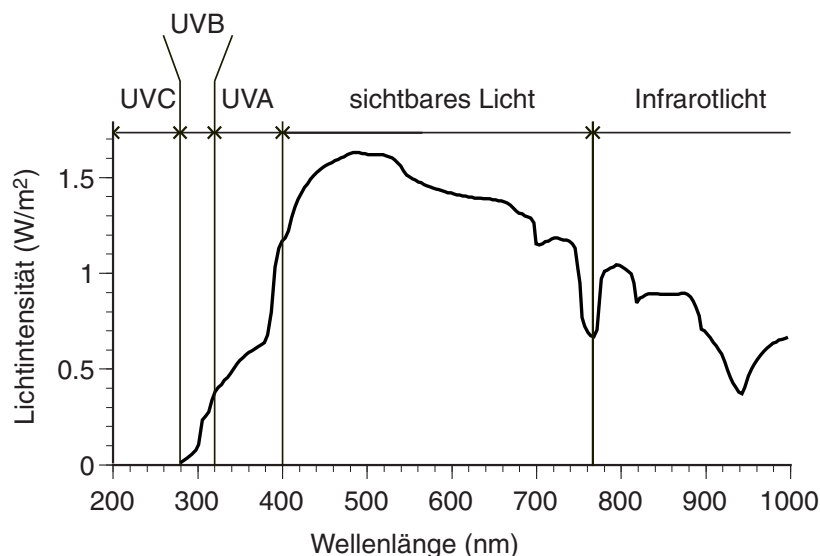
Wegen der unterschiedlichen physiologischen Wirkung wird das UV-Licht in drei Bereiche eingeteilt (Figur 2):

UVC: 200-280 nm

UVB: 280-320 nm

UVA: 320-400 nm

Die kurzwellige UV-Strahlung (UVC) wird in den oberen Atmosphärenschichten absorbiert (Ozonschicht) und spielt deshalb auf der Erdoberfläche keine Rolle. Sonnenbrand entsteht vorwiegend als Folge von UVB Bestrahlung. Während man vor einigen Jahren noch UVB als Hauptursache für chronische Hauterkrankungen ansah, wird heute der UVA-Strahlung ebenso grosse Bedeutung zugemessen [1].



Figur 2: Sonnenlichtspektrum auf der Erdoberfläche (Meereshöhe, Zenithwinkel 0°) adaptiert nach Ref. [2].

Das wachsende öffentliche Bewusstsein für die schädliche Wirkung von UV-Strahlung widerspiegelt sich in der qualitativen und quantitativen Entwicklung des Sonnenschutzmittel-Marktes [3]. In den 50er und 60er Jahren lagen die Schutzfaktoren von Sonnenschutzmitteln meist zwischen 1 und 2, anfangs der 70er Jahre bereits zwischen 2 und 4. Mitte der 70er Jahre galten Faktoren von 4 bis 6 als "starker Lichtschutz". In den 80er Jahren stiegen die Schutzfaktoren auf 20 und seit Mitte der 90er schliesslich bieten alle führenden Hersteller Produkte mit Faktoren von 30 an. Nicht nur die Lichtschutzfaktoren stiegen in diesem Zeitraum an, sondern

auch der Anteil der Bevölkerung, die Sonnenschutzmittel verwenden und somit der mengenmässige Konsum. UV-A Schutz ist ein Thema seit 2 Jahrzehnten, vorerst in Europa, gefolgt von Australien und schliesslich weltweit, mit Ausnahme der USA, wo die Verwendung eines effizienten UV-A Schutzes erst vor wenigen Jahren ermöglicht wurde.

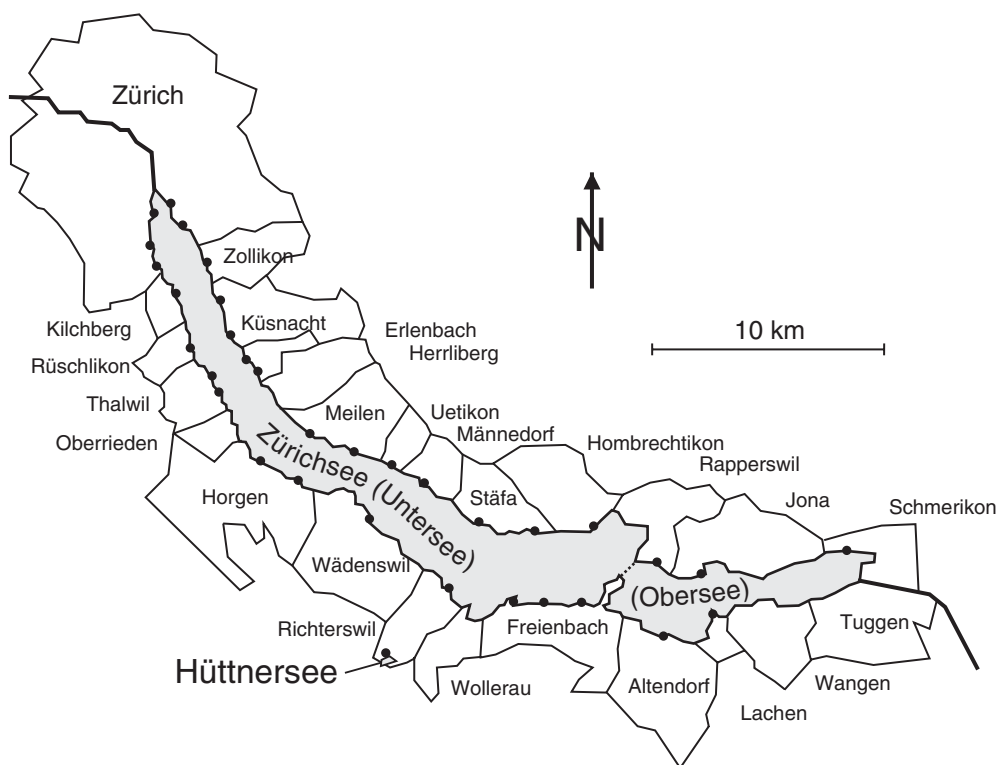
Die Lichtschutzstoffe bilden die Wirkstoffbasis für die kosmetischen Sonnenschutzmittel. Je nach Wirkungsweise spricht man von primären Lichtschutzstoffen, die die Menge an UV-Licht, das die Haut erreicht, reduzieren, oder von sekundären Lichtschutzstoffen, die die photochemische Reaktionskette in der Haut nach UV-Lichtexposition unterbrechen (Antioxidantien, Antiphlogistika). Zu den primären Lichtschutzstoffen zählen einerseits die mineralischen Stoffe Titandioxid und Zinkoxid (Mikropigmente mit Partikelgrössen $<200\text{nm}$), die UV-Licht reflektieren, streuen und absorbieren, und andererseits die UV-Filter, organische Substanzen, die UV-Licht absorbieren [4].

Sowohl UV-Filter, als auch diverse andere Inhaltsstoffe von Kosmetika werden in der Schweiz und in der EU in Positivlisten aufgeführt und sind zulassungspflichtig [5, 6]. Für die Zulassung gelten strenge Richtlinien und dementsprechend aufwendig und umfangreich ist die toxikologische und dermatologische Prüfung dieser Stoffe. Weit weniger gut dokumentiert ist das Umweltverhalten (Eintrag, Verteilung, Abbau) von UV-Filtern. Mit dem steigenden Konsum an Sonnenschutzmitteln, sowie der wegen der höheren Schutzfaktoren grösseren Anteile an UV-Filtern, rückt auch die potentielle Gefährdung der Oberflächengewässer durch UV-Filter zunehmend ins Blickfeld von Wissenschaftlern und Medien [7-9]. Der direkte Eintrag der UV-Filter (von der Haut ins Gewässer), sowie ein gewisses Bioakkumulationspotential der meist fettlöslichen Filter, könnten dabei möglicherweise den eher geringen Verbrauch im Vergleich zu anderen Chemikalien, die in Gewässern gefunden werden (z.B. Waschmitteldetergenzien, Pflanzenschutzmittel), aufwiegen. Daneben könnten aber auch indirekte Einträge (z.B. via Dusche, Kläranlage) eine Rolle spielen, da UV-Filter Sonnenschutzmitteln beim Baden nicht vollständig abgewaschen werden und daher zum Teil erst später (z.B. beim Duschen zu Hause) ins Wasser gelangen und weil UV-Filter auch in vielen anderen Körperpflegeprodukten (Cremes, Shampoos, etc.) enthalten sind.

Die vorliegende Studie hatte zum Ziel, Daten über die relative Wichtigkeit der verschiedenen UV-Filter und über das Vorkommen dieser Stoffe in Oberflächengewässern zu liefern. Wichtige Elemente der Studie sind, neben der Quantifizierung verschiedener wichtiger UV-Filter in ausgewählten Seen, eine Marktübersicht über die verwendeten UV-Filter, eine Erhebung über die Verbrauchergewohnheiten in Bezug auf Sonnenschutzmittel, sowie eine daraus abgeleitete Schätzung der Einträge von UV-Filtern in Oberflächengewässer.

3 Charakterisierung der Untersuchungsgebiete

Als Untersuchungsgebiete wurden zwei Seen ausgewählt, bei denen Einträge von UV-Filtern zu erwarten sind, der Zürichsee und der Hüttnersee (bei Wädenswil). Beide Seen werden intensiv von Badenden besucht, so dass Einträge von UV-Filtern während der Badesaison erwartet werden können (Figur 3), unterscheiden sich jedoch stark bezüglich Grösse, Wasserqualität und weiterer Parameter (Tabelle 1). Der Zürichsee ist eher mässig belastet und wird wegen seines relativ sauberen Wassers intensiv zur Gewinnung von Trinkwasser benutzt. Der Hüttnersee ist stärker belastet, weshalb seit 1983 eine Anlage zur Zirkulationsunterstützung (Winter) und Belüftung des Tiefenwassers (Sommer) in Betrieb ist, die die Sauerstoffkonzentration im See bestimmt [10-12]. Beide Seen sind während der Sommermonate stratifiziert und werden in den Wintermonaten bis zum Seegrund durchmischt.



Figur 3: Zürich- und Hüttnersee mit Badeanstalten.

Die Seen werden monatlich beprobt durch die Wasserversorgung der Stadt Zürich (Zürichsee) und vom Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (Hüttnersee) auf diverse physikalische, chemische und biologische Parameter untersucht. Wasserproben aus dem Zürichsee werden ausserdem monatlich an unserem Labor auf Rückstände von Pflanzenschutzmitteln (ca. 30 Stoffe) untersucht.



Figur 4: Hüttnersee mit Badeanstalt im Vordergrund.

Tabelle 1: Charakteristika der untersuchten Seen.

		Hüttnersee ¹⁾	Zürichsee ²⁾	
	Einheit		Untersee	Obersee
<i>Morphologie</i>				
Volumen	10 ⁶ m ³	1.05	3300	470
Oberfläche	10 ⁶ m ²	0.165	67	20
max. Tiefe	m	13	136	48
<i>Hydrologie</i>				
mittl. Wasserdurchfluss	m ³ /s	0.1	74.7	
mittl. Wasseraufenthaltszeit	Jahre	0.3	1.4	0.19
<i>Einzugsgebiet</i>				
Fläche	km ²	2.3	1760	
Einwohner			350'000	

1) Ref. [11], 2) Ref. [10].

4 Schätzung der Einträge von UV-Filtern in den Zürich- und Hüttnersee

4.1 Marktübersicht

In der Schweiz sind derzeit 22 Verbindungen als UV-Filter in Kosmetika zugelassen, die in der Verordnung über kosmetische Mittel (VKos) aufgeführt sind (Anhang 1, Stand Januar 2000). Die Strukturen, Bezeichnungen nach INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients), Colipa-Nummern, Chemical Abstracts (CAS)-Nummern und zulässige Höchstmengen dieser Stoffe sind im Anhang 1 aufgeführt.

Nicht alle Stoffe werden in Sonnenschutzmitteln gleich häufig verwendet. Verschiedene Stoffe lassen sich unterschiedlich gut formulieren. Je nach Produkt (Creme, Öl, Milch, Gel) und Hersteller werden unterschiedliche UV-Filter eingesetzt. Dabei sind auch für Eigenschaften wie Wasserfestigkeit und UVA-Schutz bestimmte UV-Filter notwendig.

Tabelle 2: Häufigkeit der Verwendung von UV-Filtern in Sonnenschutzmitteln, die sich in der Schweiz im Frühjahr 1998 in Verkauf befanden (gemäss Produktdeklaration; n=68).

Colipa- Nr	Abkürzung	INCI Name	Anzahl Nennungen
66	BM-DBM	Butyl Methoxy-dibenzoylmethane	55
60	MBC	4-Methylbenzylidene Camphor	37
28	OMC	Octyl Methoxycinnamate	36
71	TDSA	Terephthalylidene Dicumyl Sulfonic Acid	19
32	OC	Octocrylene	17
69	OT	Octyl Triazone	12
45	PBSA	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	8
38	BP3	Benzophenone-3	6
13	OS	Octyl Salicylate	5
12	HS	Homosalate	3
40	BP4	Benzophenone-4	2
8	OD-PABA	Octyl Dimethyl PABA	2

Um einen Überblick über die am häufigsten verwendeten Filter in Sonnenschutzmitteln auf dem Schweizer Markt zu erhalten, wurde die Zusammensetzung bezüglich UV-Filter von insgesamt 68 Produkten bestimmt. Die Produkte verteilen sich auf 17 Marken mit Schutzfaktoren von 4 bis 45. Die Zusammensetzung sämtlicher Produkte war auf der Verpackung voll deklariert, d.h. sämtliche Inhaltsstoffe waren in der Reihenfolge des Gehaltes aufgeführt. Die Ergebnisse dieser Erhebung sind in Tabelle 2 zusammengefasst. In der Tabelle nicht aufgeführt sind die mineralischen Stoffe Titandioxid und Zinkoxid.

Aus den Daten in Tabelle 2 wird ersichtlich, dass nur eine kleine Zahl von UV-Filtern häufig in Produkten enthalten sind. Die meisten zugelassen UV-Filter werden nur selten oder gar nicht in Produkten verwendet, die in der Schweiz auf dem Markt sind. Insgesamt spielen die fettlöslichen UV-Filter eine deutlich wichtigere Rolle als die wasserlöslichen. Der am häufigsten deklarierte Filter ist Butyl Methoxy-dibenzoylmethane. Als einziger "echter" UVA-Filter (mit UV-Absorptionsmaximum im UVA-Bereich) findet er in sehr vielen Produkten Verwendung. Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid wurde zwar recht häufig deklariert, allerdings eher im hinteren Teil der Deklaration, also bei den mengenmässig weniger bedeutenden Bestandteilen. Die Bedeutung dieses Stoffes dürfte daher in der Erhebung eher überschätzt werden.

Obwohl die Markterhebung bereits einen guten Überblick über die relative Bedeutung der verschiedenen UV-Filter gibt, ist in Bezug auf quantitative Aussagen Vorsicht geboten. Verschiedene Faktoren beeinflussen das Ergebnis stark. So erfolgte die Auswahl der Sonnenschutzmittel zufällig und nicht nach der Bedeutung der einzelnen Mittel im Markt. Mengenmässig unbedeutende Mittel haben in dieser Erhebung dasselbe Gewicht wie "Kassenschlager". Häufig deklarierte UV-Filter können mengenmässig trotzdem unbedeutend sein. Schliesslich kann ein selten deklariertes UV-Filter in wenigen Produkten mit hohem Lichtschutzfaktor in grosser Menge enthalten und deshalb insgesamt wichtiger sein als ein häufig in Produkten mit kleinem Lichtschutzfaktor vorkommender UV-Filter. Für quantitative Aussagen ist deshalb neben der Zusammensetzung der Mittel auch ein Kenntnis der Verbrauchergewohnheiten in einer Region notwendig.

