

Die Toxizität verschiedener Ölbekämpfungsmittel für See- und Süßwassertiere¹

HEINRICH KÜHL und HANS MANN

*Bundesforschungsanstalt für Fischerei,
Institut für Küsten- und Binnenfischerei, Hamburg 50*

ABSTRACT: The toxicity of various oil-counteracting agents for sea- and freshwater animals. Tanker accidents at sea have led to the examination of the toxic effects on organisms of 14 oil-emulsifying agents both in fresh- and sea-water. The lethal limits of the substances examined were between 0.001 and 0.1 ml/l. For an appraisal of these values it is important to know that some substances cause different reactions in fresh-water and sea-water. Crude oil mixtures (Irak-Crude-Oil) have similar lethal limits. A layer of crude oil alone on the surface of the water is less detrimental than a mixture of crude oil and emulsifying agents. On the part of the fisheries considerable objections should be raised against the use of such agents. In cases of soilage of beaches, harbours, and industrial plants, it must be decided whether damages to the local flora and fauna can be accepted or not.

EINLEITUNG

Die steigende Zahl von Ölunfällen zu Wasser und zu Lande führte dazu, natürliche und chemische Mittel zur Beseitigung der Ölverunreinigungen zu benutzen, die entweder das Öl binden oder emulgieren sollen. Der Unfall des Tankschiffes „Anne Mildred Brøvig“ im Februar 1966 in der Nähe von Helgoland gab Anlaß, eine Reihe von Ölbekämpfungsmitteln, die dem Wasser- und Schiffsamt Cuxhaven für die Öl-beseitigung von der Industrie angeboten wurden, auf ihre Toxizität für verschiedene Wasserorganismen zu prüfen.

METHODIK

Für unsere Untersuchungen standen folgende Ölbekämpfungsmittel zur Verfügung: Oil-Ex, Anti-Oil TS 5, Sillarit, Vecom B 24, Struktol J 520, PS 777, Gamlen, Elimax, Slix, Peroklean, Moltoclar, Hepacolith, Ascal 7-11 und Ascal ATW. Die Eignung von Emulgatoren und Ölbindemitteln für die Beseitigung von Ölverschmutzungen auf Gewässern wurde bereits von HELLMANN, KLEIN & KNÖPP (1966) bzw. STURZ & KLEIN (1964) untersucht, wobei auch die chemischen und physikalischen

¹ Mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Eigenschaften dieser Materialien behandelt wurden. Wir sahen unsere Aufgabe nur darin, die Wirkung dieser Stoffe auf Fische und andere Organismen des Süß- und Seewassers zu untersuchen. Es sei aber erwähnt, daß einige von ihnen sich unterschiedlich in See- und Süßwasser verhalten, worauf später kurz eingegangen werden soll.

Im Süßwasser wurden die Ölbekämpfungsmittel geprüft an: Regenbogenforellen (*Salmo gairdneri*) von 12 bis 15 cm Länge, erwachsenen Guppys (*Lebistes reticulatus*) und Tubificiden. Für die Untersuchungen wurde Hamburger Leitungswasser (pH 7,4, Härte 14,5° dGH) in Vollglasaquarien benutzt. Das Wasser (Temperatur für Forellen und Tubificiden: 10 bis 15° C, für Guppys: 23° C) wurde ständig ausreichend belüftet. Die Beobachtungszeit erstreckte sich auf längstens sieben Tage.

In Brack- und Seewasser standen folgende Tiere zur Verfügung: *Sarsia tubulosa*, *Nemopsis bachei*, *Pleurobrachia pileus*; Larven von Spioniden und Nereiden; Copepoden (verschiedene Arten), Balanidenlarven (Nauplien und Cyprislarven), Mysideen (*Mesopodopsis slabberi* und *Paramysis kervillei*), Amphipoden (Gammariden und *Corophium*); Larven von *Litorina littorea*; *Sagitta setosa*; Rotatorien (*Synchaeta*).

