

Texte

15
07

ISSN
1862-4804

**Prüfung der Auswirkungen
von in Antifouling-/
Foul-Release-Produkten
eingesetzten Siliconölen
(Polydimethylsiloxanen) auf
die marine Umwelt**

**Umwelt
Bundes
Amt**



Für Mensch und Umwelt

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 360 04 015
UBA-FB 000989



**Prüfung der Auswirkungen
von in Antifouling-/
Foul-Release-Produkten
eingesetzten Siliconölen
(Polydimethylsiloxanen) auf
die marine Umwelt**

von

Dr. M. Nendza

Analytisches Laboratorium für Umweltuntersuchungen und
Auftragsforschung Bestimmung und Bewertung von Umweltdaten,
Luhnstedt

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter
<http://www.umweltbundesamt.de>
verfügbar.

Die in der Studie geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 14 06
06813 Dessau
Tel.: 0340/2103-0
Telefax: 0340/2103 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet IV 1.6
Susanne Liebmann

Dessau, Juni 2007

Berichts – Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB	2.	3.
4. Titel des Berichts Prüfung der Auswirkungen von in Antifouling-/Foul-Release-Produkten eingesetzten Siliconölen (Polydimethylsiloxanen) auf die marine Umwelt		
5. Autore(en), Name(n), Vorname(n) Nendza, Monika, Dr.	8. Abschlußdatum	
	9. Veröffentlichungsdatum	
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Analytisches Laboratorium Bahnhofstraße 1 24816 Luhnstedt	10. UFOPLAN-Nr.	
	11. Seitenzahl 82	
	12. Literaturangaben 114	
7. Fördernde Institution Umweltbundesamt, Postfach 33 00 22, 14191 Berlin	13. Tabellen und Diagramme 11	
	14. Abbildungen 3	
15. Zusätzliche Angaben	Anhänge 2	
16. Kurzfassung Nicht-erodierende Antihalt-Beschichtungen auf Siliconbasis stellen eine Alternative zu biozidhaltigen Antifoulings dar. Die Produkte, deren Zusammensetzung und Identität der Bestandteile gut gehütete Firmengeheimnisse sind, bestehen aus einer Siliconharzmatrix und können inkorporierte Siliconöle (1-10%) enthalten, die nicht fest in der Matrix gebunden sind. Wenn diese Siliconöle ausschwitzen, können sie Auswirkungen auf die marine Umwelt haben: PDMS sind grundsätzlich persistent. Sie adsorbieren an Schwebstoffe und können mit diesen sedimentieren, daher stellen marine Sedimente die ultimative Senke dar. Wenn bei hohen Konzentrationen ein Ölfilm auf dem Sediment entsteht, kann durch Infiltration der Sedimentporen der Porenwasseraustausch behindert und anoxische Bedingungen verursacht werden, die indirekte Effekte auf benthische Lebensgemeinschaften bewirken. Aufgrund ihrer Molekülgröße bioakkumulieren PDMS nicht in marinen Organismen und weisen bis zur Sättigungskonzentration eine geringe direkte Toxizität für aquatische und benthische Organismen auf. Bei höheren Expositionen, d.h. bei ungelösten Siliconölfilmen oder -tröpfchen, kommt es zu physikalisch-mechanischen Effekten, die zum Ersticken der Organismen führen können. Die, wenn auch nur in geringem Umfang gebildeten Metabolite sind bioverfügbar, können weitreichend transportiert werden, aufgrund ihrer geringeren Molekülgröße bioakkumulieren, entlang von Nahrungsketten anreichern und ein erhebliches toxisches Potential aufweisen. Sie sind bei einer Bewertung zu berücksichtigen. Eine grundsätzliche Prüfprozedur für Siliconöle aus Foul-Release-Produkten umfaßt die Bestimmung von Freisetzungsraten, eine produktspezifische Expositionsanalyse, die Bestimmung von NOEC-Werten für physikalisch-mechanische Wirkungen auf aquatische und benthische Organismen sowie Sedimente, speziell den Porenwasseraustausch, Persistenz/Metabolite und die Bewertung kumulierter lokaler/regionaler Konzentrations-Zeit-Profile in Wasser, Schwebstoffen und Sedimenten.		
17. Schlagwörter Antifouling, Siliconöl, PDMS, Sediment, Exposition, Toxizität		
18. Preis	19.	20.

Report Cover Sheet

Report No. 1. UBA-FB	2.	3.
4. Report Title Hazard assessment of silicone oils (polydimethylsiloxanes) used in antifouling-/foul-release-products in the marine environment		
5. Author(s), Family Name(s), First Name(s) Nendza, Monika, Dr.		8. Report Date
		9. Publication Date
6. Performing Organisation (Name, Address) Analytisches Laboratorium Bahnhofstraße 1 24816 Luhnstedt		10. UFOPLAN-Ref. No.
		11. No. of Pages 82
		12. No. of References 114
7. Sponsoring Agency Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency), Postfach 33 00 22, 14191 Berlin		13. No. of Tables, Diagrams 11
		14. No. of Figures 3
15. Supplementary Notes		No. of Annexes 2
16. Abstract Non-eroding silicon-based coatings have surface properties (foul-release) that can effectively reduce fouling of ship hulls and are an alternative to biocidal antifoulings. The products, whose formulation and identity of components are closely guarded proprietary knowledge, consist of a silicon resin matrix and may contain unbound silicon oils (1-10%). If these silicon oils leach out, they can have impacts on the marine environment: PDMS are generally persistent. They adsorb to suspended particulate matter and may sediment with them, therefore marine sediments are their ultimate sink. If, at high concentrations, an oil film builds up on sediments, infiltration of pores may inhibit pore water exchange resulting in anoxic conditions with indirect effects on benthic communities. Because of their molecular size, PDMS do not bioaccumulate in marine organisms and have low direct toxicity for aquatic and benthic organisms up to saturation. At higher exposures, i.e. undissolved silicon oil films or droplets, physical-mechanical effects occur with suffocation of organisms. Metabolites, though formed at very low rates, are bioavailable, subject to long-range transport, bioaccumulate because of small molecular size, transfer along trophic chains and have significant toxic potential. They must be considered in silicon oil assessments. A principal assessment procedure for silicon oils from foul-release products consists of determination of oil leaching rates, product-specific exposure analysis, determination of NOEC-values for physical-mechanic effects on aquatic and benthic organisms as well as sediments, particularly pore water exchange, persistence/metabolites and evaluation of cumulated local/regional concentration-time profiles in water, suspended matter and sediments.		
17. Keywords Antifouling, silicon oil, PDMS, sediment, exposure, toxicity		
18. Price	19.	20.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	4
Abkürzungen	6
Viskosität	8
1. Einleitung	9
2. Foul-Release-Beschichtungen auf Siliconbasis	12
3. Identität und Charakterisierung von Siliconen in Foul-Release-Produkten ...	18
3.1 Siliconharze in Foul-Release-Produkten	18
3.2 Siliconöle in Foul-Release-Produkten	19
4. Freisetzung und Analytik von Siliconölen	23
5. Substanz-spezifische Daten zum Umweltverhalten	26
5.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften	26
5.2 Verteilungsverhalten	27
5.3 Abbaubarkeit	29
5.4 Bioakkumulation	32
6. Auswirkungen auf marine Organismen	34
6.1 Wirkungen auf aquatische Organismen	35
6.2 Wirkungen auf benthische Organismen	39
6.3 Indirekte Wirkungen auf Lebensgemeinschaften	41
7. Auswirkungen auf Sedimente	42
7.1 Sedimentation	43
7.2 Porenwasseraustausch im Sediment	44
8. Sedimentbewertungen für Abbau und Toxizität	45
8.1 Bestehende Bewertungen	46
8.1.1 TGD	46
8.1.2 WRRL	49
8.1.3 OSPAR	50
8.1.4 RAL	51
8.1.5 Umweltzeichen nach DIN ISO 14024	51
8.2 Anwendbarkeit auf Siliconöle	56
8.2.1 Bewertung der Toxizität von Siliconölen	56
8.2.2 Bewertung der Abbaubarkeit von Siliconölen	59

9.	Grundsätzliche Prüfprozedur für Siliconöle in Foul-Release-Produkten	61
10.	Zusammenfassung	70
11.	Summary	74
12.	Literaturverzeichnis	78
Safinah Silicone Oil Characterisation Study		Anhang I
Teilnehmer des Fachgesprächs am 11.08.2005 im UBA		Anhang II

Abkürzungen

ASTM	American Society for Testing and Materials
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
CES	Centre Europeen des Silicones
CMR	Carcinogen, Mutagen, Reproduktionstoxisch
cP	centipoise (dynamische Viskosität)
cSt	centistokes (kinematische Viskosität)
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMSD	Dimethylsilandiol
EC ₅₀	Effektive Konzentration für 50% der Testorganismen
ECB	European Chemicals Bureau
ELS	Early Life Stage
EP	Equilibrium Partitioning
EPA	Environmental Protection Agency (USA)
EU	Europäische Union
FTIR	Fourier Transform Infrarot Spektroskopie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GLC	Gas Liquid Chromatography
GPC	Gel Permeation Chromatography
HC ₅	Hazardous Concentration for 5% of the Species
HMDS	Hexamethyldisiloxan
HPVC	High Production Volume Chemicals
ICP	Inductively Coupled Plasma
IMO	International Maritime Organization
ISO	International Standardization Organization
LC ₅₀	Letale Konzentration für 50% der Testorganismen
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration
MATC	Maximal Acceptable Toxicant Concentration
MOA	Mode of Action
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOEC	No Observed Effect Concentration
OMCTS	Octamethylcyclotetrasiloxan

OSC	Organo Silicone Compounds
OSPAR	Oslo Paris Commission
PAK	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PARCOM	Paris Commission
PBT	Persistent, Bioakkumulierend, Toxisch
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PDMS	Polydimethylsiloxan
PDMDPS	Polydimethyldiphenylsiloxan
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
SEHSC	Silicones Environmental, Health and Safety Council
TBT	Tributylzinn
TGD	Technical Guidance Document
THF	Tetrahydrofuran
TMSOL	Trimethylsilanol
TNsG	Technical Notes for Guidance
TGK	Toxische Grenzkonzentration
TOC	Total Organic Carbon
TS	Trockensubstanz
UBA	Umweltbundesamt
WRRL	EU-Wasserrahmenrichtlinie

Viskosität

Die Viskosität ist ein Maß für die innere Reibung einer Flüssigkeit und wird zur Beschreibung ihres Fließverhaltens verwendet. Die dynamische Viskosität geteilt durch die Dichte der Flüssigkeit ergibt die kinematische Viskosität.

dynamische Viskosität

Einheiten: Pascal Sekunde (Pa s)
 milli Pascal Sekunde (mPa s)
 poise (P) *
 centipoise (cP) *

$$1 \text{ Pa s} = 10 \text{ P}$$

$$1 \text{ Pa s} = 1000 \text{ cP}$$

$$1 \text{ mPa s} = 1 \text{ cP}$$

$$1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pa s}$$

$$1 \text{ cP} = 0,001 \text{ Pa s}$$

kinematische Viskosität

Einheiten: Quadratmeter / Sekunde ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 Quadratmillimeter / Sekunde ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)
 Stokes (St) *
 centistokes (cSt) *

$$1 \text{ m}^2 \text{s}^{-1} = 10^4 \text{ St}$$

$$1 \text{ m}^2 \text{s}^{-1} = 10^6 \text{ cSt}$$

$$1 \text{ mm}^2 \text{s}^{-1} = 10^{-2} \text{ St}$$

$$1 \text{ mm}^2 \text{s}^{-1} = 1 \text{ cSt}$$

$$1 \text{ St} = 10^{-4} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$$

$$1 \text{ cSt} = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$$

* veraltete, ungültige Maßeinheit, in der Literatur noch häufig verwendet

1. Einleitung

Die Vermeidung des Bewuchs von Unterwasserschiffen (Fouling) ist eine ökonomische und ökologische Notwendigkeit, z.B. im Hinblick auf den Treibstoffverbrauch. Biozide können Fouling effektiv verhindern, ihre Freisetzung schädigt aber auch andere Organismen des aquatischen Lebensraums. Ein bedeutender Schritt zum Schutz der marinen Umwelt ist die IMO-Konvention zum Verbot gefährlicher Antifouling-Systeme [1], welche das globale Verbot von Organozinnverbindungen beinhaltet. Die Konvention ermöglicht weitere Beschränkungen, sofern auch für andere Stoffe schädliche Effekte in der marinen Umwelt offensichtlich sind und wissenschaftlich fundiert nachgewiesen werden können.

Eine Alternative zu biozidhaltigen Antifoulings stellen Unterwasseranstriche auf Siliconbasis (Foul-Release-Beschichtungen) dar, deren Oberflächeneigenschaften Aufwuchs effektiv reduzieren können [3,2]. Die Produkte bestehen aus einer Siliconharzmatrix und können inkorporierte Siliconöle enthalten, die nicht fest in der Matrix gebunden sind. Die freien Siliconöle dienen als Weichmacher in den Beschichtungen (geringere Reibung, höhere Flexibilität) und verbessern die Antihaft-Wirkung. Eine kontinuierliche Freisetzung der Siliconöle ist möglich, jedoch in vielen Produkten zum Erhalt der Wirksamkeit über eine Lebensdauer von mindestens fünf Jahren minimiert. Siliconpolymere, z.B. Polydimethylsiloxane (PDMS), gehören zu den organischen Siliziumverbindungen (organo silicone compounds, OSC). In Abhängigkeit von ihrer Molekülgröße und -struktur (Polymerisationsgrad) weisen Silicone ein breites Spektrum an Eigenschaften auf und werden vielseitig eingesetzt. Gemeinsam ist ihnen eine ausgeprägte thermische und chemische Beständigkeit. Die sehr große Persistenz führte 1972 zu einer Einstufung von OSC als besonders gefährliche Stoffe, deren Eintrag in die Nordsee grundsätzlich untersagt war. 1985 wurden OSC, aufgrund hoher Persistenz und geringer Toxizität, bewertet als Stoffe die möglichst nicht in das Meer eingebracht werden sollen [3]. PARCOM stellte 1992 in der Entscheidung 92/3 über Ersatzstoffe für PCBs fest, daß PDMS trotz der hohen Persistenz 'low concern' darstellen, weil sie in der Wasserphase nicht toxisch seien und nicht bioakkumulieren [4].

Auslöser dieses Gutachtens war, daß für Siliconöle, zusätzlich zur geringen Toxizität des gelösten Anteils, eine physikalisch-mechanische Wirkung dispergierter Siliconöltröpfchen auf im Wasser und Sediment lebende Organismen postuliert wurde [5]. Es besteht die Möglichkeit, daß ungelöste Siliconöle von zooplanktischen und benthischen Filtrierern aufgenommen werden und deren Filtrationsapparate verkleben. Eine dadurch ausgelöste Abnahme des zooplanktischen Konsums kann zu einer Förderung der Phytoplanktonblüten führen und damit verbunden zu einem Licht- und Sauerstoffmangel. Des Weiteren wurde vermutet, daß sedimentierende Siliconöltröpfchen die Sedimentporen verstopfen können, damit den Porenwasseraustausch behindern und zu einem Sauerstoffmangel im Sediment führen können.

Bei sämtlichen bestehenden Bewertungen werden Gefährdungen aquatischer Lebensgemeinschaften konventionell nur gelösten Stoffen zugeordnet und anhand von Toxizitätsparametern für mehrere Spezies als Repräsentanten verschiedener Taxa, Trophieebenen und Expositionspfade bestimmt. Etabliert und standardisiert sind u.a. Tests mit Bakterien und Algen (Primärproduzenten), Kleinkrebsen (Primärkonsumenten), Fischen (Sekundärkonsumenten) sowie einigen Sedimentorganismen (Primärkonsumenten). Die relative Empfindlichkeit der Organismen ist abhängig vom jeweils getesteten Endpunkt, z.B. Wachstum, Vermehrung oder Letalität, der Dauer der Exposition, z.B. akute oder chronische Toxizität, der Bioverfügbarkeit sowie der Wirkweise (MOA mode of action) der getesteten Schadstoffe. Gemäß der Prämisse, daß nur gelöste Substanzen bioverfügbar sind, erfassen diese Toxizitätstests generell nur den löslichen Anteil, nicht aber die möglichen Wirkungen, die z.B. von Siliconölen in dispergierter Form ausgehen können. Daraus folgt, daß sich die Auswirkungen von Siliconölen und anderen Stoffen, die oberhalb ihrer Wasserlöslichkeit schädlich wirken können, mit den momentanen Bewertungsmethoden nicht abschätzen lassen.

Die Zielsetzung dieses Gutachtens ist die Erstellung eines abgestimmten Konzepts (grundsätzliche Prüfprozedur) zur Testung und Bewertung der Auswirkungen von Siliconöl-Expositionen auf aquatische und benthische Organismen und den Porenwasseraustausch im Sediment. Auf der Grundlage einer qualifizierten Recherche in Datenbanken und der internationalen Literatur zu Eigenschaften, Verhalten, Verbleib

und Toxizitäten dieser Substanzen waren bestehende Prüfprozeduren und Bewertungskonzepte anzupassen für Substanzen, die auch in ungelöster Form, wie dispergierte Siliconöle, schädliche Auswirkungen auf die marine Umwelt haben können. Auf dieser Basis wird das UBA in die Lage versetzt zu entscheiden, ob die in den Siliconbeschichtungen inkorporierten, nicht gebundenen Siliconöle – ggf. bis zu einer bestimmten Konzentration – akzeptiert werden können oder ob es im Gegenteil notwendig sein wird, den wachsenden Einsatz dieser Siliconbeschichtungen in der Schifffahrt zu stoppen.

Das Vorgehen gliedert sich in folgende Teilschritte:

- Identität und Charakterisierung der derzeit in Foul-Release-Produkten eingesetzten Siliconöle. Die im Unterauftrag von Safinah Ltd. durchgeführte 'Silicon oil characterisation study' ist in Anhang I dokumentiert.
- Qualifizierte Recherche zu Verhalten, Verbleib, Abbaubarkeit und Toxizität von in Foul-Release-Produkten eingesetzten Siliconölen mit
 - Beschaffung der relevanten Primärliteratur
 - Prüfung der Originalstudien auf Validität und Plausibilität
 - Auswertung und wissenschaftliche Bewertung der Untersuchungen
- Dokumentation bisher bekannter Fälle der Sedimentation und Darstellung der Auswirkungen von Siliconölen auf Sedimente
 - Interaktion mit Sedimentbestandteilen
 - Beeinflussung des Porenwasseraustausches
 - indirekte Effekte auf benthische Lebensgemeinschaften
- Sichtung bestehender Sedimentbewertungen, z.B. TGD [6], WRRL [7], OSPAR [8,9], RAL [10,5], für Abbau und Toxizität
 - Anwendbarkeit auf Siliconöle
 - Auswahl der Testorganismen/Testmethoden
- Entwicklung einer grundsätzlichen Prüfprozedur, um die Auswirkungen von Siliconöl-Exposition
 - auf aquatische Organismen
 - auf benthische Organismen
 - auf den Porenwasseraustausch im Sediment untersuchen zu können

- Vorstellung und Diskussion des Prüfprocedures im Rahmen eines Fachgesprächs im UBA und Aufnahme der Ergebnisse in den Abschlußbericht, Teilnehmer siehe Anhang II
- Erstellung eines abgestimmten Konzepts zur Testung und Bewertung der Auswirkungen von Siliconöl-Expositionen auf aquatische Organismen und den Porenwasseraustausch im Sediment

2. Foul-Release-Beschichtungen auf Siliconbasis

Foul-Release-Beschichtungen auf Siliconbasis gehören zu den nicht-erodierenden Antihaft-Beschichtungen und sind zumeist aus mehreren Schichten aufgebaut. Zum Korrosionsschutz und zur Verbindung der Antihaft-Beschichtungen mit dem Schiffsrumpf sind geeignete Voranstriche, u.a. mit siliconhaltigen Primern, notwendig. Die eigentlichen Antihaft-Beschichtungen sind komplexe Formulierungen, deren Zusammensetzung und Identität der Bestandteile gut gehütete Firmengeheimnisse sind. Die Basis bildet ein Siliconharz-Gerüst, hergestellt durch Vulkanisieren bei Raumtemperatur (RTV). Das Siliconelastomer bildet nach der Applikation eine gummiartige Schicht auf dem Schiffsrumpf, die außer durch mechanische Einwirkungen, z.B. durch Abrieb an Kaianlagen oder bei Eisgang, nicht ins Wasser gelangt. Wenn es zu Ablösungen kommt, handelt es sich um Gummipartikel, die keine Löslichkeit aufweisen, aber außerordentlich persistent sind. Weil ungefüllte Siliconelastomere nur eine geringe mechanische Haltbarkeit aufweisen, werden vielen Produkten zur Stabilisierung bis zu 50% Füllstoffe, z.B. CaCO_3 in RTV11[®] oder TiO_2 und Fe_3O_4 in Intersleek 425[®] [11], hinzugefügt. Alternativ dazu sind nanokomposite PDMS/Schichtsilikat-Systeme vorgeschlagen worden [12]. Als Weichmacher dienen häufig PDMS [13], welche, wie auch zusätzlich inkorporierte hydrophobe Flüssigkeiten, die Wirksamkeit erhöhen [14,15].

Foul-Release-Beschichtungen auf Siliconbasis entfalten ihre Wirkung über einen sogenannten Selbstreinigungsmechanismus: Aufgrund der geringen Oberflächenspannung (freie Oberflächenenergie), in Kombination mit den wasserabweisenden (Hydrophobie), flexiblen (Elastizität) und mikro-rauen Eigenschaften des Materials,

kann es zwar zu einer Bewuchsansiedelung kommen, aber die Adhäsion der Organismen ist nur gering (Antihaft-Wirkung). Die lose angehefteten Organismen können mechanisch, z.B. durch Abwischen (Bürsten, Wasserstrahl <50 bar [16,3]), und hydrodynamisch, z.B. durch Anströmung bei Fahrtgeschwindigkeiten ≥ 15 Knoten, entfernt werden. Bei zu langen Standzeiten oder ohne ausreichende Anströmung kommt es zu großflächigem Bewuchs bis zu einem Bedeckungsgrad von 100%, der aber, außer bei Beschädigungen der Beschichtung, bei ausreichender Fahrt wieder abfällt. Damit sind Siliconbeschichtungen für 10-20% des Schiffbestands geeignet [17,18], nicht aber für Schiffe mit geringer Geschwindigkeit und Fahrleistung.

Die charakteristischen Eigenschaften von wirksamen Antihaft-Beschichtungen auf Siliconbasis lassen sich wie folgt zusammenfassen [19]:

- Die Beschichtung hat eine minimale Oberflächenenergie (20 und 27 mN/m).
- Die Beschichtung hat ein möglichst geringes Elastizitätsmodul bei ausreichender mechanischer Stabilität.
- Die Beschichtung ist stabil unter marinen Bedingungen und weist keine Hydrolyse auf, wodurch sowohl Masse verloren ginge als auch eine raue Oberfläche entstünde.
- Die Beschichtung ist so dick, daß die Foulingorganismen durch Abreißen (Kräfte senkrecht zur Oberfläche) und nicht durch Abscheren (Kräfte waagrecht zur Oberfläche) abgelöst werden können.
- Die Beschichtung ist sehr glatt.

Eine detaillierte Darstellung der Mechanismen und Prozesse findet sich in [20]. Die besonderen Oberflächeneigenschaften von Siliconen, ausgedrückt als Oberflächenspannung, Oberflächenenergie, Benetzbarkeit, Hydrophobie, werden generell mit der Verhinderung/Reduzierung einer Bewuchsansiedelung korreliert. Eine grundsätzliche Beziehung zwischen der Oberflächenenergie und der relativen Adhäsion der Organismen ist in Abbildung 1 dargestellt. Die sogenannte Baier-Kurve zeigt, daß die geringste relative Adhäsion (dimensionslos) nicht bei der geringsten Oberflächenenergie (critical surface free energy in mN/m (mJ/m^2)) sondern bei $\sim 22\text{-}24$ mN/m (mJ/m^2) auftritt [21]. Dieses Minimum entspricht der Oberflächenenergie von PDMS in Luft von 23 mN/m [22]. Der zweiphasige Kurvenverlauf wird erklärt mit dem

Elastizitätsmodul (E), der Schichtdicke und der Oberflächenchemie und -topographie der Beschichtung.

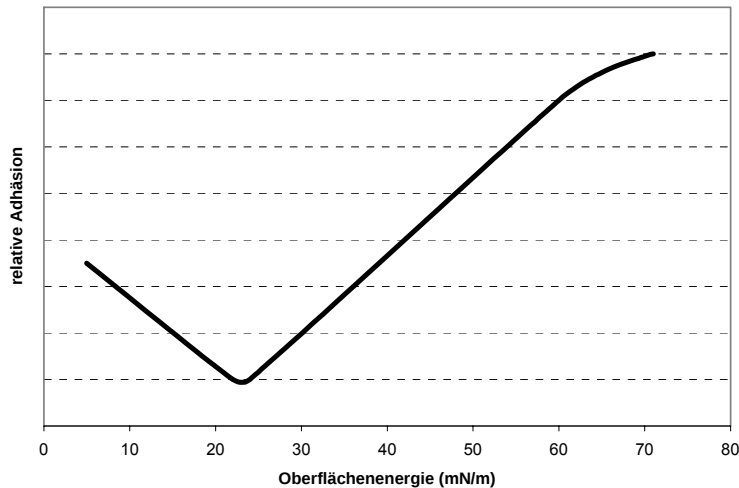


Abbildung 1. Baier-Kurve: Beziehung zwischen der Oberflächenenergie und der relativen Adhäsion des Aufwuchs (nach [21]).