4.2 Umfrage über die Verwendung von Sonnenschutzmitteln

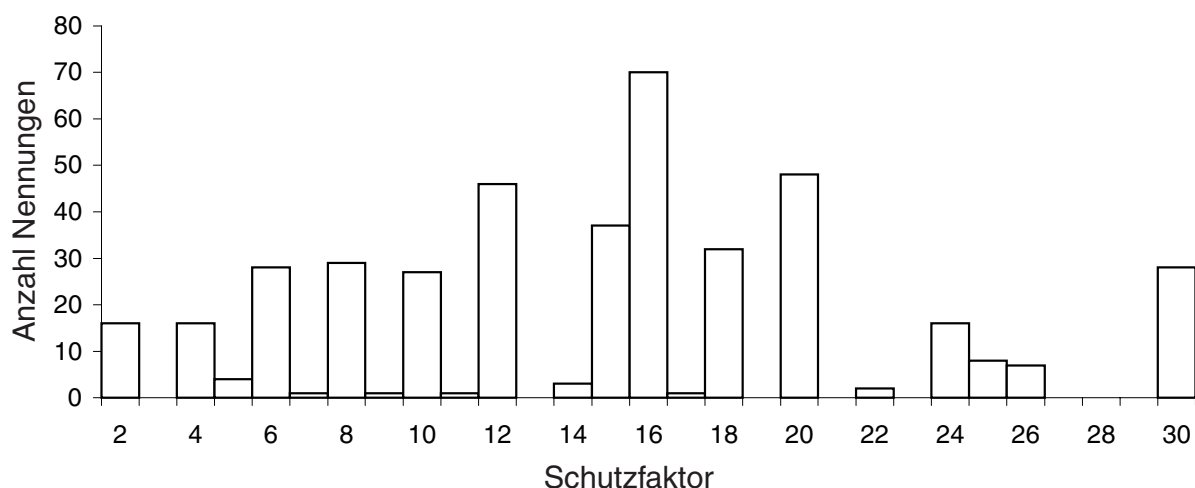
In der Schweiz gibt es keine Verkaufsstatistik über Sonnenschutzmittel. Selbst wenn eine solche Statistik zur Verfügung stünde, wäre daraus nur schwer abzuleiten, welche Mengen in der Schweiz konsumiert werden und welche z.B. zum Badeurlaub ausserhalb der Schweiz mitgenommen werden. Für eine genaue Schätzung der Menge an Sonnenschutzmittel, und daraus abgeleitet der Menge an UV-Filtern, die pro badender Person im Durchschnitt verbraucht wird, wurde eine Umfrage zur Verwendung von Sonnenschutzmitteln in zwei Badeanstalten am Zürichsee durchgeführt.

Die beiden Umfragen wurden an zwei sonnigen, warmen Nachmittagen in den Badeanstalten Au-Wädenswil (7. Aug. 1998) und Zürich Tiefenbrunnen (12. Aug. 1998) durchgeführt. Dabei wurden insgesamt 514 Personen erfasst. Die Badegäste wurden direkt angesprochen und um eine Teilnahme gebeten, wobei ca. die Hälfte

der angesprochenen mitmachte. Die Befragten erhielten einen Fragebogen, der an Ort und Stelle ausgefüllt und anschliessend gleich auf Vollständigkeit der Angaben überprüft wurde. Die Testpersonen wurden danach gefragt, ob sie an diesem Tag Sonnenschutzmittel verwendeten, ob am ganzen Körper, oder nur auf bestimmten Körperstellen, ob ein- oder mehrmals und welche Marke und welchen Schutzfaktor sie verwendeten (Fragebogen siehe Anhang 2). Um die Geduld der Befragten nicht zu sehr zu strapazieren, wurde darauf verzichtet, nach der Art des Produktes (Milch, Creme, etc.) und weiteren Details (z.B. aufgetragene Menge etc.) zu fragen.

Von den Befragten gaben 427 (87 %) an, Sonnenschutzmittel zu verwenden. Etwa die Hälfte der Leute gab an, sich nur einmal einzureiben, die andere Hälfte 2 bis 3 mal. 85 % gaben an, den ganzen Körper eingerieben zu haben, weitere 5 % praktisch den ganzen Körper (z.B. alles ausser das Gesicht). Ein geringer Teil gab an, nur bestimmte Stellen eingerieben zu haben.

Die Verteilung der Schutzfaktoren der Sonnenschutzmittel ist in Figur 5 angegeben. Das Maximum der Verteilung liegt bei Schutzfaktor 16, der Mittelwert bei 15. Der überwiegende Teil (82 %) der angegebenen Produkte stammte dabei von 4 Marken, wobei 14 % der Befragten keine Aussage über die verwendete Marke machten.



Figur 5: Häufigkeitsverteilung der Schutzfaktoren der verwendeten Sonnenschutzmittel

Anhand einer vorliegenden Marktstudie (1999) konnten die Gehalte an UV-Filtern abgeschätzt werden. Die Studie deckt ca. 70% des europäischen Marktes ab und umfasst nicht nur die qualitativen Zusammensetzungen (INCI-Deklaration), sondern auch die Gehalte, welche durch quantitative Analyse (HPLC) bestimmt wurden [13]. Diese Studie bildete die Basis zur Abschätzung der durchschnittlichen Zusammensetzung der Sonnenschutzmittel, die gemäss der Umfrage in den Badeanstalten am Zürichsee verwendet wurden (siehe Tabelle 3).

Um aus der durchschnittlichen Zusammensetzung schliesslich die pro Person im Durchschnitt applizierte Menge zu berechnen, wurden weitere Annahmen getroffen (Tabelle 3). Bei der Bestimmung der Lichtschutzfaktoren wird von einer applizierten Menge von 1.5 (DIN) resp. 2 mg/cm² (FDA) ausgegangen. In der Praxis werden aber häufig geringere Mengen aufgetragen [14, 15]. Für die Berechnungen wurde deshalb

eine applizierte Menge von 1 mg/cm² angenommen. Diese Menge wird ca. 1-3 mal pro Badbesuch aufgetragen, wobei 50% der Badenden nur 1 mal auftragen und ein grosser Teil der Badenden bei der zweiten Auftragung vermutlich weniger sorgfältig alle Stellen berücksichtigen dürfte als beim ersten Mal, weshalb für die Berechnung von durchschnittlich 1.5 Auftragungen ausgegangen wird. Als durchschnittliche Körperfläche wurde 1 m² angenommen; Kinder haben eine geringere, Erwachsene eine grössere Körperfläche. Schliesslich wurde berücksichtigt, dass nur 87% der Befragten angaben, Sonnenschutzmittel zu verwenden.

Tabelle 3: *Durchschnittliche Zusammensetzung der Sonnenschutzmittel.*

Abkürzung	INCI Name	durchschnittliche Menge in Produkt	aufgetragene Menge
		%^{a)}	mg/Person^{b)}
OMC	Octyl Methoxycinnamate	2.4	311
OC	Octocrylene	1.6	212
MBC	4-Methylbenzylidene Camphor	1.5	202
BM-DBM	Butyl Methoxy-dibenzoylmethane	1.3	169
OT	Octyl Triazone	0.9	113
BP3	Benzophenone-3	0.8	107
OS	Octyl Salicylate	0.6	72
PBSA	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	0.5	67
TDSA	Terephthalylidene Dicamphor S.A.	0.1	11
	Total	9.7	1263

a) extrapoliert aus den Gehalten der 10 meist verwendeten Produkte gem. Umfrage

b) Menge im Produkt * 1 mg/cm² * 1 m² Körperfläche * 1.5 Applikationen * 87% eingestrichen.

Mit diesen Annahmen kommt man zu einer durchschnittlich applizierten Menge an Sonnenschutzmitteln pro Badbesucher von 13 g und damit zu einer Menge an UV-Filtern von ca. 1.3 g. Über 70% dieser Menge verteilt sich auf die wichtigsten 4 Substanzen, die wasserlöslichen Filter machen hingegen weniger als 6% aus. Mit Hilfe dieser Daten sollte als nächstes die Menge an UV-Filter abgeschätzt werden, die pro Saison in die beiden untersuchten Seen gelangt.

4.3 Schätzung des Eintrages von UV-Filtern in den Zürich- und Hüttnersee

Um den Zürichsee verteilt befinden sich 33 Badeanstalten, sowie ca. 40 freie Badeplätze (Figur 3). Eine Statistik über die Gesamtzahl der Badebesuche am See gibt es nicht. Nur wenige Badeanstalten (insgesamt 12) führen eigene Besucherstatistiken mit unterschiedlichem Detaillierungsgrad (tageweise-monatlich). Diese Badeanstalten wurden für die Schätzung der Besucherzahlen entlang des Sees in der Saison 1998 herangezogen. Zusätzlich zu den Badestatistiken wurden an mehreren Tagen rund um den See Zählungen in verschiedenen Badeanstalten und Badeplätzen durchgeführt und anhand der Besucherzahlen der Referenzstandorte auf die ganze Saison hochgerechnet. Am Hüttnersee gibt es nur eine Badeanstalt, die jedoch keine Besucherstatistik führt. Für die Berechnung der Besucherzahlen wurde gleich verfahren wie beim Zürichsee, ebenfalls unter Zuhilfenahme der Zahlen der Referenzstandorte. Für die Saison 1998 wurde so eine Gesamtzahl von 1.44 Mio Badegästen am Zürichsee geschätzt, für den Hüttnersee eine solche von 6200. Diese Zahlen liegen vermutlich eher tiefer als in anderen Jahren, da das Wetter im August regnerisch und kühl war [16].

Mit Hilfe der geschätzten Besucherzahlen in den Badeanstalten an den Seen und der Ergebnisse der Umfrage über die Verwendung von Sonnenschutzmitteln kann die Menge an UV-Filtern abgeschätzt werden, die pro Saison in die beiden Seen eingetragen wird. Da die überwiegende Zahl der Sonnenschutzmittel "wasserfest" sind, kann angenommen werden, dass beim Baden nicht die gesamte Menge an UV-Filtern ins Wasser gelangt. Insbesondere die fettlöslichen Filter dürften zu einem grossen Teil an der Haut haften bleiben. Für die fettlöslichen Filter wurde deshalb angenommen, dass nur ein Anteil von 50%, für die beiden wasserlöslichen Filter ein Anteil von 100% in den See gelangt.

Die so berechneten Einträge in die Seen sind in Tabelle 4 aufgeführt. Total wurden in der Badesaison 1998 ca. 1000 kg UV-Filter in den Zürichsee und ca. 4 kg in den Hüttnersee eingetragen. Je nach Stoff waren die Mengen einzelner Stoffe im Bereich von 16 bis 224 kg (Zürichsee), resp. von 70 g bis ca. 1 kg (Hüttnersee). Unter der Annahme, dass sich diese Menge gleichmässig auf das gesamte Seevolumen verteilt, liegen die erwarteten Konzentrationen im Zürichsee im Bereich von ca. 4-60 ng/L (total ≈ 250 ng/L) und im Hüttnersee im Bereich von 60-900 ng/L (total ≈ 4 μ g/L). Wegen des geringeren Seevolumens sind die erwarteten Konzentrationen im Hüttnersee also deutlich höher als im Zürichsee, obwohl die Einträge ca. 200 mal geringer sind.

Sowohl die in die Seen eingetragenen Mengen als auch die daraus abgeleiteten Konzentrationen sind als obere Grenze zu verstehen. Die tatsächlichen Werte liegen vermutlich deutlich tiefer. Bei den Mengen ist insbesondere zu beachten, dass viele "Badegäste" gar nicht ins Wasser gehen. Sonnenbader kühlen sich oft nur unter der Dusche ab, deren Abwasser in vielen Fällen nicht direkt, sondern zuerst in die Kanalisation und via Kläranlage in den See gelangt. Auch führen die Annahmen über die verwendete Menge an Sonnenschutzmitteln und die Anteile (50-100%), die ins Seewasser gelangen, eher zu einer Überschätzung. Zudem ist zu beachten, dass nicht die gesamte Menge an UV-Filtern auf einmal, sondern verteilt über mehrere Monate in den See eingetragen wird. Parallel zum Eintrag in den See verringern aber

laufend verschiedene Prozesse (Verdünnung durch Wasseraustausch, Sorption/ Sedimentation, Abbau) die Konzentration der UV-Filter im See, so dass die Konzentrationen in Tabelle 4 vermutlich nicht erreicht werden.

Tabelle 4: *Pro Saison in die Seen eingetragene Mengen an UV-Filtern und geschätzte Konzentrationen.*

UV-Filter	Zürichsee		Hüttnersee	
	Eintrag (kg) ^{a)}	Konzentration (ng/L) ^{b)}	Eintrag (kg) ^{c)}	Konzentration (ng/L) ^{b)}
OMC	224	59	0.97	924
OC	152	40	0.66	628
MBC	145	39	0.63	598
BM-DBM	122	32	0.52	501
OT	81	22	0.35	335
BP3	77	20	0.33	317
OS	52	14	0.22	213
PISA	96	25	0.41	396
TDSA	16	4	0.07	66
Total	966	256	4.2	3'978

a) aufgetragene Menge (Tabelle 3) * 1.44 Mio Badende * 50% (100%) ausgewaschen

b) Verteilung auf gesamtes Seevolumen (Zürichsee 3'770 Mio m³; Hüttnersee 1.05 Mio m³)

c) aufgetragene Menge (Tabelle 3) * 6200 Badende * 50% (100%) ausgewaschen

5 Bestimmung der Konzentrationen ausgewählter UV-Filter in Seewasser

5.1 Auswahl der Analysemethode

In der Literatur sind diverse Methoden zur Bestimmung von UV-Filtern beschrieben [7, 17-26], wobei die meisten Verfahren zur Identifikation in Sonnenschutzmitteln dienen. Ausnahmen bilden die Verfahren zur Bestimmung von UV-Filtern in Humanserum [18], Muttermilch [17], Wasser und Fischen [7]. High-performance Flüssigchromatographie (HPLC) eignet sich gut für die Bestimmung der fett- und wasserlöslichen UV-Filter in hohen Konzentrationen (Sonnenschutzmittel), hingegen reichen Empfindlichkeit und Selektivität nicht für eine Bestimmung der Stoffe im Spurenbereich. Um UV-Filter im Bereich von wenigen Nanogramm pro Liter in Seewasser nachweisen zu können, wurde deshalb Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) eingesetzt. Diese eignet sich für die meisten der in grösseren Mengen eingesetzten UV-Filter (siehe unten) und erlaubt neben dem empfindlichen Nachweis auch eine Identifikation mit Hilfe der Massenspektren.

5.2 Auswahl der Stoffe

Die Auswahl der Stoffe basierte auf den Daten der Erhebung über die Zusammensetzung von Sonnenschutzmitteln (Tabelle 2) und der Umfrage über die Verwendung von Sonnenschutzmitteln und der daraus abgeleiteten durchschnittlichen Zusammensetzung der Mittel bezüglich UV-Filter (Tabelle 3). Weitere Kriterien bei der Auswahl waren die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Stoffe und damit die Eignung für eine Bestimmung mittels GC-MS.

Aus Tabelle 3 geht hervor, dass ca. 88 % der gesamten Menge an UV-Filtern auf die 6 wichtigsten Stoffe entfallen. Octyltriazone, als fünftwichtigste Verbindung, ist mit einem Molekulargewicht von 822 g/mol nicht mit GC-MS analysierbar und wurde deshalb nicht ins Messprogramm aufgenommen. Die anderen fünf Stoffe, OMC, MBC, OC, BP3 und BM-DBM, sind mehr oder weniger flüchtig und deshalb mit GC-MS analysierbar und wurden für diese Studie als Modellsubstanzen ausgewählt.

5.3 Experimentelles Vorgehen

5.3.1 Probenahme

Wasserproben wurden vom Zürichsee und Hüttnersee jeweils über der tiefsten Stelle aus verschiedenen Tiefen entnommen. Dazu wurde ein Zylinder verwendet, der sich mittels eines Fallgewichtes in der entsprechenden Tiefe verschliessen lässt (Figur 6). Die Wasserproben wurden in Methanol-gespülte 1-L Mineralwasserflaschen abgefüllt und im Kühlschrank bei ca. 3°C gelagert. Die Deckel der Flaschen wurden mit Aluminiumfolie abgedeckt, so dass bei der Lagerung kein Kontakt zwischen Wasser und Kunststoffteilen möglich war. Die Proben wurden innerhalb von 1-3 Tagen aufgearbeitet.