In einer weiteren Reihe wurden Versuche mit größeren Bodentieren gemacht, hauptsächlich erwachsenen Garnelen (*Crangon crangon*) und Strandkrabben (*Carcinus maenas*). Eine dritte Versuchsreihe wurde mit Jungschollen (*Pleuronectes platessa*) der 0-Gruppe durchgeführt.

Bei den Versuchen wurde gefiltertes Brackwasser aus der Elbe bei Cuxhaven von 15 ‰ und 20 ‰ und gefiltertes Seewasser von Helgoland mit einem Salzgehalt von 32 ‰ benutzt. Die Wassertemperatur betrug 16 bis 18° C.

Bei den Untersuchungen mit Seewasser wurde von einer Verdünnung von 1 : 1000 ausgegangen, das heißt ein Liter Seewasser bzw. Brackwasser mit einem ml des betreffenden Ölbekämpfungsmittels intensiv gemischt. Von dieser Stammlösung wurden sogleich die weiteren Verdünnungsreihen hergestellt.

In besonderen Versuchen wurde zu den Verdünnungen Irak-Crude-Oil, das freundlicherweise von Herrn Dr. GUNKEL, Helgoland, zur Verfügung gestellt wurde, tropfenweise zugegeben und kräftig umgerührt.

Im allgemeinen wurden die Untersuchungen für jede Tierart einzeln durchgeführt, gelegentlich wurde aber auch mit Mischplankton gearbeitet. Standen viele Planktonorganismen zur Verfügung, so wurde die Überlebensrate nach einer bestimmten Zeit festgestellt. Außerdem wurden aber auch Einzelversuche in kleinen Boveri-Schalen angestellt und das Verhalten der Tiere verfolgt.

ERGEBNISSE

Versuche mit reinen Ölbekämpfungsmitteln

Die toxischen Wirkungen der geprüften Stoffe wurden in der Weise festgestellt, daß die Tiere ständig kontrolliert und jede Verhaltensänderung beobachtet wurde. In den meisten Fällen wurde der Tod an der Bewegungslosigkeit der Tiere festgestellt. Daneben traten aber auch andere Merkmale morphologischer Art auf, wie beispielsweise schneller Zerfall des Körpers bei Medusen (*Pleurobrachia*, *Sarsia*) oder Trübe-

werden des sonst durchsichtigen Körpers, besonders bei Wurm- und Schneckenlarven. Verhaltensänderungen machten sich bemerkbar in Fluchtbewegungen, in Kreisschwimmen, Rückenlage, zitternden Bewegungen der Extremitäten oder Flossen (zum Beispiel bei *Crangon*, *Carcinus* und *Pleuronectes*) und schließlich Aufhören sämtlicher Reaktionen. Wenn man sich der Letalitätsgrenze näherte und die Todesmerkmale nicht eindeutig festzustellen waren, wurden die Tiere in frisches, unbehandeltes Wasser zurückgeführt, um zu kontrollieren, ob die Schädigungen reversibel waren.

Tabelle 1

Letalitätsgrenzen der Ölbekämpfungsmittel für Süßwassertiere (Angaben in ml/l)

Ölbekämpfungsmittel	Regenbogenforellen	Guppy	Tubificiden
Oil-Ex	0,005	0,010	0,010
Anti-Oil TS 5	0,005	0,050	0,010
Sillarit	0,005	0,010	0,005
Vecom B 24			
Struktol J 502	0,080	0,100	0,100
PS 777	0,005	0,005	0,005
Gamlen	0,010	0,010	0,010
Elimax	0,008	0,020	0,010
Slix	0,008	0,010	0,010
Peroklean	0,008	0,030	0,010
Moltoclar	0,010	0,010	0,010
Hepacolith	0,010	0,010	0,010
Ascal 7-11	0,005		0,010
Ascal ATW	0,005		0,010

Die Ergebnisse der Versuche mit Süßwassertieren sind in Tabelle 1 aufgeführt. Aus ihr geht hervor, daß die Letalitätsgrenzen der geprüften Substanzen sich zwischen 0,005 ml/l und 0,100 ml/l bewegen. Insgesamt gesehen, ist festzustellen, daß im allgemeinen die Forellen empfindlicher sind als Guppys und Tubificiden. Für einen Großteil der geprüften Substanzen liegt die Letalitätsgrenze für Forellen bei 0,005 bis 0,008 ml/l.