Die Antihafteffekte sind eine Funktion der Quadratwurzel des Produkts der Oberflächenenergie und des Elastizitätsmoduls. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die erforderliche Kraft zum Ablösen des Bewuchses, z.B. Seepocken, ab, und die Haltbarkeit der Beschichtung nimmt zu [23]. Untersuchungen zur Auswirkung der Silicon-Architektur (Vernetzungsgrad und Füllstoff-Zusatz) auf die Eigenschaften der Beschichtungen ergaben teilweise gegenläufige Effekte auf die Foul-Release-Wirksamkeit einerseits und die mechanische Integrität andererseits [24]. Der Vernetzungsgrad hat keine signifikanten Auswirkungen auf die Adhäsion von Pseudo-Seepocken, eine geringere Vernetzungsdichte verbessert aber die Haltbarkeit der Beschichtung. Mit steigenden Füllstoff-Zusätzen nimmt die Foul-Release-Wirksamkeit ab, während die Haltbarkeit zunimmt. Die Füllstoffe, typischerweise ≥ 100 nm tief in den Beschichtungen, führen zu inhomogenen mikroelastischen Eigenschaften der Oberfläche und beeinflussen damit die lokale Topographie [11].

Nach längerem Kontakt mit Meerwasser verändern sich die Oberflächeneigenschaften von Siliconbeschichtungen [25,22]. Die Hydrophobie nimmt ab durch Adsorption von Wasser, Veränderungen in der molekularen Konformation der Siloxan-

ketten sowie die Ausbildung einer Grenzschicht mit gelöstem organischen Material. Diese Grenzschicht hat auf allen Oberflächen die gleiche Zusammensetzung und besteht hauptsächlich aus Glykoproteinen und Polysachariden. Silicone mit einer Oberflächenenergie von 23 mN/m haben aber die geringste Grenzflächenspannung mit diesen Lösungen und bieten daher die geringste Adhäsion [22]. Zusätzlich trägt die Glätte der Oberfläche sowohl zur geringen Anhaftung der Organismen als auch zum verbesserten Strömungsverhalten am Schiffsrumpf bei.

Über den Marktanteil von Antihaft-Beschichtungen auf Siliconbasis können keine zuverlässigen Angaben gemacht werden. Da es sich um Produkte für Schiffe mit speziellen Aktivitätsprofilen handelt, wird derzeit von <1% für die Handelsschifffahrt sowie für den Sportbootbereich ausgegangen (<1000 Schiffe bei ~100.000 bei Lloyds registrierten Schiffen) und einem maximalen Marktpotential von 10-20% [5,18]. In der Handelsschifffahrt werden Siliconprodukte auf Kreuzfahrtschiffen, Hochgeschwindigkeitsfähren, Patrouillenbooten, Autotransportern und Containerschiffen eingesetzt. Aufgrund der Tatsache, daß diese Anstriche eine Lebensdauer von 60 Monaten aufweisen, werden sie auch auf Schnellbooten, Fregatten und schnellen U-Booten der Marine verwendet. Dabei zeichnen sich Siliconbeschichtungen durch eine deutlich bessere Wirksamkeit als andere biozidfreie Produkte aus [24]. Die Nachteile der Siliconbeschichtungen sind der hohe Preis, die schwierige Applikation, sowie die mechanische Empfindlichkeit der Beschichtung in Verbindung mit der Persistenz, d.h. der geringen Abbaubarkeit, ihrer Bestandteile. Der letztere Aspekt ist wichtig in Bezug auf nicht beabsichtigte mechanische Ablösungen von Siliconbeschichtungen und den Eintrag von Siliconölen in die aquatische Umwelt: So sollen Silicone nicht auf Schiffen eingesetzt werden, die im Eis fahren. Außerdem ist ihr Einsatz nicht sinnvoll auf den Vertikalflächen des Schiffsrumpfs, die starken mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt sind [5].

Eine Zusammenstellung der derzeit (Stand: Mai 2005) am Markt befindlichen Foul-Release-Produkte auf Siliconbasis wurde mittels eigener Recherchen und eines Unterauftrags an die Safinah Ltd. (Silicone oil characterisation study, Anhang I) bearbeitet (Tabelle 1).

Tabelle 1. Foul-Release-Produkte auf Siliconbasis.

Hersteller	Produkt	Freie Siliconöle	Ausschwitzende Siliconöle	Internet Adresse, Kontakt
International/ Akzo Nobel	Intersleek	Ja ¹	k. A. ²	www.international-marine.com International Farbenwerke 21039 Börnsen Tel.: 040 72 00 30 Andrew.Rayner@internationalpaint.com julian.hunter@uk.akzonobel.com Colin.Anderson@uk.akzonobel.com
Chugoku	BioClean	Ja ¹	k. A. ²	www.cmp.co.jp Chugoku Paints 20459 Hamburg Tel.: 040 317 964 80 A.KOSTER@CHUGOKU.NL
Hempel	Hempasil	Ja ¹	k. A. ²	www.hempel.com Hempel Farben Deutschland 25421 Pinneberg Tel.: 04101 7070 marianne_pereira@dk.hempel.com
SigmaKalon	SigmaGlide	Ja ¹	k. A. ²	www.sigmacoatings.com Sigma Marine and Protective Coatings Netherlands BV 1420 AD Uithoorn, The Netherlands Tel.: +31 (0)20 407 5050 Fax: + 31 (0)20 407 5059
KCC	Lo-Frick	Ja ¹	k. A. ²	www.kccworld.co.kr Kumgang Korea Chemical Company Seoul, South Korea Tel.: +82 2 3480 5000 Fax: +82 2 3480 5437 kcchg@euko.de
NKM/BASF, Kansai	Everclean	Ja ¹	k. A. ²	www.basf-coatings.de www.kansai.co.jp Kansai Paint Co.,Ltd. Osaka 541-8523, Japan BASF Coatings AG Glasuritstraße 1 48165 Münster Tel.: +49 2501 14-0 Fax: +49 2501 14-3373
Kansai	Biox	nicht mehr am Markt		www.kansai.co.jp Wilckens Farben 25348 Glückstadt Tel.: 04124 6060
GE Silicones	Exsil	nicht mehr am Markt		www.ge.com GE Bayer Silicones Leverkusen Detlef.Wischer@ge.com
Relius/Degussa	Ultima	nicht mehr am Markt		www.relius-coatings.de Relius Coatings/Degussa Construction Chemicals 26123 Oldenburg Tel.: 0441 3402 255 frans.deputer@degussa.com

¹: Angaben aus Patenten und allgemeinen Publikationen, keine Herstellerinformationen.

²: Keine dieser Firmen hat Informationen publiziert, ob die Siliconmaterialien alle gebunden vorliegen oder möglicherweise austreten können.

Akzo Nobel/International Coatings Ltd. bietet auf ihrer Internetseite zwei Foul-Release-Produkte auf Siliconbasis an, Intersleek 425[®] für Schiffe, die mit hoher Geschwindigkeit (>30 Knoten) Küstengewässer befahren, und Intersleek 700[®] für hochseegehende Schiffe mit großer Fahrleistung und >15 Knoten Geschwindigkeit [26]. Details zu diesen Beschichtungen sind von Akzo Nobel/International Coatings Ltd. nicht zu erfahren.

Chugoku bietet auf ihrer Internetseite das Produkt Bioclean[®] mit der Spezifikation 'nicht toxisches Silicon-Typ Antifouling' an. Details stehen nicht zur Verfügung.

Die Fa. SigmaKalon beschreibt in einer Produktbroschüre SigmaGlide[®] als Zweikomponenten Siliconelastomersystem. Details stehen nicht zur Verfügung.

Die Fa. Hempel hatte per Email Informationen zugesagt, diese aber nicht geliefert.

Drei Firmen sind nach eigenen Angaben am Markt für Siliconbeschichtungen nicht mehr vertreten:

Wilckens als deutscher Vertrieb von Kansai teilte mit, daß sie keine Siliconbeschichtungen mehr machen und sich aus diesem Markt zurückgezogen haben.

Relius/Degussa produziert die Siliconbeschichtung Ultima[®] seit 2000 nicht mehr, da gewisse kritische Rohstoffe nicht mehr vorhanden sind [27] und weil sie große Firmen nicht zur benötigten Zusammenarbeit gewinnen konnte [28].

GE Bayer Silicones teilte mit, daß das Produkt Exsil[®] von GE Silicones schon vor längerer Zeit aufgegeben wurde, da die Nachfrage zu gering war. Bei diesem Produkt handelte es sich um eine Beschichtung aus Silicongummi. Die Gummimischung enthielt PDMS als Weichmacher, welches nicht aus dem Gummi migriert [13]. Gemeinsam mit der U.S. Marine und U.S. Küstenwache wurden von GE Silicones sogenannte Duplex Coating Systeme erprobt, die über antikorrosiven Anstrichen und geeigneten Verbindungsschichten (Silgan J-501[®], Wacker, nicht mehr im Handel) ein Siliconelastomer (RTV11[®] oder Exsil2200[®], GE Silicones) mit oder ohne Zusatz von Siliconöl (SF1154[®], GE Silicones) verwenden [16]. Über eine kommerzielle Nutzung dieses Systems ist nichts bekannt.

3. Identität und Charakterisierung von Siliconen in Foul-Release-Produkten

Foul-Release-Produkte auf Siliconbasis sind komplexe Formulierungen, deren Zusammensetzung und Identität der Bestandteile gut gehütete Firmengeheimnisse sind. Alle Produkte bestehen aus einer Siliconharzmatrix und enthalten Siliconöle, die die technischen Eigenschaften und Wirksamkeit verbessern sollen (Tabelle 1). Detaillierte Informationen mit Angaben zu freien, mobilen und/oder ausschwitzenden Siliconölen waren aufgrund der geringen Kooperationsbereitschaft der Farbhersteller/Formulierer nicht zu erhalten. Viele Anfragen wurden ignoriert oder nur minimale Informationen übermittelt. Mittels Patentrecherchen und Anfragen bei Rohmaterialherstellern konnten typische Ausgangsstoffe von Antihaft-Beschichtungen, Siliconharze und Siliconöle, ermittelt werden. Beispiele für Formulierungen sind in Anhang I (Silicone oil characterisation study) dargestellt.

3.1 Siliconharze in Foul-Release-Produkten

Die Basis der Antihaftbeschichtungen bildet ein Siliconharz-Gerüst, hergestellt durch Vulkanisieren bei Raumtemperatur (RTV) in Anwesenheit eines Katalysators, z.B. Dibutylzinn, welches mit Tributylzinn verunreinigt sein kann. Die flüssigen Ausgangsstoffe (Tabelle 2) bilden nach der Polymerisation das gebundene Siliconelastomer. Nicht reagierte Anteile dieser Substanzen sind aufgrund ihrer Molekülgröße innerhalb der Harzstruktur nicht mobil. Das Siliconharz bildet eine gummiartige Schicht auf dem Schiffsrumpf, die außer durch mechanische Einwirkungen nicht ins Wasser gelangt. Wenn es zu Ablösungen kommt, handelt es sich um Gummipartikel, die keine Löslichkeit aufweisen, aber außerordentlich persistent sind.

Die Siliconharze in marinen Antihaftbeschichtungen verfügen über ein sehr flexibles lineares Grundgerüst, mit einer ausreichenden Anzahl organischer Gruppen um eine Oberflächenenergie zwischen 20 und 27 mN/m zu realisieren [19]. Das Siliconharz ist unter marinen Bedingungen stabil und weist keine Hydrolyse auf, wodurch sowohl Masse verloren ginge als auch eine raue Oberfläche entstünde.

Tabelle 2. Typische Komponenten von Siliconharzen für marine Beschichtungen (Safinah: Silicone oil characterisation study, Anhang I).

Material	Hersteller	Produkt	CAS
Polydimethylsiloxan mit Hydroxylgruppen	Rhodia Silicones	CAF 2534 CAF 2587	x
Polydimethylsiloxan mit endständigen Silanolgruppen	Dow Corning	DC 3140 RTV	70131-67-8
Alpha, omega-Dihydroxypolydimethylsiloxan	Rhodia Silicones	Rhodorsil 48V 3500	156327-07-0
Gamma-Glycidoxypropyl	GE Silicones	Silquest A187	2530-83-8

^x Die Produkte CAF2534 und CAF 2587 sind Formulierungen von PDMS, SiO₂ und Vernetzern; Silanbestandteile: Oximosilan CAS 22984-54-9, Oximinosilan CAS 2224-33-1.

3.2 Siliconöle in Foul-Release-Produkten

Silicon-Foul-Release-Produkte können zur Verbesserung der Wirksamkeit hydrophobe Flüssigkeiten enthalten. Dies sind zumeist Siliconöle, aber auch Paraffine, Mineralöle oder Polyolefine [34,33,16,29,20,19,14,32,31,30]. Wenn diese ausschwitzen, siedeln die Fouling-Organismen auf dem Ölfilm statt auf der eigentlichen Beschichtungsoberfläche. Die Verbindung zwischen dem Ölfilm und der Beschichtungsoberfläche ist schwach und kann leicht getrennt werden; unter Mitnahme der Frühstadien des Aufwuchses gelangt das Öl in das umgebende Meerwasser. Die zunächst sehr gute Wirksamkeit ist mit zwei entscheidenden Nachteilen behaftet [20,19]:

- Der Verlust der Öle führt zu einem signifikanten und abrupten Verlust an mechanischen Eigenschaften und Foul-Release-Wirksamkeit.
- Die Öle gelangen in die marine Umwelt.

Freie Siliconöle sind den Produkten explizit zugesetzt, können aber auch unbeabsichtigt als unreaktiver Anteil eines Polymer-Rohmaterials hineingelangt sein, z. B. cyclische Siloxanoligomere als Bestandteil des reaktiven Siliconadditivs [20]. In Feldversuchen zeigen Siliconbeschichtungen mit ausschwitzenden Ölen in den ersten zwei Jahren überlegene Wirksamkeit, der jedoch eine wesentlich geringere Abriebfestigkeit gegenübersteht [35].

Tabelle 3. Typische Siliconöle in marinen Beschichtungen (Safinah: Silicone oil characterisation study, Anhang I).

Material	Hersteller	Produkt	CAS
Dimethylpolysiloxanöl	Shin-Etsu	KF96 (100cs)	63148-62-9
Dimethyl-Diphenylsilicon-öl (Kopolymer)	und Shin-Etsu	KF50 & KF54	68083-14-7
Methylphenylsiliconöl	Rhodia Silicones	Rhodorsil Huile 550 (100cs)	63148-52-7
Methylphenylsiliconöl	Dow Corning	DC® 550 fluid (random)	63148-52-7

Typische Siliconöle (Tabelle 3), die in marinen Beschichtungen verwendet werden, reagieren nicht mit der Harzstruktur. Es handelt sich um lineare nicht-funktionalisierte Silicone. Diese bestehen aus einem alternierenden Silizium-Sauerstoff-Silizium-Grundgerüst (Siloxan-Grundgerüst). Die organischen Substituenten am Silizium sind meistens Methylgruppen (PDMS, Polydimethylsiloxan, auch: Dimethicone), können aber auch Kopolymere mit Phenyl-Substituenten sein (Polydimethyldiphenylsiloxan, PDMDPS) [36]. In Tabelle 4 sind weitere Siliconöl-Additive auf PDMS-Basis zusammengestellt [31,37]. Inwieweit diese in kommerziellen Produkten verwendet werden, läßt sich nicht sagen: Die meisten stammen aus einer Publikation von GE Silicones [31], welche nicht mehr am Markt sind.

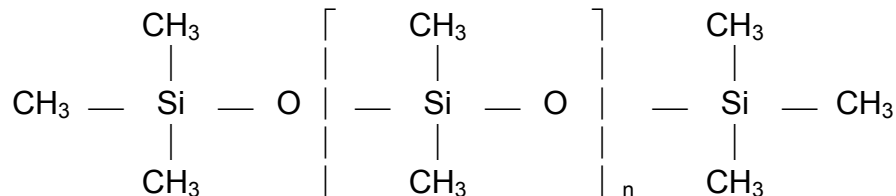
Tabelle 4. Weitere Siliconöl-Additive auf PDMS-Basis (Marktrelevanz unbekannt).

Material	Kode/Name
94-95% Decylmethylsiloxan und 5-6% Butylaryloxypropylethylsiloxan (Kopolymer)	ALT 251
Dimethylsiloxan und Ethylenoxid (Kopolymer), 25-30% Nicht-Siloxan	DBE 224
Polydimethylsiloxan mit endständigen Carbinol/Hydroxylgruppen, 20% Nicht-Siloxan	DMS C15
Polydimethylsiloxan mit endständigen Carbinol/Hydroxylgruppen, 60% Nicht-Siloxan	DMS C25
Poly-3,3,3-trifluoropropylmethylsiloxan	FMS 123
3.0-3.5% Diphenyl- und Dimethylsiloxan (Kopolymer) mit endständigen Vinylgruppen	PDV 0325 PDV 0331 PDV 0341
Polydimethylsiloxan mit Methacryloxypropylsubstituenten	PS 406
Polydimethylsiloxan mit endständigen Karboxypropyldimethylgruppen, 2000 mm ² s ⁻¹	PS 563
80-90% Dimethylsiloxan und 10-20% Hydroxyalkylenoxidmethylsiloxan	PS 835
Polydiphenyldimethylsiloxan mit endständigen Phenylgruppen	SF 1154
Polydimethylsiloxan mit endständigen Methylgruppen	Silicone fluid

Polydimethylsiloxan mit endständigen Methyl- und Hydroxygruppen

Silicone fluid

PDMS-Polymere bestehen aus 10 bis >10000 kettenförmig angeordneten Siloxan-Einheiten und weisen grundsätzlich die folgende allgemeine Strukturformel auf.



Mit steigender Kettenlänge der PDMS nimmt ihre Viskosität zu, welche generell zur Charakterisierung von Siliconölen verwendet wird (Tabelle 5). Zahlen in der Bezeichnung von Siliconölen geben deren kinematische Viskosität in $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ an, z.B. Siliconöl XY 100 hat eine kinematische Viskosität von $100 \text{ mm}^2 \text{s}^{-1}$. Für eine gute Foul-Release-Wirksamkeit werden in Antihafbeschichtungen Siliconöle mit ausgewählter Viskosität und Molekulargewicht eingesetzt. Sind Viskosität und Molekulargewicht zu hoch, ist die Mobilität der Siliconöle im Harzgerüst zu gering. Bei zu niedriger Viskosität treten die Öle aus der Beschichtung aus. Ein zu geringes Molekulargewicht führt zu schlechten Trocknungseigenschaften des Anstrichs. Demgegenüber steht die Aussage, daß Siliconöle, die ausschwitzen sollen, eine Viskosität von 100.000 mPa s haben müssen [38].

Tabelle 5. Charakterisierung von PDMS anhand von Viskosität, Kettenlänge und Molekulargewicht (nach [39]).

	Viskosität [$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$]	durchschnittliche Kettenlänge (Siloxan-Einheiten (n))	durchschnittliches Molekulargewicht
geringe Viskosität	10	15	1300
mittlere Viskosität	50	40	3000
	100	70	5000
	1000	200	15000
	10000	500	37000
hohe Viskosität	100000	1000	74000

Tabelle 6. Charakterisierung von Siliconölen anhand ihrer physiko-chemischen Eigenschaften (Daten aus [40], Safinah: Silicone oil characterisation study, Anhang I).

CAS	MG	Viskosität [mm ² s ⁻¹]	Brechungs- index n ²⁵ _D	Dichte [g/cm ³]	Oberflächen- spannung [mN/m]	Dampf- druck
63148-52-7	2.000-3.000	500	1,42	1,11	24,4	
63148-56-1	2.400	300-350	1,38	1,25	25,7	
63148-62-9	5.000-6.000	100-200	1,40	0,96	20,9	5 mm Hg
68083-14-7	2.000-3.000	400-500	1,49	0,98	24,5	
68937-54-2	3.500-4.500	400-450	1,45	1,07		
68938-54-5	10.000	400	1,43	1,02		
68951-96-2	15.500-27.000	500-1.000	1,42			
156327-07-0	1.000	30-50	1,42	0,98		

Eine genauere Charakterisierung der in Foul-Release-Produkten verwendeten Siliconöle kann mittels mehrerer Angaben zu ihren Eigenschaften erfolgen (Tabelle 6). In Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad und den Anteilen der Kopolymere unterscheiden sich ihre Molekulargewichte und Viskositäten [mm² s⁻¹], während Brechungsindex n²⁵_D, Dichte [g/cm³] und Oberflächenspannung [mN/m] relativ einheitlich sind.

Typische physiko-chemische Eigenschaften von PDMS sind in Tabelle 7 zusammengestellt. In Abhängigkeit von der Kettenlänge sind PDMS leichtfließende Flüssigkeiten bis hochviskose Substanzen. Charakteristisch sind sehr niedrige Gefrierpunkte und nur geringe Veränderungen ihrer Viskosität bei steigenden Temperaturen. Aufgrund der hohen Flexibilität des Siloxan-Grundgerüsts und der geringen intermolekularen Wechselwirkungen weisen sie selbst bei hohen Molekulargewichten eine niedrige Oberflächenspannung auf [41]. Durch die geringe Reaktivität der Methyl-Substituenten und die starken Silizium-Sauerstoff-Silizium-Bindungen des Siloxan-Grundgerüsts sind PDMS chemisch und thermisch sehr stabil. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt der Dampfdruck schnell ab, sodaß PDMS mit mehr als 10 Siloxan-Einheiten unter Umweltbedingungen praktisch weder flüchtig noch wasserlöslich sind.

Tabelle 7. Typische physiko-chemische Eigenschaften von PDMS (nach [45,43,39,44,42]).

Aggregatzustand	leichtfließend bis hochviskos
Viskosität	<1 bis >500.000 mm ² s ⁻¹
Farbe	ohne
Geruch	gering bis ohne
Dichte	~1 g/ml
Oberflächenspannung	~20 mN/m
Refraktiver Index	~1,4
Löslichkeit in aliphat. Kohlenwasserstoffen	hoch
Wasserlöslichkeit	<5 µg/l bei 20 °C
Dampfdruck	<0,1 Pa bei 25 °C
Chemische Stabilität	hoch

4. Freisetzung und Analytik von Siliconölen

Detaillierte Angaben zur Freisetzung von ausschwitzenden oder eluierbaren Siliconölen aus Foul-Release-Beschichtungen für Unterwasserschiffe im marinen Bereich sind nicht publiziert. Aufgrund der geringen Kooperationsbereitschaft der Farbhersteller/Formulierer, die nicht bereit sind, Aussagen zu Leachingraten und von ihnen intern durchgeführten Tests zu machen, ist es nicht möglich, präzise anzugeben, was, warum und in welchen Mengen in die Umwelt gelangen kann.

Anhand der Beispiele für Formulierungen in Anhang I in Kombination mit Tabelle 1 kann angenommen werden, daß alle Produkte freie Siliconöle enthalten, deren Mengenteile vermutlich zwischen 1% und 10% variieren.

Während zu den meisten Produkten keinerlei Hinweise zu finden waren, ob die ungebundenen Siliconöle freigesetzt werden, gibt es für zwei Produkte zumindest qualitative Indizien: Im Rahmen einer Dissertation zur Charakterisierung von anti-fouling-behandelten Oberflächen wurden u.a. Intersleek 425[®] (mit Intersleek 386[®] Tiecoat) und Intersleek 757[®] (mit Intersleek 731[®] Tiecoat) untersucht. Da ausdrücklich festgestellt wurde, daß wegen möglicher Umweltgefährdungen nur Produkte

ohne ausschwitzende Siliconöle berücksichtigt wurden, sollten diese beiden Topcoat-Produkte, zumindest im Zeitraum der Untersuchungen bis 2001, keine ausschwitzenden Öle enthalten [22]. Im Umkehrschluß könnte gefolgert werden, daß andere Produkte von Akzo Nobel/International Coatings Ltd. ausschwitzende oder eluierbare Siliconöle enthalten können.

Das Produkt Bioclean[®] von Chugoku enthält eine hydrophobe Flüssigkeit, die als Tröpfchen an das Wasser abgegeben werden kann, um eine schlüpfrige Oberfläche zu erzeugen [34,46]. Genauere Angaben zu Art und Menge dieses Öls stehen nicht zur Verfügung.

Die vorhandenen Informationsdefizite lassen sich nur ansatzweise durch Auswertung und Interpretation von Studien zu anderen Zwecken ausgleichen. Die Existenz ausschwitzender oder eluierbarer Öle wird bestätigt, Extrapolationen quantitativer Freisetzungsraten sind aber nicht möglich. So ergaben Versuche mit fünf Beschichtungen auf Siliconharzbasis zur Verminderung des Bewuchses von Wasseraufnahmesystemen und Rohrleitungen durch Süßwassermuscheln (*Limnoperna fortunei*) Freisetzungen zwischen $<20 \text{ mg Si m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ und $>500 \text{ mg Si m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Dazu wurden Testplatten fünf Wochen in dem. Wasser eluiert und Si-Gehalte mittels ICP und TOC analysiert. Interessanterweise erklären die Siliconöl-Leachingraten nicht die Unterschiede in der Foul-Release-Wirksamkeit, während die Muscheldichte mit der Rauheit der Oberfläche der verschiedenen Siliconbeschichtungen korreliert. [47].

Die Freisetzung von inkorporierten freien ¹⁴C-markierten PDMDPS-Ölen (10%) aus einer PDMS-Matrix in marinen Modellökosystemen (6 l Salzwasser, ~300 g Sediment) wird mit $<1,1 \text{ Gew.-%}$ innerhalb eines Jahres angegeben (Massenbilanz $100,65 \pm 6,5\%$), bestimmt als Menge des verbleibenden ¹⁴C-markierten Siliconöls in der Matrix mittels thermischer Oxidation [14].