Figur 6: *Probenahme auf dem Zürichsee durch Mitarbeiter der Wasserversorgung Zürich. Das Probenahmegerät (links) wird mit dem Kran zurück an die Wasseroberfläche gehoben. Im Vordergrund: Tisch mit vorbereiteten Probeflaschen.*



5.3.2 Referenzverbindungen

Octyl Methoxycinnamate (Gehalt >98%, EUSOLEX 2292), 4-Methylbenzylidene Camphor (> 99.5%, EUSOLEX 6300), Butyl Methoxy-dibenzoylmethane (>95%, EUSOLEX 9020), Benzophenone-3 (> 99%, EUSOLEX 4360) und Octocrylene (\geq 98%, EUSOLEX OCR) wurden von der Firma Merck (Darmstadt, D) kostenlos zur Verfügung gestellt. Benzylcinnamat (Gehalt \approx 99%, Fluka, Buchs) wurde als interner Standard verwendet. Stammlösungen dieser Verbindungen (1 mg/mL) wurden in Ethylacetat hergestellt, aus denen Verdünnungsreihen in Methanol gemacht wurden.

5.3.3 Aufarbeitung

Alle Aufarbeitungsschritte wurden unter sorgfältiger Vermeidung von Kontamination durch UV-Filter durchgeführt. Bei allen Schritten wurden Handschuhe getragen; Glaswaren und Materialien wurden vor der Verwendung mehrmals mit Ethylacetat und Methanol gespült. Die Wasserproben wurden mittels Festphasenanreicherung an einem makroporösen Polystyrol-Adsorbens (Bio Beads SM-2, Bio-Rad, Glattbrugg) aufkonzentriert. Vor der Anreicherung wurden die Flaschen mit 100 ng Benzylcinnamat (1 ng/ μ L in Methanol) versetzt, kräftig geschüttelt und ca. 10 min stehen gelassen, um eine Verteilung des internen Standards zwischen Partikeln und Wasser, ähnlich der UV-Filter, zu ermöglichen. Das Adsorbens (ca. 6 mL) wurde in eine Glassäule (20x2 cm) mit Fritte gefüllt und mit einem Pfropf aus Glaswolle abgeschlossen, mit ca. 10 mL Dichlormethan, 10 mL Methanol und 50 mL fossilem Grundwasser (Aqui Zürich) gespült. Diese Säulen wurden mehrmals verwendet (bis zu 20 mal), wobei jede Säule nur für Proben aus dem gleichen See eingesetzt wurde. Anschliessend wurden 1-L Wasserproben (inkl. Partikel) über ca. 1h angereichert. Das restliche Wasser wurde mit Luft kurz ausgedrückt und das Adsorbens mit 5 mL Methanol und 10 mL Dichlormethan eluiert. Nach kräftigem Schütteln trennte sich das Eluat in zwei Phasen (Methanol/Wasser, oben; Dichlormethan, unten). Die untere Phase wurde in ein Glasvial transferiert. Durch diesen Verteilungsschritt nach der Elution werden sehr polare Stoffe aus dem Eluat abgetrennt. Das Adsorbens wurde anschliessend noch zweimal mit je 5 mL

Dichlormethan eluiert, die Eluate jeweils im Gefäss mit der Methanol/Wasser-Phase der ersten Elution aufgefangen, geschüttelt und die untere Phase zum vorherigen Eluat hinzugefügt. Anschliessend wurde die Methanol/Wasser Phase verworfen und der kombinierte Dichlormethan-Extrakt bei Raumtemperatur über Nacht verdunstet.

Dieser Rohextrakt wurde anschliessend an Kieselgel aufgereinigt. Zu diesem Zweck wurde Kieselgel 60 (70-230 mesh, Merck) mit einem Wassergehalt von 5% in eine mit einem Glaswoll-Pfropf abgeschlossene Pasteur-Pipette gefüllt (ca. 5 cm) und mit wasserfreiem Natriumsulfat (ca. 2 cm) überschichtet. Diese Mini-Säule wurde mit ca. 5 mL Ethylacetat vorgespült. Der trockene Rohextrakt wurde in 1 mL Ethylacetat aufgenommen, auf die Säule aufgegeben und mit ca. 10 mL Ethylacetat eluiert. Das Eluat wurde auf ca. 200 μ L eingengt.

5.3.4 Analyse

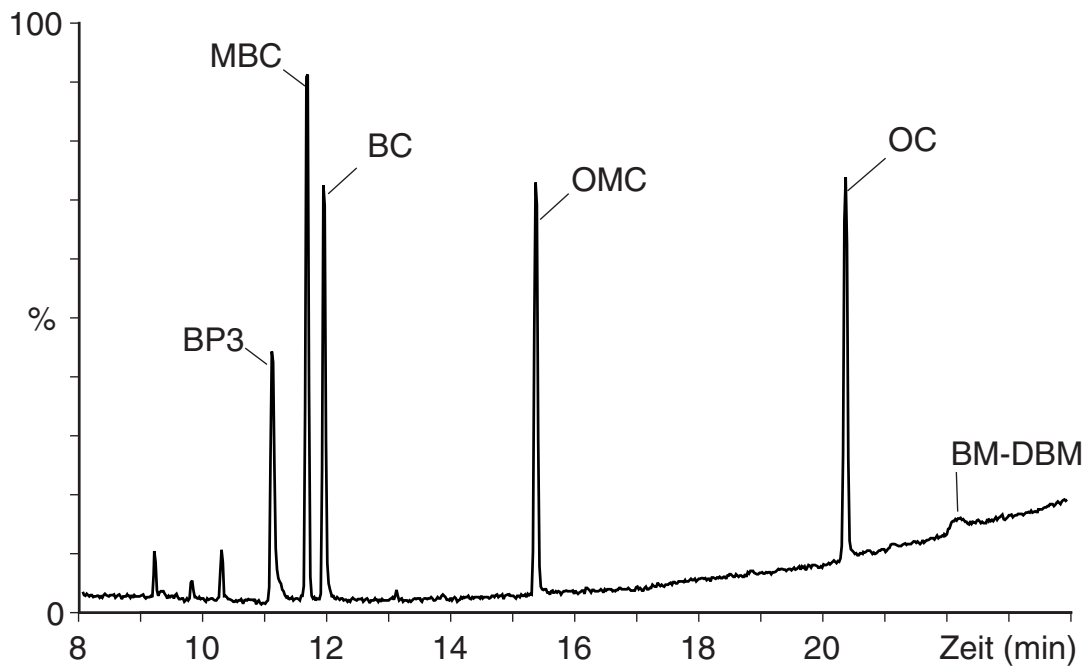
Alle Proben wurden mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) unter Elektronenstoss-Ionisations (EI) Bedingungen (70 eV, 180°C) mit vollen Spektren (TIC) oder Einzelionendetektion ("selected-ion monitoring", SIM) auf einem VG Tribid doppelt fokussierenden Magnetsektor MS (Micromass, Manchester, UK) analysiert. Für die Trennung wurde eine 25-m SE54 fused silica Kapillarsäule (0.32-mm i.D.) mit einer Filmdicke von 0.25 μ m verwendet. Aliquote der Proben (1-2 μ L) wurden bei 70°C on-column injiziert. Das folgende Temperaturprogramm wurde üblicherweise verwendet: 70°C isotherm, 2 min, dann mit 20°/min bis 180°, mit 5°/min bis 280°.

5.4 Ergebnisse

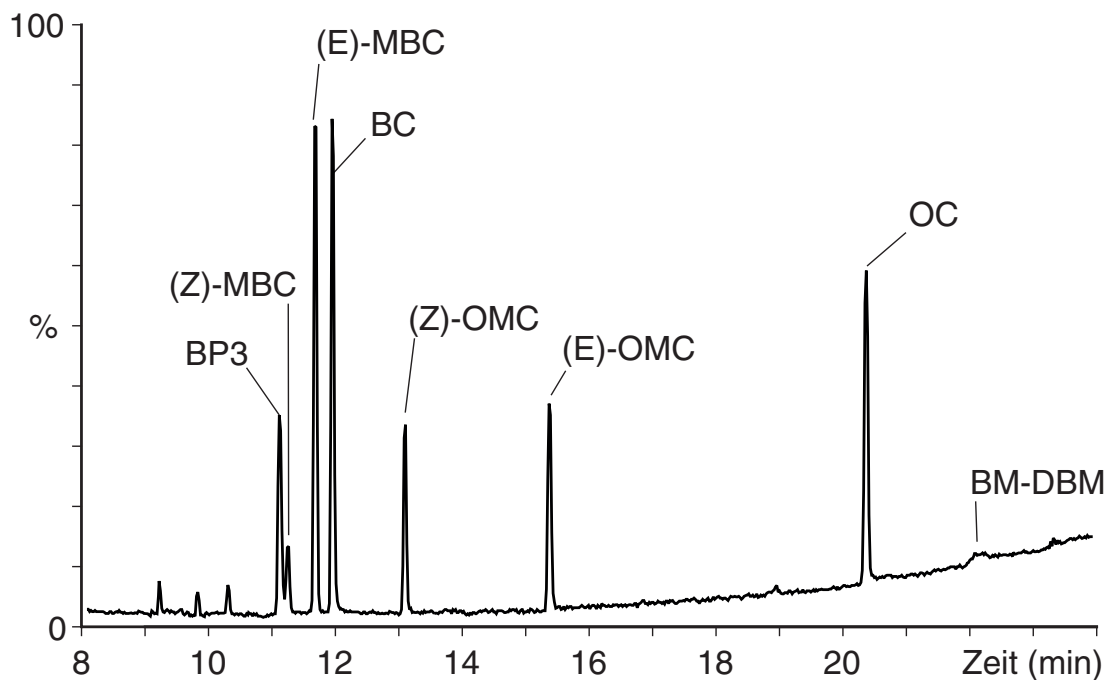
5.4.1 Analyse der Referenzverbindungen

In Figur 7 ist ein GC-MS Chromatogramm der Referenzverbindungen der fünf ausgewählten UV-Filter gezeigt. Die Verbindungen eluieren unter den verwendeten GC-Bedingungen im Temperaturbereich zwischen 200 und 280°C. Allerdings zeigt BM-DBM einen deutlich geringeren Ansprechfaktor als die übrigen Stoffe bei deutlich grösserer Peakbreite. Dies rührt vermutlich daher, dass die Verbindung als β -Diketon Keto-Enol Tautomerie zeigt und sich unter den GC-Bedingungen ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Tautomeren einstellt. Bedingt durch die deutlich tiefere Response ist auch die Nachweisgrenze für diese Verbindung tiefer als für die anderen UV-Filter (siehe unten).

Die beiden UV-Filter OMC und MBC zeigen unter Lichteinfluss eine E-Z (resp. cis-trans) Isomerisierung der Styrol C-C Doppelbindung [27, 28]. Nach einer gewissen Bestrahlungszeit stellt sich ein konstantes Verhältnis von (E)- und (Z)- Isomeren (photostationärer Zustand) ein, der abhängig ist vom Spektrum der Lichtquelle, dem Absorptionsspektrum der Lösung (bzw. des Gefässes) und damit auch von der Konzentration des UV-Filters in der Lösung. In Figur 8 ist ein Chromatogramm derselben Referenzmischung wie in Figur 7 gezeigt, nachdem die Lösung für einige Stunden dem Laborlicht ausgesetzt wurde. Deutlich zu sehen sind die zusätzlichen Peaks für die (Z)-Isomeren von OMC und MBC.



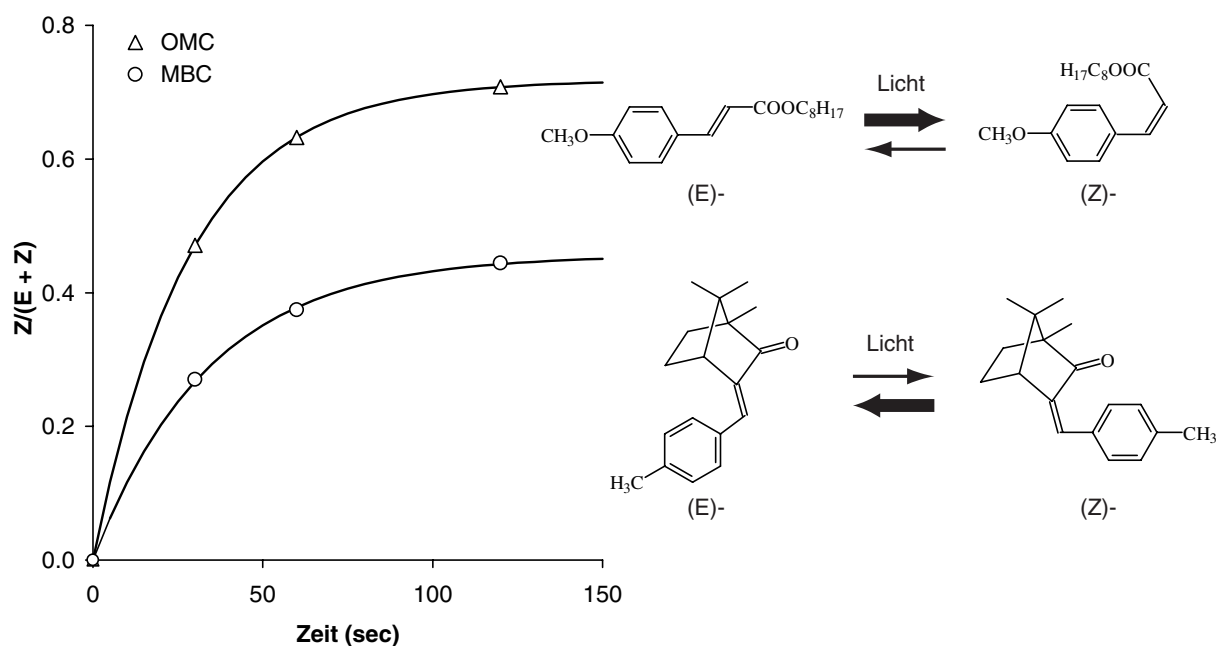
Figur 7: GC-MS (TIC) Chromatogramm eines Gemisches von UV-Filtern: Benzophenone-3 (BP3), 4-Methylbenzylidene Camphor (MBC), Octyl Methoxycinnamate (OMC), Octocrylene (OC) und Butyl Methoxy-dibenzoylmethane (BM-DBM), sowie Benzylcinnamat (BC) als interner Standard; je 2 ng injiziert.



Figur 8: GC-MS Chromatogramm des selben Gemisches wie in Figur 7, aber nach einigen Stunden unter Laborlicht. Beachte Bildung von (Z)-Isomeren von MBC und OMC.

In verdünnter wässriger Lösung (1 µg/L) ist die Isomerisierung sehr rasch, wie in Figur 9 gezeigt. Die Lösungen wurden in Quarzröhrchen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt (Wädenswil, 17. November 1998, mittags) und anschliessend im Dunkeln mit Hexan extrahiert und im Stickstoffstrom eingengt. Unter diesen Bedingungen wird der photostationäre Zustand innert weniger Minuten erreicht. Das *E/Z*-Verhältnis im photostationären Zustand unter diesen Bedingungen ist 0.4 für OMC und 1.2 für MBC. Unter anderen Bedingungen (z.B. Seewasser, Seewasser-Extrakt, Seewasser in Glasflasche weiss/grün, etc.) können diese Verhältnisse aber stark variieren und sich auch während der Probenahme, dem Transport, der Lagerung und Aufarbeitung noch verändern, sofern nicht alle Schritte unter Ausschluss von Licht erfolgen. Eine systematische Untersuchung der *E/Z*-Verhältnisse unter verschiedenen Bedingungen wurde aber nicht durchgeführt, da, wie sich zeigte, die Massenspektren der *cis*- und *trans*-Isomeren von OMC und MBC jeweils identisch sind. Für die Quantifizierung der beiden Stoffe wurde daher angenommen, dass die Response beider Isomeren jeweils gleich ist und die Peakflächen wurden entsprechend addiert. In der Folge wird jeweils die Summe der Konzentrationen der (*E*)- und (*Z*)-Isomere angegeben.