Vielfach wurde beobachtet, daß sich die Tiere anfänglich sehr unruhig verhielten, taumelten oder auf der Seite lagen, nach einiger Zeit (Stunden bis Tage) sich aber wieder erholten. Hierbei ist schwer zu beurteilen, ob die Änderung im Verhalten der Tiere allein an dem Versuchstier lag, das heißt, dieses sich an das Medium gewöhnt hatte, oder ob die Giftwirkung abgenommen hatte. Auch ist daran zu denken, daß qualitative oder quantitative Veränderungen in der Versuchslösung im Zusammenhang mit der Durchlüftung aufgetreten waren. Weiter unten wird auf diese Frage noch einmal eingegangen.

Die Ergebnisse mit den Brack- und Seewassertieren zeigt Tabelle 2. Aus ihr geht hervor, daß die Letalitätsgrenzen, im ganzen gesehen, sich zwischen 0,001 und 0,1 ml/l bewegen. Es sind deutlich zwei Gruppen zu unterscheiden: Auf der einen Seite stehen Sillarit und Struktol mit einer Letalitätsgrenze von etwa 0,05 bis 0,1 ml/l, während auf der anderen Seite die Stoffe mit höherer Giftwirkung zu finden sind, bei denen die Letalitätsgrenze zwischen 0,001 und 0,007 ml/l liegt.

Vergleicht man die Wirkung der Substanzen auf die einzelnen Tierarten, so zeigt sich, daß diejenigen Formen, die ein Außenskelett in Form von inkrustierten Chitin-

Tabelle 2

Letalitätsgrenzen der Ölbekämpfungsmittel für Seetiere (Angaben in ml/l)

Ölbekämpfungsmittel	Spionidenlarven	Copepoden	Balaniden Nau- plius	Cypris	Gammariden	Rotatorien	Schneckenlarven	Schollen	<i>Crangon</i> ohne Öl	mit Öl
Oil-Ex	0,010		0,010	0,010	0,010		0,010	0,001	0,007	0,009
Anti-Oil TS 5								0,005	0,007	0,009
Sillarit	0,050	0,050	0,030	0,050	0,050			0,0025	0,050	0,014
Vecom B 24	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010			0,010	0,011	0,012
Struktol J 502	0,100		0,100	0,100	0,100			0,010	0,050	0,012
PS 777	0,010	0,012	0,010	0,012	0,010	0,010		0,005	0,012	0,010
Gamlen	0,014	0,011	0,014	0,014			0,014	0,001	0,014	0,011
Elimax	0,017	0,011	0,011	0,011	0,011	0,010		0,010	0,012	0,011
Slix	0,017	0,020	0,020	0,020			0,017	0,006	0,010	0,006
Peroklean	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,005	0,010	0,0025	0,010	0,011
Moltoclar								0,007	0,010	0,011

panzern oder Chitinhüllen besitzen, stärkere Lösungen vertragen. Bei Fischen dagegen und auch Medusen – letztere sind allerdings in der Tabelle nicht aufgeführt – liegt die Letalitätsgrenze um eine oder zwei Potenzen höher. Besonders deutlich zeigte sich dies, wenn Mischplankton für die Untersuchung verwendet wurde. In diesem starben die Medusen sehr viel schneller als weniger empfindliche Krebs- und Wurmlarven. Auch bei den Untersuchungen an Vertretern der Süßwasserfauna kam dies zum Ausdruck, da die Tubificiden stets höhere Konzentrationen vertrugen als die Fische.