Im Rahmen von Materialprüfungen zu Eigenschaften und Abnutzung von Foul-Release-Siliconbeschichtungen ließen sich mittels MAIR-IR (Multiple-attenuated-internal-reflection infrared spectroscopy) zur Bewertung der chemischen Zusammensetzung der äußersten Oberflächenschicht (ca. $1000 \text{ Å} - 1 \text{ µm}$) sowohl eluierbare Additive (Öle) als auch, aufgrund der relativ offenen elastomeren Struktur, eingelagerte Mineralöle bestimmen [35,48]. Die Methode ist nicht-destruktiv und kann daher auch *in-situ* angewandt werden. Die Möglichkeit, daß Siliconpolymere nicht nur

freie Öle ausschwitzen können, sondern auch Schadstoffe wie dispergierte Mineralöle aus belasteten Gewässern, z.B. Häfen, aufnehmen und später wieder abgeben können, kann zu einer weiten Verbreitung von Kontaminationen beitragen.

Für eine vergleichende Beurteilung der Siliconöl-Freisetzung aus marinen Beschichtungen sind einheitliche Verfahren notwendig, die unter realistischen Bedingungen Daten liefern. Wenn Schiffe im Dock beschichtet werden, können jeweils ohne zusätzlichen Aufwand Testplatten angefertigt werden, wodurch gleichzeitig Variationen in der Formulierung erfaßt werden. Diese Testplatten können (stichprobenartig) einer Untersuchung zugeführt werden. Die Freisetzungsraten lassen sich durch Modifikation etablierter Verfahren für anorganische und organische Komponenten aus biozidhaltigen Antifoulingfarben, z.B. [49], oder Migrationsversuche, wie z.B. im Lebensmittel- und Verpackungsbereich standardisiert, feststellen. Durch Wahl eines geeigneten Mediums (temperiertes Meerwasser), Agitation während der Elution (Simulation der Schiffsbewegungen) und relevante Testdauer, in Kombination mit empfindlichen Analyseverfahren, können diese Versuche Klarheit schaffen welche Siliconöle in welchen Mengen in die Meeresumwelt gelangen.

Die Analytik von Siliconölen in Materialien und Umweltproben ist 1997 von Carpenter und Gerhards [50] und 2003 von Hirner, Flassbeck und Grümping [51] zusammenfassend beschrieben worden. Sämtlichen Verfahren ist eine Anreicherung mittels Extraktion vorgeschaltet. Während traditionelle Methoden wie IR/FTIR [52,40], GLC [53], GC-MS [54,45], Pyrolyse GC-MS [55,56], ICP [57,58] und ^{29}Si NMR [40] seit den 80er Jahren eingesetzt werden, wurden von SEHSC und CES verbesserte Verfahren entwickelt, die nach THF Extraktion eine sensitive Detektion und Quantifizierung von PDMS sowie Informationen zur MG-Verteilung mittels GPC-ICP erlaubt, z.B. [59,61,60]. ^1H NMR wird verwendet zur Bestimmung OSC ohne Interferenzen von anorganischen Silikaten. In Abhängigkeit von den eingesetzten Verfahren und der untersuchten Matrix variieren Nachweisgrenzen (5 ppb bis 0,1 ppm [50], 0,001 µg/g bis 0,3 µg/g [53], 0,8 µg/g [61], 5 µg/l [59]) und Wiederfindungsraten (43-100% [50], 46-106% [59]) erheblich.

5. Substanz-spezifische Daten zum Umweltverhalten

Die substanz-spezifischen Eigenschaften der Siliconöle bestimmen ihr Umweltverhalten. Sie gelangen ins Meer, wenn sie aus Foul-Release-Beschichtungen von Schiffsrümpfen ausgewaschen werden. Weitere Quellen sind PDMS aus Haushalts- und Pflegeprodukten (mit Abwasser/Klärschlamm ca. 13600 t pa in den USA [39,62]), Baggergut aus Häfen und Fahrrinnen und Offshore Öl- und Gasproduktion (300-400 t pa Verbrauch in der Nordsee, wovon ein unbekannter Anteil ins Meer gelangt [62]). In der Wasserphase binden die Siliconöle vorwiegend an Schwebstoffe, mit denen sie sedimentieren. Freie, gelöste Siliconöle liegen praktisch nicht vor. Mit Schwebstoffen und Sedimenten können sie von Organismen aufgenommen werden, allerdings limitiert ihre Molekülgröße die Resorption über Membranen mit Auswirkungen sowohl auf die Bioakkumulation als auch die Toxizität der Siliconöle.

5.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Für einzelne höhermolekulare Siliconöle liegen kaum Daten zu ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften vor. Im folgenden werden daher summarische Angaben für derzeit in marinen Antihalt-Beschichtungen verwendete Siliconöle gemacht.

Molekulargewicht: Das Molekulargewicht von Siliconölen kann zwischen ~ 100 g/mol und vielen 100.000 g/mol variieren, für die meisten Siliconöle in marinen Beschichtungen liegt es im Bereich von 2.000-10.000 g/mol.

Dichte: Die Dichte der meisten Siliconöle in marinen Beschichtungen ist ~ 1 g/cm³.

Viskosität: Die Viskosität von Siliconölen kann zwischen <1 mm² s⁻¹ und >500.000 mm² s⁻¹ variieren, für die meisten Siliconöle in marinen Beschichtungen liegt sie im Bereich von 200-500 mm² s⁻¹.

Dampfdruck: PDMS weisen einen sehr geringen Dampfdruck von $<0,1$ Pa bei 25°C auf [44,42]. Nur sehr kurzkettige Polymere weisen eine größere Flüchtigkeit auf (Dampfdruck 0,05-5,62 KPa [63]).

Wasserlöslichkeit: Die Wasserlöslichkeit von höhermolekularen Siliconölen ist sehr gering und wird meist als nicht meßbar bzw. <1 ppt angegeben [45,43,39,44,42], sie

nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab: 1,60 ppm (MG 1.200), 0,56 ppm (MG 6.000), 0,17 ppm (MG 25.000), 0,076 ppm (MG 56.000) [58].

Henry-Konstante: Aufgrund experimenteller Schwierigkeiten gibt es keine gemessenen Henry-Konstanten für höhermolekulare Siliconöle. Eine Abschätzung aus dem Quotienten Dampfdruck/Wasserlöslichkeit ist wegen der Unsicherheit auch dieser Daten nicht zuverlässig.

Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient ($\log K_{ow}$): Die Lipophilie von Siliconölen nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu, Watanabe et al. [58] bestimmten $\log K_{ow}$ -Werte von 2,86 (MG 1.200), 3,26 (MG 6.000), 3,83 (MG 25.000) und 4,25 (MG 56.000).

Sorptionskoeffizienten ($\log K_{oc}$, $\log K_D$): Siliconöle weisen eine sehr hohe Adsorption an Böden und Sedimente auf. Kurzkettige lineare Siloxane weisen $\log K_{oc}$ -Werte von 3,75 bis 7,09 und $\log K_D$ -Werte von 2,45 bis 5,79 auf [43]. Für Schwebstoffe sind Adsorptionskoeffizienten >10.000 l/kg berichtet [39].

5.2 Verteilungsverhalten

Die generelle Stabilität von PDMS in der Umwelt ermöglicht ihren weitreichenden Transport über Kontinente und Ozeane. Dadurch sind PDMS ubiquitär auftretende Substanzen, die selbst in arktischen Aerosolen nachgewiesen wurden [55].

Für die marine Umwelt ist davon auszugehen, daß PDMS entsprechend ihrer geringen Löslichkeit kaum in der Wasserphase anzutreffen sind, sondern fast ausschließlich an Schwebstoffe und Sedimente adsorbiert vorliegen (K_D -Werte im Bereich von 25.000 [39]). Im Gegensatz zu diesen Erwartungen stehen die von Truby et al. [14] berichteten Ergebnisse des Verteilungsverhaltens eines ^{14}C -markierten PDMDPS-Öls aus einer Siliconbeschichtung in einem simulierten marinen System. Bei einer Gesamtfreisetzung von $<1,1$ Gew.-% des Öls während 12-monatiger Exposition (Massenbilanz $100,65 \pm 6,5\%$) wurden annähernd gleiche Mengen in der Wasserphase und im Sediment detektiert. Bedingt durch einen einzelnen abweichenden Meßwert am Ende der Meßserie erfolgte die Aussage, daß $<1,1\%$ des ^{14}C -PDMDPS im Salzwasser, aber nur $\leq 0,08\%$ im Sediment gefunden wurden.

Plausibler erscheinen die von Fendinger et al. [39] in ihrer Übersichtsdarstellung von 1997 dargestellten Experimente. Die Zugabe von ^{14}C -markiertem PDMS zur Wasser- oder Sedimentphase in Mikrokosmen führte jeweils zum gleichen Ergebnis: PDMS auf der Wasseroberfläche sorbierte an Schwebstoffe und gelangte durch Absetzen in das Sediment, wo es während der gesamten Versuchsdauer verblieb. Direkt dem Sediment zugesetztes PDMS wurde während der gesamten Versuchsdauer weder desorbiert noch in die Wasserphase resolubilisiert, trotz aktiver Durchmischung des Sediments durch benthische Organismen (Gettings & Lane, 1982, zitiert in [39]). Untersuchungen zur Mobilität von PDMS in Nordseesedimenten ergab, daß ca. 95% des PDMS auch nach 30 d Elution in der Sedimentschicht wiedergefunden wurden, der sie zugesetzt wurden, ohne jede Evidenz eines Transportes nach oben oder unten (Eales & Taylor, 1983, zitiert in [39]). Diese Studien demonstrieren, daß PDMS in Sedimenten nicht mobil sind.

Der größte Anteil der Emissionen von PDMS erfolgt über Abwässer sowohl aus industriellen als auch kommunalen Quellen (Haushalts- und Pflegeprodukte) [39,62]. Aufgrund ihres lipophilen Charakters werden ~97% der PDMS aus dem Abwasser an Klärschlamm gebunden, es resultieren PDMS-Gehalte im Klärschlamm zwischen 20 und 5100 mg/kg TS [62]. Mit der Klärschlammverwertung gelangen diese PDMS in terrestrische Kompartimente, zumeist Boden [39], aber auch Aerosol-Partikel [55,56]. Die restlichen ~3% gelangen, adsorbiert an Schwebstoffe, in Oberflächengewässer [60], eventuell ins Meer.

Gemessene Silicon-Konzentrationen in Gewässern und Sedimenten sind in Fendinger et al. [39] zusammengestellt (Tabelle 8). In Sedimenten bei industriellen Quellen treten höhere Konzentrationen als bei Einleitungen häuslicher Abwässer auf. Werden Klärschlämme im Meer verklappt, resultieren in den Eintragsgebieten erhebliche PDMS-Konzentrationen in Sedimenten zwischen <0,3 mg/kg TS und 126 mg/kg TS, während in anderen Gebieten mittlere Werte von 0,3 mg/kg TS bis 11,0 mg/kg TS gefunden wurden [62]. Untersuchungen an Sedimenten aus US-amerikanischen Ästuaren fanden PDMS-Gehalte zwischen 0,1mg/kg TS und 34,2 mg/kg TS [61]. Monitoring in Japan ergab Siliconkonzentrationen <2,5 ppb in 120 Wasserproben, aber >10 ppm in einigen Sedimenten und auch in Fischen, wobei die Konzentrationsgradienten mit anthropogenen industriellen Aktivitäten korrelieren [58].

Tabelle 8. Beispiele gemessener PDMS-Konzentrationen (mittlere Werte) [39].

Oberflächengewässer	<5 µg/l
Sedimente, Flüsse	≤0,40-83,1 mg/kg TS
Sedimente, Seen	≤0,40-29,3 mg/kg TS
Sedimente, Ästuare	≤0,3-126 mg/kg TS

Sedimentmonitoring zeigte mit zunehmender Tiefe abnehmende PDMS-Konzentrationen, deren Detektion mit der Einführung der Silicon-Technologie Mitte des 20. Jahrhunderts korrespondiert. Die stabilen Siliconhorizonte sind daher ein Mittel zur Datierung von Sedimenten [52,39].

Mögliche Metabolite von PDMS, wenn auch nur sehr langsam und in geringem Umfang gebildet (siehe 5.3), können aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit wesentlich mobiler und bioverfügbar sein.

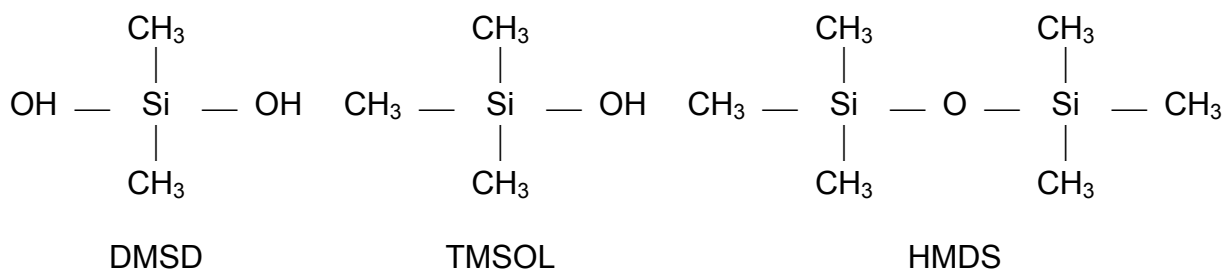
Aus den vorliegenden Untersuchungen läßt sich das Fazit ziehen, daß höhermolekulare PDMS in marinen Sedimenten nicht mobil sind. Daher stellen Sedimente die ultimative Senke für PDMS aus Schiffanstrichen in der marinen Umwelt dar [62,51]. Der weitreichende atmosphärische Transport von PDMS betrifft überwiegend mit Klärschlamm in die terrestrische Umwelt ausgebrachte Silicone und findet zumeist partikelgebunden statt. Für Siliconöle aus Schiffanstrichen ist dieser Transportpfad von untergeordneter Bedeutung.

5.3 Abbaubarkeit

Siliconöle, insbesondere lineare nichtfunktionalisierte PDMS, gelten als inert und die meisten Quellen geben für diese Stoffe eine sehr große Persistenz an [58,3,2]. In Kläranlagen verhalten sich PDMS als unreaktives Material, das die sonstigen Abbauprozesse nicht beeinträchtigt [64,51]. Dies ist zunächst damit zu begründen, daß Siliconöle überwiegend (~97%, abgeschätzt aus Kläranlagenmodellen und Laborexperimenten [39,62]) durch Sorption an Schwebstoffe und Sedimente immobilisiert werden und dann kaum noch für Abbaureaktionen verfügbar sind [65].

Typischerweise zeigen Silicone keinen BSB in 'ready'-Tests zur Bioabbaubarkeit [66], dennoch weisen Studien verschiedene Mechanismen für den Abbau von Siliconölen nach, deren Relevanz für den marinen Bereich allerdings im Einzelfall zu prüfen ist. Dabei verwenden die verschiedenen Studien verschiedene Siliconöle als Testsubstanzen. Insgesamt kommen sie aber zu ähnlichen Ergebnissen, sodaß die genaue chemische Struktur der PDMS von nachgeordneter Bedeutung erscheint.

Der Abbau von PDMS in Boden und Sediment erfolgt grundsätzlich in zwei Schritten: Initial findet eine abiotische Reaktion statt, katalysiert durch den Kontakt mit Tonmineralien [67,68]. Diese Reaktion liefert, über intermediäre cyclische und oligomere PDMS mit niedrigem Molekulargewicht, als universelles Abbauprodukt das wasserlösliche Monomer Dimethylsilandiol (DMSD), unabhängig von der Viskosität der zunächst vorliegenden PDMS. Anschließend kann DMSD im Boden mikrobiell oder nach Evaporation in der Atmosphäre photochemisch (Reaktion mit OH-Radikalen) abgebaut werden. In beiden Fällen sind die ultimativen Produkte Silikat, CO₂ und Wasser [69,44]. Unter strikt anaeroben Bedingungen in einer Abfallbehandlungsanlage wurden Trimethylsilanol (TMSOL) und DMSD als Abbauprodukte von PDMS im Deponiegas und Sickerwasser nachgewiesen [51].



Abiotischer Abbau von PDMS in der Wasserphase kann lichtinduziert in Gegenwart von Nitrationen durch Reaktion mit OH-Radikalen bis zum Silikat erfolgen. Während für kurzkettige wasserlösliche Siloxane Halbwertszeiten von 4 bis 9 Tagen beschrieben wurden, wurde für eine Dispersion wasserunlöslicher höhermolekularer PDMS nach 37 Tagen eine Menge Silikat gefunden, die 1,7% der eingesetzten Menge an PDMS entsprach [70].

Fendinger et al. [39] führen das Potential von PDMS für hydrolytische (Abbauprodukt DMSD) und oxidative (Abbauprodukt CO_2) Abbaureaktionen an, welche aber in Sedimenten wesentlich langsamer ablaufen als in trockenen Böden. Weil die Geschwindigkeit der Hydrolyse von PDMS negativ mit dem Wassergehalt korreliert ist, d.h., je höher der Wassergehalt ist desto geringer ist die Hydrolyse-Rate, ist in marinen Sedimenten von einer Hydrolyse-Halbwertszeit von mehreren Jahren auszugehen [42]. Die Minderung der Abbauraten in Gegenwart von Feuchtigkeit ist so erheblich, daß Silicone in marinen Sedimenten als ausreichend stabil betrachtet werden, um als Marker anthropogener Aktivitäten verwendet zu werden [52,71].

In feuchten Böden wurde experimentell eine Abbaurate von 3% in 6 Monaten bestimmt [72]. Untersuchungen mit Böden unterschiedlicher Herkunft ergaben Abbauraten von $0,28\% \text{ d}^{-1}$ bis $22,0\% \text{ d}^{-1}$ bei Wassergehalten $<5\%$, aber $<0,5\% \text{ d}^{-1}$ (Bereich $<0,02\text{-}0,46\% \text{ d}^{-1}$) in Anwesenheit von $>5\%$ Wasser [71].

Bei Untersuchungen mit Süßwassersedimenten waren nach 56 Tagen keine wasserlöslichen Abbauprodukte nachweisbar und auch nach einem Jahr unter aeroben Bedingungen waren nur 5-10% des PDMS zu DMSD hydrolysiert und ca. 0,25% des gesamten ^{14}C zu CO_2 oxidiert. Ein Teil dieses Abbaus wurde mikrobiellen Prozessen zugeschrieben, denn nach 6 Monaten Inkubationszeit mit einem sterilem Süßwassersediment waren lediglich 1-5% des PDMS zu DMSD hydrolysiert und $<0,1\%$ des gesamten ^{14}C zu CO_2 oxidiert (Christensen (1994) zitiert in [39]). Eine sehr langsame Hydrolyse wird auch von Hirner et al. [51] bestätigt, die eine Abbaubarkeit von PDMS in der Umwelt in Zeiträumen von Monaten bis Jahren angeben.

Die Abbaubarkeit von Siliconen aus einem Silicon-haltigen Mittel zur Bekämpfung von Ölverschmutzungen konnte in marinen Mesokosmen nicht eindeutig festgestellt werden. Veränderungen in Bakterien-Parametern könnten auch durch andere Bestandteile des Mittels, z.B. Tenside, hervorgerufen sein, doch ein Ko-Metabolismus der Silicone wird ausdrücklich nicht ausgeschlossen [73].

Aus dem medizinischen Bereich (Katheter, Brustimplantate) gibt es Hinweise auf einen möglichen enzymatischen Abbau von kurzkettigen PDMS-Oligomeren (<10 Siloxaneinheiten), die in Zellen eindringen und die Blut-Hirn-Schranke überwinden können [51]. Ein Zusammenhang mit Biomethylierungen von Metallen wird diskutiert, ist aber nicht eindeutig geklärt.

Aus den vorliegenden Untersuchungen läßt sich das Fazit ziehen, daß höhermolekulare PDMS in marinen Sedimenten grundsätzlich persistent sind, wenn auch in geringem Umfang ein Abbau stattfinden kann. Auch Jahrzehnte nach ihrem Eintrag werden sie noch in Sedimenten vorliegen.

Wenn auch nur sehr langsam und in geringem Umfang können durch Oligomerisation und Hydrolyse wasserlösliche Metabolite gebildet werden, die potentiell bioverfügbar sind. Diese Substanzen, z.B. DMSD als universelles Abbauprodukt vieler PDMS, müssen als relevante Metabolite bei einer Bewertung berücksichtigt werden. Sowohl die Flüchtigkeit, und damit ein möglicher weitreichender Transport in der Atmosphäre, als auch der photochemische Abbau zu SiO_2 , CO_2 und Wasser [42] (geschätzte Halbwertszeit 10-30 Tage für cyclische und oligomere PDMS mit niedrigem Molekulargewicht [74], 12 Tage für Hexamethyldisiloxan (HMDS) [75], 15 Tage für DMSD [76]) und der aerobe Bioabbau von DMSD zu Kieselsäuren und Formaldehyd [77] ist dabei zu berücksichtigen.

5.4 Bioakkumulation

Höhermolekulare Siliconöle gehören einerseits zu den lipophilen Verbindungen ($\log K_{OW} > 3$), für die grundsätzlich ein erhebliches Bioakkumulationspotential anzunehmen ist. Andererseits sind die Moleküle sehr groß ($MG > 1000$), sodaß sie über Diffusionsprozesse biologische Membranen kaum passieren können. Daher ist für Siliconöle nur eine vernachlässigbare Bioakkumulation zu erwarten. Die Verwendung verschiedener Siliconöle als Testsubstanzen in verschiedenen Studien ist aufgrund dieser gemeinsamen Eigenschaften (Lipophilie und Molekülgröße) von nachgeordneter Bedeutung.

Untersuchungen von Watanabe et al. [58] ergaben BCF-Werte zwischen 2,9 und 1250, es bestehen allerdings begründete Zweifel an der Validität dieser Daten. So ist die Versuchsdauer mit 72 h zu kurz um ein Verteilungsgleichgewicht der PDMS zu erreichen und die Testsubstanzen waren vermutlich nicht von den Organismen aufgenommen worden sondern lediglich an die Haut adsorbiert [78]. Diese Adsorption könnte die gemessenen Konzentrationen > 10 ppm in Fischproben erklären. In nachfolgenden Untersuchungen durch die japanische Silicon-Industrie (SIAJ, 1994,

zitiert in [39]) wurden in den eßbaren Teilen von Fischen Werte von 0,6 mg/kg bis 0,7 mg/kg analysiert. Opperhuizen et al. [54] zeigten, daß nur PDMS-Oligomere mit <14 Siloxaneinheiten von Fischen aus der Wasserphase aufgenommen und bei Verabreichung mit dem Futter aus dem Intestinaltrakt adsorbiert werden. Dennoch erfolgte nur geringe Bioakkumulation (BCF-Werte <1200), die mit rascher Elimination erklärt wurden. Höhermolekulare Siliconöle wurden weder über das Wasser noch aus der Nahrung aufgenommen, sondern innerhalb von drei Tagen mit den Fäzes ausgeschieden. Bei zehnwöchigen Fütterungsversuchen mit Fischen bei einer täglichen Aufnahme von 1 µg/g Körpergewicht überstieg die PDMS-Konzentration in keinem Fall 2 µg/g. Diese Untersuchungen ergaben somit, daß, im Gegensatz zu ähnlich lipophilen Substanzen kleinerer Größe wie PCB, keine wesentliche Aufnahme und Speicherung im Fischorganismus stattfand [3]. Für höhermolekulare PDMS (>10 mm² s⁻¹ Viskosität) wurde keine Bioakkumulation festgestellt und nur ein sehr geringes Potential für eine Anreicherung entlang mariner Nahrungsketten [62]. Bei gleichzeitiger Exposition via Umgebung (subletale Konzentrationen) und Nahrung erfolgte in vier verschiedenen marinen Nahrungsketten nur eine sehr geringe Anreicherung mit Akkumulationsfaktoren von 0,036 bis 2,08 [79]. Ähnlich niedrige Bioakkumulationsfaktoren sind für PDMS (200 mm² s⁻¹) in benthischen Invertebraten mit 0,08-0,11 berichtet [80,65].

Oligomere Metabolite von PDMS verfügen ebenfalls über eine beträchtliche Lipophilie und können aufgrund ihrer geringeren Molekülgröße bioakkumulieren. Cyclische und lineare oligomere Permethyilsiloxane (≤9 Siloxan-Einheiten) wurden von *Oncorhynchus mykiss* und *Pimephales promelas* bis zu einem Molekulargewicht von ~600 (entsprechend 4-5 Siloxan-Einheiten) aufgenommen, jedoch konnten aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit und der erheblichen Flüchtigkeit der Testsubstanzen keine validen BCF-Werte bestimmt werden [53]. Im Gegensatz dazu wurde für HMDS ein BCF-Wert von 1300 festgestellt und daraus ein Potential für Bioakkumulation entlang von Nahrungsketten abgeleitet [75]. Für OMCTS, ein flüchtiges, nicht-abbaubares cyclisches Oligomer, wurde in einem geschlossenen System ein BCF-Wert von 12400 bestimmt [81].

Aus den vorliegenden Untersuchungen läßt sich das Fazit ziehen, daß höhermolekulare PDMS in marinen Organismen nicht bioakkumulieren. Dieser Befund ist begründet in ihrer Molekülgröße, die eine Membranenpassage dieser hochlipophilen Verbindungen verhindert. Allerdings besteht die Möglichkeit, daß PDMS an der Haut z.B. von Fischen adsorbieren und auf diesem Weg in Nahrungsketten gelangen können.

6. Auswirkungen auf marine Organismen

Untersuchungen zur Toxizität von Siliconölen sind unter folgenden Gesichtspunkten zu betrachten:

- Niedermolekulare und höhermolekulare Siliconöle (die Grenze liegt bei 10-14 Siloxan-Einheiten) sind differenziert zu betrachten, da sie sich in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten erheblich voneinander unterscheiden.
- Höhermolekulare Siliconöle sind nur in sehr geringem Ausmaß wasserlöslich und damit in der Wasserphase praktisch nicht bioverfügbar.
- Höhermolekulare Siliconöle sind sehr große Moleküle, für die eine Diffusion über biologische Membranen praktisch ausgeschlossen ist.
- Siliconöle sind Polymere, die sich durch Molekulargewichtsverteilung und Eigenschaften unterscheiden.