Die Massenspektren der UV-Filter sind in Figur 10 gezeigt. Für die Spurenbestimmung der UV-Filter mit Einzelionendetektion wurden pro Stoff zwei Ionen ausgewählt (siehe Tabelle 5).



Figur 9: *E/Z*-Isomerisierung von Octyl Methoxycinnamate (OMC) und 4-Methylbenzylidene Camphor (MBC) in verdünnter wässriger Lösung unter Einfluss von Sonnenlicht.

Figur 10: Massenspektren der fünf UV-Filter Benzophenone-3 (BP3), 4-Methylbenzylidene Camphor (MBC), Octyl Methoxycinnamate (OMC), Octocrylene (OC) und Butyl Methoxydibenzoylmethane (BM-DBM), sowie des internen Standards Benzylcinnamat (BC).

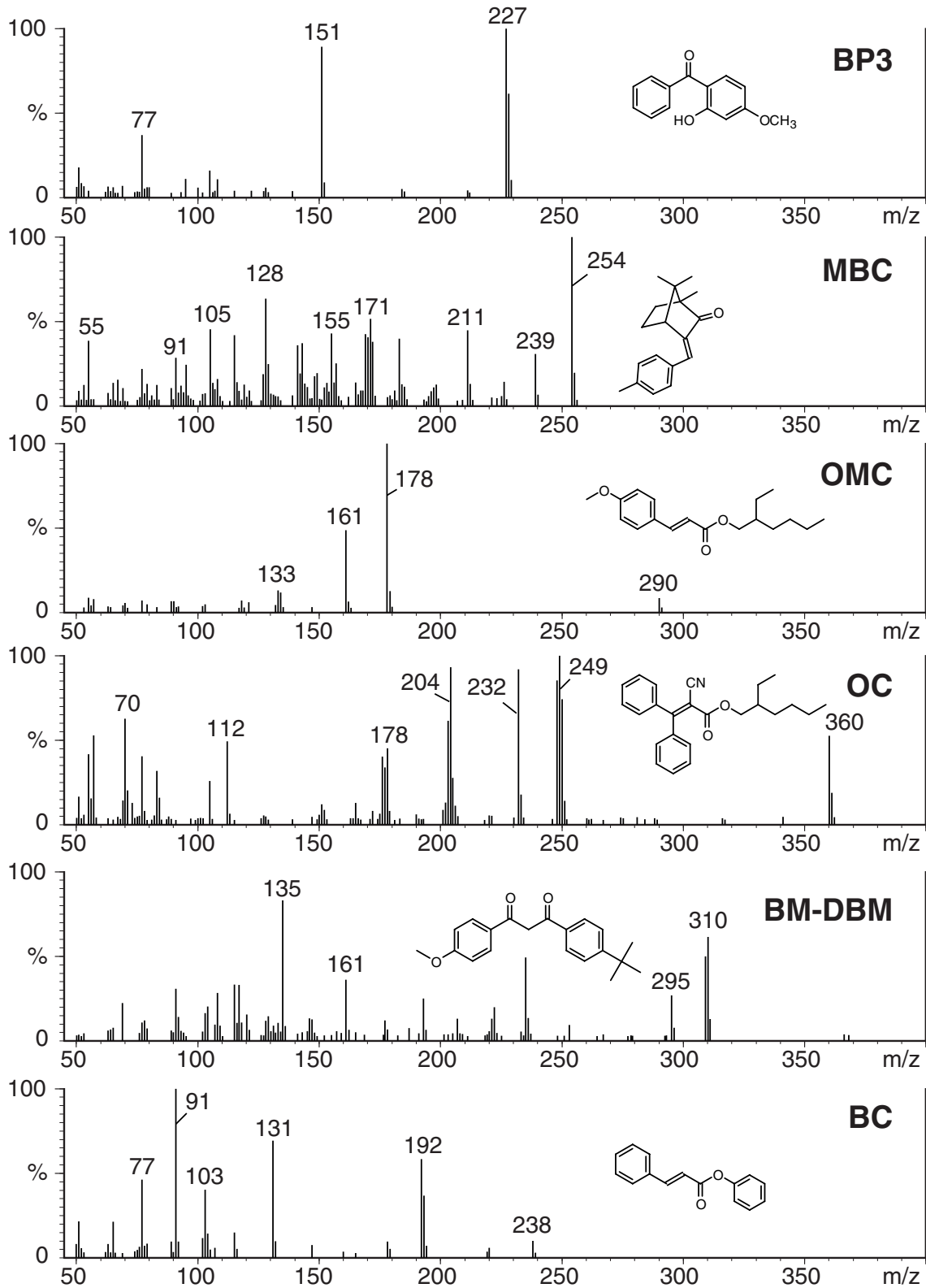


Tabelle 5: Für die Bestimmung mit GC-MS-SIM verwendete Massen.

UV-Filter	Quantifizierungs-Ion		Ion für Bestätigung	
MBC	254	M ⁺	239	(M-CH ₃) ⁺
OMC	161	(M-C ₈ H ₁₇ O) ⁺	290	M ⁺
BP3	227	(M-H) ⁺	228	M ⁺
OC	361	M ⁺	249	(M-C ₈ H ₁₆) ⁺
BM-DBM	310	M ⁺	295	(M-CH ₃) ⁺

5.4.2 Wiederfindung der UV-Filter bei Extraktion aus Oberflächenwasser; Lagerstabilität

Die Wiederfindungsraten für UV-Filter aus Zürichsee-Wasser sind in Tabelle 6 dargestellt. Generell sind die Wiederfindungsraten zufriedenstellend (57-90%). Einzig BM-DBM zeigt eine Wiederfindungsrate von weniger als 50%.

Tabelle 6: Wiederfindung von UV-Filtern (relativ zum internen Standard) aus Zürichseewasser¹⁾

UV-Filter	Gehalt ungespikt (ng/L)	Gehalt gespikt (ng/L)	Recovery %
MBC	8.5	163	77
OMC	3.3	183	90
BP3	3.6	132	64
OC	< 2	114	57
BM-DBM	< 20	84	42

1) Spike Level 200 ng/L

Zusätzlich wurden Versuche zur Stabilität der UV-Filter in Seewasser während der Lagerung durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden Wasserproben (1 L) aus dem Hüttnersee mit je 100 ng MBC, OMC und OC versetzt. Die Gehalte wurden anschliessend sofort, sowie nach 1, resp. 2 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur (20-23°C) bestimmt. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Bei sofortiger Aufarbeitung wurden ähnliche Wiederfindungsraten erhalten wie zuvor beim Zürichsee. Unterschiede sind vermutlich auf den höheren Gehalt an partikulärem Material in Hüttnersee-Wasser zurückzuführen. Bei Aufarbeitung nach einer, resp. 2 Wochen sind die Wiederfindungsraten von OMC deutlich geringer, was auf einen raschen Abbau dieses Stoffes in Seewasser hindeutet. Bei OC ist ebenfalls

eine Abnahme der Wiederfindungsrate festzustellen, allerdings weniger stark. Um möglichst richtige Analysenergebnisse zu erhalten, wurden die Wasserproben deshalb gekühlt aufbewahrt und spätestens nach 1-2 Tagen aufgearbeitet.

Tabelle 7 *Wiederfindung von UV-Filtern aus Hüttnerseewasser¹⁾*

UV-Filter	Wiederfindung (%) bei Aufarbeitung		
	sofort	nach 1 Woche	nach 2 Wochen
MBC	79	82	81
OMC	61	6	11
OC	46	25	27

1) Spike Level 100 ng/L

5.4.3 Nachweisgrenze und Blindwerte

Die Methode ist für vier der fünf ausgewählten UV-Filter sehr empfindlich, d.h. sie erlaubt den Nachweis der Stoffe in sehr tiefen Konzentrationen. Bei Aufarbeitung von 1L-Wasserproben ergeben sich Nachweisgrenzen ($S/N = 3$) von ≈ 2 ng/L für BP3, MBC, OMC, und OC. Die Nachweisgrenze für BM-DBM ist deutlich höher bei ≈ 20 ng/L.

Problematisch bei der Arbeit mit UV-Filtern sind hingegen hohe Blindwerte und sporadisch auftretende, sehr hohe Konzentrationen in einzelnen Proben. In einem ersten Screening wurden Konzentrationen von UV-Filtern in vor Projektbeginn mit ähnlicher Methodik aufgearbeiteten Proben bestimmt. Dabei konnten zeitweilig Konzentrationen von einigen hundert ng/L gefunden werden. Erhöhte Konzentrationen waren aber bei Doppelbestimmungen oft nur in jeweils einer der Proben zu finden, in Tiefenprofilen traten sie nur in einigen, nicht in allen Tiefen auf und im Winter häufiger als im Sommer. Zudem waren auch UV-Filter in Proben aus Bergseen zu finden, die recht hoch liegen und deshalb sehr kalt sind und kaum zum Bad einladen.

Alle diese Beobachtungen zeigen, dass Proben mit UV-Filtern kontaminiert sein können. Die Suche nach den Ursachen ist nicht einfach, da UV-Filter neben Sonnenschutzmitteln noch andere Einsatzgebiete haben. Einerseits sind UV-Filter teilweise auch in Hautcremes und Shampoos enthalten, andererseits werden sie im Materialschutz verwendet. Die Möglichkeiten für Kontaminationen sind vielfältig, z.B. bei der Vorbereitung der Probengefäße, der Probenahme, der Aufarbeitung. Deshalb wurde für diese Studie besonderer Wert auf Vermeidung von Kontaminationen gelegt. Glaswaren und Verbrauchsmaterialien wurden strikte getrennt von denjenigen, die für andere Projekte gebraucht wurden, und bei allen Arbeiten wurden Handschuhe getragen. Zudem wurden, wann immer möglich, Doppelbestimmungen durchgeführt, um Ausreisser besser erfassen zu können. Frisch geöffnete Lösungsmittel enthielten, entgegen den Beobachtungen anderer Wissenschaftler [7], keine nachweisbaren Mengen an UV-Filtern.

5.4.4 Konzentrationen im Hüttner- und Zürichsee

Die Konzentrationen von UV-Filtern wurden in beiden Seen vor, während und nach der Badesaison 1998 gemessen. Die Konzentrationsbereiche sind für die vier untersuchten Stoffe in Tabelle 8 zusammengefasst. Die gemessenen Konzentrationen aller Stoffe waren in beiden Seen tiefer als die aufgrund der Eintragungsschätzungen maximal erwarteten Werte (Tabelle 4). BM-DBM wurde nur im Hüttnersee und nur sporadisch knapp über der Nachweisgrenze gefunden. OC wurde ebenfalls nur im Hüttnersee nachgewiesen.

Tabelle 8: Konzentrationen von UV-Filtern in Seewasser im Jahr 1998, in ng/L.

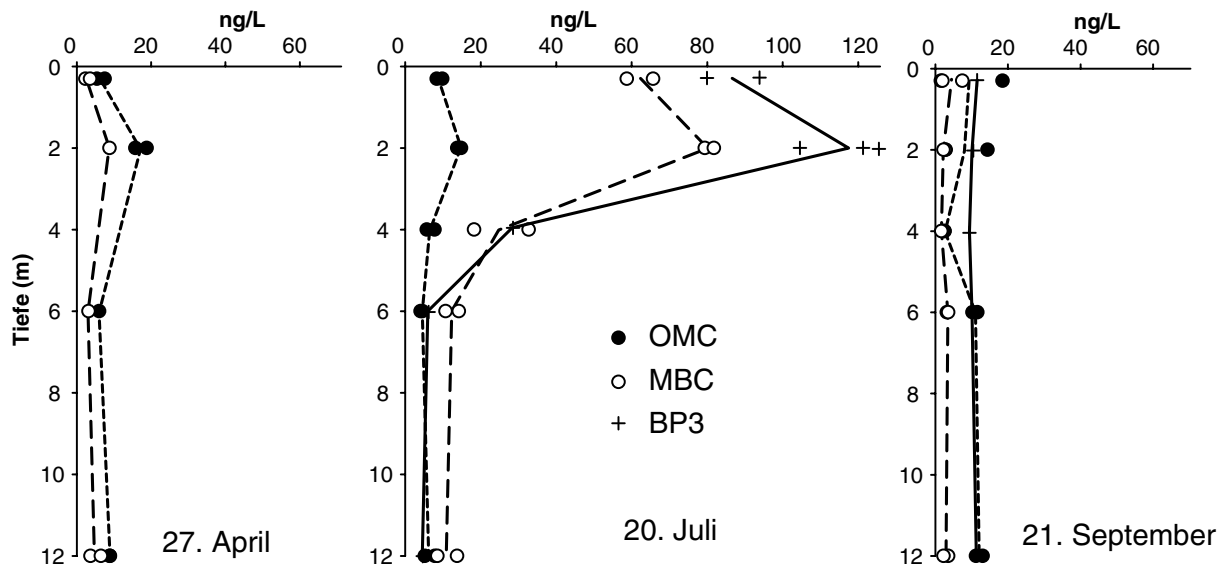
UV-Filter	Zürichsee				Hüttnersee		
	8.4.	8.7.	5.8.	7.10.	27.4.	20.7.	21.9.
MBC	< 2 – 3	3 – 22	4 – 13	– ¹⁾	2 – 9	9 – 82	< 2 – 8
OMC	– ¹⁾	2 – 26	< 2 – 25	2 – 3	5 – 19	4 – 15	< 2 – 19
OC	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	3 – 27	< 2 – 4
BP3	n.a.	< 2 – 4	n.a. ²⁾	n.a.	n.a.	5 – 125	9 – 12
BM-DBM	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20 – 24	< 20

1) Proben kontaminiert mit OMC, resp. MBC.

2) n.a.: nicht analysiert.

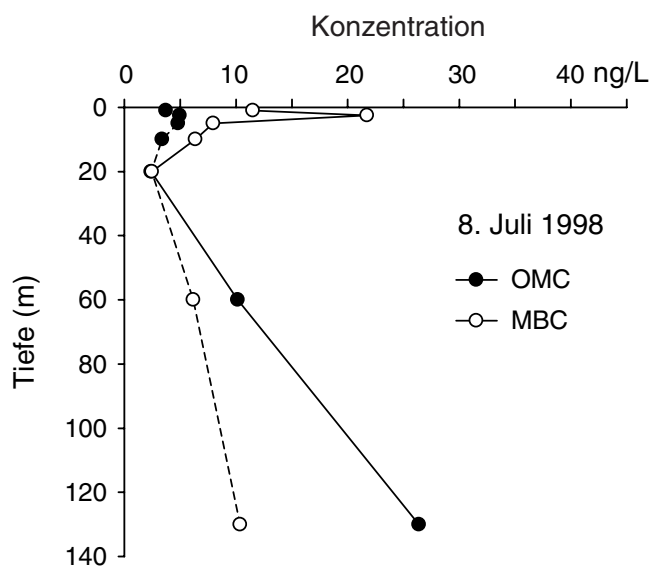
Die drei anderen Verbindungen waren häufiger und in beiden See nachweisbar, wobei die Konzentrationen erwartungsgemäss im Hüttnersee höher waren als im Zürichsee. Die höchsten Konzentrationen erreichten im Zürichsee MBC und OMC (22 und 26 ng/L). Im Hüttnersee wurde hingegen BP3 mit den höchsten Konzentrationen (bis 125 ng/L) gefunden. Die Konzentrationen der übrigen Verbindungen lagen zu allen Zeitpunkten unter 100 ng/L.