Bei einigen der untersuchten Mittel, wie zum Beispiel PS 777, Sillarit und Struktol J 502, traten bei der Mischung mit Seewasser entweder sofort oder nach einiger Zeit deutliche Flockenbildungen auf. In diesen Flocken blieben kleinere Plankter leicht hängen und gingen dann innerhalb kurzer Zeit ein. So konnte es geschehen, daß aktive Schwimmer unter den Planktern unter den gleichen Bedingungen länger am Leben blieben als solche, die mit den Flocken absanken und dann im Bodensatz starben.

Aus den Untersuchungen, besonders bei der Herstellung größerer Verdünnungen, ging hervor, daß die toxische Wirkung einiger Ölbekämpfungsmittel im Laufe der Untersuchungszeit nachließ. So konnte beispielsweise für Elimax, Moltoclar, Anti-Oil und Oil-Ex festgestellt werden, daß eine sofort angesetzte Lösung von 0,01 ml/l 1 bis 3 Stunden je nach Art des Präparates tödlich wirkte, dagegen, wenn die gleiche Verdünnung sieben Tage gestanden hatte, der Tod der Testtiere (*Crangon*, *Carcinus* und Spionidenlarven) erst nach 90 bis 100 Stunden eintrat. Das entsprach bei gleicher Einwirkungsdauer einer 10fach schwächeren Lösung. Ähnliche Beobachtungen wurden oben für das Süßwasser auch schon angeführt.

Versuche mit Ölbekämpfungsmitteln und Irak-Crude-Oil

In einer weiteren Versuchsreihe wurde zu den Mischungen von Ölbekämpfungsmittel und Seewasser eine geringe Menge (1 bis 3 ml auf 1 l Seewasser) Irak-Crude-Oil

gegeben und entsprechend vermischt. Diese Versuche wurden nur mit *Crangon* und *Carcinus* durchgeführt.

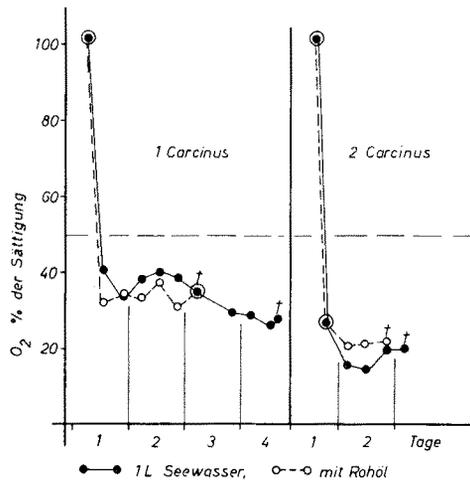


Abb. 1: Strandkrabben (*Carcinus maenas*) in reinem Seewasser (ausgezogene Linien) bzw. Seewasser mit Ölüberschichtung (gestrichelte Linien) ohne Durchlüftung. † Tod der Versuchstiere

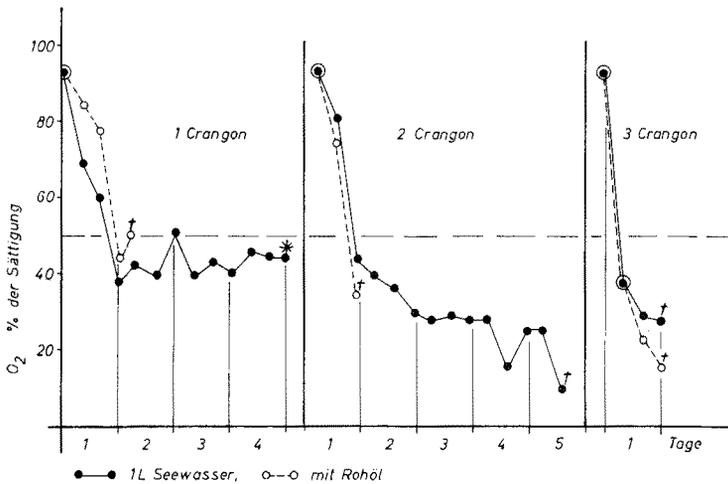


Abb. 2: *Crangon* in reinem Seewasser (ausgezogene Linien) bzw. Seewasser mit Ölüberschichtung (gestrichelte Linien) ohne Durchlüftung. † Tod der Versuchstiere. * Versuchstier lebte bis zur Beendigung des Versuchs