Der vorherrschende Expositionspfad von Siliconölen in der marinen Umwelt ist, entsprechend ihrem Verteilungsverhalten, das Sediment. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit und der überwiegenden Adsorption an Schwebstoffe ist eine Aufnahme aus der Wasserphase nur von nachrangiger Bedeutung.

Zur Wirkweise von Siliconölen gibt es kaum mechanistische Untersuchungen. Weil diese Substanzen grundsätzlich als inert gelten, wird, wenn überhaupt, ein unspezifischer MOA, z.B. in Membranen, impliziert. Die geringe Oberflächenspannung von PDMS legen auch Interaktionen mit biologische Grenzflächen nahe.

Für einige Silicon-Oligomere sind endokrine Effekte festgestellt worden: Diphenylsubstituierte Cyclotetrasiloxane weisen estrogen (uterotrope Wirkungen bei Rat-

ten) Effekte auf [82]. Ein Cyclosiloxan-Kopolymer zeigt antiandrogene Wirkungen und reduzierte Fertilität in verschiedenen Säugerorganismen [51]. OMCTS wirkt inflammatorisch und nekrotisch [51]. Bisher gibt es keine Hinweise auf direkte Immunotoxizität von Dimethylsiliconen in Versuchstieren oder Menschen, wohl aber auf die Immunogenität von Silicon-Protein-Komplexen [51].

Es ist zu beachten, daß die verschiedenen Studien verschiedene Siliconöle als Testsubstanzen verwenden. Insgesamt kommen sie aber zu ähnlichen Ergebnissen, so daß die genaue chemische Struktur der höhermolekularen PDMS von nachgeordneter Bedeutung erscheint.

6.1 Wirkungen auf aquatische Organismen

Standardisierte Tests zur aquatischen Toxizität erfassen gemäß der Konvention, daß nur gelöste Substanzen bioverfügbar sind, generell nur die lösliche Fraktion, nicht aber die möglichen Wirkungen, die z.B. von Siliconölen in dispergierter Form ausgehen können. Die OECD stellt in ihrer Anleitung zur Testung der aquatischen Toxizität schwieriger Substanzen und Gemische fest, daß eine Effektkonzentration nur dann gemessen werden kann, wenn sie kleiner oder gleich der Sättigungskonzentration ist [83]. Bei Abwesenheit akuter Toxizität bis zur Sättigungskonzentration ist es nicht möglich, auf dieser Basis Aussagen zu chronischen Effekten zu extrapolieren.

Erwartungsgemäß zeigen fast alle Untersuchungen zur akuten und längerfristigen aquatischen Toxizität eine sehr geringe Wirksamkeit des löslichen Anteils von Siliconverbindungen, d.h. die EC_{50} - und LC_{50} -Werte liegen überwiegend >1000 mg/l. Entsprechend viele Tests sind mit PDMS-Konzentrationen weit oberhalb der Wasserlöslichkeit durchgeführt, sodaß die Quantifizierung der beobachteten toxischen Effekte problematisch ist. Die Verwendung von Lösungsmitteln und/oder Tensiden ist kritisch zu bewerten, da diese selbst toxisch wirksam sein können. Erhebliche Variabilität der berichteten Daten, bis zu mehreren Größenordnungen, ist die Folge.

Mikroorganismen und Plankton: Keine oder nur sehr geringfügige Toxizität wurde mit filtrierten Eluaten unterschiedlicher Silicon-haltiger Beschichtungen im Bakterienlumineszenztest mit *Vibrio fischeri* beobachtet [2]. Fendinger et al. [39] führen in ihrer Übersichtsdarstellung von 1997 keine Toxizität von PDMS gegenüber Mikroorganismen, Bakterien, Algen und Protozoen bis zur Sättigungskonzentration an. Bei nominalen Konzentrationen >1000 ppm wurden Beeinträchtigungen der Vermehrung des marinen Phytoplanktons *Tetraselmis sp.* berichtet, während bei Zooplankton *Artemia salina* auch bei 20.000 ppm PDMS nach 9 d keine Toxizität auftrat [79]. Bei der von PARCOM empfohlenen Algentestspezies *Skeletonema costatum* traten erst ab 33 g/l geringe Effekte auf die Biomasse auf (Aunaas, 1996, zitiert in [62]). Das Eluat (2-16 Wochen) einer Siliconbeschichtung (Intersleek 700®) zeigte im Gegensatz zu anderen 'nicht-toxischen Antifoulings' keine Auswirkungen auf das 7 d Wachstum der Makroalgen *Ceramium tenuicorne* und *Ceramium strictum* [84]. In marinen Mesokosmen hatte ein Silicon-haltiges Mittel zur Bekämpfung von Ölverschmutzungen keine schädlichen Effekte auf Bakterien und Phytoplankton [73].

Invertebraten und Mollusken: Die direkte Toxizität von PDMS gegenüber Invertebraten und Mollusken ist bis zur Sättigungskonzentration gering. Die berichteten Daten zur aquatischen Toxizität von PDMS gegenüber *Daphnia magna* sind sehr variabel, z.B. 48 h LC₅₀-Werte zwischen 32 µg/l und >30 mg/l für das vermutlich gleiche Produkt [39]. Tests mit *Mysidopsis bahia* ergaben 4 d LC₅₀-Werte für das Eluat einer mit PDMDPS-Öl versetzten Siliconbeschichtung erst bei >30-facher Konzentration im Vergleich zu einer Kupfer-haltigen Beschichtung [14]. Das Eluat (2-16 Wochen) einer Siliconbeschichtung (Intersleek 700®) zeigte im Gegensatz zu anderen 'nicht-toxischen Antifoulings' keine Auswirkungen auf die 96 h Mortalität von *Nitocra spinipes* [84]. Keine Mortalität während 5-7 d bzw. 21 d wurde bei Larven der Seepocke *Balanus amphitrite* beobachtet, die in Meerwasser unterschiedlichen Silicon-haltigen Beschichtungen ausgesetzt wurden [34,2]. In einigen Fällen wurden Organismen physikalisch in der weichen Oberfläche gefangen. Die Immobilisierung von *B. amphitrite* Larven wurde mit eluierbarem TBT in einigen Produkten, welches eine Verunreinigung der technischen Organozinn-Katalysatoren ist, erklärt. Exposition von Daphnien via ¹⁴C -PDMS-haltigem Sediment führte nach 21 d zu keinen negativen Effekten auf Überleben, Reproduktion oder Wachstum. Entsprechend der

geringen Wasserlöslichkeit und hohen Sorption an Sedimente wurde während der Versuche kein ^{14}C in der Wasserphase detektiert (Putt, 1994, zitiert in [39]).

Während die lösliche Fraktion der PDMS offensichtlich nur geringe Wirkungen auf Daphnien hat, sind ungelöste PDMS, als Film oder Tropfen, fatal für diese Organismen: Sie werden darin gefangen und immobilisiert [39], sie sterben durch Ersticken [66,51]. Die Auswirkungen ungelöster PDMS Tröpfchen auf die Filtrationsapparate von Krebsen (*Carcinus maenas*) wurden untersucht: PDMS-Dispersionen (1, 10 oder 100 mg PDMS/l) reduzierten weder die Atmungsrate noch beeinflussten sie die Osmoregulation (Houvenaghel, 1980, zitiert in [62]). Auch Aubert et al. beobachteten bis 10.000 ppm PDMS keine Wirkungen auf *Carcinus maenas*, wohl aber >2000 ppm deutliche Mortalität bei *Mytilus edulis*, die mit einer mechanischen Obstruktion der Atmungsorgane erklärt wird [79]. Die mögliche Ausbildung eines Ölfilms auf den Filtrationsapparaten könnte die Sauerstoffaufnahme behindern und zur Anoxie in den Organismen führen [85].

Fische: Die akute Toxizität gegenüber ausgewachsenen Fischen ist gering, die LC_{50} -Werte sind meistens >1000 mg/l [39]. 1000 ppm-Expositionen ergaben bei *Scorpaena porcus* eine 120 h LC_{50} und bei *Carassius auratus* eine 42,5 h LC_{50} [79]. Tests mit *Menidia beryllina* ergaben 4 d LC_{50} -Werte für das Eluat einer mit PDMDPS-Öl versetzten Siliconbeschichtung bei >25-facher Konzentration im Vergleich zu einer Kupfer-haltigen Beschichtung [14]. Für eine 33 d Studie mit Embryos und Larven von *Cyprinodon variegatus* wurde ein NOEC-Wert von 91 mg/l berichtet, bei 670 mg/l traten statistisch signifikante Effekte auf die Schlupfrate auf (Hill et al., 1984, zitiert in [39,62]). Inwieweit diese Effekte durch die zugesetzten Tenside zur Erzeugung der Testemulsion hervorgerufen wurden, ist nicht klar. In der Tensid-Kontrolle waren die Mortalität erhöht und Larvengewicht und -länge schienen reduziert [39,62]. Der Aufbau der berichteten Untersuchungen erlaubt keine Feststellungen darüber, ob auch Fischlarven, ähnlich wie Daphnien, in Siliconölfilmen oder -tröpfchen gefangen und immobilisiert werden können. Eine Beeinträchtigung der Kiemen durch Siliconölfilme wurde nicht berichtet, kann aber auch nicht ausgeschlossen werden. Analog zu gallertartigen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Kolloiden, die bei Fischen durch eine Verstopfung der Kiemen und der Poren bei Fischeiern zu Ersticken von Organismen führen könnten [86], sind solche physikalischen Effekte auch für PDMS

vorstellbar. Die im Rahmen von Akkumulationsstudien beobachtete Adsorption von Siliconölen an der Haut der Tiere wurde in den Toxizitätstest offensichtlich nicht berücksichtigt und scheint keine Auswirkungen auf diese Testergebnisse zu haben. Die Angabe im Datenblatt Nr. 542 zur Bewertung wassergefährdender Stoffe für Silicone A, daß Goldfische 2 Wochen in reinem PDMS überleben [87], ist in der Originalquelle, deren Thema die Atmung von Sauerstoff-angereicherten organischen Flüssigkeiten durch verschiedene Säugetiere ist, dargestellt als: 'Goldfish survived under silicone oil for several weeks' [88]. Es werden keinerlei Angaben zu diesem Fischttest gemacht, sodaß sich lediglich aus dem Zusammenhang vermuten läßt, daß tatsächlich Fische in Sauerstoff-angereichertes Siliconöl gegeben wurden. Inwieweit diese, im Gegensatz zu den bedauernswerten Mäusen, Ratten und Katzen, die Exposition längerfristig überlebten, ist nicht klar. Die dargestellten Experimente sind derartig grausam, daß diese Quelle nicht zum Nachweis der Unschädlichkeit von Siliconölen dienen kann.

Oligomere Metabolite von PDMS können aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit und ihrer geringeren Molekülgröße erheblich toxisch sein:

HMDS [75]: Algen (*Selenastrum capricornutum*): 70 h $EC_{50(\text{Wachstum})}$: >0,55 mg/l, 70 h $EC_{50(\text{Biomasse})}$: 0,18 mg/l, 70 h $EC_{10(\text{Wachstum})}$: 0,09 mg/l, 70 h $EC_{10(\text{Biomasse})}$: 0,01 mg/l, Daphnien (*Daphnia magna*): 21 d $NOEC_{(\text{Reproduktion})}$: 0,08 mg/l, Fische (*Oncorhynchus mykiss*): 96 h LC_{50} : 0,46 mg/l, 8 d $NOEC$: 0,095 mg/l, Fische (*Pimephales promelas*): 14 d $NOEC$: >0,093 mg/l. Aus diesen Werten wurde eine $PNEC_{\text{Meerwasser}}$ von 0,16 µg/l bestimmt, die kein regionales Risiko darstellt [75].

OMCTS [51]: Daphnien (*Daphnia magna*): 21 d $LOEC$ 15 µg/l, Fische (*Oncorhynchus mykiss*): 14 d LC_{50} : ~10 µg/l, $NOEC$ <4 µg/l.

Für DMDS ist ein $NOEC$ für aquatische Organismen von >10mg/kg angegeben [51], weil aber keine Originalquelle zitiert, ist die Validität dieses Werts nicht gesichert.

Aus den vorliegenden Untersuchungen läßt sich das Fazit ziehen, daß höhermolekulare PDMS bis zur Sättigungskonzentration nur eine sehr geringe direkte Toxizität für aquatische Organismen aufweisen. Bei höheren Expositionen, d.h. bei ungelösten Siliconölfilmen oder -tröpfchen, kommt es zu physikalisch-mechanischen Effekten, die zum Ersticken der Organismen führen können.

6.2 Wirkungen auf benthische Organismen

Die direkte Exposition benthischer Organismen erfolgt entweder über die Aufnahme von Sedimentpartikeln oder von Porenwasser. Letzteres ist für Siliconöle aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit kaum relevant. Die Bioverfügbarkeit der an Sedimentpartikel sorbierten Siliconöle ist gering, da im Verdauungstrakt keine nennenswerte Desorption stattfindet [80,65]. Zusätzlich limitiert das hohe Molekulargewicht eine Assimilation aus dem Verdauungstrakt oder eine Aufnahme über die Haut.

Die Exposition von Siliconölen via Sediment bewirkte in zahlreichen Studien mit diversen Süßwasser- und Salzwasserspezies nur minimale toxische Effekte [39]. Untersuchungen mit marinen Sedimentorganismen ergaben für PDMS mit Viskositäten zwischen $10 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $350 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ nur sehr geringe Toxizitäten (10 d EC_{50} -Werte) zwischen $>88,9 \text{ g/kg}$ für *Acartia tonsa* (Aunaas, 1996, zitiert in [62]), $>30,7 \text{ g/l}$ für *Corophium volutator* (Aunaas, 1996, zitiert in [62]) und $>2,30 \text{ g/kg}$ für *Ampelisca abdita* (Putt & Mihaich, 1996, zitiert in [39,62]). Allerdings sind die Originalquellen dieser Studien nicht verfügbar, sodaß ihre Validität nicht beurteilt werden kann. Akute oder chronische subletale Toxizität (Wachstum, Überleben oder Reproduktion) für Süßwasserinvertebraten *Hyalella azteca* und *Chironomus tetans* wurde bis zu gemessenen Konzentrationen von $>1000 \text{ mg PDMS (} 350 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)/kg TS}$ nicht festgestellt [60]. Erste vorläufige Ergebnisse neuer Untersuchungen in Sedimenttests mit den gleichen Spezies, aber anderen Ölen (nicht Silicone), weisen auf physikalische Toxizität oberhalb der Wasserlöslichkeit hin: Effekte bei Konzentrationen von ca. 2 mg/g TS scheinen nicht mit den wasserlöslichen Fraktionen der Öle, sondern den ungelösten Phasen assoziiert [89].

Nereis diversicolor zeigt nur geringe Effekte bei 1000 ppm und 2000 ppm PDMS, bei 10.000 ppm wurde eine 100 h LC_{50} festgestellt [79]. Kurze (96 h) oder mittlere (28 d) Exposition von *Nereis diversicolor* in ästuarinen Sedimenten, die mit 100-10.000 mg bzw. 100-1000 mg PDMS ($50 \text{ mm}^2/\text{s}^{-1}$)/kg versetzt waren, führte nicht zu signifikanten Effekten auf Überleben und Gewichtszunahme. Mögliche Veränderungen des Grabeverhaltens der polychaeten Würmer wurde nicht dem PDMS, sondern der durch die Vorbehandlung veränderten Sedimentstruktur zugeschrieben [90].

Sehr aufschlußreich sind die Arbeiten von Kukkonen und Landrum [80,65], in denen der Einfluß von PDMS ($200 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) auf die Bioverfügbarkeit von Benzo[a]pyren und Hexachlorobiphenyl in Sedimenten untersucht wurden. Testorganismen waren benthische Süßwasserorganismen: Oligochaeten (*Lumbriculus variegatus*) und Amphipoden (*Diporeia spp*). PDMS wurde als inerte Tracer verwendet, der die Futteraufnahme nicht signifikant beeinflusst und in Biota nicht akkumuliert (Bioakkumulationsfaktoren: 0,08-0,11). Die an Sedimentpartikel sorbierten PDMS wurden von *Lumbriculus variegatus* im Verdauungstrakt nicht assimiliert, sondern quantitativ wieder ausgeschieden*. Konzentrationen von 50 µg/g und 150 µg/g PDMS im Sediment führten zu einer reduzierten Bioverfügbarkeit und damit Bioakkumulation von Benzo[a]pyren, eventuell aufgrund einer Verteilung des PAK in die PDMS-Phase. Der Einfluß von PDMS auf die Bioverfügbarkeit, insbesondere die kinetischen Parameter, variiert für verschiedene Testsubstanzen und Testorganismen in Abhängigkeit von den Sedimenteigenschaften. Eine eigene Wirkung des PDMS wurde in keinem dieser Experimente festgestellt.

Für PDMS-Metabolite liegen keine Daten zu Wirkungen auf Sedimentorganismen vor. Für HMDS wurde gemäß TGD über eine Gleichgewichtsverteilung aus den aquatischen Daten eine $\text{PNEC}_{\text{marine Sedimente}}$ von 0,0056 mg/kg (Naßgewicht) berechnet, die kein regionales Risiko darstellt [75].

Aus den vorliegenden Untersuchungen läßt sich das Fazit ziehen, daß höhermolekulare PDMS mangels Resorption in den Organismen nur eine sehr geringe Toxizität für benthische Organismen aufweisen. Auch haben Filtrierer Mechanismen entwickelt, unbrauchbares Material abzustößen, weshalb sie geringe Mengen von Öltröpfchen wahrscheinlich ohne Schaden überstehen können [92]. Es gibt keine eindeutigen Belege für physikalisch-mechanische Wirkungen ungelöster PDMS auf benthische Filtrierer, doch ausreichende Evidenz, daß deren Auftreten bei hohen Konzentrationen nicht ausgeschlossen werden kann.

* Entsprechende Befunde liegen auch für Menschen vor: Nach oraler Aufnahme erfolgt keine Absorption von hochmolekularen Siliconen, diese werden mit den Faeces ausgeschieden [91,51].

6.3 Indirekte Wirkungen auf Lebensgemeinschaften

Indirekte Effekte auf marine Lebensgemeinschaften können einerseits durch den Transfer von Schadstoffen entlang von Nahrungsketten ausgelöst werden. Untersuchungen bei gleichzeitiger Exposition via Umgebung (subletale Konzentrationen) und Nahrung ergab für vier verschiedene marine Nahrungsketten (Tabelle 9) nur eine sehr geringe Anreicherung (Akkumulationsfaktoren 0,036-2,08) und damit nur ein geringes Risiko für Top-Prädatoren [79].

Tabelle 9. Marine Nahrungsketten zur Untersuchung indirekter Wirkungen auf aquatische Lebensgemeinschaften [79].

Fische, benthisch	Krustazeen, benthisch	Mollusken	Fische, pelagisch
marine Bakterien (Sediment) ↓ Anneliden <i>Nereis diversicolor</i> ↓ Fische <i>Scorpaena porcus</i>	marine Bakterien (Sediment) ↓ Anneliden <i>Nereis diversicolor</i> ↓ Krebse <i>Carcinus maenas</i>	Phytoplankton <i>Tetraselmis sp.</i> ↓ Mollusken <i>Mytilus edulis</i>	Phytoplankton <i>Tetraselmis sp.</i> ↓ Zooplankton <i>Artemia salina</i> ↓ Fische <i>Carassius auratus</i>

Im Gegensatz zu höhermolekularen PDMS können mögliche Metabolite, wenn auch nur sehr langsam und in geringem Umfang gebildet, aufgrund ihrer geringeren Molekülgröße in erheblichem Umfang bioakkumulieren und entlang von Nahrungsketten angereichert werden. Für HMDS besteht aufgrund eines $\log K_{OW}$ von 4,2 und eines BCF von 1300 ein Potential für secondary poisoning. Es wurde eine $PNEC_{oral}$ von 50 mg/kg Nahrung berechnet, die kein regionales Risiko darstellt [75].

Indirekte Wirkungen auf marine Lebensgemeinschaften können auch durch spezifische Effekte auf einzelne Organismengruppen ausgelöst werden. Bei Exposition von Siliconölen als Film oder Tröpfchen besteht die Möglichkeit, daß kleine zooplanktische und benthische Organismen darin gefangen werden und ersticken. Wenn Filtrierer die fein dispergierten Siliconöle aufnehmen, können deren Filtrationsapparate verkleben. Diese direkten physikalisch-mechanischen Effekte sind für Daphnien (*Daphnia magna*), Seepockenlarven (*Balanus amphitrite*) und Muscheln

(*Mytilus edulis*) beschrieben worden [79,39,34,2,51]. Bei entsprechendem Ausmaß kann dadurch eine Abnahme des zooplanktischen Konsums ausgelöst werden, die zu einer Förderung der Phytoplanktonblüten führen kann. Der damit verbundene Licht- und Sauerstoffmangel kann erhebliche Auswirkungen auf marine Lebensgemeinschaften haben. Allerdings stehen dazu keine experimentellen Daten oder Feldstudien zur Verfügung, sodaß nur über Abschätzungen von lokalen Expositionen Aussagen zur möglichen Relevanz dieser Effekte gemacht werden können.

Einen dritten Pfad für indirekte Wirkungen auf marine Lebensgemeinschaften stellt die Invasion fremder Spezies dar. Aufgrund der geringeren Adhäsion von Fouling-Organismen auf Siliconbeschichtungen wurde ein Potential für die Invasion fremder Spezies postuliert und damit ein erhebliches ökologisches Risiko für die Biodiversität von marinen Lebensgemeinschaften [93]. Allerdings liegen zur Problematik der vermehrten Einschleppung fremder Spezies auf Siliconbeschichtungen noch keine belastbaren Daten vor.

Aus den vorliegenden Untersuchungen läßt sich das Fazit ziehen, daß höhermolekulare PDMS mangels Resorption und Akkumulation in den Organismen nur ein sehr geringes Risiko für indirekten Wirkungen auf marine Nahrungsketten aufweisen. Die Beeinflussung mariner Lebensgemeinschaften durch physikalisch-mechanische Effekte gegenüber zooplanktischen und benthischen Filtrierern könnte entlang vielbefahrener Schifffahrtswege ein lokales Risiko darstellen, das über die Abschätzung der möglichen Expositionen zu bewerten ist.

7. Auswirkungen auf Sedimente

Weil Sedimente die ultimative Senke für PDMS aus Schiffanstrichen in der marinen Umwelt darstellen [62,51] sind Auswirkungen auf dieses Kompartiment von hervorragender Bedeutung. Aufgrund ihres lipophilen Charakters kommt es zu starken Bindungen an Schwebstoffe und Sedimente. Es wird generell berichtet, daß PDMS aus der Wasserphase an Schwebstoffe adsorbieren und mit diesen sedimentieren, z.B. [39,62,60,51]. Die von Fendinger et al. [39] angeführten konfirmativen Untersuchun-

gen in aquatischen Mikrokosmen sind aber nicht veröffentlicht. Bei andauernder Belastung und Anreicherung in sandigen Sedimenten ist eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften, z.B. der Durchlässigkeit, denkbar [92]. Dadurch würde der Porenwasseraustausch beeinträchtigt. Sandsedimente treten allerdings nur dort langfristig auf, wo häufige Resuspensionen die feinen Partikel regelmäßig aus dem Sediment waschen, denn sonst würden solche Sande verschlickt. Durch diese Resuspension würden auch Siliconöltröpfchen wieder aus dem Sand gewaschen und weiter verfrachtet werden. Wenn die Tröpfchen bei hohen Konzentrationen einen Ölfilm auf dem Sand erzeugen können, würde dieses Ausschwemmen verhindert und bleibende Veränderungen könnten eintreten. Allerdings sind hierzu relativ hohe Konzentrationen notwendig.

7.1 Sedimentation

Es liegen keine quantitativen Daten zur Sedimentation von Siliconölen in der marinen Umwelt vor. Die verfügbaren Angaben liefern aber eindeutige Hinweise auf eine Sedimentation von Siliconölen, die bei Berücksichtigung der sehr geringen Wasserlöslichkeiten (<1 ppt [45]) und der hohen Adsorptionskoeffizienten für Schwebstoffe (>10000 l/kg [39]) plausibel sind. Die Prozesse sind qualitativ von Stevens et al. [62] beschrieben worden: Siliconöle mit einem spezifischen Gewicht <1 bilden zunächst auf der Wasseroberfläche einen sehr feinen Film, bedingt durch ihre sehr geringe Oberflächenspannung (~ 20 mN/m). Nach dem Brechen des Films, z.B. durch Turbulenzen, Wellen und Strömung, bilden sich feinste Tröpfchen, die an Schwebstoffe adsorbieren und mit diesen sedimentieren. Durch das größere Oberflächen/Volumen-Verhältnis wird das Absinken verlangsamt und es besteht damit die Möglichkeit einer weiträumigen Verdriftung [92]. In Analogie zu technischen Siliconölhaltigen Dispersionen kann angenommen werden, daß die hydrophoben Schwebstoffpartikel stabilisierend wirken, während der höhere pH-Wert im Meer (~ 8) durch vermehrte Oberflächenladung die Flotation reduziert [94,95].

Die experimentelle Bestätigung der Sedimentation von Siliconölen durch Gettings & Lane (1982, zitiert in [39]) ist nicht publiziert. Danach sorbierte auf der Wasseroberfläche von Mikrokosmen appliziertes ^{14}C -markiertes PDMS an Schwebstoffe und

gelangte durch Absetzen in das Sediment, wo es während der gesamten Versuchsdauer verblieb. Direkt dem Sediment zugesetztes PDMS wurde während der gesamten Versuchsdauer weder desorbiert noch in die Wasserphase resolubilisiert, trotz aktiver Durchmischung des Sediments durch benthische Organismen. Einen weiteren Hinweis auf die (teilweise) Sedimentation von Siliconen liefert eine Studie von Padros et al. [73]: Ein auf die Oberfläche von marinen Mesokosmen aufgebracht Silicon-haltiges Mittel zur Bekämpfung von Ölverschmutzungen (Dichte 0,839 g/ml) war nach 11 d zu 5% an Schwebstoffe adsorbiert und mit diesen sedimentiert.