In Figur 11 sind drei vertikale Konzentrationsprofile von BP3, OMC und MBC im Hüttnersee dargestellt. Im April (vor Beginn der Badesaison) sind die Konzentrationen aller UV-Filter klein, unter 20 ng/L. Im Juli steigen die Konzentrationen von BP3 und MBC deutlich an, vor allem in der Nähe der Seeoberfläche. Bereits im September sind die Konzentrationen jedoch wieder auf etwa die gleichen Werte wie im April gesunken. Bei BP3 und MBC ist also deutlich ein Eintrag im Sommer zu erkennen. Da dieser Eintrag oberflächlich geschieht und der See im Sommer stratifiziert ist (geringe vertikale Durchmischung), steigen die Konzentrationen vor allem im Oberflächenwasser an. Bei OMC ist der Eintrag weniger gut ersichtlich. Tatsächlich sind die Konzentrationen im April und September eher höher als im Juli. Da Einträge der anderen Stoffe während des Sommers beobachtet werden konnten, darf angenommen werden, dass auch OMC während des Sommers in den See eingetragen wird. Möglicherweise wird OMC aber im warmen und Biomasse-reichen Oberflächenwasser rasch abgebaut, so dass keine nennenswerte Erhöhung der Konzentration beobachtet wird.



Figur 11: Vertikale Konzentrationsprofile von Octyl Methoxycinnamate (OMC), 4-Methylbenzylidene Camphor (MBC) und Benzophenone-3 (BP3) im Hüttnersee, 1998.

Das vertikale Konzentrationsprofil von OMC und MBC im Zürichsee ist in Figur 12 dargestellt. Für MBC findet man, wie im Hüttnersee, eine erhöhte Konzentration im Oberflächenwasser (12-22 gegenüber 3-6 ng/L). Zusätzlich ist auch eine erhöhte Konzentration in der Nähe des Seegrundes ersichtlich. Bei OMC ist diese Konzentrationserhöhung mit der Tiefe noch ausgeprägter. Da die Einträge in den See vorwiegend an der Oberfläche stattfinden und die Durchmischung des Sees erst im Spätherbst erfolgt, kann dieser Effekt am besten mit einem Transport via Sorption/Sedimentation erklärt werden (siehe Kapitel 6.1.1).



Figur 12: Vertikales Konzentrationsprofil von OMC und MBC im Zürichsee (8. Juli 1998; Seemitte, bei Thalwil).

6 Weitere Untersuchungen

6.1 Vorkommen von UV-Filtern in Zürichsee-Sediment

6.1.1 Einleitung

Die untersuchten UV-Filter lagern sich wegen ihres ausgeprägt lipophilen Charakters voraussichtlich stark an partikuläres organisches Material im See an und werden mit diesem ins Sediment transportiert. Um den Einfluss der Sorption/Sedimentation auf die Elimination von UV-Filtern aus der Wassersäule (und damit den Eintrag ins Sediment) abzuschätzen, sollen hier einige Überlegungen angestellt werden.

Der Anteil an UV-Filtern, der an partikuläres Material gebunden ist (f_P), ist abhängig von der Partikelkonzentration im See ($[P]$), dem Anteil an organischem Material (f_{OM}) in den Partikeln, sowie dem Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und organischem Material (K_{OM}) und kann durch folgende Gleichung beschrieben werden [29]:

$$f_P = \frac{f_{OM} \cdot [P] \cdot K_{OM}}{1 + f_{OM} \cdot [P] \cdot K_{OM}} = \frac{[POM] \cdot K_{OM}}{1 + [POM] \cdot K_{OM}}$$

Für den Zürichsee standen keine Messdaten für die Konzentration an partikulärem organischem Material, $[POM]$, zur Verfügung. Deshalb wurde ein typischer Wert für die Konzentration von partikulärem organischem Kohlenstoff (POC) in voralpinen Seen [30] verwendet (Annahme: $[POM] \approx 2 \cdot [POC]$).

Da für die UV-Filter keine Daten zu K_{OM} zur Verfügung stehen, wurden K_{OM} -Werte aus Octanol/Wasser Verteilungskoeffizienten abgeschätzt (K_{OW}) [31]:

$$\log K_{OM} = 1.01 \cdot \log K_{OW} - 0.72$$

$(L/kg_{OM}) \quad (L_{Wasser}/L_{Octanol})$

Die Rate für die Elimination der UV-Filter aus der Wassersäule (k_S) kann nun aus f_P , der Sedimentationsgeschwindigkeit v_S (in m/d) und der mittleren Wassertiefe, h , berechnet werden [29]:

$$k_S = f_P \cdot \frac{v_S}{h}$$

Die so berechneten Eliminationsraten für den Zürichsee sind in Tabelle 9 für MBC und OMC dargestellt. Die Berechnungen zeigen, dass sowohl MBC als auch OMC trotz ihrer lipophilen Eigenschaften überwiegend in gelöster Form vorliegen, was auf die relativ geringe Menge an partikulärem organischem Material zurückzuführen ist. Die Eliminationsraten von 0.0006 und 0.0045 d^{-1} liegen im Bereich der mittleren Wasseraustauschrates des Zürichsees von 0.002 d^{-1} . Unter der Annahme, dass keine sonstigen Prozesse (Photolyse, biologischer Abbau) an der Elimination beteiligt sind, beträgt der Anteil der Sorption/Sedimentation an der Gesamtelimination von MBC und OMC 25, resp. 70%, d.h. ein signifikanter Teil der in den See eingetragenen

Menge könnte ins Seesediment gelangen, sofern keine Abbauprozesse an der Elimination beteiligt sind. Die erwartete Konzentration im Seesediment kann folgendermassen ermittelt werden:

$$[UF]_s = \frac{k_s}{(k_s + k_w)} \cdot \frac{Q_{in}}{Q_s}$$

wobei $[UF]_s$ die Konzentration der UV-Filter im Sediment ist, Q_{in} der geschätzte jährliche Eintrag in den See (Tabelle 4) und Q_s die Menge an Sediment, die jährlich neu gebildet wird [32]. Die so berechneten Konzentrationen (vergl. Tabelle 9) liegen im Bereich von 0.6 (MBC) bis > 2.5 $\mu\text{g/g}$ (OMC).

Tabelle 9: Abschätzung der Eliminationsrate von UV-Filtern aus dem Zürichsee via Sorption/Sedimentation und Schätzung der Konzentration im Sediment.

	Symbol	Einheit	UV-Filter		Ref.
			MBC	OMC	
Verteilungskonstanten	$\log K_{OW}$	L_{H_2O}/L_{Oct}	5.1	> 6	[33]
	$\log K_{OM}$	L/kg_{OM}	4.4	> 5.3	
mittl. Partikelkonzentration im See	[POC]	g/m^3		0.4	[30]
partikulär gebundener Anteil	f_p		0.02	> 0.14	
Sedimentationsgeschw.	v_s	m/d		1.5	[30]
mittlere Seetiefe	h	m		50	[30]
Eliminationsrate via Sorption/Sedimentation	k_s	d^{-1}	0.0006	> 0.0045	
Wasseraustausch	k_w	d^{-1}		0.002	[10]
Anteil an der gesamten Elimination	$k_s/(k_s+k_w)$		25%	> 70%	
jährl. UV-Filter-Eintrag in den See	Q_{in}	kg/J	145	224	Tabelle 4
jährl. Sedimentneubildung	Q_s	kg TS/J		$6.2 \cdot 10^7$	[32]
erwartete UV-Filterkonzentration im Sediment	$[UF]_s$	$\mu\text{g/g}$	0.6	> 2.5	

6.1.2 Sedimentproben

Proben von Zürichsee-Sediment (Höhe Zürichhorn, ca. Seemitte) wurden am 11. November 1998 mit Hilfe eines Gravitationsamplers unter Verwendung von PVC-Rohren (6 cm Durchmesser) gestochen. Das Gerät wurde mit einem Kran bis auf einen Meter über dem Sediment abgesenkt und dann fallen gelassen, wodurch das PVC-Rohr ca. 50-100 cm in das Seesediment eindrang. Die Sedimentkerne wurden ausgestossen und scheibenweise in Glasbehälter abgefüllt, die bis zur Extraktion im Kühlschrank aufbewahrt wurden. Für die Untersuchung wurden Tiefenbereiche

ausgewählt, nämlich 0-4 cm (ca. 1988-1998), 4-20 cm (ca. 1900-1988) und 20-40 cm (ca. 1800-1900). Sediment bis zu einer Tiefe von ca. 20 cm war schwarz gefärbt, was auf anaerobe Bedingungen am Seegrund seit Beginn des 20. Jahrhunderts hinweist. Tiefere Sedimentschichten waren grau gefärbt.

6.1.3 Extraktion

Ca. 40 g feuchtes Sediment wurden in 50-mL Sovirel-Gläser eingewogen, zentrifugiert (10 min, ca. 1000 rpm) und dekantiert. Etwa die Hälfte des Rückstandes wurde zur Bestimmung des Wassergehaltes abgenommen, der Rest mit 20 mL Hexan/Aceton (1:1) versetzt, kräftig geschüttelt (ca. 10 min), zentrifugiert (10 min, ca. 1000 rpm) und dekantiert. Dieser Vorgang wurde mit nochmals 20 mL Hexan/Aceton (1:1) wiederholt. Der kombinierte Extrakt wurde mit 10 mL Wasser versetzt und kräftig geschüttelt. Nach der Phasentrennung wurde die Hexan-Phase abgenommen und bei Raumtemperatur im leichten Luftstrom zur Trockne eingeeengt und in 1 mL Ethylacetat aufgenommen.

Für die Bestimmung der Wiederfindungsraten wurde das feuchte Sediment ca. 2 h vor der Extraktion mit je 1 µg der UV-Filter OMC, MBC und OC in 100 µL Ethylacetat versetzt und mit einem Glasstab gerührt. Anschliessend wurde das Sediment auf die gleiche Weise extrahiert wie die ungespikten Proben.

6.1.4 Resultate

In die Untersuchung wurden drei UV-Filter einbezogen, nämlich OMC, MBC und OC. BM-DBM wurde nicht einbezogen, da die Nachweisgrenze für diese Verbindung deutlich schlechter war als für die übrigen. Die Wiederfindungsraten aller drei UV-Filter lagen im Bereich von 81-126 %. Keiner der untersuchten UV-Filter lag über der Nachweisgrenze von 15 ng/g (Trockensubstanz).

Die gefundenen Konzentrationen liegen also deutlich unter den aufgrund der Eintragungsschätzung erwarteten Konzentrationen (Tabelle 9), sogar dann, wenn man annimmt, dass innerhalb des Zeitraumes von ca. 8 Jahren (entsprechend 4 cm-Sedimentschicht) die Einträge von praktisch 0 auf den Stand 1998 anstiegen. Dies kann auf verschiedene mögliche Ursachen (oder Kombinationen davon) zurückgeführt werden:

- Die Einträge in den See könnten geringer sein, als geschätzt (Kapitel 4.3). Tatsächlich sind auch die im Wasser gefundenen Konzentrationen geringer als aufgrund der Eintragungsschätzung erwartet.
- UV-Filter könnten vor der Einlagerung ins Sediment zu einem Grossteil abgebaut werden.
- UV-Filter könnten im Sediment abgebaut werden.

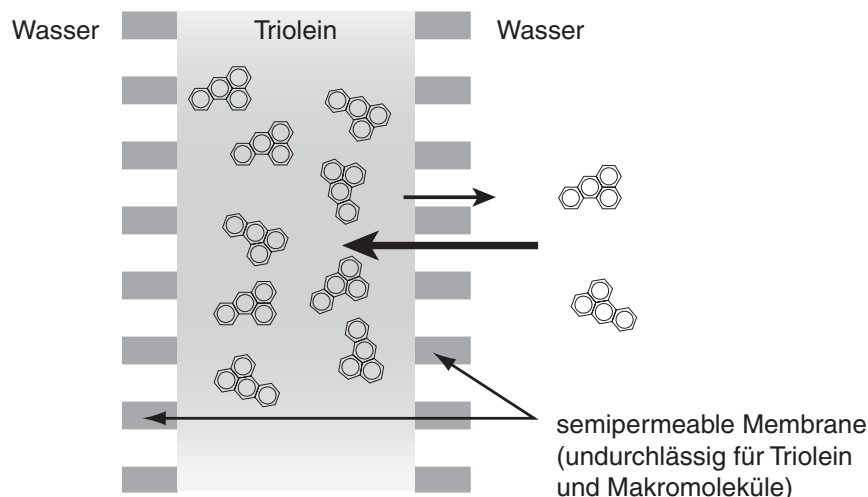
Aus Zeitgründen konnte diesen Fragen aber nicht weiter nachgegangen werden.

6.2 Bestimmung von UV-Filtern mit "Semipermeable Membrane Devices" (SPMDs)

6.2.1 Einführung

"Semipermeable Membrane Devices" (SPMDs) werden verwendet, um die gelöste "bioverfügbare" Fraktion von lipophilen Stoffen in Wasser selektiv anzureichern und sehr empfindlich zu bestimmen (bis zu $<10^{-12}$ g/L). Die Methodik ist seit ca. 10 Jahren in Gebrauch und hat sich vor allem im Bereich des Langzeit-Monitoring von Organochlor-Verbindungen (PCBs, PCDDs, DDT, etc.), polycyclischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) und Organophosphor-Insektiziden etabliert [34-41]. Typischerweise bestehen SPMDs aus halbdurchlässigen Polyethylen-Schläuchen, die ca. 1 g Triolein (Glyceryl Trioleat; Hauptbestandteil der meisten natürlichen Öle und Fette) enthalten. Die Polyethylen-Membranen sind durchlässig für kleinere Moleküle, jedoch undurchlässig für Triolein. Werden die SPMDs in Gewässern exponiert (einige Tage bis mehrere Wochen), diffundieren lipophile Stoffe durch die Membran und reichern sich im Triolein an (Figur 13). Die Kinetik der Aufnahme der Stoffe ins Triolein ist limitiert durch die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Membran, so dass eine Bewegung der SPMDs, resp. des Wassers nicht notwendig ist.

Bereits vor der Entwicklung von SPMDs wurden Konzentrationen von lipophilen Stoffen in Gewässern indirekt bestimmt, z.B. durch Messung in Sediment oder im Fettgewebe von Wasserlebewesen (Fische, Muscheln) (siehe Ref. [42], sowie dort zitierte Literatur). SPMD-basierte Wasserkonzentrationen lipophiler Stoffe werden deshalb häufig mit Sediment-basierten oder Indikatororganismen-basierten Messwerten verglichen [34, 36-38, 41]. Häufig stimmen die Werte besonders zwischen SPMD- und z.B. Muschel-basierten Konzentrationen recht gut überein. Unterschiede sind oft auf selektive Metabolisierung bestimmter Stoffe (resp. Isomere, Homologe) in biologischen Systemen zurückzuführen.



Figur 13: Funktionsprinzip von SPMDs: Selektive Anreicherung niedrigmolekularer lipophiler Stoffe (am Beispiel eines PAHs).

Ziel dieser Untersuchung war, die Eignung von SPMDs für UV-Filter zu testen und mit den mittels SPMD bestimmten UV-Filter-Konzentrationen die im Zürichsee

gemessenen Konzentrationen zu überprüfen. Da bei dieser Studie auch noch andere Stoffe erfasst werden sollten, war die Auswahl der Seen etwas anders als bei den Seewasser-Analysen. Neben dem Zürichsee wurden statt des Hüttnersees der Greifensee (stark mit Siedlungs-Abwasser belastet) und der Jörisee (Bergsee, Kt. Graubünden, 2450 M.ü.M.) einbezogen.