In der Tabelle 2 sind die Letalitätsgrenzen für *Crangon* (Versuche ohne Öl und mit Öl) unter diesen Bedingungen aufgeführt. Die Gegenüberstellung zeigt, daß durch die Mischung des Ölbekämpfungsmittels mit Öl im allgemeinen die Toxizität nicht grundlegend verändert wird. Kleine Unterschiede in der Höhe der Letalitätsgrenze

sind zu bemerken; nur bei den Präparaten Sillarit, Struktol und Slix treten etwas größere Abweichungen auf, und zwar in der Richtung, daß die Toxizität bei einer Mischung mit Öl etwas vermindert wird. Offenbar beruht dies darauf, daß ein Teil der giftigen Inhaltsstoffe der Ölbekämpfungsmittel vom Öl adsorbiert wird und damit nicht zur Wirkung kommt.

In zusätzlichen Versuchen wurden in Standgefäßen 1 bis 5 Exemplare von *Cran-gon* oder *Carcinus* ohne Durchlüftung gehalten; der Sauerstoffgehalt des Seewassers wurde laufend bestimmt. In einem Parallelversuch wurde die Wasseroberfläche durch Rohöl abgedeckt. Schließlich wurde in einer dritten Reihe die Ölschicht durch eine Reihe von Ölbekämpfungsmitteln „emulgiert“. In den Abbildungen 1 und 2 sind einige charakteristische Ergebnisse dargestellt. Die Kurven zeigen, daß der Sauerstoffgehalt als Folge des Sauerstoffverbrauchs durch die Atmung auf 50 bis 30 % der Sättigung absinkt. Sinkt der Sauerstoffgehalt unter eine bestimmte Grenze, so sterben die Tiere naturgemäß ab.

Aus dem Vergleich der Kurven ist abzulesen, daß die Tiere bei einer Ölbedeckung etwas früher absterben als ohne Ölbedeckung, wobei die Menge des gelösten Sauerstoffs keine Rolle spielt. Bei den Versuchen mit mehreren Tieren in einem Gefäß kommt der Unterschied nicht so deutlich zum Ausdruck, da der Sauerstoffverbrauch mehrerer Tiere höher ist und daher der Sauerstoffgehalt sehr schnell unter die letale Grenze absinkt. Offenbar treten aus dem Irak-Crude-Oil gewisse wasserlösliche Stoffe aus, die für die Krebse toxisch sind.

Gibt man nun aber zu der Ölschicht tropfenweise oder mit einem Sprühgerät Ölbekämpfungsmittel, so werden die Tiere sofort unruhig und gehen spätestens nach 10 Minuten ein. Der Tod tritt schon bei einer Menge des zugesetzten Präparates ein, die für eine „Emulgierung“ des Oles absolut unzureichend ist.

DISKUSSION

Die Untersuchungen an einigen Ölbekämpfungsmitteln haben deutlich gemacht, daß die geprüften Präparate gegenüber den von uns eingesetzten Testorganismen übereinstimmend eine hohe Toxizität aufweisen, obwohl die Untersuchungsmethodik, wie oben geschildert, für Süß- und Seewassertiere etwas unterschiedlich war. Die Letalitätsgrenzen bewegen sich zwischen 0,001 und 0,1 ml/l, wobei herauszustellen ist, daß diese Werte gelten, obwohl die untersuchten Ölbekämpfungsmittel offenbar von unterschiedlicher Zusammensetzung sind. Für die Beurteilung der Toxizitätswerte ist von Bedeutung, daß einige der geprüften Präparate sich in Süß- und Seewasser unterschiedlich verhalten, was mit der Natur dieser Stoffe zusammenhängt, worauf wir aber nicht näher eingehen wollen. Einige grundsätzliche Fragen zu diesem Problem sind bereits von HELLMANN, KLEIN & KNÖPP (1966) erörtert worden. Es sei aber angeführt, daß zum Beispiel Anti-Oil TS 5, Vecom B 24, Struktol und Gamlen in Mischung mit Seewasser sich stark trübten, während dies im Süßwasser nicht der Fall war. Bei Moltoclar und Oil-Ex trat in beiden Wasserarten eine starke Trübung auf. Andererseits flockt PS 777 in Seewasser aus und bleibt in Süßwasser klar. Auf die Bedeutung der Trübung und Ausflockung wurde oben schon hingewiesen.