Aus den vorliegenden Untersuchungen läßt sich das Fazit ziehen, daß höhermolekulare PDMS im Meer mit großer Wahrscheinlichkeit sedimentieren, doch mangels substantieller Daten können keine quantitativen Aussagen gemacht werden.

7.2 Porenwasseraustausch im Sediment

Im Wattenmeer gibt es immer wieder das Phänomen der 'Schwarzen Flecken', d.h. Sedimentbereiche werden fokal sauerstofffrei, sodaß die anaerobe schwarze (Fe^*) Sedimentschicht bis an die Oberfläche reicht. Die Ursachen dieses Phänomens sind bisher nicht genau bekannt, neben Biofilmprozessen werden auch Sperrschichten aus hydrophoben sauerstoffundurchlässigen Substanzen vermutet [96].

Aufgrund der physikalischen Eigenschaften von PDMS, insbesondere der geringen Oberflächenspannung, ist es denkbar, daß sedimentierte Silicone einen Ölfilm auf Sedimenten bilden können. Mögliche Infiltration und Dispersion von Siliconölen in Sedimenten sind bisher nicht beschrieben, auch wenn es mittlerweile Methoden zur *in-situ* Untersuchung von Austauschprozessen zwischen Sediment und Wasserphase gibt [97]. Trotz erheblicher Unterschiede der Matrix können einige Vermutungen aus den Interaktionen von PDMS mit Ruß-Agglomeraten (Carbon Black) für die Herstellung von Reifengummi gezogen werden. Dabei beeinflussen sowohl die Viskosität des Öls als auch die Struktur des Agglomerats (Packdichte, Porosität) die Infiltration und Dispersion, während die Grenzflächenchemie nur eine untergeordnete Rolle spielt [99,98]. Unterstellt man ähnliche Interaktionen zwischen PDMS und Sedimenten, erscheint es plausibel, daß es bei entsprechend hoher Siliconöl-

Exposition nach Infiltration zu einem Verschuß von Sedimentporen kommen kann. Inwieweit dadurch der Porenwasseraustausch behindert und anoxische Bedingungen im Sediment verursacht werden können, kann nur vermutet werden. Unter dem Einfluß von Siliconölen dürften die anoxischen Bedingungen nicht im Biofilm entstehen, so lange diese nicht abgebaut werden [85]. Die weiteren Indizien sind nicht eindeutig: Einerseits sind wasserabweisende Fassadenbeschichtungen auf Siliconbasis luftdurchlässig (atmungsaktiv), stellen keine Sperrschicht dar. Andererseits können Siliconöle erhebliche Mengen Sauerstoff aufnehmen, diesen möglicherweise dem Sediment entziehen.

Wenn unter dem Einfluß von Siliconölen ein Sauerstoffmangel im Sediment ausgelöst wird, könnten indirekte Effekte auf benthische Lebensgemeinschaften resultieren. Allerdings deuten Beobachtungen bei Experimenten zur Toxizität von PDMS auf benthische Organismen (siehe 6.2) nicht in diese Richtung. So zeigte mit PDMS versetztes Sediment (bis >1000 mg/kg TS) weder akute noch längerfristige Wirkung auf benthische Makroinvertebraten [60]. Das Siliconöl kann aber die Bioverfügbarkeit und Bioakkumulation anderer Schadstoffe im Sediment beeinflussen [100].

Mangels verfügbarer Untersuchungen ist das Fazit zu ziehen, daß die Hypothese von Auswirkungen von Siliconölen auf den Porenwasseraustausch im Sediment grundsätzlich plausibel erscheint, ihre Relevanz ist aber auch anhand möglicher Expositionsmengen zu prüfen. Derzeit können die Auswirkungen von höhermolekularen PDMS auf den Porenwasseraustausch im Sediment nicht abgeschätzt werden können.

8. Sedimentbewertungen für Abbau und Toxizität

Weil Sedimente die ultimative Senke für PDMS in der marinen Umwelt darstellen (siehe 5.2), ist ihr Verhalten in diesem Kompartiment bei der Bewertung des Umwelt-risikos von besonderer Relevanz.

8.1 Bestehende Bewertungen

Die bestehenden Bewertungskonzepte basieren sämtlich auf einem Vergleich der tatsächlichen oder erwarteten Expositionskonzentration (predicted environmental concentration, PEC) eines Stoffes mit seinen (nicht-)toxischen Konzentrationen (predicted no effect concentration, PNEC) unter Verwendung geeigneter Sicherheitsfaktoren mittels verschiedener mathematisch-statistischer Verfahren. Das Risiko einer Gefährdung wird als gering angesehen, wenn PEC hinreichend kleiner ist als PNEC. Es wird grundsätzlich impliziert, daß Gefährdungen ausschließlich von gelösten Substanzen in der Wassersäule, dem Porenwasser und der gemäß Gleichgewichtsverteilung an Sediment sorbierten Fraktion (equilibrium partitioning, EP) ausgehen.

8.1.1 TGD

Das TGD der EU in der 2. Ausgabe von 2003 [6] gibt im 2. Teil, Kapitel 3 unter Punkt 4 eine Anleitung zur Bewertung der Umweltgefährlichkeit von Stoffen in der marinen Umwelt. Das Verfahren entspricht grundsätzlich dem für den limnischen Bereich, berücksichtigt aber zusätzlich zu den lokalen und regionalen Betrachtungen auch mögliche globale Auswirkungen von Substanzeinträgen ins Meer. Substanzen, die persistent sind und in marinen Kompartimenten akkumulieren können, können unerwünschte Wirkungen über lange Zeiträume und große Entfernungen verursachen. Wenn ein solcher Stoff ins offene Meer gelangt ist, wird seine Konzentration selbst ohne weitere Emissionen nicht unbedingt reduziert, sodaß gefährliche Effekte nicht mehr beeinflußbar sind. Aufgrund der sehr langfristigen Expositionen ist ein frühzeitiges Erkennen unerwünschter Wirkungen im Hinblick auf die langen Lebenszyklen vieler wichtiger mariner Spezies notwendig, aber kaum möglich. Um diesen Bedenken zu begegnen, legt das TGD besonderes Gewicht auf die Bewertung der PBT (Persistenz, Bioakkumulation, Toxizität)-Kriterien.

Kapitel 3 Abschnitt 4.2.3 beschreibt das Vorgehen zur Bewertung der abiotischen und biologischen Abbaubarkeit von Stoffen in der marinen Umwelt. Als abiotische Reaktionen werden Hydrolyse und Photolyse angegeben, die analog zu Süßwassersystemen (Kapitel 3 Abschnitt 2.3.6) bewertet werden sollen. Dort werden in Sedi-

menten nur hydrolytische Prozesse als relevant angesehen, während Photolyse auf die obersten Wasserschichten und die Atmosphäre beschränkt ist. Das TGD gibt keine besonderen Verfahren zur Bestimmung der Hydrolysehalbwertszeit an, es wird aber auf die speziellen physiko-chemischen Bedingungen im Meerwasser (pH-Wert: 8, Temperatur: 9°C) hingewiesen.

Die Bioabbaubarkeit im Meer kann in Abhängigkeit von der Besiedelung mit geeigneten Destruenten, Gehalt an Nährstoffen, organischer Substanz und Sauerstoff, Strömungsverhältnissen, sowie Konzentration und intrinsischen Eigenschaften der jeweiligen Chemikalie, stark variieren. Aufgrund der Umweltbedingungen ist die Abbauwahrscheinlichkeit in Ästuaren und Küstengewässern wesentlich größer als auf offener See. Für die Zwecke des TGD wird eine ähnliche Abbaubarkeit in Ästuaren und limnischen Gewässern angenommen, während das Abbaupotential in landfernen Meeresbereichen um mindestens Faktor 3 geringer ist.

Die meisten marinen Sedimente weisen nur in den oberen 0-5 mm eine aerobe Schicht auf. In den tieferen anoxischen Sedimentschichten wird häufig eine Abbaugeschwindigkeit von 0 angenommen, d.h. eine Halbwertszeit von ∞ , außer es findet ein anaerober Abbau der Substanz statt. Zur Bewertung des Bioabbaus in marinen Sedimenten sollen vorzugsweise Daten verwendet werden, die ein möglichst realistisches Abbild dieser Umweltbedingungen wiedergeben, d.h. Abbauraten aus Simulationstests. Das TGD empfiehlt dafür die Verwendung des OECD-Verfahrens 308 'Aerobe und anaerobe Transformation in aquatischen Sedimentsystemen' [101]. Diese Methode erlaubt die Bestimmung von Abbauraten und Abbauprodukten in Wasser-Sedimentsystemen unter aeroben und anaeroben Bedingungen. Allerdings wird in der Beschreibung des Anwendungsbereichs des OECD-Verfahrens 308 einschränkend festgestellt, daß die Methode bisher nur für Süßwassersedimente angewandt wurde, prinzipiell auch für ästuarine Sedimente gilt, aber nicht geeignet ist zur Simulation der Bedingungen in der offenen See.

Liegen lediglich Daten aus geeigneten Screeningtests vor, bietet das TGD für eine vorläufige Bewertung provisorische Faktoren, um die Ergebnisse dieser Tests in Mineralisationshalbwertszeiten zu konvertieren. Für alle Stoffe, die aufgrund von Screeningtests als potentiell (inhärent) oder nicht abbaubar eingestuft werden, ist eine marine Halbwertszeit von ∞ anzunehmen.

Kapitel 3 Abschnitt 4.4.3 beschreibt die Bewertung der Persistenz von Stoffen anhand des P-Kriteriums. Ausgehend von den in Kapitel 3 Abschnitt 4.2.3 angegebenen Verfahren zur Bestimmung der Abbaubarkeit werden alle diejenigen Stoffe als persistent bewertet, die eine Halbwertszeit >60 d im Meerwasser oder >180 d in marinen Sedimenten aufweisen.

Kapitel 3 des TGD beschreibt unter Punkt 4.3.2 Verfahren zur Bewertung von toxischen Effekten auf marine Sedimentorganismen. Als Trigger für die Durchführung einer Risikobewertung für marine Sedimente dient ein $\log K_{OW}$ -Wert von ≥ 3 . Im Prinzip wird die gleiche Strategie wie für Süßwassersedimente angewandt. Wegen der langen Expositionszeiten benthischer Organismen werden ausschließlich längerfristige Tests, die subletale Endpunkte messen, als adäquat angesehen. Geeignete Testsubstrate für sedimentgebundene Substanzen sind Gesamtsedimente, nicht aber Porenwasser oder Sedimentextrakte. Beispiele einiger Toxizitätstests mit Amphipoden, Polychaeten, Echinodermata und Nematoden sind in Tabelle 10 angegeben. Die in diesen Toxizitätstests verwendeten Taxa sind typische Sedimentbewohner in der gemäßigten marinen Umwelt. Sie unterscheiden sich in ihrem Verhalten: Amphipoden und Polychaeten graben sich im Sediment ein, während Echinodermata zumeist nichtseßhaft auf der Sedimentoberfläche leben. Gemeinsam ist ihnen Detritus als Nahrungsquelle. Amphipoden ernähren sich zusätzlich von Ablagerungen und suspendierten Stoffen, während Polychaeten vorwiegend Sedimentbestandteile aufnehmen. Details zu diesen und weiteren Sedimenttests sind in [108] dargestellt.

Liegen keine ausreichenden Datenmengen für marine Infauna und/oder epibenthische Spezies vor, können gemäß TGD auch Süßwasserdaten zur Berechnung der PNEC herangezogen werden, allerdings ist dann ein höherer Sicherheitsfaktor zu verwenden. Wenn gar keine Sedimenttests vorliegen, wird als Screening-Methode das EP-Verfahren angewendet.

Tabelle 10. Beispiele einiger für die Risikobewertung für marine Sedimente geeigneter Toxizitätstests mit Amphipoden, Polychaeten, Echinodermata und Nematoden gemäß TGD [6].

Testorganismus	Testtyp	Testdauer	Endpunkte	Verfahren	Anmerkungen
Amphipoden					
<i>Corophium sp.</i> <i>C. volutator</i> oder <i>C. arenarium</i>	chronisch	28 d	Überleben, Wachstum, Reproduktion	ASTM [102] OECD [103]	freilebende Organismen nicht mit groben Sedimenten große ökologische Relevanz SOP verfügbar Ringtest vorhanden
<i>Leptocheirus plumulosus</i>	chronisch	28 d	Überleben, Wachstum, Reproduktion	ASTM [102] USEPA [104]	Einflußfaktor Korngröße sehr große ökolog. Relevanz SOP verfügbar Ringtest vorhanden
Polychaeten					
<i>Nereis/Neanthes sp.</i> <i>N. arenaceodentata</i> (im Labor kultiviert)	subakut/ chronisch	12-28 d	Überleben, Wachstum	ASTM [105]	weitverbreitete Organismen kommerziell verfügbar sehr große ökolog. Relevanz SOP verfügbar Ringtest vorhanden
<i>Arenicola marina</i>	chronisch	28 d	Überleben	ASTM [105] OECD [103]	freilebende Organismen sehr große ökolog. Relevanz SOP verfügbar Ringtest vorhanden
<i>Arenicola marina</i>	subakut	10 d	Schlupfrate	ICES [106]	freilebende Organismen sehr große ökolog. Relevanz SOP verfügbar Ringtest vorhanden
Echinodermata					
<i>Echinocardium cordatum</i>	subakut/ chronisch	14 d	Überleben	OECD [103]	SOP verfügbar Ringtest vorhanden
Mikrokosmos					
<i>Nematoden</i>	chronisch	60 d	Kommun. Struktur	---	Austen & Somerfield, 1997 [107]

8.1.2 WRRL

Die EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) [7] beinhaltet im wesentlichen zwei Zielstellungen:

- Die Erreichung eines guten Gewässerzustandes in allen Gewässern der EU (Binnenoberflächengewässer, Übergangsgewässer, Küstengewässer, Grundwasser) innerhalb von 15 Jahren.
- Die Schaffung eines Ordnungsrahmens für die europäische Wasserwirtschaft.

Das Ziel der WRRL besteht darin, die Eliminierung prioritärer gefährlicher Stoffe zu erreichen und dazu beizutragen, daß in der Meeresumwelt für natürlich vorkom-

mende Stoffe Konzentrationen in der Nähe der Hintergrundwerte erreicht werden. Eine Bewertung mariner Systeme, mit Ausnahme der 1 sm Küstenzone für ökologische Parameter und der 12 sm Küstenzone für prioritäre Stoffe, ist im Rahmen der WRRL nicht vorgesehen. Die WRRL bietet einen ganzheitlichen, kohärenten Ansatz von der Beschreibung des Ist-Zustandes von Gewässern über Planungen für die Zielerreichung bis hin zur Durchführung von geeigneten Maßnahmenprogrammen und die Aufstellung von Bewirtschaftungsplänen. Zur Überprüfung des angestrebten guten Zustandes der Gewässer (Art. 4 der WRRL) werden biologische, hydro-morphologische und physikalisch-chemische Qualitätskomponenten verwendet. Für prioritäre Stoffe (Anhang X der WRRL) sind Umweltqualitätsnormen festzulegen, d.h. diejenigen Konzentrationen von Schadstoffen oder Schadstoffgruppen, die in Wasser, Sedimenten oder Biota aus Gründen des vorsorgenden Gesundheits- und Umweltschutzes nicht überschritten werden dürfen. Das Vorgehen bei der Ableitung der Umweltqualitätsnormen entspricht den Leitlinien des TGD [6]. Die Abbaubarkeit von Chemikalien wird lediglich bei der Definition gefährlicher Stoffe mit persistenten, bioakkumulierenden und toxischen Eigenschaften angeführt und kann die Festlegung angemessener Sicherheitsfaktoren bei der Ableitung von Umweltqualitätsnormen beeinflussen. Gemäß WRRL sind die Qualitätskomponenten mittels geeigneter Methoden, die einschlägigen (inter)nationalen Normen entsprechen müssen, zu überwachen. Konkrete Verfahren, außer zur Makroinvertebraten-Probenahme, werden nicht angegeben.

8.1.3 **OSPAR**

Die Zielsetzung der OSPAR Aktivitäten ist es, daß Umweltkonzentrationen nahe der Hintergrundkonzentrationen für natürlich vorkommende Stoffe, z.B. Metalle und PAKs, und möglichst 'null' für synthetische Substanzen anthropogenen Ursprungs erreicht werden [9]. 2003 hat OSPAR dem Unterkapitel 4 des Kapitel 3 des TGD [6] als gemeinsames EU/OSPAR Verfahren zur Bewertung des Risikos für die marine Umwelt zugestimmt [8]. Es gibt eine Liste mit prioritären Stoffen, zu denen auch HMDS gehört [75], für die Hintergrunddokumente angefertigt und eine Risikobewertung nach TGD durchgeführt werden.

8.1.4 RAL

Die Jury Umweltzeichen vergibt durch den RAL e.V. den 'Blauen Engel' für umweltfreundliche Produkte, die relevante Anforderungen erfüllen. Am Beispiel von 'Biologisch schnell abbaubaren Kettenschmierstoffen (RAL UZ 48)', die durch eine gute biologische Abbaubarkeit zur Verringerung von Umweltbelastungen beitragen, werden einige dieser Anforderungen hier exemplarisch aufgelistet [10].

- geringe Toxizität: Einstufungen T+, T, Xi oder Kennzeichnungen R 45, R 46, R 48, R68 sind Ausschlußkriterien
- nicht karzinogen, mutagen oder teratogen
- nicht wassergefährdend: Einstufungen der eingesetzten Stoffe in WGK >1 oder Kennzeichnungen der Zubereitungen mit R 52, R 53 sind Ausschlußkriterien
- enthalten keine organischen Halogen- und keine Nitritverbindungen
- biologische Abbaubarkeit $\geq 70\%$, z.B. in OECD Leichtabbautests für schwerlösliche Substanzen (OECD 301 B, C, D und F)
- max. 5 Gew.-% mindestens potentiell abbaubare Additive

Die abbaubaren Schmieröle, zumeist pflanzliche Öle wie Rapsöl oder Rüböl, lassen sich denjenigen OECD-Leichtabbautests unterwerfen, die speziell für schwerlösliche Substanzen ausgewiesen sind (OECD 301 B, C, D und F) und sie bestehen den Test auch. Das gleiche gilt für ebenfalls schnell abbaubare Hydrauliköle (Hydraulikflüssigkeiten, RAL UZ 79) und Schalöle/Betontrennmittel/Schmierstoffe (RAL UZ 64) [109]. Handelt es sich bei den Additiven der Kettenschmierstoffe um biologisch nicht abbaubare Polymere, so ist deren Immobilität nachzuweisen (Wasserlöslichkeit <1 mg/l und <1% Komponenten mit einem Molekulargewicht ≤ 1000 g/mol) und zu belegen, daß keine ökotoxikologischen Bedenken vorliegen.

8.1.5 Umweltzeichen nach DIN ISO 14024

Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie für neue Umweltzeichen nach DIN ISO 14024 haben Watermann et al. Prüfkriterien (Wirksamkeitsnachweise und Ausschluß gefährlicher Inhaltsstoffe, zitiert in Kasten 1) für biozidfreie Antifouling-Produkte unter-

sucht [5]. Diese Produkte sollen keine toxischen Komponenten enthalten, die als aktive Biozide zur Erzielung des Antifouling-Effekts zugesetzt sind. Biozide dürfen nur als Gebinde- oder Topfkonservierung eingesetzt werden. Soweit andere Gefahrstoffe mit toxischen Eigenschaften als Additive oder in anderer Funktion zugesetzt sind, sollen die Produkte nicht ausgezeichnet werden.

Für nicht-erodierende Beschichtungen, z.B. Silicone, Teflon- und Faserbeschichtungen, wird u.a. gefordert: Der Anstrich soll sowohl im Sinne der Wirksamkeit als auch der Umweltverträglichkeit während des Einsatzes haltbar und inert (chemisch nicht reaktiv) sein. Für Silicone wird zusätzlich empfohlen, diese weder auf Vertikalflächen von Schiffen aufzubringen, die starken mechanischen Einflüssen ausgesetzt sind, noch auf Schiffen einzusetzen, die im Eis fahren. Da Silicone persistent sind, sind die technischen Merkblätter und Gebinde-Etiketten mit entsprechenden Hinweisen zu versehen.

Kasten 1. Prüfkriterien für biozidfreie Antifouling-Produkte (Wirksamkeitsnachweise und Ausschluß gefährlicher Inhaltsstoffe), zitiert aus Watermann et al. [5].

Die Prüfkriterien zur gesundheitlichen Unbedenklichkeit und Umweltverträglichkeit von Antifouling-Produkten umfassen deren Applikation, Einsatz und Entsorgung. Produkte können ausgezeichnet werden, wenn eine gute Bewuchsverhinderung erreicht wird, ohne Mensch und Umwelt Substanzen mit Eigenschaften auszusetzen, die in den Qualitätsanforderungen ausgeschlossen werden:

- Kein Einsatz von Bioziden, mit der Ausnahme von Topfkonservierung
- Produktgestaltung unter der Maßgabe möglichst geringer Emissionen in die Umwelt
- Vermeidung von Substanzen mit bedenklichen, inhärenten Eigenschaften: Substanzen, die persistent und bioakkumulierbar sind und/oder Substanzen, die ernsthafte und verzögerte Schäden bei Mensch und Umwelt in sehr niedrigen Dosen verursachen können (einschließlich solcher Substanzen, bei denen die Wirkungsschwelle unsicher ist)
- Berücksichtigung der Befähigung der Anwender: Jugendliche, ungeschulte Privatpersonen, ungeschultes Personal, geschultes Personal
- Beibringung der vollen Information über die Konservierungsstoffe, die in dem Antifouling-Produkt enthalten sind (chemische Bezeichnung, Konzentration, akute aquatische Toxizität)

Kasten 1 (Forts.). Prüfkriterien für biozidfreie Antifouling-Produkte (Wirksamkeitsnachweise und Ausschluß gefährlicher Inhaltsstoffe), zitiert aus Watermann et al. [5].

Produkte, die ausgezeichnet werden, dürfen keine Substanzen mit den folgenden Eigenschaften enthalten:

- CMR Kategorie 1 oder 2 [EU Definition] (R45, R46, R49, R60, R61, R64)
- CMR Kategorie 3 (R40, R62, R63 und R68)
- Hohe chronische Toxizität (R48)
- Sensibilisierend durch Einatmen und/oder Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich (R42 und R43)
- Persistente und/oder bioakkumulierbare Substanzen, die sehr giftig oder giftig für Wasserorganismen sind; Substanzen, die sehr giftig für Wasserorganismen sind; persistente und bioakkumulierbare Substanzen (R50/53 oder R51/53, R50, R53)

Die Einstufung der Inhaltsstoffe hat zu erfolgen nach:

- Harmonisierte Einstufung in Annex 1 der EU-Richtlinie 67/548 oder die deutsche Einstufung entsprechend der TRGS 905 "Verzeichnis krebserregender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe"
- Einstufung basierend auf dem verfügbaren wissenschaftlichen Kenntnisstand, basierend auf den Vorschriften des Annex 6 der EU-Richtlinie 67/548 (Verpflichtung des Herstellers die Einstufung vorzunehmen)

Das auszuzeichnende Produkt darf Verunreinigungen nur nach folgender Maßgabe enthalten:

- Produktionsbedingte Verunreinigungen ($< 0,1\%$) und
- Trigger mit Bezug auf spezifische Substanzeigenschaften (z.B. Allergene 0,01%)

Biozide, die als Konservierungsmittel eingesetzt werden und als R50/53 oder R51/53 eingestuft werden, sind zulässig, aber nur wenn sie nicht bioakkumulierbar sind. In diesem Zusammenhang gilt ein Biozid als potentiell bioakkumulierbar, wenn $\log K_{OW} \geq 3,0$ (außer wenn der experimentell bestimmte BCF ≤ 100).

Das Produkt darf Biozide nur zur Haltbarmachung enthalten und nur in der dafür notwendigen Dosierung. Die genaue Formulierung des Antifouling-Produkts ist bereitzustellen, zusammen mit Kopien der Sicherheitsdatenblätter jedes zugefügten Konservierungsmittels sowie mit Angaben über die zur Haltbarmachung des Produkts erforderliche Dosierung. Außerdem ist eine Erklärung des Konservierungsmittel-Lieferanten über die Erfüllung dieses Kriteriums vorzulegen.

Kasten 1 (Forts.). Prüfkriterien für biozidfreie Antifouling-Produkte (Wirksamkeitsnachweise und Ausschluß gefährlicher Inhaltsstoffe), zitiert aus Watermann et al. [5].

Der Gehalt an flüchtigen organischen Bestandteilen darf die folgenden Grenzwerte nicht überschreiten:

- 250 bis 300 g/l für Produkte mit organischen Lösemitteln (z.B. Silicone). Wasserbasierende Produkte werden bevorzugt.

Alle organischen Inhaltsstoffe mit einer Konzentration >1%, die in das Wasser übergehen, müssen im Hinblick auf ihre Abbaubarkeit und ihr Bioakkumulationspotential entsprechend der EU-Richtlinie 67/548 (Verpflichtung der Hersteller eine Einstufung vorzunehmen) gescreent werden. Dieses ist notwendig, wenn die offizielle Einstufung fehlt oder die notwendigen Daten fehlen.

Das zugrunde liegende Prinzip ist folgendes: Substanzen, die sowohl bioakkumulierbar als auch persistent sind, sind grundsätzlich zu vermeiden, d.h. bioakkumulierende Substanzen sollten nicht persistent sein und umgekehrt. Da der Begriff „persistent“ nicht zweifelsfrei definiert ist, sollen die folgenden konkreten Anforderungen gelten:

- Eine Substanz mit $\log K_{OW} \geq 3$ (sofern nicht der experimentell bestimmte BCF ≤ 100 [OECD 305]) soll leicht abbaubar sein (eines der Testverfahren aus der Serie OECD 301A-F). Potentielle Abbaubarkeit (OECD 302 B oder C) ist nicht ausreichend, da dieses die unerwünschte Einstufung nach R 53 nach sich zöge.
- Eine Substanz, die nicht leicht abbaubar ist, aber $\log K_{OW} < 3$ (oder BCF ≤ 100) aufweist, sollte potentiell biologisch abbaubar sein.