6.2.2 Experimentelles Vorgehen

Fünf SPMDs, bestehend aus flach gelegten Polyethylen-Schläuchen (90 x 2.5 cm), luftfrei gefüllt mit 1 g Triolein, wurden von P. Berqvist (Institute of Environmental Chemistry, University of Umeå, Schweden) zur Verfügung gestellt. Die Eigenschaften dieser SPMDs (Membrandicke, Porengrösse) waren vergleichbar mit den in früheren Studien verwendeten Membranen [35, 37]. Vier dieser SPMDs wurden während ca. drei Wochen aufgespannt in Edelstahlkäfigen (Schutz der Membranen vor Beschädigung) in verschiedenen Seen exponiert (Tabelle 10). Im Jörisee wurden zwei Membranen exponiert (Doppelbestimmung). Die fünfte Membran wurde für die Blindwert-Bestimmung zurückbehalten.

Tabelle 10: *Daten der Exposition der SPDM in den verschiedenen Seen.*

See	Ort	Beginn	Ende	Dauer (Tage)	Wasser-temperatur
Zürichsee	Limmat, Wasserfassung Tüfenwies	5. 8. 1998	26. 8. 1998	21	18-22 °C
Greifensee	Auslauf, Tiefe ca. 1 m	5. 8. 1998	29. 8. 1998	24	20-26 °C
Jörisee (2x)	Seemitte, Tiefe ca. 2 m	24. 7. 1998	10. 9. 1998	48	2-6 °C

Am Ende der Expositionsdauer wurden die SPMDs mit Hilfe von Kleenex-Tüchern und Seewasser sorgfältig von Schmutz und Algenbewuchs gereinigt, in Ethylacetat-gespülte Metall Dosen verpackt und zur Aufarbeitung an das Institute of Environmental Chemistry, University of Umeå, Schweden, geschickt.

Die Extraktion der angereicherten Stoffe erfolgte durch dreitägige Dialyse mit Cyclopentan, wobei das Lösungsmittel zwei mal ausgetauscht wurde. Der kombinierte Cyclopentanextrakt (180 mL) wurde mit einer Auswahl an ¹³C-markierten internen Standards (verschiedene PCBs, HCH, DDT) versetzt, langsam zur Trockene eingengt und in Dichlormethan/n-Hexan (35:65) aufgenommen und zur Entfernung von mitextrahierten Fetten und wachsartigen Stoffen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) aufgereinigt. Für die GPC wurden zwei hintereinander geschaltete Styrol-Divinylbenzol Copolymersäulen (Polymer Laboratories PL gel, 7.5 x 300 mm) mit einer Porengrösse von 50 Å und einer Partikelgrösse von 5 µm verwendet. Als mobile Phase wurde Dichlormethan/n-Hexan (35:65) bei einem Fluss von 0.7 mL/min eingesetzt. Für diese Studie wurde eine Fraktion gesammelt, die Stoffe mit einem Molekulargewicht von ca. 200-600 g/mol enthält. Diese Fraktion wurde eingengt und in 1 mL Toluol aufgenommen [35, 37].



Figur 14: SPMD (zick-zack-förmig aufgespannt im oberen Teil des Bildes) und Metallbehälter nach der Exposition im Greifensee. Bevor die angereicherten Stoffe rückextrahiert werden können, muss die Membran sorgfältig von Schmutz und Algenbewuchs gereinigt werden.

6.2.3 Ergebnisse

Die SPMD-Proben wurden mittels GC-MS analysiert, sowohl mit Einzelionen-Detektion (für die Quantifizierung), als auch mit vollen Spektren (zur Identifizierung). Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt (zugehörige Chromatogramme siehe Anhang 6). In den Proben vom Zürichsee und Greifensee waren alle drei UV-Filter über der Nachweisgrenze von 10 ng/g detektierbar. Mit Hilfe der Massenspektren konnte auch die Identität der Stoffe bestätigt werden (Anhang 7). Die beiden UV-Filter MBC und OC waren weder im Jörisee, noch in der Blindprobe nachweisbar. OMC hingegen war sowohl in den Proben des Jörisees als auch in der Blindprobe detektierbar. Da der Jörisee wegen seiner abgelegenen Lage und tiefen Wassertemperatur vermutlich kaum von Badenden frequentiert wird, muss davon ausgegangen werden, dass alle Proben bei der Aufarbeitung mit OMC kontaminiert wurden. Dies stimmt mit der öfter gemachten Erfahrung überein, dass vor allem OMC Blindwert-Probleme macht. Da die Konzentrationen von OMC in der Blindprobe und den Jörisee-Proben in einem sehr engen Bereich liegen, lassen sich die Resultate für OMC im Zürichsee und Greifensee dennoch als positiven Befund deuten, allerdings müssten hier weitere Versuche gemacht werden.

Die Aufnahme von Stoffen in SPMDs ist von einer Vielzahl von Parametern abhängig, z.B. der Membrandicke und Porengrösse, der Temperatur, den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Stoffe (Octanol-Wasser Verteilungskoeffizienten, Diffusionskoeffizienten, etc.). Für die präzise Umrechnung von SPMD-Konzentrationen in Wasserkonzentrationen müssten deshalb Experimente zur Kinetik der Aufnahme von UV-Filtern unter den gleichen Bedingungen wie bei der Exposition im Feld gemacht werden. Eine solche Kalibration ist jedoch sehr aufwendig und wurde daher für diese Vorversuche nicht durchgeführt. Die Aufnahmerate kann jedoch aufgrund von gemessenen Aufnahmeraten für andere Stoffe abgeschätzt werden.

Tabelle 11: Konzentration (ng/g) von UV-Filtern in verschiedenen SPMD-Proben, Sommer 1998.

UV-Filter	MBC	OMC	OC
Zürichsee	950	360	380
Greifensee	430	140	85
Jörisee (1)	< 10	63	< 10
Jörisee (2)	< 10	66	< 10
Blindprobe	< 10	57	< 10

Für die Berechnung wird folgende Gleichung verwendet:

$$C_W = m_T \cdot C_T / R_S \cdot t$$

wobei C_W und C_T die Konzentrationen in Wasser, resp. in Triolein sind, m_T die Menge Triolein (1 g), R_S die Samplingrate (in Liter Wasser pro Tage) und t die Expositionsdauer in Tagen [39]. Dieser Gleichung liegt die Annahme zu Grunde, dass die Expositionsdauer kleiner ist als die Halbwertszeit bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes zwischen Triolein- und Wasser-Konzentration, was aufgrund anderer Arbeiten zu erwarten ist [34, 35, 39]. Typische Samplingraten für lipophile Stoffe liegen im Bereich von 2-8 L/Tag, d.h. bei einer Expositionsdauer von 21 Tagen (Zürichsee) enthält 1 g Triolein ca. die Menge, die in 42-168 L Wasser enthalten ist.

Wenn man die obigen Samplingraten zugrunde legt, dann erhält man aus den SPMD-Konzentrationen in Tabelle 4 Konzentrationen im Wasser des Zürichsees im Bereich von 6-23 ng/L (MBC), resp. 2-9 ng/L (OMC und OC). Diese Konzentrationen sind vergleichbar mit denjenigen aus den Wasseranalysen (Tabelle 8), wobei die SPMD-basierten Konzentrationen eher tiefer sind, als die direkt gemessenen Konzentrationen. Dies entspricht den Erwartungen, da mit SPMD nur die gelöste Fraktion erfasst wird und da ein signifikanter Teil der UV-Filter im Seewasser an suspendierte Partikel gebunden vorliegt (siehe oben).

Auffällig ist, dass die UV-Filter Konzentrationen im Zürichsee grösser sind, als im Greifensee. Dies widerspricht dem Trend von anderen Stoffen, die vorwiegend aus Haushalten stammen und deren Konzentration in Oberflächengewässern mit der Bevölkerungsdichte im Einzugsgebiet korreliert. Typische Beispiele sind Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, Pharmazeutika und Duftstoffe, die via Kläranlage in die Gewässer gelangen und im Greifensee in höheren Konzentrationen als im Zürichsee zu finden sind. Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei UV-Filtern der direkte Eintrag wichtiger ist als der Eintrag via Kläranlage und somit durch die Anzahl der Badenden und nicht durch die Bevölkerungsdichte im Einzugsgebiet bestimmt wird.

7 Schlussfolgerungen und offene Fragen

Am Beispiel zweier Seen konnte gezeigt werden, dass UV-Filter in Gewässern nachgewiesen werden können, dass aber die Konzentrationen relativ niedrig sind (≤ 125 ng/L). Die vertikale Verteilung der Konzentrationen stimmt mit der Annahme überein, dass die Einträge an der Wasseroberfläche erfolgen (hohe Konzentrationen in der warmen Oberflächenschicht im Sommer). Messungen vor und nach der Badesaison zeigen tiefere UV-Filter Konzentrationen als im Sommer, was einerseits bestätigt, dass die Einträge saisonal (im Sommer) erfolgen und dass UV-Filter rasch aus den Seen eliminiert werden. Die im Wasser gemessenen Konzentrationen konnten mit Hilfe von Messungen mit SPMDs bestätigt werden.

Die gemessenen Konzentrationen sind deutlich tiefer als aufgrund der geschätzten Einträge erwartet. Für diese Abweichung gibt es verschiedene mögliche Gründe:

- 1) Der Eintrag wurde möglicherweise überschätzt, z.B. Überschätzung der eingestrichenen Menge und, vor allem, des Anteils an UV-Filtern, der beim Baden ins Wasser geht (Annahme: 50-100%). Eine genauere Bestimmung dieser Parameter wäre sehr aufwendig (umfangreichere Befragungen, Versuche zur "Wasserfestigkeit" von verschiedenen Sonnenschutzmitteln, etc.).

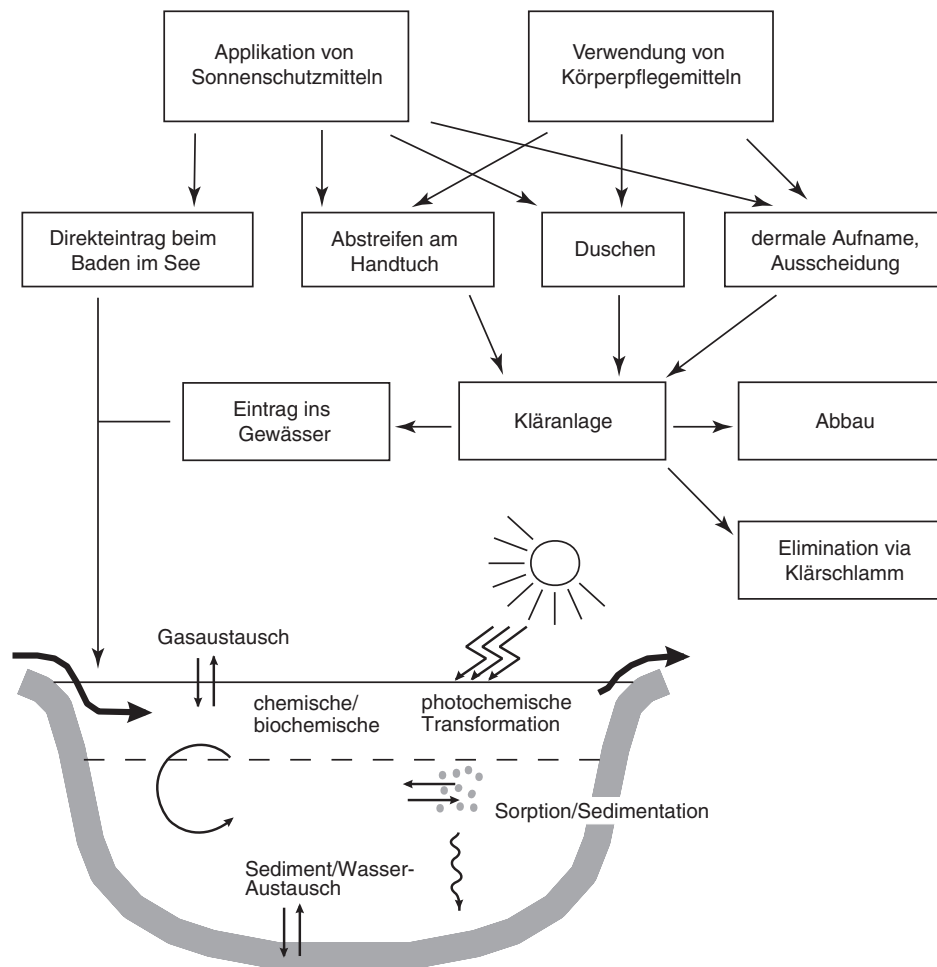
Nimmt man an, dass vor allem der Anteil an UV-Filtern, der während des Badens ins Wasser geht, überschätzt wurde, würde das bedeuten, dass ein Grossteil der UV-Filter auf anderen Wegen von der Haut "entfernt" wird, z.B. durch Abrieb am Badetuch, beim Duschen, etc. (Figur 15). Dieser Anteil der UV-Filter gelangt früher oder später, zusammen mit UV-Filtern aus anderen Quellen, über das häusliche Abwasser in die Kläranlage und von dort in die Gewässer. Über das Verhalten von UV-Filtern in Kläranlagen ist derzeit wenig bekannt. Wegen ihrer lipophilen Eigenschaften werden die meisten UV-Filter vermutlich via Sorption an Klärschlamm aus dem Abwasser eliminiert.

- 2) Verschiedene Prozesse reduzieren laufend die Menge im See, z. B.:
 - Sorption/Sedimentation (spielt je nach Stoff und seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften eine mehr oder weniger grosse Rolle),
 - biologischer Abbau (Hinweise dafür gibt es bei OMC aufgrund der Lagerversuche) und
 - Photolyse (Überlappung mit Sonnenlichtspektrum).

Eine grobe Überschlagsrechnung zeigt, dass sich UV-Filter potentiell im Seesediment anreichern können (vergl. Kap. 6.1.1). Dennoch liessen sich keine Rückstände dieser Stoffe im Sediment nachweisen. Hier stellt sich wiederum die Frage, ob Abbauprozesse die Konzentration im Sediment reduzieren oder ob die Anreicherung überschätzt wird.

Die Versuche mit SPMDs zeigen, dass UV-Filter ein gewisses Bioakkumulationspotential haben. UV-Filter wurden in anderen Arbeiten bereits in Fischen nachgewiesen [7]. Ein gleichzeitiger Nachweis in Wasser und Fischen fehlt jedoch, so

dass keine genauen Aussagen über Bioakkumulationsfaktoren gemacht werden können.



Figur 15 Eintragswege, sowie Abbau und Verteilung von UV-Filtern in Seen.

In der vorliegenden Untersuchung konnten fünf der mengenmässig wichtigsten Stoffe und somit ca. 80% der insgesamt im Sommer 1998 in der Region Zürich verwendeten Menge an UV-Filtern erfasst werden. Allerdings war die Methodik für BM-DBM deutlich weniger empfindlich als für die anderen Stoffe. Dieses Problem könnte nur mit einer Derivatisierung gelöst werden [7]. Für die Einführung einer solchen Methodik reichten die verfügbaren Mittel jedoch nicht aus.

Einige der mengenmässig weniger wichtigen Stoffe unterscheiden sich von den untersuchten UV-Filtern stark durch ihre gute Wasserlöslichkeit. Diese Stoffe wurden durch die in der vorliegenden Untersuchung verwendete Methodik nicht erfasst. Da diese Stoffe wesentlich leichter von der Haut ins Wasser transferiert werden als die häufiger eingesetzten lipophilen UV-Filter, könnten die Einträge dieser Stoffe und damit die Konzentrationen in Oberflächengewässern vergleichbar oder sogar grösser sein. Für eine Erfassung dieser Stoffe wäre eine empfindliche und selektive Analytik basierend auf Flüssigchromatographie (z.B. HPLC-MS) notwendig, die für diese Studie nicht zur Verfügung stand.