Weiterhin zeigte sich, daß eine reine Ölschicht auf dem Wasser keine so schädliche Wirkung ausübte wie eine Mischung von Öl mit einem der untersuchten Präparate. Letztere Beobachtung stimmt gut mit den Erfahrungen aus der Praxis überein. Bei dem Unglück mit dem Tanker „Anne Mildred Brøvig“ konnten keine Beobachtungen in dieser Richtung gesammelt werden, weil die ausgetretene Ölmenge zu gering war und die deutschen Küstengebiete nicht erreicht wurden. Dagegen liegen viele Erfahrungen über den Unfall des Tankers „Torrey Canyon“ vor, aus denen hervorgeht, daß an den englischen Küsten durch die Ölverschmutzung allein an den betroffenen Stellen etwa 30 % der Benthosorganismen vernichtet wurden. In Verbindung mit den Ölbekämpfungsmitteln waren es jedoch 90 % (NELSON-SMITH 1967). Auch dies unterstreicht, daß die bisher angewandten bzw. vorgeschlagenen Ölbekämpfungsmittel vom biologischen Standpunkt aus abzulehnen sind. Es mag dahingestellt bleiben, ob in besonderen Fällen, zum Beispiel Reinigung von Häfen, Ufer- und Industrieanlagen, man die Schädigung der Organismen in Kauf nimmt, wenn die Beseitigung der Ölverschmutzung durch geeignete Mittel vordringlich ist.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurden die Letalitätsgrenzen an Süß- und Seewassertieren für folgende Ölbekämpfungsmittel festgestellt: Oil-Ex, Anti-Oil TS 5, Sillarit, Vecom B 24, Struktol J 502, PS 777, Gamlen, Elimax, Slix, Peroklean, Moltoclar, Hepacolith, Ascal 7-11 und Ascal ATW.
2. Die Letalitätsgrenzen liegen zwischen 0,001 und 0,100 ml/l.
3. Einige der geprüften Ölbekämpfungsmittel verhalten sich unterschiedlich in Süß- und Seewasser.
4. Mischungen von Rohöl mit Ölbekämpfungsmitteln haben ähnliche Letalitätsgrenzen wie die Präparate allein.
5. Bei dem Einsatz der bisher bekannten Ölbekämpfungsmittel sind die Schäden an der Tierwelt weniger auf das Öl als auf die Bekämpfungsmittel zurückzuführen.

ZITIERTE LITERATUR

- HELLMANN, H., KLEIN, K. & KNÖPP, H., 1966. Untersuchungen über die Eignung von Emulgatoren für die Beseitigung von Öl auf Gewässern. *Dt. gewässerkr. Mitt.* **10**, 29-35; 60-70.
- KÜHL, H. & MANN, H., 1967. Die Bekämpfung von Ölverschmutzungen unter fischereilichen Gesichtspunkten. *Schiff Hafen* **19**, 588-589.
- NELSON-SMITH, A., 1967. Oil, emulsifiers and marine life. In: Conservation and the Torrey Canyon. *J. Devon Trust Nat. Cons. (Suppl.)* **1967** (7), 29-33.
- STURZ, O. & KLEIN, R., 1964. Erprobung von Bindemitteln zur Beseitigung von Ölverunreinigungen auf Wasseroberflächen. *Dt. gewässerkr. Mitt.* **8**, 127-138.