Anorganische Substanzen wie z.B. Pigmente sind von dieser Maßgabe ausgenommen, ebenso wie der anorganische Anteil metall-organischer Verbindungen.

Je nach Beschichtungstyp und Funktionsweise werden Produkttyp-spezifische Anforderungen gestellt. Bei nicht-erodierenden Produkten kann es unabhängig von der Stabilität der Beschichtung zur Abgabe von Substanzen in das Wasser kommen:

- Durch diffundierende Substanzen, die zugesetzt werden, um bestimmte Materialeigenschaften (z.B. Additive zur Erhöhung der Flexibilität) zu erzielen
- Durch ausschwitzende Substanzen, die zur Steigerung der Wirksamkeit (z.B. Öle in Siliconen) zugesetzt werden

Der Hersteller hat für diffundierende oder ausschwitzende Substanzen Angaben zu machen über:

- Diffusions-/Ausschwitzungs-Rate
- Zur Bioabbaubarkeit und Bioakkumulierbarkeit sind die oben genannten Anforderungen zu erfüllen.

Kasten 1 (Forts.). Prüfkriterien für biozidfreie Antifouling-Produkte (Wirksamkeitsnachweise und Ausschluß gefährlicher Inhaltsstoffe), zitiert aus Watermann et al. [5].

Nicht-erodierende Zubereitungen, die als umweltgefährlich eingestuftes Zinkoxid in einer Konzentration $\geq 2,5\%$ enthalten, können nicht ausgezeichnet werden.

Für Produkte, deren Inhaltsstoffe noch nicht eingestuft wurden oder für die keine Daten existieren, sollen zwei Standard-Toxizitätstests entsprechend der EU-Richtlinie 67/548/EEC beigebracht werden. Es existieren etablierte Toxizitätstests für Salz- und Süßwasser unter Einsatz von einzelligen Algen und Krebsen zur Erfassung toxischer Wirkungen. Um die Schaffung neuer Testsysteme zu vermeiden, wird für biozidfreie Antifouling-Beschichtungen die Anwendung dieser Standard-Tests empfohlen. Antifouling-Produkte können nur ausgezeichnet werden, wenn keine signifikanten Effekte beobachtet werden.

Vorbereitung und Verfahren für Ökotoxizitätstests für Produkte, deren Inhaltsstoffe noch nicht eingestuft wurden oder für die keine Daten existieren:

- Beschichtungen sollen auf eine Seite einer Glasplatte von 10 x 10 cm aufgetragen werden (entspr. 100 cm²). Die Trocken-Schichtdicke soll entsprechend der Empfehlung des Herstellers aufgetragen werden. Für die meisten bisher bekannten Beschichtungen wird das Trockengewicht des Farbfilms größer als 1000 mg sein. Im Falle eines Mehr-Schichtensystems, müssen alle Schichten vorhanden sein.
- Es wird eine Trocknungszeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur vorgeschrieben, um das Abgasen von Lösemitteln zu ermöglichen und falsch positive Ergebnisse zu vermeiden.
- Die beschichteten Glasplatten werden in 1 l standardisiertem Süßwasser (ISO 6341) eingetaucht und vorsichtig für 24 Stunden geschüttelt.
- Anschließend werden Wasserproben zum Einsatz in einem Standard-Limit-Test mit Mikro-Grünalgen und einer Krustazeenart als repräsentative Invertebraten eingesetzt, wie sie auch in der EU-Biozid-Richtlinie nach Annex IIA vorgeschrieben sind:
 - Algen: Algen-Inhibitionstest (OECD 201)
 - Krustazeen: Akut-Toxizitätstest mit *Daphnia magna* (OECD 202)

Die Machbarkeitsstudie von Watermann et al. zur Entwicklung von Prüfkriterien für biozidfreie Antifouling-Systeme [5] wurde durch die Initiative einer einzelnen Farbfirma angeregt. Wie sich während der Durchführung der Studie zeigte, spiegelt diese Anregung keineswegs die generelle Haltung der Hersteller und Vertreiber wider. Es wurde deutlich, daß die Schaffung eines Umweltzeichens für biozidfreie Antifouling-

Systeme auf eine sehr heterogene Reaktion bei Herstellern und Verbrauchern treffen wird. Abschließend wurde festgestellt, daß ein Umweltzeichen keine unumstrittene, aber eine wirksame Orientierung in Richtung umweltfreundlicherer Produkte geben kann und daß die Diskussion der Kriterien mit Farbfirmen dazu geführt hat, daß einige sie als sinnvolle und hilfreiche Orientierung zur Konzeptionierung neuer Produkte benutzen.

8.2. Anwendbarkeit auf Siliconöle

Die bestehenden Sedimentbewertungen für Abbau und Toxizität gemäß TGD [6], WRRL [7] und OSPAR [8,9] einerseits und RAL [10,5] andererseits unterscheiden sich grundsätzlich dahingehend, daß die ersteren einzelne Substanzen und die letztere Zubereitungen und Produkte zum Gegenstand haben. Die verwendeten Prüfverfahren sind in allen vier Bewertungen nicht grundsätzlich verschieden. Die im TGD, Kapitel 3 unter Punkt 4 dargestellte Anleitung zur Bewertung der Umweltgefährlichkeit von Stoffen in der marinen Umwelt [6] ist das derzeit umfassendste und detaillierteste Konzept und wird daher im folgenden auf seine Anwendbarkeit diskutiert. Anhand der erhaltenen Daten wird dann eine Bewertung analog der vorgeschlagenen Kriterien für eine Umweltzeichenvergabe [10,5] für biozidfreie Anti-fouling-Produkte geprüft.

8.2.1 Bewertung der Toxizität von Siliconölen

Die aquatische Toxizität gelöster Siliconöle ist sehr gering. Für unterschiedliche Arten verschiedener trophischer Ebenen werden zumeist keine Wirkungen bis zur Sättigungskonzentration bzw. höchsten getesteten Konzentration (>1000 ppm) festgestellt. Aufgrund der zweifelhaften Validität des niedrigsten gefundenen NOEC-Wertes von 91 mg/l aus einer 33 d Studie mit Embryos und Larven von *Cyprinodon variegatus* und der großen Anzahl der getesteten Spezies verschiedener trophischer Ebenen könnte Evidenz-basiert eine $PNEC_{\text{Meerwasser}}$ im Bereich der Sättigungskonzentration abgeschätzt werden, sofern das konventionelle Vorgehen [83,6] befolgt wird. Die Relevanz dieses Vorgehens im Fall der Siliconöle ist allerdings zweifelhaft,

weil oberhalb der Sättigungskonzentration physikalisch-mechanische Auswirkungen auf zooplanktische und benthische Filtrierer auftreten. Sie werden in Siliconöltröpfchen gefangen und ersticken darin [39,34,2,51] und erleiden durch Siliconölfilme eine mechanische Obstruktion ihrer Atmungsorgane [79]. Diese Effekte sind mit den standardisierten Tests zur aquatischen Toxizität nicht zu erfassen, grundsätzliche Schwierigkeiten treten bei ihrer Quantifizierung auf, weil eine einfache Beziehung zum eingesetzten ungelösten Anteil der Testsubstanz nicht gegeben ist.

Das TGD [6] fordert für Stoffe mit einem $\log K_{OW}$ -Wert von ≥ 3 eine Risikobewertung für marine Sedimente. Zur Abschätzung einer $PNEC_{\text{marine Sedimente}}$ sollen längerfristige Tests, die subletale Endpunkte messen, mit benthischen Organismen, die verschiedene Lebensgewohnheiten und Aufnahmepfade der Nahrung repräsentieren, durchgeführt werden. Als geeignetes Testsubstrat ist Gesamtsediment, nicht aber Porenwasser oder Sedimentextrakte, zu verwenden. Für die in Tabelle 10 beispielhaft angegebenen Toxizitätstests mit Amphipoden, Polychaeten, Echinodermata und Nematoden sind standardisierte Verfahren (ASTM [102,105], OECD [103], US EPA [104], ICES [106]) verfügbar. Die Sedimenttests sind auch für Substanzen mit geringer Wasserlöslichkeit und für dispergierte Proben anwendbar.

Testergebnisse für Siliconöle nach diesen standardisierten Methoden sind nicht auffindbar, auch bei anderen Versuchen mit benthischen Organismen sind keine validen NOEC-Werte nach längerfristiger Exposition bestimmt worden. Meistens traten auch bei den höchsten getesteten Konzentrationen keine signifikanten Effekte auf. Grundsätzliche Schwierigkeiten treten bei der Quantifizierung der Effekte auf, weil eine einfache Beziehung zum eingesetzten ungelösten Anteil der Testsubstanz nicht gegeben ist. Die vorhandenen Daten (6.2), u.a. mit *Corophium volutator* und *Nereis sp.*, deuten allerdings darauf hin, daß, mangels Resorption, mit hinreichender Wahrscheinlichkeit nur eine sehr geringe Toxizität der Siliconöle bei Verwendung der im TGD [6] empfohlenen Verfahren zu Wirkungen auf benthische Organismen festgestellt würde. Auswirkungen ungelöster Siliconöltröpfchen oder -filme sind bei den entsprechenden Untersuchungen nicht berichtet. Offensichtlich gibt es aber erhebliche Unterschiede in der Sensitivität verschiedener Spezies. So wurden bis 100 mg PDMS/l weder eine reduzierte Atmungsrate noch eine Beeinflussung der Osmoregulation bei *Carcinus maenas* festgestellt (Houvenaghel, 1980, zitiert in [62]) und

auch Aubert et al. beobachteten bis 10000 ppm PDMS keine Wirkungen auf diese Krebse. Demgegenüber fanden sie bei >2000 ppm deutliche Mortalität bei *Mytilus edulis*, die mit einer mechanischen Obstruktion der Atmungsorgane erklärt wird [79].

Im Gegensatz zu höhermolekularen Siliconölen sind oligomere Metabolite von PDMS, wenn auch nur sehr langsam und in geringem Umfang gebildet, aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit und geringeren Molekülgröße erheblich toxisch. Für einige Silicon-Oligomere wurden endokrine Effekte festgestellt [82,51]. Der niedrigste NOEC-Wert mit <4 µg/l wurde für OMCTS bei Fischen (*Oncorhynchus mykiss*) gefunden [51]. Für HMDS wurde eine $PNEC_{\text{Meerwasser}}$ von 0,16 µg/l und, mangels Daten zu Wirkungen auf Sedimentorganismen, mittels EP-Verfahren eine $PNEC_{\text{marine Sedimente}}$ von 0,0056 mg/kg (Naßgewicht) berechnet [75].

Gemäß den vorgeschlagenen Kriterien für eine Umweltzeichenvergabe für biozidfreie Antifouling-Produkte [10,5] sind höhermolekulare Siliconöle als Bestandteile von Zubereitungen und Produkten mangels Daten nicht eindeutig zu bewerten. Grundsätzlich wird ein Standard-Limit-Test mit Mikro-Grünalgen und einer Krustazeeart als repräsentative Invertebraten an einem 24 h Süßwasser-Eluat gefordert. Aus den vorhandenen experimentellen Daten kann gefolgert werden, daß Siliconöl-Eluate die entsprechenden Tests (OECD 201 und OECD 202) vermutlich bestehen würden. Dann ist die Toxizität in diesen Tests kein Ausschlußkriterium für eine Umweltzeichenvergabe für Foul-Release-Produkte mit ausschwitzenden Siliconölen. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß dieses Verfahren, bei dem höchstwahrscheinlich keine ungelösten Siliconöle vorliegen, kein geeignetes Mittel darstellt, um die besondere physikalisch-mechanische Wirkung von Siliconöltröpfchen und -filmen zu erfassen.

Aus den vorliegenden Informationen läßt sich das Fazit ziehen, daß bei alleiniger Würdigung des Kriteriums Toxizität, gemäß den Vorgaben des TGD eine Regulierung von Foul-Release-Produkten mit ausschwitzenden und/oder eluierbaren Siliconölen nicht notwendig ist. Eine Umweltzeichenvergabe wird durch dieses Kriterium nicht ausgeschlossen. Allerdings sind die etablierten Tests zur Erfassung der besonderen Wirkungen von dispergierten Ölen oberhalb der Wasserlöslichkeit

nicht geeignet. Daher ist es notwendig, geeignete Testverfahren zu konzipieren, die auch diese Effekte erfassen können.

8.2.2 Bewertung der Abbaubarkeit von Siliconölen

Zur Bewertung der abiotischen Abbaubarkeit in der marinen Umwelt mittels Hydrolyse und/oder Photolyse spezifiziert das TGD [6] die zu verwendenden Verfahren nicht. Es wird aber auf die Notwendigkeit der Berücksichtigung der physiko-chemischen Bedingungen im Meerwasser (pH-Wert: 8, Temperatur: 9°C) hingewiesen. Auf seiner Web-Seite bietet das ECB eine Sammlung geeigneter Testmethoden für Bewertungen gemäß TGD [110]. Das dort verfügbare Verfahren zur Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeitskonstante als eine Funktion des pH (Messungen bei pH 4, 7 und 9), basierend auf dem OECD-Verfahren 111 [111], ist ausschließlich für wasserlösliche Substanzen geeignet. Wenn im Vortest bei 50°C nach 5 d <10% Hydrolyse festgestellt werden, ist keine weitere Testung notwendig und die Substanz wird als hydrolytisch nicht abbaubar bewertet. Die Anwendbarkeit der Methode auf Siliconpolymere mit sehr geringer Wasserlöslichkeit ist nur bei Einsatz spezieller analytischer Verfahren möglich. So sind für Siliconöle auch keine Studien nach dieser Methode auffindbar. Die vorhandenen Daten (5.3) deuten allerdings darauf hin, daß mit hinreichender Wahrscheinlichkeit als Testergebnis 'hydrolytisch nicht abbaubar nach diesem Verfahren' erhalten würde.

Zur Bewertung der biologischen Abbaubarkeit in marinen Sedimenten sollen gemäß TGD [6], wann immer verfügbar, Daten aus geeigneten Simulationstests verwendet werden. In Kapitel 3 unter Punkt 4 empfiehlt das TGD die Verwendung des OECD-Verfahrens 308 'Aerobe und anaerobe Transformation in aquatischen Sedimentsystemen' [101], welches auf der Web-Seite des ECB verfügbar ist [110]. Diese Methode erlaubt die Bestimmung von Abbauraten und Abbauprodukten in Wasser-Sedimentsystemen unter aeroben und anaeroben Bedingungen. Das Verfahren ist auch geeignet für Testsubstanzen mit geringer Wasserlöslichkeit. Auch wenn nicht explizit in der Methodenbeschreibung erwähnt, können auch dispergierte Proben getestet werden. Grundsätzliche Schwierigkeiten können bei der Quantifizierung der Abbauraten solcher Proben auftreten, weil eine einfache Beziehung zum eingesetz-

ten ungelösten Anteil der Testsubstanz nicht gegeben ist. Als Einschränkung ist zu beachten, daß das OECD-Verfahren 308 bisher nur für Süßwassersedimente angewandt wurde. Ein Übertragbarkeit auf ästuarine/marine Systeme wird grundsätzlich angenommen, ist aber nicht validiert. Zur Simulation der Bedingungen in der offenen See ist die Methode, die ein Wasser:Sediment-Verhältnis zwischen 3:1 und 4:1 (Vol:Vol) verwendet, nicht geeignet. Testergebnisse für Siliconöle nach dieser Methode sind nicht auffindbar. Die vorhandenen Daten (5.3) deuten allerdings darauf hin, daß mit hinreichender Wahrscheinlichkeit als Testergebnis 'biologisch nicht abbaubar nach diesem Verfahren' erhalten würde.

Eine Würdigung der vorliegenden Testergebnisse zur Abbaubarkeit von Siliconölen im Hinblick auf die im TGD angegebenen Kriterien für persistente Stoffe

- potentiell (inhärent) oder nicht abbaubar in Screeningtests
- Halbwertszeit >60 d im Meerwasser oder >180 d im marinen Sediment

ergibt eindeutig eine Bewertung von Siliconölen als persistent in der marinen Umwelt.

Gemäß den vorgeschlagenen Kriterien für eine Umweltzeichenvergabe für biozidfreie Antifouling-Produkte [10,5] sind Siliconöle als Bestandteile von Zubereitungen und Produkten mangels Daten nicht eindeutig zu bewerten. Grundsätzlich wird eine leichte Abbaubarkeit der organischen Inhaltsstoffe mit einer Konzentration >1%, die in das Wasser übergehen, gefordert. Substanzen, die nicht leicht abbaubar sind, aber einen BCF-Wert ≤ 100 aufweisen, sollten potentiell biologisch abbaubar sein. Weil Siliconöle die entsprechenden Tests (OECD 302 B oder C, OECD 308) vermutlich nicht bestehen würden – experimentelle Daten liegen nicht vor – erscheint eine Umweltzeichenvergabe für Antifouling-Produkte mit ausschwitzenden und/oder eluierbaren Siliconölen gemäß diesen Kriterien nicht möglich.

Aus den vorliegenden Informationen läßt sich das Fazit ziehen, daß bei alleiniger Würdigung des Kriteriums Persistenz, gemäß den Vorgaben des TGD eine Regulierung von Foul-Release-Produkten mit ausschwitzenden und/oder eluierbaren Siliconölen notwendig werden kann. Eine Umweltzeichenvergabe wird durch dieses Kriterium ausgeschlossen. Allerdings liegen keine experimentellen Daten aus geeigneten standardisierten Abbautests vor, auch ist deren Anwendbarkeit für den

marinen Bereich bisher nicht validiert. Daher ist es notwendig, einerseits die relevanten Siliconöle in geeigneten standardisierten Abbautests zu untersuchen und andererseits die Validität dieser Tests für den marinen Bereich festzustellen.

8. Grundsätzliche Prüfprozedur für Siliconöle in Foul-Release-Produkten

Die bestehenden Prüfprozeduren und Bewertungskonzepte sind für Siliconöle in Foul-Release-Produkten aus mehreren Gründen nicht ausreichend:

- Aus Silicon-Foul-Release-Produkten ausschwitzende und/oder eluierbare Öle sind zumeist nach Art und Menge unbekannt.
- Die langfristigen Auswirkungen von Siliconölen, auch bei niedrigen Expositionskonzentrationen, müssen unter Berücksichtigung ihrer Persistenz und ihres Verteilungsverhaltens untersucht werden.
- Höhermolekulare Siliconöle weisen nur eine sehr geringe Wasserlöslichkeit auf. Bisherige Untersuchungen ergeben nur geringfügige Toxizität bis zur Sättigungskonzentration. Physikalisch-mechanische Wirkungen von Siliconölfilmen oder -tröpfchen werden mit den standardisierten Tests zur aquatischen und benthischen Toxizität nicht erfaßt.
- Die indirekten Auswirkungen von Siliconölen auf marine Lebensgemeinschaften sind nur teilweise untersucht.
- Die Sedimentation von Siliconölen und ihre Auswirkungen auf den Porenwasseraustausch in Sedimenten werden mit konventionellen Prüfungen nicht angemessen erfaßt.
- Siliconöle sind außerordentlich persistent. Allerdings sind Simulationstests für die Abbaubarkeit unter marinen Bedingungen bisher nicht validiert. Die Persistenz der Siliconöle gilt es relativ zu ihrer Toxizität und ihrem Bioakkumulationspotential zu bewerten.
- Mögliche Metabolite von Siliconölen unter marinen Bedingungen sind nach Art und Menge nur unzureichend bekannt. Ihr Verhalten und ihre Wirkungen in der marinen Umwelt sind angemessen bei der Bewertung zu berücksichtigen.

Die Entwicklung einer grundsätzlichen Prüfprozedur für Siliconöle in Foul-Release-Produkten wird limitiert durch wesentliche Wissenslücken zur Freisetzung und zum Verhalten in der marinen Umwelt (Abbildung 2). Im Hinblick auf ausschwitzende und/oder eluierbare Siliconöle liefert die derzeitige Datenlage erhebliche Evidenz zu zwei Aspekten ihres Verhaltens in der marinen Umwelt:

- **sehr geringe Abbaubarkeit**
- **geringe konventionelle Bioverfügbarkeit**

Ihre

- sehr geringe Wasserlöslichkeit
- erhebliche Molekülgröße

bedingt

- **sehr geringe konventionelle aquatische und benthische Toxizität**
- **sehr geringe Bioakkumulation.**

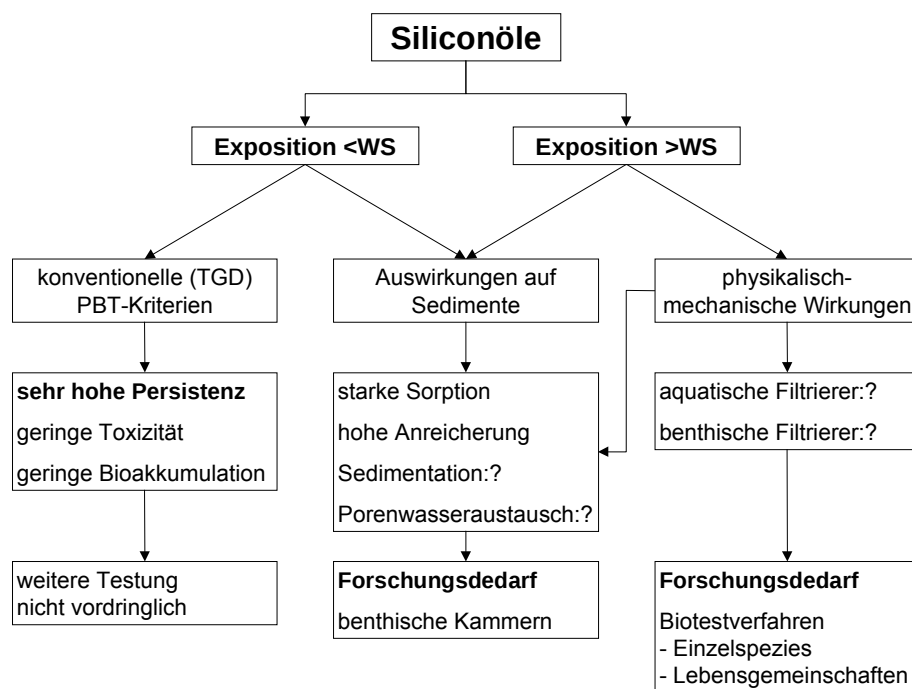


Abbildung 2. Untersuchungsbedarf für bewertungsrelevante Auswirkungen von Siliconölen.

Gegenüber erodierenden Schiffanstrichen, die ihre Bestandteile im Laufe der Nutzung vollständig an das Meerwasser abgeben, haben Silicon-Foul-Release-Produkte als nicht-erodierende Beschichtungen grundsätzlich einen ökologischen Vorteil. Um diese wünschenswerte Technik umweltfreundlich zu gestalten gibt es drei Alternativen:

- 1. Beschränkung auf Silicon-Foul-Release-Produkte ohne ausschwitzende und/oder eluierbare Siliconöle**
- 2. Ersatz eluierbarer Siliconöle durch abbaubare Öle**
- 3. Bewertung der Auswirkungen freigesetzter Siliconöle aus Foul-Release-Beschichtungen**

Alternative 1: Beschränkung auf Silicon-Foul-Release-Produkte ohne ausschwitzende und/oder eluierbare Siliconöle

Ausschwitzende Siliconöle sind für eine gute Funktion von Silicon-Foul-Release-Produkten nicht zwingend notwendig und durch geeignete Formulierungen, z.B. Verankerung im Harzgerüst, vermeidbar. Im Sinne eines vorsorgenden Umweltschutzes erscheint es daher als einfachste Lösung, daß nur Silicon-Foul-Release-Produkte ohne ausschwitzende und/oder eluierbare Siliconöle verwendet werden dürfen. Der Nachweis, daß ein Produkt keine ausschwitzenden und/oder eluierbaren Siliconöle enthält, kann durch die Farbhersteller mittels geeigneter Freisetzungs- oder Migrationsversuche (siehe 4.) erbracht werden.

Das Vorgehen entspricht der Intention von OSPAR [9], daß für synthetische Substanzen anthropogenen Ursprungs Umweltkonzentrationen von 'null' erreicht werden sollen.

Alternative 2: Ersatz eluierbarer Siliconöle durch abbaubare Öle

Die Verwendung abbaubarer Öle, z.B. Rhizinusöl, als ausschwitzende Komponenten in Silicon-Foul-Release-Produkten erfordert eine Bewertung dieser Substanzen und ihrer Metabolite gemäß PBT-Kriterien [6]. Inwieweit abbaubare Öle als Nahrungs-

quelle für Fouling-Organismen dienen und dadurch die Wirksamkeit der Beschichtungen beeinflussen können, ist zu prüfen.

Alternative 3: Bewertung der Auswirkungen freigesetzter Siliconöle aus Foul-Release-Beschichtungen

Eine Prüfprozedur für Siliconöle aus Foul-Release-Produkten muß fünf Kriterien erfassen (Tabelle 11, Abbildung 3):

- Freisetzung (Leachingraten)
- Exposition (Konzentrations-Zeit-Profile)
- Physikalisch-mechanische Wirkungen auf aquatische und benthische Organismen
- Sedimentation und Auswirkungen auf den Porenwasseraustausch
- Metabolite

Anhand der Prüfergebnisse erfolgt anschließend die Bewertung der Auswirkungen von Siliconöl-Expositionen aus Foul-Release-Produkten

- auf aquatische Organismen
- auf benthische Organismen
- auf den Porenwasseraustausch im Sediment

Ein Vergleich von kumulierten lokalen/regionalen Konzentrationen, insbesondere in Sedimenten, mit entsprechenden NOEC-Werten unter Anwendung geeigneter Sicherheitsfaktoren (AF) als Trigger, z.B. zwischen 5 und 10 in Abhängigkeit von der Relevanz und Repräsentativität der vorgelegten Daten, liefert die Entscheidungsgrundlage für regulative Maßnahmen unter Abwägung möglicher Alternativen.