8 Danksagung

Wir danken Herrn P. Niederhauser und Herrn Schärer vom Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich (AWEL) für ihre Hilfe bei den Hüttnersee-Probenahmen, den vielen Mitarbeitern der Wasserversorgung Zürich bei den Zürichsee-Probenahmen, insbesondere Herrn S. Dunst für die Hilfe bei den Sediment-Probenahmen. Ebenfalls danken möchten wir Herrn P.-A. Bergqvist von der University of Umea für die unentgeltliche Überlassung der SPMDs und Aufarbeitung der SPMD-Proben. Herrn C. Bogo danken wir für seine Mitarbeit bei der Erfassung der Badegäste, sowie ihm und Frau Dr. med. J. Buser für die Mitarbeit bei der Umfrage zum Sonnenschutz-Verhalten. Frau V. Buser und Herrn B. Patrian danken wir für ihre Mithilfe bei der Aufarbeitung der zahlreichen Wasserproben.

Herrn Dr. H. Gonzenbach und Herrn R. Schwarzenbach (Hoffmann-La Roche), Herrn Dr. R. Piguet, Herrn Dr. R. Mascotto und Herrn P. Meurice (L'Oreal), sowie Herrn Dr. P. Schoch und Herrn B. Müller (Mibelle AG) danken wir für die wertvollen Informationen über UV-Filter und Sonnenschutzmittel.

Den Firmen Merck und BASF danken wir für die kostenlose Überlassung von UV-Filter Mustern.

Dieses Projekt wurde vom Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft finanziert. Wir möchten besonders Herrn Dr. U. Stämpfli (BUWAL) für die gute Betreuung des Projektes danken.

9 Bibliographie

1. Anonymus, *Solar and Ultraviolet Radiation*. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans. Vol. 55. 1992, Lyon: International Agency for Research on Cancer, World Health Organization.
2. Howard, J.N., J.I.F. King, and R.P. Gast, *Thermal radiation*, in *Handbook of Geophysics*. 1960, Macmillan: New York. p. Chap. 16.
3. Finkel, P., *Lichtschutzfaktor-Je höher, desto besser? Parfümerie und Kosmetik*, 1997. **78**(8-9): p. 30-33.
4. Finkel, P., *Formulierung kosmetischer Sonnenschutzmittel*. Seifen Öle Fette Wachse, 1996. **122**(8): p. 543-548.
5. *EU Cosmetics Directive (76/768/EEC); Annex VII*.
6. *Verordnung über kosmetische Mittel; Anhang 2*. 1995.
7. Nagtegaal, M., T.A. Ternes, W. Baumann, and R. Nagel, *UV-Filtersubstanzen in Wasser und Fischen*. Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, 1997. **9**(2): p. 79-86.
8. Forter, M., *Brandgefährliche Sonnencremes*, in *Cash*. 2000. p. 32-35.
9. Schlumpf, M., B. Cotton, M. Conscience, V. Haller, B. Steinmann, and W. Lichtensteiger, *In vitro and in vivo estrogenicity of UV screens*. Environmental Health Perspectives, 2001. **109**(3): p. 239-244.
10. Liechti, P., *Der Zustand der Seen in der Schweiz*. 1994, Bern: BUWAL.
11. Kupper, U., M. Koch, W. Meier, P. Niederhauser, and D. Soder, *Oberflächen-gewässer und Abwasserreinigungsanlagen*. 1996, Zürich: Direktion der öffentlichen Bauten des Kantons Zürich, Amt für Gewässerschutz und Wasserbau.
12. Gammeter, S., R. Forster, and U. Zimmermann, *Limnologische Untersuchung des Zürichsees 1972-1996*. 1997, Wasserversorgung Zürich: Zürich.
13. Roche Vitamins, *Studie über die Zusammensetzung von ausgewählten Sonnenschutzmitteln bezüglich UV-Filtern*. 1999.
14. Doskoczil, S., T. Siladji, P. Bilek, and F. Greiter, *Verbrauchergewohnheiten bei der Applikation von Sonnenschutzmitteln und deren Einfluss auf die Schichtdicke*. Parfümerie und Kosmetik, 1979. **60**(11): p. 407-513.
15. Brown, S. and B.L. Diffey, *The effect of applied thickness on sunscreen protection: in vivo and in vitro studies*. Photochemistry and Photobiology, 1986. **44**(4): p. 509-513.
16. Huber, M., *Deutlich weniger Besucher*, in *Tages Anzeiger*. 1998: Zürich. p. 19.
17. Hany, J. and R. Nagel, *Detection of sunscreen agents in human breast milk*. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 1995. **91**(11): p. 341-345.
18. Jiang, R., C.G.J. Hayden, R.J. Prankerd, M.S. Roberts, and H.A.E. Benson, *High-performance liquid chromatographic assay for common suncreening agents in cosmetic products, bovine serum albumin solution and human plasma*. Journal of Chromatography A, 1996. **682**: p. 137-145.

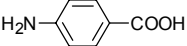
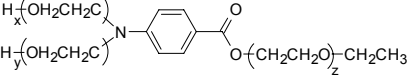
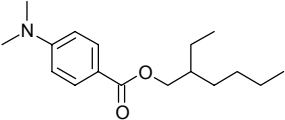
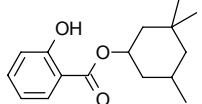
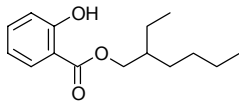
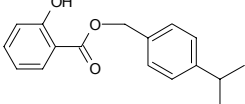
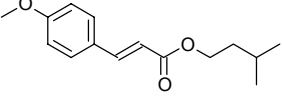
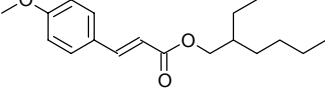
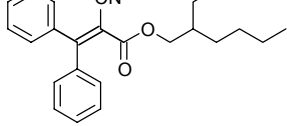
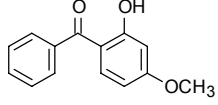
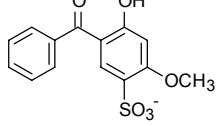
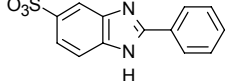
19. Matissek, R., *Hautbräunung und Lichtschutz-Grundlagen, Wirkstoffe und analytische Aspekte*. Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung, 1984. **179**: p. 432-439.
20. Rastogi, S.C. and G.H. Jensen, *Identification of UV filters in sunscreen products by high-performance liquid chromatography-diode array detection*. Journal of Chromatography A, 1998. **828**: p. 311-316.
21. Ro, K.W., J.B. Choi, M.H. Lee, and J.W. Kim, *Determination of salicylate- and benzophenone-type sunscreen agents in cosmetic products by gas chromatography-mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 1994. **688**: p. 375-382.
22. Schneider, P., A. Bringhen, and H. Gonzenbach, *Single step HPLC analysis of sunscreen products containing complex UV filter systems*. Drug and Cosmetics Industry, 1996. **159**(6): p. 32, 34, 36, 38, 77.
23. Shaath, N.A., *Analysis of sunscreen chemicals. Separation and identification techniques*. Cosmetics and Toiletries, 1989. **104**(11): p. 75-77, 80, 82, 84.
24. Shaath, N.A., P.M. Griffin, and G.I. Andemicael, *Modern analytical techniques in the sunscreen industry*. Cosmetic Science and Technology Series, 1990. **10**: p. 505-536.
25. Vanquerp, V., C. Rodriguez, C. Coiffard, L.J.M. Coiffard, and Y.d. Roeck-Holtzhauer, *High-performance liquid chromatographic method for the comparison of the photostability of five sunscreen agents*. Journal of Chromatography A, 1999. **833**: p. 273-277.
26. Wenders, C. and H. Heusler, *Qualitätsprüfung von Sonnenschutzmitteln: Analytik von Lichtschutzstoffen und Konservierungsstoffen*. Parfümerie und Kosmetik, 1996. **77**(5): p. 336-341.
27. Beck, I., A. Deflandre, G. Lang, R. Arnaud, and J. Lemaire, *Study of the photochemical behavior of sunscreens: Benzylidene camphor and derivatives*. International Journal of Cosmetic Science, 1981. **3**: p. 139-152.
28. Moliere, P., O. Avice, T.S.A. Melo, L. Dubertret, M. Giraud, and R. Santus, *A study of the photochemical properties of some cinnamate sunscreens by steady state and laser flash photolysis*. Photochemistry and Photobiology, 1982. **36**: p. 395-399.
29. Schwarzenbach, R.P., P.M. Gschwend, and D.M. Imboden, *Environmental Organic Chemistry*. 1993, New York: Wiley.
30. Dzambas, Z. and M. Ulrich, *MASAS library files for Swiss lakes; description of 44 lake data sets for modeling organic substances using the MASAS software*. 1994, Dübendorf: EAWAG/ETH.
31. Karickhoff, S.W., *Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils*. Chemosphere, 1981. **10**: p. 833-846.
32. Erten, H.N., H.R. von Gunten, E. Rössler, and M. Sturm, *Dating sediments from Lake Zürich (Switzerland) with ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs*. Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie, 1985. **47**(1): p. 5-11.
33. Anonymus, *Material Safety Data Sheet*. 1997, F. Hoffmann-La Roche AG: Basel.

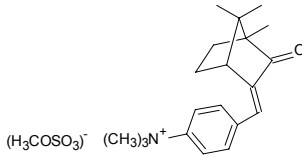
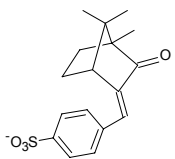
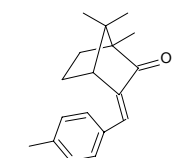
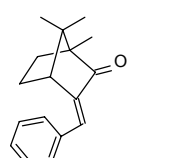
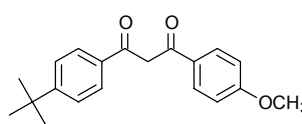
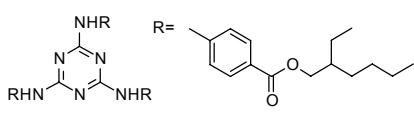
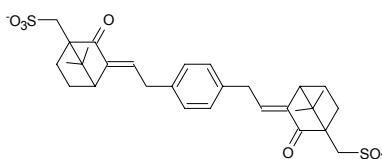
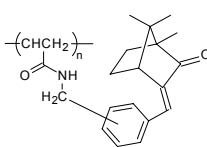
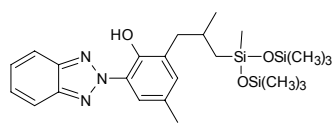
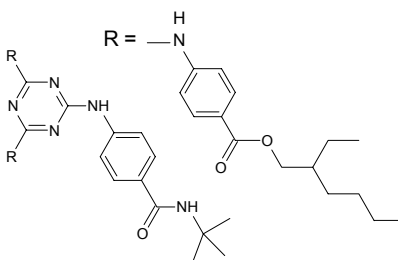
34. Axelman, J., K. Naes, C. Näf, and D. Broman, *Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in semipermeable membrane devices and caged mussels (mytilus edulis l.) in relation to water column phase distribution*. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999. **18**(11): p. 2454-2461.
35. Bergqvist, P.A., B. Strandberg, R. Ekelund, C. Rappe, and A. Granmo, *Temporal monitoring of organochlorine compounds seawater by semipermeable membranes following a flooding episode in western europe*. Environmental Science and Technology, 1998. **32**(24): p. 3887-3892.
36. Gale, R.W., J.N. Huckins, J.D. Petti, P.H. Peterman, L.L. Williams, D. Morse, T.R. Schwartz, and D.E. Tillit, *Comparison of uptake of dioxin-like compounds by caged channel catfish and semipermeable membrane devices in the saginaw river, michigan*. Environmental Science and Technology, 1997. **31**: p. 178-187.
37. Granmo, A., R. Ekelund, M. Berggren, E. Brorström-Lundén, and P.A. Bergqvist, *Temporal trend of organochlorine pollution indicated by concentrations in mussels, semipermeable membrane devices, and sediment*. Environmental Science and Technology, 2000. **35**(16): p. 3323-3329.
38. Hofelt, C.S. and D. Shea, *Accumulation of organochlorine pesticides and PCBs by semipermeable membrane devices and mytilus edulis in New Bedford harbor*. Environmental Science and Technology, 1997. **31**: p. 154-159.
39. Huckins, J.N., G.K. Manuweera, J.D. Petti, M. Mackay, and J.A. Lebo, *Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water*. Environmental Science and Technology, 1993. **27**: p. 2489-2496.
40. Lebo, J.A., R.W. Gale, J.D. Petti, D.E. Tillit, J.N. Huckins, J.C. Meadows, C.E. Orazio, K.R. Echols, and D.J. Schroeder, *Use of semipermeable membrane devices as in situ sampler of waterborne bioavailable PCDD and PCDF residues at sub-parts-per-quadrillion concentrations*. Environmental Science and Technology, 1995. **29**: p. 2886-2892.
41. Wang, Y., C. Wang, and Z. Wang, *Uptake of moderately hydrophobic chlorophenols from water by semipermeable membrane devices (SPMDs) and by goldfish*. Chemosphere, 1998. **37**(2): p. 327-339.
42. Phillips, D.J.H., *Use of organisms to quantify PCBs in marine and estuarine environments*, in *PCBs in the environment*, J.S. Waid, Editor. 1986, CRC Press: Boca Raton, FL. p. 127-181.

10 Anhänge

- Anhang 1: *Liste der in der Schweiz in Kosmetika zugelassenen UV-Filter (Stand Februar 2000).*
- Anhang 2: *Fragebogen für die Umfrage zum Thema Sonnenschutz.*
- Anhang 3: *GC-MS-SIM Analyse eines UV-Filter Standards (entspr. 50 ng/L).*
- Anhang 4: *GC-MS-SIM Analyse einer Zürichsee-Wasserprobe (8. Juli 1998; 2.5 m).*
- Anhang 5: *GC-MS-SIM Analyse einer Hüttnersee-Wasserprobe (24. Juli 1998; 1 m).*
- Anhang 6: *GC-MS-SIM Chromatogramme von SPMD-Extrakten aus dem Zürich-, Greifen- und Jörisee, sowie der Blindprobe und eines Referenzgemisches.*
- Anhang 7: *Bestätigung der Anwesenheit von Octyl Methoxycinnamate (OMC) und 4-Methylbenzylidene Camphor (MBC) und Octocrylene (OC) im SPMD-Extrakt des Zürichsees durch Vergleich der Massenspektren.*

Anhang 1: Liste der in der Schweiz in Kosmetika zugelassenen UV-Filter (Stand Februar 2000).

Colipa-Nr	INCI Name	Struktur	CAS-Nr	Max Konz. (%)
1	PABA (<i>p</i> -Aminobenzoic acid)		150-13-0	5
3	PEG-25 PABA		113010-52-9	10
8	Octyl Dimethyl PABA*		21245-02-3	8
12	Homosalate		118-56-9	10
13	Octyl Salicylate*		118-60-5	5
16	Isopropylbenzyl Salicylate		94134-93-7	4
27	Isoamyl p-Methoxycinnamate		71617-10-2	10
28	Octyl Methoxycinnamate*		5466-77-3	10
32	Octocrylene		6197-30-4	10
38	Benzophenone-3		131-57-7	10
40	Benzophenone-4		4065-45-6	5
45	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid		27503-81-7	8

57	Camphor Benzalkonium Methosulfate		52793-97-2	6
59	Benzylidene Camphor Sulfonic Acid		56039-58-8	6
60	4-Methylbenzylidene Camphor		36861-47-9	4
61	3-Benzylidene Camphor		15087-24-8	2
66	Butyl Methoxy- dibenzoylmethane		70356-09-1	5
69	Octyl Triazone		88122-99-0	5
71	Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid		90457-82-2	10
72	Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor		113783-61- 2	6
73	Drometrizole Trisiloxane			15
78	Diethylhexyl Butamido Triazone			10

* Die INCI-Bezeichnung "Octyl-" wurde vor kurzem geändert auf "Ethylhexyl-"

Anhang 2: Fragebogen für die Umfrage zum Thema Sonnenschutz.

Verwenden Sie heute Sonnenschutzmittel?

- ja
- nein

Welche Körperteile cremen Sie ein?

- ganzer Körper
- Gesicht
- Rücken
- Brust/Bauch
- Arme
- Beine

Wie häufig cremen Sie sich ein?