Freisetzung: Der erste und entscheidende Schritt der Prüfprozedur ist die quantitative Bestimmung der eluierbaren Siliconöle aus Silicon-Foul-Release-Produkten (siehe 4., Abbildung 3). Als Testsubstanzen dienen individuelle Foul-Release-Produkte auf Siliconbasis: Wenn Schiffe im Dock beschichtet werden, können jeweils ohne zusätzlichen Aufwand Testplatten angefertigt werden, wodurch gleichzeitig Variationen in der Formulierung erfaßt werden.

Tabelle 11. Kriterien für eine Prüfprozedur.

Freisetzung	Leachingraten von Siliconölen aus Beschichtungen Migrationsversuche geeignete Analytik
Exposition	Konzentrations-Zeit-Profile - Wasser - Schwebstoffe - Sedimente
Physikalisch-mechanische Wirkungen	Exposition: als Dispersion aus der Wasserphase empfindliche marine Spezies: z.B. kleine Krustazeen (z.B. <i>Mysidopsis bahia</i> oder <i>Nitocra spinipes</i>), Muscheln (<i>Mytilus edulis</i>), Fische (Fischeier, -larven), benthische Invertebraten Quantifizierung: Vol/Vol keine Verwendung von Lösungsvermittlern Verteilung im experimentellen Volumen: Homogenität, Strömung/Wellen
Sedimentation und Auswirkungen auf den Porenwasseraustausch	Exposition: als Dispersion aus der Wasserphase Mikro/Mesokosmen, (<i>in-situ</i>) benthische Kammern [97] Quantifizierung: Vol/Vol, % Sorption: Schwebstoffe, Sedimente Verdriftung Filmbildung
Metabolite	stoffliche Identität Konzentrations-Zeit-Profile Verbleib, Verhalten, Auswirkungen

Die Leachingraten von Siliconölen aus Foul-Release-Beschichtungen lassen sich durch Modifikation etablierter Verfahren für anorganische und organische Komponenten aus biozidhaltigen Antifoulingfarben, z.B. [49], oder Migrationsversuche, wie z.B. im Lebensmittel- und Verpackungsbereich standardisiert, feststellen. Als geeignetes Medium ist temperiertes Meerwasser zu verwenden. Agitation während der Elution simuliert Schiffsbewegungen und trägt zur Beschleunigung der Versuche bei. Eine Testdauer von 14 d ist zur Erreichung eines 'Steady-State' notwendig. Als empfindliches Analyseverfahren eignet sich GPC-ICP.

Werden keine meßbaren Mengen nachgewiesen, kann die Prüfung beendet werden.

Exposition: Enthalten Foul-Release-Beschichtungen freisetzbare und/oder eluierbare Siliconöle (Abbildung 3), werden die in den Freisetzungsuntersuchungen bestimmten Leachingraten verwendet, um in speziellen Emissionsszenarien, z.B. [112], eine Expositionsschätzung vorzunehmen. Mittels Bestimmung der lokalen/regionalen Verteilung der persistenten Siliconöle in Wasserphase und Sedimenten werden kumulierte Konzentrations-Zeit-Profile in den relevanten Kompartimenten (Wasser, Schwebstoffe und Sedimente) erhalten. Wichtige Aspekte sind dabei Sorption,

Sedimentation, Abbaubarkeit in marinen Sedimenten, sowie Resolubilisierung und Verdriftung. Aufgrund dieser Prozesse sind zwar lokale Spitzenkonzentrationen in der Wassersäule vorstellbar, andauernde hohe Konzentrationen sind aber wenig wahrscheinlich. Anders sieht die Situation für Sedimente aus: Weil, wenn überhaupt, hier nur ein minimaler Abbau der Siliconöle erfolgt, ist von einer Anreicherung über lange Zeiträume auszugehen: Sedimente stellen die ultimative Senke für PDMS in der marinen Umwelt dar. Im Verlauf von Jahrzehnten können Siliconölkonzentrationen kumulieren, die langfristig negative Auswirkungen haben können. Für eine Bewertung der Auswirkungen von PDMS auf Sedimente ist es deshalb unbedingt notwendig, realistische und relevante lokale/regionale kumulierte Konzentrations-Zeit-Profile für Siliconöle in Sedimenten über angemessene Zeiträume (>10 Jahre) zu erstellen.

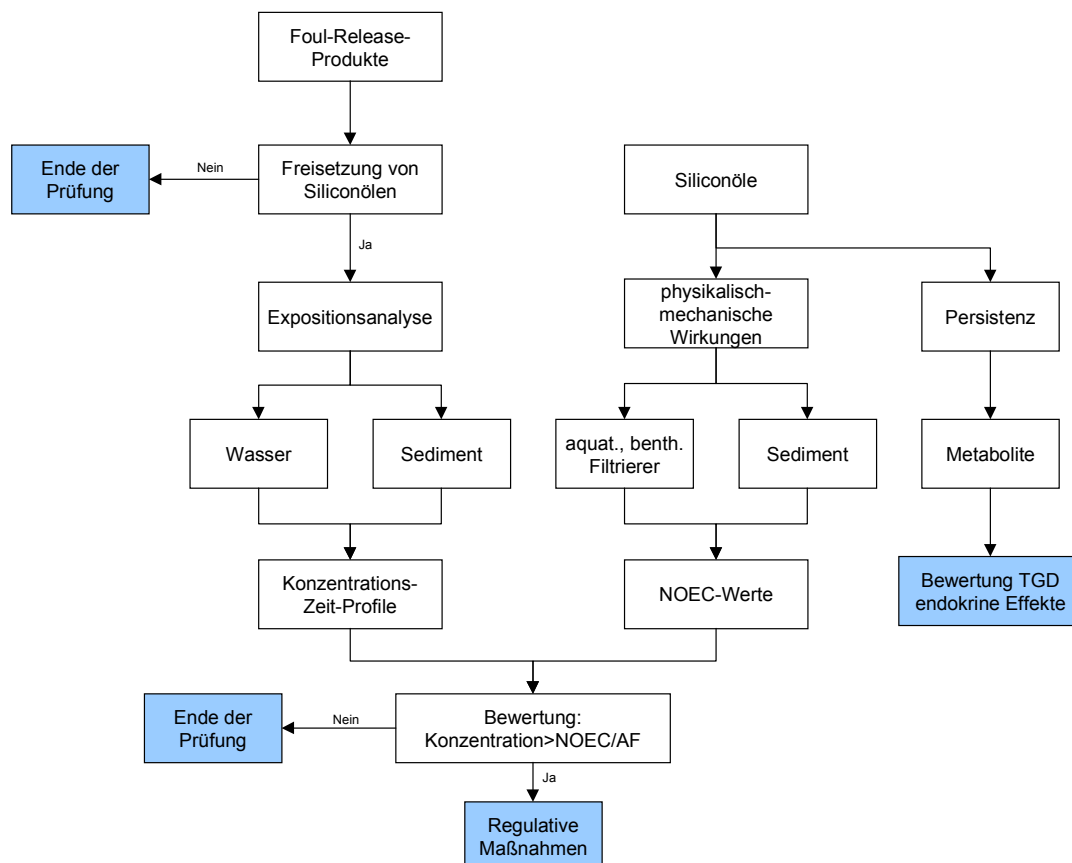


Abbildung 3. Grundsätzliches Vorgehen zur Bewertung der Auswirkungen von aus-schwitzenden und/oder eluierbaren Siliconölen aus Foul-Release-Beschichtungen.

Physikalisch-mechanische Wirkungen auf aquatische und benthische Organismen: Weil die Bewertung von höhermolekularen Siliconölen gemäß TGD [6] als hochpersistente Stoffe mit geringer aquatischer Toxizität und geringem Potential für Bioakkumulation evident ist, ist eine experimentelle Überprüfung der konventionellen PBT-Parameter für einzelne Siliconöle nicht vordringlich (Abbildung 2). Zur Erfassung der physikalisch-mechanischen Wirkungen von Siliconölen oberhalb der Wasserlöslichkeit gegenüber aquatischen und benthischen Filtrierern sind geeignete Biotestverfahren sowohl mit Einzelspezies als auch Lebensgemeinschaften durchzuführen (Tabelle 11, Abbildung 3).

Als Testsubstanzen dienen Polydimethylsiloxane und Phenyl-substituierte Kopolymere mit MG 2.000-10.000 g/mol und Viskositäten 200-500 mm²s⁻¹.

Geeignete aquatische Testorganismen sind empfindliche marine Spezies, kleine Krustazeen (z.B. *Mysidopsis bahia* oder *Nitocra spinipes*) und Fischeier oder -larven. Als benthische Testorganismen sind die im TGD [6] angegebenen Spezies geeignet. Die Testdurchführung erfolgt nach den dort angegebenen Verfahren (Tabelle 10). Zusätzlich soll die empfindliche Muschelspezies *Mytilus edulis* verwendet werden (siehe 6.1.).

Die Exposition erfolgt als Dispersion aus der Wasserphase ohne Verwendung von Lösungsvermittlern. Die wirksame Menge der Testsubstanzen wird Vol/Vol quantifiziert. Während der Tests ist auf homogene Verteilung der Testsubstanz im experimentellen Volumen zu achten, durch Agitation sind Strömung und Wellen zu simulieren.

Die Tests dienen der Bestimmung von NOEC-Werten, die einen Schutz aquatischer und benthischer Lebensgemeinschaften gewährleisten. Aufgrund der ähnlichen physiko-chemischen Eigenschaften wird unterstellt, daß diese Werte für sämtliche Siliconöle aus Foul-Release-Produkten hinreichend ähnlich sind und daher nicht individuell bestimmt werden müssen. Es ist zu erwarten, daß die NOEC-Werte erst bei hohen Konzentrationen (>100 mg/l bzw. >100 mg/kg) erreicht werden (siehe 6.). Es wird empfohlen, diese Werte durch geeignete Einrichtungen für repräsentative Siliconöle unter realistischen Bedingungen bestimmen zu lassen und anschließend bei der Bewertung für sämtliche Foul-Release-Produkte auf Siliconbasis einheitlich anzuwenden.

Sedimentation und Auswirkungen auf den Porenwasseraustausch: Zu den Auswirkungen von höhermolekularen Siliconölen auf Sedimente werden grundlegende Erkenntnisse und quantitative Aussagen zu relevanten Prozessen, z.B. Sedimentation und Porenwasseraustausch (Tabelle 11, Abbildung 3) benötigt.

Geeignete Testsubstanzen sind Polydimethylsiloxane und Phenyl-substituierte Kopolymere mit MG 2.000-10.000 g/mol und Viskositäten 200-500 mm²s⁻¹.

Als Testsubstrat sind sandige marine Sedimente geeignet. Als Testparameter werden Sedimentation nach Adsorption an Schwebstoffe, Ausbildung von Siliconölfilmen auf Sedimenten und Porenwasseraustausch geprüft. Sorption an Schwebstoffe und Sediment ist zu bestimmen. Sedimentationsraten werden mittels Fallen erfaßt.

Die Exposition erfolgt in Mikro/Mesokosmen oder (*in-situ*) benthischen Kammern [97] als Dispersion aus der Wasserphase ohne Verwendung von Lösungsvermittlern. Die wirksame Menge der Testsubstanzen (Filmbildung, Porenwasseraustausch) wird Vol/kg Sediment quantifiziert. Während der Tests ist auf homogene Verteilung der Testsubstanz im experimentellen Volumen zu achten, durch Agitation sind Strömung und Wellen zu simulieren.

Die Tests dienen der Bestimmung von NOEC-Werten für physikalisch-mechanische Wirkungen auf Sedimente, speziell den Porenwasseraustausch. Aufgrund der ähnlichen physiko-chemischen Eigenschaften wird unterstellt, daß diese Werte für sämtliche Siliconöle aus Foul-Release-Produkten hinreichend ähnlich sind und daher nicht individuell bestimmt werden müssen. Es ist zu erwarten, daß die Auswirkungen von PDMS auf den Porenwasseraustausch erst bei erheblichen Konzentrationen (NOEC-Werte >100 mg/kg) erreicht werden (siehe 7.). Es wird empfohlen, diese Werte durch geeignete Einrichtungen für repräsentative Siliconöle unter realistischen Bedingungen bestimmen zu lassen und anschließend bei der Bewertung für sämtliche Foul-Release-Produkte auf Siliconbasis einheitlich anzuwenden.

Metabolite: Weil eine vollständige Persistenz der PDMS nicht gesichert ist, sind Abbautests durchzuführen und entstehende Metabolite zu bestimmen (Tabelle 11, Abbildung 3).

Gemäß TGD [6] erfolgt die Prüfung der Persistenz in Simulationstests, z.B. Sediment-Test OECD 308. Die Bestimmung der potentiellen (inhärenten) Abbaubarkeit kann mittels OECD 302 B, C erfolgen. Screening-Testmethoden zur Abschätzung der

ultimativen Abbaubarkeit von wasserunlöslichen Polymeren in Abwasserbehandlungs- oder Kompostierungsanlagen wurden entwickelt und standardisiert [114,113], stellen aber keine Simulationstests, wie im TGD gefordert, dar.

Im Rahmen der analytischen Überwachung der Abbauversuche sind die entstehenden Metabolite nach Art und Menge quantitativ festzustellen. Sofern es sich bei den gebildeten Metaboliten um wasserlösliche Stoffe handelt, wird für diese eine Bewertung gemäß TGD [6] durchgeführt, wobei auch mögliche endokrine Effekte zu beachten sind. Abweichungen von den angegebenen Verfahren können für schwerlösliche und reaktive Stoffe erforderlich sein [83].

Bewertung: Ein Vergleich der kumulierten lokalen/regionalen Siliconöl-Konzentrationen mit den einheitlichen NOEC-Werten für physikalisch-mechanische Wirkungen auf aquatische und benthische Organismen und Sedimente unter Anwendung geeigneter Sicherheitsfaktoren (AF) als Trigger, z.B. zwischen 5 und 10 in Abhängigkeit von der Relevanz und Repräsentativität der vorgelegten Daten, liefert die Entscheidungsgrundlage für regulative Maßnahmen (Abbildung 3) unter Abwägung möglicher Alternativen.

Eine Überwachung durch geeignete Monitoring-Kampagnen wird empfohlen.

Ausblick: Wesentliche Informationsdefizite limitierten bisher eine angemessene Bewertung der Auswirkungen von in Foul-Release-Produkten eingesetzten Siliconölen auf die marine Umwelt. In Anbetracht der relativ geringen Mengen ist es zumindest fragwürdig, ob die hier vorgeschlagene Prüfprozedur angemessen ist. Eine effizientere Vorgehensweise in Übereinstimmung mit OSPAR-Konventionen, wenn auch mit Härten für betroffene Farbhersteller verbunden, könnte die als Alternative 1 vorgeschlagene Vorgehensweise sein: Beschränkung auf Silicon-Foul-Release-Produkte ohne ausschwitzende und/oder eluierbare Siliconöle.

9. Zusammenfassung

Nicht-erodierende Antihalt-Beschichtungen auf Siliconbasis (Foul-Release-Beschichtungen), deren Oberflächeneigenschaften Aufwuchs effektiv reduzieren können, stellen eine Alternative zu biozidhaltigen Antifoulings dar. Die Produkte, deren Zusammensetzung und Identität der Bestandteile gut gehütete Firmengeheimnisse sind, bestehen aus einer Siliconharzmatrix und können inkorporierte Siliconöle (1-10%) enthalten, die nicht fest in der Matrix gebunden sind. Die freien Siliconöle dienen als Weichmacher (geringere Reibung, höhere Flexibilität) und verbessern die Antihalt-Wirkung.

Wenn diese Siliconöle ausschwitzen, können sie Auswirkungen auf die marine Umwelt haben: PDMS sind grundsätzlich persistent. Siliconöle adsorbieren an Schwebstoffe und können mit diesen sedimentieren. Marine Sedimente stellen daher die ultimative Senke für PDMS aus Schiffanstrichen dar. Wenn bei hohen Konzentrationen ein Ölfilm auf dem Sand entsteht, kann es zur Infiltration und einem Verschluss von Sedimentporen kommen, wodurch der Porenwasseraustausch behindert und anoxische Bedingungen im Sediment verursacht werden, die indirekte Effekte auf benthische Lebensgemeinschaften bewirken.

Aufgrund ihrer Molekülgröße bioakkumulieren höhermolekulare PDMS nicht in marinen Organismen und weisen bis zur Sättigungskonzentration eine geringe direkte Toxizität für aquatische und benthische Organismen auf. Bei höheren Expositionen, d.h. bei ungelösten Siliconölfilmen oder -tröpfchen, kommt es zu physikalisch-mechanischen Effekten, die zum Erstickten der Organismen führen können.

Die, wenn auch nur in geringem Umfang gebildeten Metabolite sind bioverfügbar, können weitreichend transportiert werden, aufgrund ihrer geringeren Molekülgröße bioakkumulieren, entlang von Nahrungsketten anreichern und ein erhebliches toxisches Potential aufweisen. Sie sind bei einer Bewertung zu berücksichtigen.

Die Anwendung bestehender Sedimentbewertungen für Abbau und Toxizität (TGD, WRRL, OSPAR, RAL, Umweltzeichen nach DIN ISO 14024) ergibt für höhermolekulare Siliconöle:

Bewertung der Toxizität: Aufgrund der geringen Toxizität erscheint eine Regulierung von Foul-Release-Produkten auf Siliconbasis gemäß TGD nicht erforderlich. Eine Umweltzeichenvergabe wird durch dieses Kriterium nicht ausgeschlossen.

Bewertung der Abbaubarkeit: Aufgrund der hohen Persistenz erscheint eine Regulierung von Foul-Release-Produkten auf Siliconbasis gemäß TGD erforderlich. Eine Umweltzeichenvergabe wird durch dieses Kriterium ausgeschlossen.

Gegenüber erodierenden Schiffanstrichen, die ihre Bestandteile im Laufe der Nutzung vollständig an das Meerwasser abgeben, haben Silicon-Foul-Release-Produkte als nicht-erodierende Beschichtungen einen ökologischen Vorteil. Um diese wünschenswerte Technik umweltfreundlich zu gestalten gibt es drei Alternativen:

- 1. Beschränkung auf Silicon-Foul-Release-Produkte ohne ausschwitzende und/oder eluierbare Siliconöle**
- 2. Ersatz eluierbarer Siliconöle durch abbaubare Öle**
- 3. Bewertung der Auswirkungen freigesetzter Siliconöle aus Foul-Release-Beschichtungen**

Eine grundsätzliche Prüfprozedur für Siliconöle aus Foul-Release-Produkten muß fünf Kriterien erfassen:

- Freisetzung (Leachingraten)
- Exposition (Konzentrations-Zeit-Profile)
- Physikalisch-mechanische Wirkungen auf aquatische und benthische Organismen
- Sedimentation und Auswirkungen auf den Porenwasseraustausch
- Metabolite

Freisetzung: Der erste und entscheidende Schritt der Prüfprozedur ist die quantitative Bestimmung der eluierbaren Siliconöle aus Foul-Release-Produkten. Als Testsubstanzen dienen individuelle Foul-Release-Produkte auf Siliconbasis: Wenn Schiffe im Dock beschichtet werden, können jeweils ohne zusätzlichen Aufwand Testplatten angefertigt werden, wodurch gleichzeitig Variationen in der Formulierung erfaßt werden. Die Leachingraten lassen sich durch Modifikation etablierter Verfahren für anorganische und organische Komponenten aus biozidhaltigen Anti-

foulingfarben oder Migrationsversuche, wie z.B. im Lebensmittel- und Verpackungsbereich standardisiert, feststellen.

Werden keine meßbaren Mengen nachgewiesen, kann die Prüfung beendet werden.

Exposition: Unter Verwendung der Leachingraten freisetzbarer und/oder eluierbarer Siliconöle werden mittels geeigneter Emissionsszenarien Expositionsschätzungen vorgenommen. Anhand der lokalen/regionalen Verteilung in Wasserphase und Sedimenten werden kumulierte Konzentrations-Zeit-Profile über angemessene Zeiträume (>10 Jahre) in den relevanten Kompartimenten (Wasser, Schwebstoffe und Sedimente) bestimmt. Weil Sedimente die ultimative Senke für Siliconöle in der marinen Umwelt darstellen, können im Verlauf von Jahrzehnten Siliconölkonzentrationen kumulieren, die langfristig negative Auswirkungen haben können.

Physikalisch-mechanische Wirkungen auf aquatische und benthische Organismen: Zur Erfassung der Wirkungen von Siliconölen oberhalb der Wasserlöslichkeit gegenüber aquatischen und benthischen Filtrierern sind geeignete Bio-testverfahren sowohl mit Einzelspezies als auch Lebensgemeinschaften durchzuführen. Aufgrund der ähnlichen physiko-chemischen Eigenschaften wird unterstellt, daß die NOEC-Werte für sämtliche Siliconöle aus Foul-Release-Produkten hinreichend ähnlich sind und daher nicht individuell bestimmt werden müssen. Geeignete aquatische Testorganismen sind kleine Krustazeen (z.B. *Mysidopsis bahia* oder *Nitocra spinipes*) und Fischeier oder -larven. Benthische Testverfahren und -organismen sind im TGD angegebenen. Zusätzlich soll die empfindliche Muschelspezies *Mytilus edulis* verwendet werden. Die Exposition erfolgt als Dispersion aus der Wasserphase ohne Verwendung von Lösungsvermittlern. Während der Tests ist auf homogene Verteilung der Testsubstanz im experimentellen Volumen zu achten, durch Agitation sind Strömung und Wellen zu simulieren.

Sedimentation und Auswirkungen auf den Porenwasseraustausch: Zu den Auswirkungen von höhermolekularen Siliconölen auf Sedimente werden grundlegende Erkenntnisse und quantitative Aussagen zur Sedimentation nach Adsorption an Schwebstoffe, Ausbildung von Siliconölfilmen auf Sedimenten und Porenwasseraustausch benötigt. Aufgrund der ähnlichen physiko-chemischen Eigenschaften wird unterstellt, daß die Werte für sämtliche Siliconöle aus Foul-Release-Produkten hinreichend ähnlich sind und daher nicht individuell bestimmt werden müssen. Als Testsubstrat sind sandige marine Sedimente geeignet. Die Exposition erfolgt in Mikro/

Mesokosmen oder (*in-situ*) benthischen Kammern als Dispersion aus der Wasserphase ohne Verwendung von Lösungsvermittlern. Während der Tests ist auf homogene Verteilung der Testsubstanz im experimentellen Volumen zu achten, durch Agitation sind Strömung und Wellen zu simulieren.

Metabolite: Weil eine vollständige Persistenz der PDMS nicht gesichert ist, sind Abbautests durchzuführen und entstehende Metabolite zu bestimmen. Gemäß TGD erfolgt die Prüfung der Persistenz in Simulationstests, z.B. Sediment-Test OECD 308. Die Bestimmung der potentiellen (inhärenten) Abbaubarkeit kann mittels OECD 302 B, C erfolgen. Im Rahmen der analytischen Überwachung der Abbauprobversuche sind die entstehenden Metabolite nach Art und Menge quantitativ festzustellen. Sofern es sich bei den gebildeten Metaboliten um wasserlösliche Stoffe handelt, wird für diese eine Bewertung gemäß TGD durchgeführt, wobei auch mögliche endokrine Effekte zu beachten sind.

Bewertung: Ein Vergleich der kumulierten lokalen/regionalen Siliconöl-Konzentrationen mit den einheitlichen NOEC-Werten für physikalisch-mechanische Wirkungen auf aquatische und benthische Organismen und Sedimente, unter Anwendung geeigneter Sicherheitsfaktoren als Trigger, z.B. zwischen 5 und 10 in Abhängigkeit von der Relevanz und Repräsentativität der vorgelegten Daten, liefert die Entscheidungsgrundlage für regulative Maßnahmen unter Abwägung möglicher Alternativen. Eine Überwachung durch geeignete Monitoring-Kampagnen wird empfohlen.

Ausblick: Wesentliche Informationsdefizite limitierten bisher eine angemessene Bewertung der Auswirkungen von in Foul-Release-Produkten eingesetzten Siliconölen auf die marine Umwelt. In Anbetracht der relativ geringen Mengen ist es zumindest fragwürdig, ob die hier vorgeschlagene Prüfprozedur angemessen ist. Eine effizientere Vorgehensweise in Übereinstimmung mit OSPAR-Konventionen, wenn auch mit Härten für betroffene Farbhersteller verbunden, könnte die als Alternative 1 vorgeschlagene Vorgehensweise sein: Beschränkung auf Silicon-Foul-Release-Produkte ohne ausschwitzende und/oder eluierbare Siliconöle.

10. Summary

Non-eroding silicon-based coatings have surface properties (foul-release) that can effectively reduce fouling of ship hulls and are an alternative to biocidal antifoulings. The products, whose formulation and identity of components are closely guarded proprietary knowledge, consist of a silicon resin matrix and may contain unbound silicon oils (1-10%). The free silicon oils reduce friction, increase flexibility and improve foul-release performance of the coatings.

If these silicon oils leach out, they can have impacts on the marine environment: PDMS are generally persistent. They adsorb to suspended particulate matter and may sediment with them. Therefore marine sediments are the ultimate sink for silicon oils. If, at high concentrations, an oil film builds up on sediments, infiltration of pores may inhibit pore water exchange resulting in anoxic conditions with indirect effects on benthic communities.

Because of their molecular size, PDMS do not bioaccumulate in marine organisms and have low direct toxicity for aquatic and benthic organisms up to saturation. At higher exposures, i.e. undissolved silicon oil films or droplets, physical-mechanical effects occur with suffocation of organisms.

Metabolites, though formed at very low rates, are bioavailable, subject to long-range transport, bioaccumulate because of small molecular size, transfer along trophic chains and have significant toxic potential. They must be considered in silicon oil assessments.

Application of existing assessment schemes for persistence and toxicity (TGD, WRRL, OSPAR, RAL, Blue Angel Award according DIN ISO 14024) to silicon oils:

Assessment of toxicity: Because of low direct toxicity, a regulation of silicon-based foul-release products according TGD is not required. A Blue Angel Award is not precluded by this criterion.

Assessment of Persistence: Because of low degradability, a regulation of silicon-based foul-release products according TGD is required. A Blue Angel Award is precluded by this criterion.

Compared to eroding paints, that are releasing their components during service life to the marine environment, the non-eroding silicon-based foul-release coatings have a major ecological benefit. For sustainable use, there are three alternatives:

1. **Restriction to silicon-based foul-release products without leaching silicon oils**
2. **Substitution of persistent silicon oils by degradable oils**
3. **Assessment of leaching silicon oils from foul-release coatings**

An principal assessment procedure for silicon oils from foul-release-products concerns five criteria:

- Emission (leaching rates)
- Exposure (concentration-time-profiles)
- Physical-mechanic effects on aquatic and benthic organisms
- Sedimentation and effects on pore water exchange
- Metabolites

Emission: The first and most important step in the assessment procedure is the quantitative determination of elutable silicon oils from foul-release products. Test materials are individual silicon-based foul-release-products: When hulls are coated in docks, test plates can be produced without additional expenditure, accounting for variations in formulation. Leaching rates of silicon oils can be determined by modification of established methods for inorganic and organic components from biocidal antifoulings or migration tests as standardized in the food sector.

If no measurable amounts are proven, no further assessment is required.

Exposure: Based on leaching rates for elutable silicon oils, suitable emission scenarios are applied for exposure estimates. Local/regional distributions in water phase and sediments provide cumulated concentration-time-profiles for appropriate temporal scales (>10 Years) in the relevant compartments (water, suspended particulate matter and sediments). Because sediments are the ultimate sink for silicon oils in the marine environment, long-term (decades) accumulation in sediments must be assessed.

Physical-mechanic effects on aquatic and benthic organisms: Determination of effects of silicon oils above saturation on aquatic and benthic organisms requires

suitable biotest methods with single species and communities. Because of similar physico-chemical properties, the NOEC values will be sufficiently alike for silicon oils from foul-release products and do not need to be determined for individual compounds. Suitable aquatic test organisms are small crustaceans (e.g. *Mysidopsis bahia* or *Nitocra spinipes*) and fish eggs or larvae. Suitable benthic test organisms and methods are given in the TGD. Additionally, tests with the sensitive mussel *Mytilus edulis* are recommended. Exposure is as dispersion from water phase without solubilizers. The test substance must be homogeneously distributed in the experimental volume, agitation simulates water movements.

Sedimentation and effects on pore water exchange: Test parameters are sedimentation after adsorption to suspended particulate matter, formation of oil film on sediments and pore water exchange. Because of similar physico-chemical properties, the values will be sufficiently alike for silicon oils from foul-release products and do not need to be determined for individual compounds. Sandy marine sediments are suitable substrates. Exposure in mikro/mesokosms or (*in-situ*) benthic chambers is as dispersion from water phase without solubilizers. The test substance must be homogeneously distributed in the experimental volume, agitation simulates water movements.

Metabolites: Because perfect persistence of PDMS is not guaranteed, suitable degradation studies are obligatory including identification of metabolites. TGD recommends simulation tests, e.g. sediment test OECD 308, for assessing persistence and for potential (inherent) degradability OECD 302 B, C. Analytical monitoring of degradation products provides identity and amounts of metabolites. The metabolites are evaluated conventionally according to TGD, taking into account possible endocrine effects.

Evaluation: Comparison of cumulated local/regional concentrations of silicon oils with NOEC-values for physical-mechanic effects on aquatic and benthic organisms and sediments using appropriate assessment factors as trigger, e.g. 5-10 depending on the relevance and representativeness of the available data, serves as basis for regulatory decisions.

Surveillance by monitoring campaigns is recommended.

Synopsis: Major information deficits currently limit the effective hazard assessment of silicone oils used in antifouling-/foul-release-products in the marine environment.

Regarding the relatively small tonnages, it must be questioned if such a comprehensive assessment procedure is adequate. It may be more effective, though hard on some formulators, to take in accordance with OSPAR-conventions the option to restrict the use to silicon-based foul-release products without leaching silicon oils.

11. Literaturverzeichnis

- [1] WWF. 2004. IMO Anti-fouling convention: TBT alternatives.
http://www.panda.org/about_wwf/what_we_do/toxics/what_we_do/policy_events/Banning_TBT/tbt_coating1.cfm.
- [2] Daehne B, Watermann B, Wiegemann M, Michaelis H, Sievers S, Dannenberg R, Lindeskog M, Heemken O. 2002. Performance of biocide-free antifouling paints. Trials on deep sea-going vessels. Vol. II, Inspections and new applications of 2001 and ecotoxicological aspects. WWF, Frankfurt.
- [3] Watermann B, Haase M, Isensee J, Sievers S, Dannenberg R, Rohweder U, Bauer OH, Wohnout R. 1999. Alternativen zu TBT. Chemisch-analytische und ökotoxikologische Untersuchungen an biozidfreen Unterwasseranstrichen. Abschlußbericht, Umweltbehörde, Freie und Hansestadt Hamburg.
- [4] PARCOM. 1992. PARCOM decision 92/3 on the phasing out of PCBs and hazardous PCB substitutes.
<http://www.ospar.org/documents/dbase%2Fdecrecs%2Fdecisions%2Fpd92-03e.doc>.
- [5] Watermann B, Weaver L, Hass K. 2004. Machbarkeitsstudie für neue Umweltzeichen nach DIN EN ISO 14024 zu ausgewählten Produktgruppen. Teilvorhaben 3: Biozidfreen Antifouling (AF)-Produkte (deutsche Fassung). Umweltbundesamt, Berlin.
- [6] European Commission. 2003. Technical guidance document on risk assessment in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances, commission regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances, directive 98/8/EC of the european parliament and of the council concerning the placing of biocidal products on the market. European Commission, Brussels, Belgium.
- [7] European Commission. 2000. Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, 22.12.2000, L327/1-L327/72.
- [8] OSPAR Commission. 2003. Common EU/OSPAR approach on risk assessment methodology for the marine environment. <http://www.ospar.org>.
- [9] OSPAR Commission. 2004. OSPAR/ICES workshop on the evaluation and update of background reference concentrations (B/RCs) and ecotoxicological assessment criteria (EACs) and how these assessment tools should be used in assessing contaminants in water, sediment and biota.
<http://www.ospar.org>.
- [10] RAL. 2004. Grundlage für Umweltzeichenvergabe: Biologisch schnell abbaubare Kettenschmierstoffe für Motorsägen RAL-UZ 48. <http://www.blauer-engel.de>.
- [11] Arce FT, Avci R, Beech IB. 2003. Microelastic properties of minimally adhesive surfaces: a comparative study of RTV11TM and Intersleek elastomersTM. *J Chem Phys*, 119, 1671-1682.
- [12] Schmidt DF. 2003. Polysiloxane/layered silicate nanocomposites: synthesis, characterization and properties. PhD Thesis, Cornell University.
- [13] Wischer D. 2004. Persönliche Mitteilung. GE Bayer Silicones, Leverkusen.
- [14] Truby K, Wood C, Stein J, Cella J, Carpenter J, Kavanagh CJ, Swain GW, Wiebe D, Lapota D, Meyer A, Holm E, Wendt D, Smith C, Montemorano J. 2000. Evaluation of the performance enhancement of silicone biofouling-release coatings by oil incorporation. *Biofouling*, 15, 141-150.
- [15] Watermann B, Daehne B, Michaelis H, Sievers S, Dannenberg R, Wiegemann M. 2002. Performance of biocide-free antifouling paints. Trials on deep sea-going vessels. Vol. I, Application of test paints and inspections of 2000. WWF, Frankfurt.
- [16] Anonymous. 1999. Advanced non-toxic silicone fouling-release coatings. PP-9502, U.S. Department of Defence, Environmental Security Technology Certification Program.
- [17] Candries M. 2000. Paint systems for the marine industry. University of Newcastle-upon-Tyne, UK.
- [18] Kattan R. 2005. Persönliche Mitteilung. Safinah, Morpeth, England.
- [19] Brady RF. 2000. No more tin. *J Protect Coat Linings*, 17, 42-46.
- [20] Brady RF. 2000. Clean hulls without poisons: devising and testing nontoxic marine coatings. *J Coat Technol*, 72, 45-56.
- [21] Anderson C, Atlar M, Callow M, Candries M, Milne A, Townsin RL. 2003. The development of foul-release coatings for seagoing vessels. *J Mar Des Operat*, B4, 11-23.
- [22] Candries M. 2001. Drag, boundary layer and roughness characteristics of marine surfaces coated with antifouling. PhD Thesis, Dept. of Marine Technology, University of Newcastle-upon-Tyne, UK.
- [23] Singer IL, Kohl JG, Patterson M. 2000. Mechanical aspects of silicone coatings for hard foulant control. *Biofouling*, 16, 301-309.

- [24] Stein J, Truby K, Darkangelo-Wood C, Takemori M, Vallance M, Swain GW, Kavanagh CJ, Kovach BS, Schultz M, Wiebe D, Holm E, Montemarano J, Wendt D, Smith C, Meyer A. 2002. Structure-property relationships of silicone biofouling-release coatings: effect of silicone network architecture on pseudobarnacle attachment strength. 2002GRC092, GE Global Research, Technical Information Series.
- [25] Estarlich FF, Lewey SA, Nevell TG, Thorpe AA, Tsibouklis J, Upton AC. 2000. The surface properties of some silicone and fluorosilicone coating materials immersed in seawater. *Biofouling*, 6, 263-275.
- [26] Anderson C. 2004. TBT free antifoulings and foul release systems. Manuscript, Newcastle upon Tyne, UK.
- [27] De Peuter F. 2004. Persönliche Mitteilung. Degussa Construction Chemicals, Coatings & Facades Europe, Oldenburg.
- [28] Müller. 2004. Persönliche Mitteilung. Relius Coatings, Oldenburg.
- [29] Darkangelo-Wood C, Truby K, Stein J, Wiebe D, Holm E, Wendt D, Smith C, Kavanagh CJ, Montemarano J, Swain GW, Meyer A. 2000. Temporal and spatial variations in macrofouling of silicone fouling-release coatings. *Biofouling*, 16, 311-322.
- [30] Hoipkemeier-Wilson L, Schumacher JF, Carman ML, Gibson AL, Feinberg AW, Callow ME, Finlay JA, Callow JA, Brennan AB. 2004. Antifouling potential of lubricious, micro-engineered, PDMS elastomers against zoospores of the green fouling alga *Ulva (Enteromorpha)*. *Biofouling*, 20, 53-63.
- [31] Kavanagh CJ, Swain GW, Kovach BS, Stein J, Darkangelo-Wood C, Truby K, Holm E, Montemarano J, Meyer A, Wiebe D. 2003. Screening of fouling-release coatings by barnacle adhesion strength. 2002GRC090, GE Global Research, Technical Information Series.
- [32] Kavanagh CJ, Swain GW, Kovach BS, Stein J, Darkangelo-Wood C, Truby K, Holm E, Montemarano J, Meyer A, Wiebe D. 2003. The effects of silicone fluid additives and silicone elastomer matrices on barnacle adhesion strength. *Biofouling*, 19, 381-390.
- [33] Vincent HL, Bausch GC. 1997. Silicon fouling release coatings. *Naval Research Reviews*, 49, 39-45.
- [34] Watermann B, Berger HD, Sönnichsen H, Willemsen P. 1997. Performance and effectiveness of non-stick coatings in seawater. *Biofouling*, 11, 101-118.
- [35] Meyer A, Baier RE, Forsberg RL. 1994. Field trials of nontoxic fouling-release coatings. *Proc 4th Int Zebra Mussel and other aquatic nuisance organisms Conf*, 273-289.
- [36] Chandra G. 1997. Introduction. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [37] Watermann B. 2004. Persönliche Mitteilung. Limnomar, Hamburg.
- [38] Ziche W. 2004. Persönliche Mitteilung an D. Schablowski, UBA, Wacker Chemie.
- [39] Fendinger NJ, Lehmann RG, Mihaich EM. 1997. Polydimethylsiloxane. 181-223. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [40] Gelest Inc. 2004. Silicon Compounds: Silanes & Silicones. ABCR GmbH&Co. KG, Karlsruhe.
- [41] Owen MJ. 1990. Siloxane surface activity. 705-739. ACS, Washington, DC.
- [42] Anonymous. 2003. Environmental fate and effects of polydimethylsiloxane. <http://www.gesilicones.com/silicones/americas/business/answercenter/polydimethylsiloxane.shtml>.
- [43] Mazzoni SM, Roy S, Grigorias S. 1997. Eco-relevant properties of selected organosilicon materials. 53-81. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [44] Stevens C. 1998. Environmental fate and effects of dimethicone and cyclotetrasiloxane from personal care applications. *Int J Cosmet Sci*, 20, 297-305.
- [45] Varaprath S, Frye CL, Hamelink J. 1996. Aqueous solubility of permethylsiloxanes (silicones). *Environ Toxicol Chem*, 15, 1263-1265.
- [46] Watermann B, Daehne B, Sievers S, Dannenberg R, Overbeke JC, Klijnstra JW, Heemken O. 2005. Bioassays and selected chemical analysis of biocide-free antifouling coatings. *Chemosphere*, 60, 1530-1541.
- [47] Matsui Y, Nagaya K, Funahashi G, Goto Y, Yuasa A, Yamamoto H, Ohkawa K, Magara Y. 2002. Effectiveness of antifouling coatings and water flow in controlling attachment of the nuisance mussel *Limnoperna fortunei*. *Biofouling*, 18, 137-148.
- [48] Baier RE, Meyer AE, Forsberg RL. 1997. Certification of properties of nontoxic fouling-release coatings exposed to abrasion and long-term immersion. *Naval Research Reviews*, 49, 60-65.
- [49] Behrends B, Hufnagi M. 2005. An alternative method to measure release rates of copper and organic biocides from antifouling paints. *ENSUS 2005 Marine Science and Technology for Environmental Sustainability, Conference Proceedings*, 93-103.
- [50] Carpenter JC, Gerhards R. 1997. Methods for extraction and detection of trace organosilicon materials in environmental samples. 27-51. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [51] Hirner AV, Flassbeck D, Grümping R. 2003. Organosilicon compounds in the environment. John Wiley & Sons Ltd,

- [52] Pellenbarg RE. 1988. Historical record of silicones in sediment. *Sci Tot Environn*, 73, 11-15.
- [53] Annelin RB, Frye CL. 1989. The piscine bioconcentration characteristics of cyclic and linear oligomeric permethylsiloxanes. *Sci Tot Environ*, 83, 1-11.
- [54] Opperhuizen A, Damen HWJ, Asyee GM, van der Steen JMD, Hutzinger O. 1987. Uptake and elimination by fish of polydimethylsiloxanes (silicones) after dietary and aqueous exposure. *Toxicol Environ Chem*, 13, 265-285.
- [55] Weschler CJ. 1981. Identification of selected organics in the arctic aerosol. *Atmos Environ*, 15, 1365-1369.
- [56] Weschler CJ. 1988. Polydimethylsiloxanes associated with indoor and outdoor airborne particles. *Sci Tot Environn*, 73, 53-63.
- [57] Watanabe N, Nakamura T, Watanabe E, Sato E, Ose Y. 1984. Bioconcentration potential of polydimethylsiloxane (PDMS) fluids by fish. *Sci Tot Environn*, 38, 167-172.
- [58] Watanabe N, Nagase H, Ose Y. 1988. Distribution of silicones in water, sediment and fish in Japanese rivers. *Sci Tot Environn*, 73, 1-9.
- [59] Fendinger NJ, McAvoy DC, Eckhoff WS, Price BB. 1997. Environmental occurrence of polydimethylsiloxane. *Environ Sci Technol*, 31, 1555-1563.
- [60] Henry KS, Wieland WH, Powell DE, Giesy JP. 2001. Laboratory analyses of the potential toxicity of sediment-associated polydimethylsiloxane to benthic macroinvertebrates. *Environ Toxicol Chem*, 20, 2611-2616.
- [61] Powell DE, Annelin RB, Gallavan RH. 1999. Silicone in the environment: A worst-case assessment of poly(dimethylsiloxane) (PDMS) in sediments. *Environ Sci Technol*, 33, 3706-3710.
- [62] Stevens C, Powell DE, Mäkelä P, Karman C. 2001. Fate and effects of Polydimethylsiloxane (PDMS) in marine environments. *Mar Pollut Bull*, 42, 536-543.
- [63] Kochetkov A, Smith JS, Ravikrishna R, Valsaraj KT, Thibodeaux LJ. 2001. Air-water partition constants for volatile methyl siloxanes. *Environ Toxicol Chem*, 20, 2184-2188.
- [64] Watts RJ, Kong S, Haling CS, Gearhart L, Frye CL, Vigon BW. 1995. Fate and effects of polydimethylsiloxanes on pilot and bench-top activated sludge reactors and anaerobic/aerobic digesters. *Water Res*, 29, 2405-2411.
- [65] Kukkonen J, Landrum PF. 1995. Effects of sediment-bound polydimethylsiloxane on the bioavailability and distribution of benzo[a]pyrene in lake sediment to *Lumbriculus variegatus*. *Environ Toxicol Chem*, 14, 523-531.
- [66] Stevens C, Annelin RB. 1997. Ecotoxicity testing challenges of organosilicon materials. 83 Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [67] Buch RR, Ingebrigtsen DN. 1979. Rearrangement of poly(dimethylsiloxane) fluids on soils. *Environ Sci Technol*, 13, 676-679.
- [68] Carpenter JC, Cella JA, Dorn SB. 1995. Study of the degradation of polydimethylsiloxanes on soil. *Environ Sci Technol*, 29, 864-868.
- [69] Lehmann RG, Varaprath S, Frye CL. 1994. Fate of silicone degradation products (silanols) in soil. *Environ Toxicol Chem*, 13, 1753-1759.
- [70] Hochgeschwender K. 1989. Versuche zum lichtinduzierten oxidativen Abbau von Siliconen in der wässrigen Phase. 39-48. Vulkan-Verlag, Essen.
- [71] Lehmann RG, Varaprath S, Frye CL. 1994. Degradation of silicone polymers in soil. *Environ Toxicol Chem*, 13, 1061-1064.
- [72] Lehmann RG, Miller JR, Xu S, Singh UB, Reece CF. 1998. Degradation of silicone polymer at different soil moistures. *Environ Sci Technol*, 32, 1260-1264.
- [73] Padros J, Pelletier E, Siron R, Delille D. 1999. Fate of a new silicone-based oil-treating agent and its effects on marine microbial communities. *Environ Toxicol Chem*, 18, 819-827.
- [74] Graiver D, Farminer K, Narayan R. 2004. An overview of the fate and effects of silicones in the environment. <http://bepsonline.org/abstracts/graiver5.html>.
- [75] OSPAR Commission. 2004. Hazardous substances series: Hexamethyldisiloxane (HMDS).
- [76] Tuazon EC, Aschmann SM, Atkinson R. 2000. Atmospheric degradation of methyl-silicon compounds. *Environ Sci Technol*, 34, 1970-1976.
- [77] Feng J. 2002. Organosilicone (an/aerobic) degradation pathway map. http://umbbd.ahc.umn.edu/osi/osi_map.html.
- [78] Lehmann RG. 1999. Polydimethylsiloxanes do not bioaccumulate. Dow Corning Corporation, Midland, MI.
- [79] Aubert M, Aubert J, Augier H, Guillemaut C. 1985. Study of the toxicity of some silicone compounds in relation to marine biological chains. *Chemosphere*, 14, 127-138.

- [80] Kukkonen J, Landrum PF. 1995. Measuring assimilation efficiencies for sediment-bound PAH and PCB congeners by benthic organisms. *Aquat Toxicol*, 32, 75-92.
- [81] Fackler PH, Dionne E, Hartley DA, Hamelink JL. 1995. Bioconcentration by fish of a highly volatile silicone compound in a totally enclosed aquatic exposure system. *Environ Toxicol Chem*, 14, 1649-1656.
- [82] Gülden M, Turan A, Seibert H. 1997. Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA Texte 46/97. Umweltbundesamt, Berlin,
- [83] OECD. 2000. Guidance document on aquatic toxicity testing of difficult substances and mixtures. Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD), OECD Series on Testing and Assessment No. 23, Paris.
- [84] Karlsson J, Eklund B. 2004. New biocide-free anti-fouling paints are toxic. *Mar Pollut Bull*, 49, 456-465.
- [85] Flemming HC. 2005. Persönliche Mitteilung. Universität Duisburg-Essen.
- [86] Pacheco MAW, Linton TK. 2005. Indirect effects of contaminants are here to stay. *SETAC Globe*, 6, 29-40.
- [87] Kommission Bewertung wassergefährdender Stoffe. 1987. Datenblatt-Nr. 542, Silicone A.
- [88] Clark LC, Gollan F. 1966. Survival of mammals breathing organic liquids equilibrated with oxygen at atmospheric pressure. *Science*, 152, 1755-1756.
- [89] Mount D. 2005. Persönliche Mitteilung. U.S. EPA, Duluth, MN.
- [90] Craig NCD, Caunter JE. 1990. The effect of polydimethylsiloxanes (PDMS) in sediment on the polychaete worm *Nereis diversicolor*. *Chemosphere*, 21, 751-759.
- [91] WHO. 1975. Toxicological evaluation of some food colours, enzymes, flavour enhancers, thickening agents, and certain other food additives.
- [92] Hüttel M. 2005. Persönliche Mitteilung.
- [93] Nehring S. 2001. After the TBT era: alternative anti-fouling paints and their ecological risks. *Senckenberg Marit*, 31, 341-351.
- [94] Binks BP, Dong J, Rebolj N. 1999. Equilibrium phase behaviour and emulsion stability in silicone oil + water + AOT mixtures. *Phys Chem Chem Phys*, 1, 2335-2344.
- [95] Binks BP, Lumsdon SO. 2000. Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity. *Phys Chem Chem Phys*, 2, 2959-2967.
- [96] Watermann B. 2005. Persönliche Mitteilung. Limnobar, Hamburg.
- [97] Viollier E, Rabouille C, Apitz SE, Breuer E, Chaillou G, Dedieu K, Furukawa Y, Grenz C, Hall P, Janssen F, Morford JL, Poggiale JC, Roberts S, Shimmield T, Taillefert M, Tengberg A, Wenzhöfer F, Witte U. 2003. Benthic biogeochemistry: state of the art technologies and guidelines for the future of in situ survey. *J Exp Mar Biol Ecol*, 285-286, 5-31.
- [98] Yamada H, Manas-Zloczower I. 1998. The influence of matrix viscosity and interfacial properties on the dispersion kinetics of carbon black agglomerates. *Rubber Chem Technol*, 71, 1-16.
- [99] Yamada H, Manas-Zloczower I, Feke DL. 1998. Observation and analysis of the infiltration of polymer liquids into carbon black agglomerates. *Chem Eng Sci*, 53, 1963-1972.
- [100] Kukkonen J, Landrum PF. 1995. Effects of sediment-bound polydimethylsiloxane on the bioavailability and distribution of benzo[a]pyrene in lake sediment to *Lumbriculus variegatus*. *Environ Toxicol Chem*, 14, 523-531.
- [101] OECD. 2002. Aerobic and anaerobic transformation in aquatic sediment systems. <http://ecb.jrc.it/testing-methods/>. Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD), OECD Guideline for the Testing of Chemicals No. 308, Paris.
- [102] ASTM. 1992. Standard guide for conducting 10-day static sediment toxicity tests with marine and estuarine amphipods. American Society for Testing and Materials, E1367-92.,
- [103] OECD. 1998. Detailed review paper on aquatic testing methods for pesticides and industrial chemicals. Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD), OECD Series on Testing and Assessment No. 11, Paris.
- [104] US EPA. 1996. Whole sediment acute toxicity invertebrates, marine. US Environmental Protection Agency, Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.1740, EPA 712-C-96-355, Washington, DC.
- [105] ASTM. 1994. Standard guide for conducting sediment toxicity tests with marine and estuarine polychaetous annelids. American Society for Testing and Materials, E1611-94.,
- [106] Thain J, Bifield S. 2001. Biological effects of contaminants: a sediment bioassay using the polychaete *Arenicola marina*. International Council for the Exploration of the Sea (ICES), ICES Techniques in Marine Environmental Sciences No. 29, Copenhagen.

- [107] Austen MC, Somerfield PJ. 1997. A community level sediment bioassay applied to an estuarine heavy metal gradient. *Mar Environ Res*, 43, 315-328.
- [108] Nendza M. 2000. Inventory of Marine Biotest Methods for the Evaluation of Dredged Material and Sediments. Abschlußbericht 298 25 753 (UBA-Texte 28/00), Umweltbundesamt, Berlin, Germany.
- [109] Ross H. 2004. Persönliche Mitteilung. Umweltbundesamt, Berlin.
- [110] European Commission. 2003. Test Methods. <http://ecb.jrc.it/test-methods/>.
- [111] European Commission. 2003. Degradation - Abiotic degradation hydrolysis as a function of pH. <http://ecb.jrc.it/testing-methods/>.
- [112] van de Plassche E, van der Aa E. 2004. Harmonisation of environmental emission scenarios: A emission scenario document for antifouling products in OECD countries. Final Report 9M2892.01, European Commission, Directorate-General Environment.
- [113] Pagga U, Schäfer A, Müller RJ, Pantke M. 2001. Determination of the aerobic biodegradability of polymeric material in aquatic batch tests. *Chemosphere*, 42, 319-331.
- [114] Püchner P. 1995. Screening-Testmethoden zur Abbaubarkeit von Kunststoffen unter aeroben und anaeroben Bedingungen. Stuttgarter Berichte zur Abfallwirtschaft, Band 59, Erich Schmidt Verlag,