- nur einmal
- zweimal
- öfter

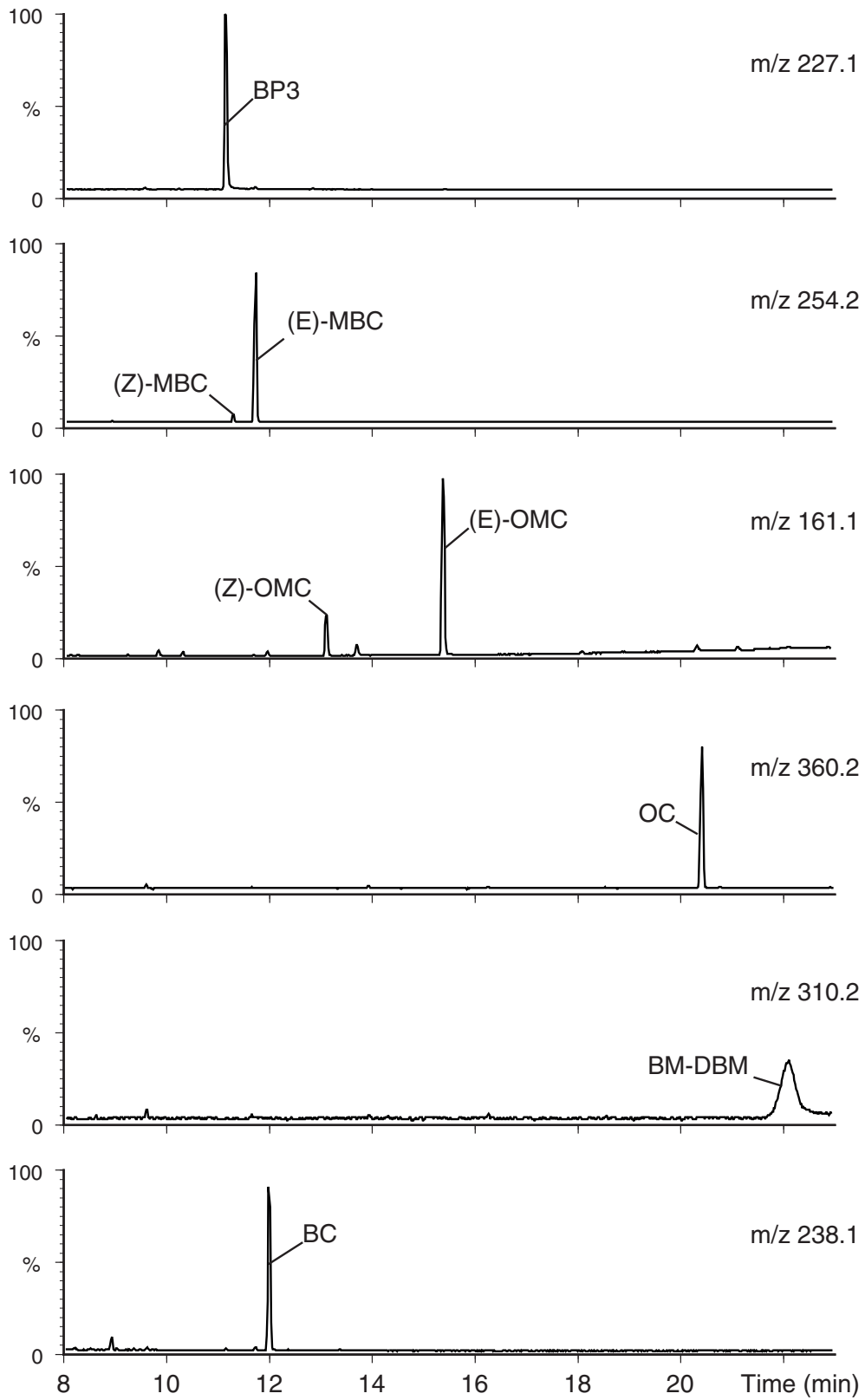
Welchen Schutzfaktor hat Ihr Sonnenschutzmittel?

Welche Marke verwenden Sie

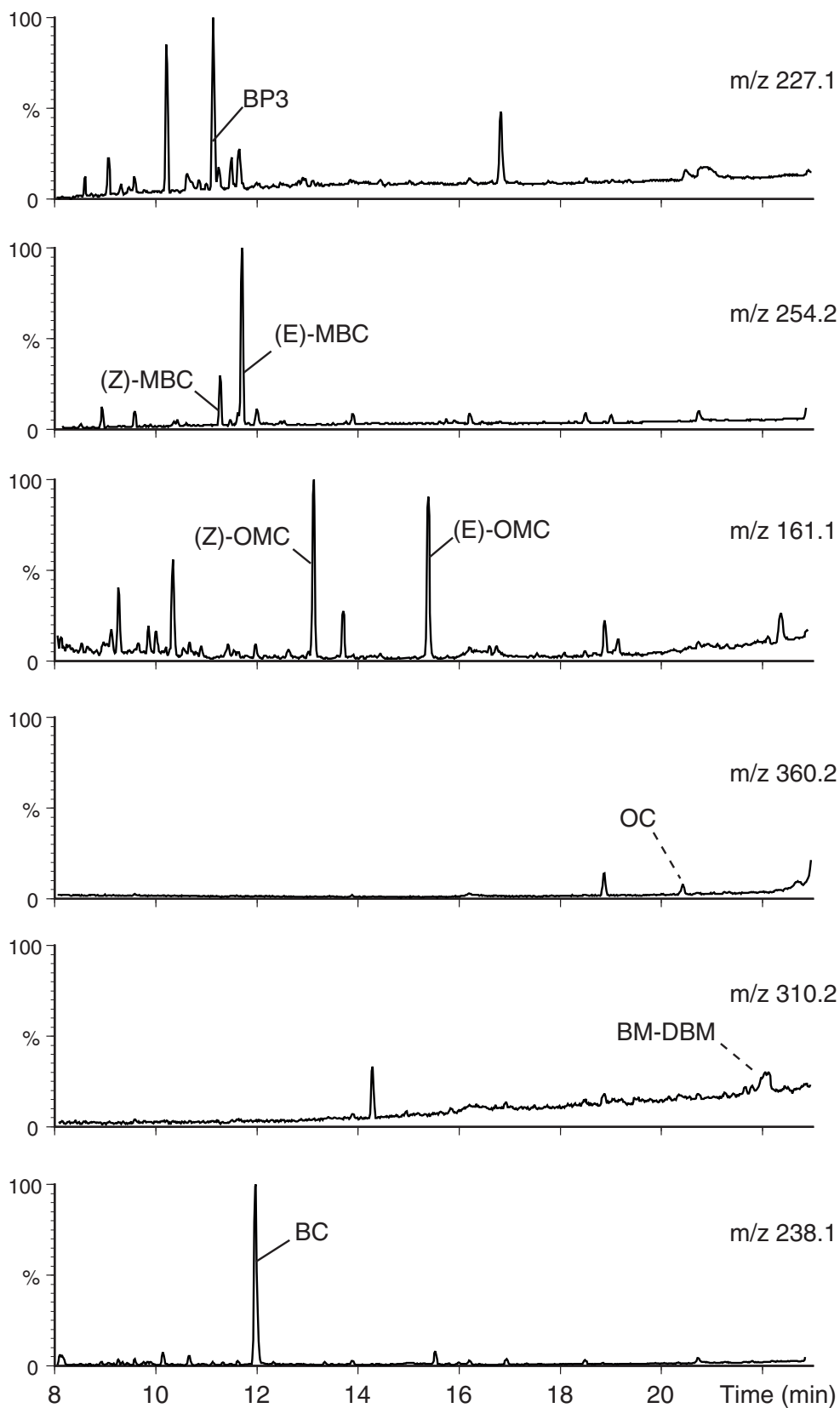
(z.B. Sun Look, Nivea, Ambre Solaire, Piz Buin)?

andere: _____

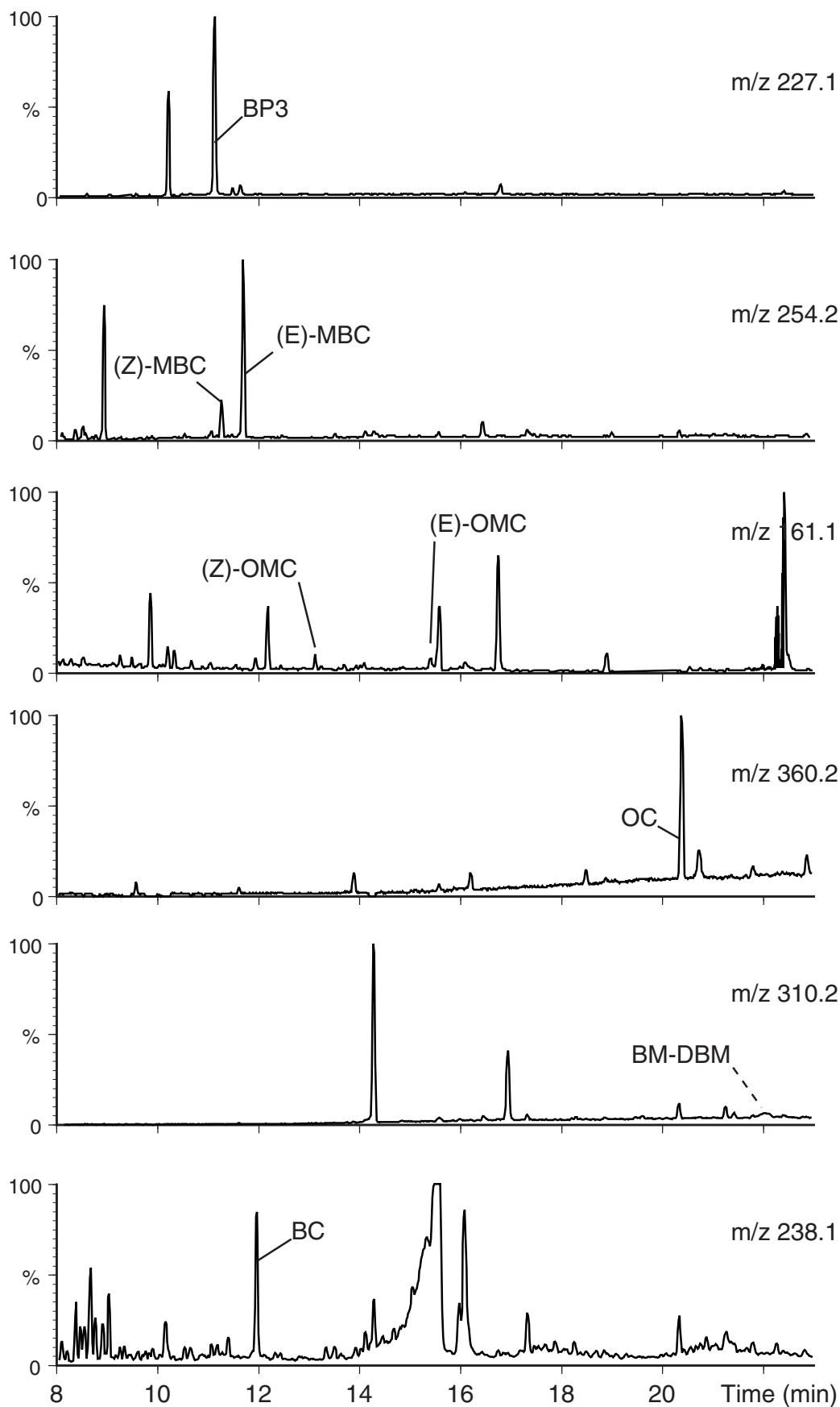
Anhang 3: GC-MS-SIM Analyse eines UV-Filter Standards (entspr. 50 ng/L).



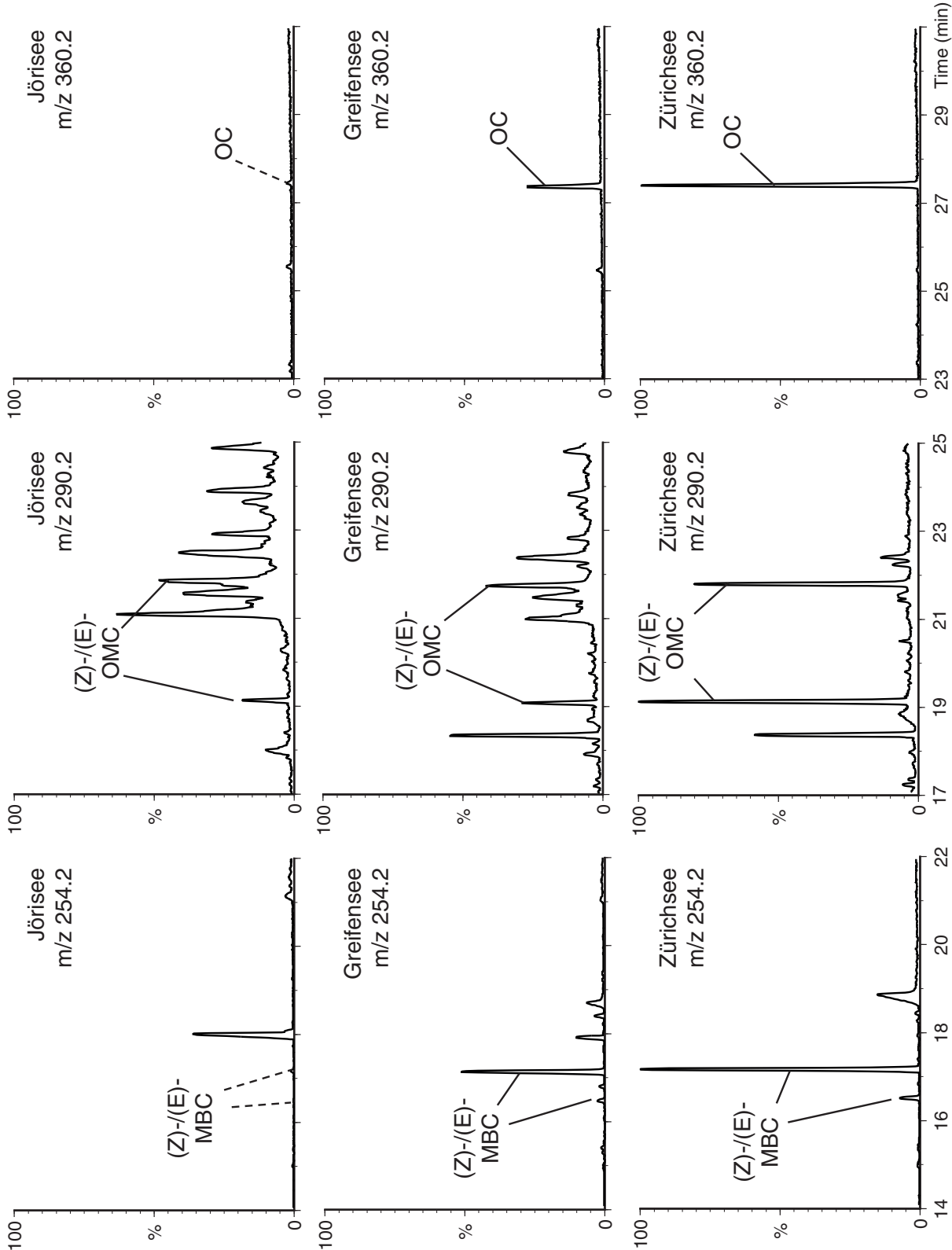
Anhang 4: GC-MS-SIM Analyse einer Zürichsee-Wasserprobe (8. Juli 1998; 2.5 m).



Anhang 5: GC-MS-SIM Analyse einer Hüttnersee-Wasserprobe (24. Juli 1998; 1 m).



Anhang 6: GC-MS-SIM Chromatogramme von SPMD-Extrakten aus dem Zürich-, Greifen- und Jörisee.



Anhang 7: Bestätigung der Anwesenheit von Octyl Methoxycinnamate (OMC) und 4-Methylbenzylidene Camphor (MBC) und Octocrylene (OC) im SPMD-Extrakt des Zürichsees durch Vergleich der Massenspektren.

