

TEXTE

55/2025

Retrospektive Screening- Untersuchung auf Biozide in Schwebstoffen an urbanen Standorten

Abschlussbericht

von:

Georg Dierkes, Susanne Becher, Arne Wick
Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz

Herausgeber:

Umweltbundesamt

TEXTE 55/2025

Projektnummer 156318

FB000868

Retrospektive Screening-Untersuchung auf Biozide in Schwebstoffen an urbanen Standorten

Abschlussbericht

von

Georg Dierkes, Susanne Becher, Arne Wick
Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

Durchführung der Studie:

Bundesanstalt für Gewässerkunde
Am Mainzer Tor 1
56068 Koblenz

Abschlussdatum:

April 2022

Redaktion:

Fachgebiet IV 1.2
Susanne Schmidt, Korinna Ziegler, Christiane Meier

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, April 2025

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Retrospektive Screening-Untersuchung auf Biozide in Schwebstoffen an urbanen Standorten

Ziel des Projektes war es die wenigen bisher vorhandenen Daten bzgl. räumlicher und zeitlicher Trends der Biozid-Belastung von Schwebstoffen aus größeren deutschen Flüssen um weitere Standorte, Jahre und Substanzen zu erweitern. Dafür wurden sowohl ausgewählte Biozide quantitativ bestimmt, als auch weitere priorisierte Biozide durch den Einsatz einer Screeningmethode auf deren Vorkommen überprüft. Um ein möglichst detailliertes Bild über die Belastungssituation zu erhalten, wurden verschiedene urban geprägte Standorte retrospektiv über einen Zeitraum der vergangenen letzten 7-8 Jahre untersucht. Insgesamt wurden 16 der 23 untersuchten bioziden Wirkstoffe nachgewiesen, wobei 10 Verbindungen in sämtlichen Proben gefunden wurden. Dies verdeutlicht die ubiquitäre Belastung von Schwebstoff mit Bioziden. Die höchsten Konzentrationen wurden für quartäre Ammoniumverbindungen (in Summe über die analysierten QAV bis zu 8,7 µg/g) und Methyltriclosan (bis zu 280 ng/g), ein Transformationsprodukt des Bakterizids Triclosan, gefunden. Wo hingegen sich die Azole und Triazine im Median in Konzentrationsbereichen von 0,1 – 2,4 ng/g bewegten. Aus der Klasse der Pyrethroide konnte Permethrin an mehreren Standorten nachgewiesen werden. Die Konzentrationen der anderen Pyrethroide lagen größtenteils unterhalb der Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenzen. Die Betrachtung der Konzentrationsentwicklung über die Jahre und Probenahmeflächen ergab zumeist keine eindeutigen Trends. Die für mehrere Wirkstoffe in den letzten Jahren in Kraft getretenen Beschränkungen und Verbote hatten bisher noch keinen nachweisbaren positiven Effekt auf die Schwebstoffbelastungen. Es wurden deutliche Unterschiede in der räumlichen Verteilung festgestellt, die allerdings teilweise auch durch zeitlich begrenzte Änderungen im Verbrauch überlagert wurden. So zeigten Propiconazol und Tebuconazol für den Standort Dessau im Jahr 2015 und Terbutryn am Standort Rehlingen für die Jahre 2013, 2017 und 2019 stark erhöhte Werte. Dies deutet auf relativ hohe zeitliche und örtliche Variabilität der Einträge hin. Dadurch wird die Identifizierung signifikanter langfristiger Konzentrationsentwicklungen erschwert. Die Untersuchungen zeigen, dass für Biozide für eine zuverlässige Einschätzung der Wirksamkeit von Zulassungsbeschränkungen und Verboten auch zukünftig die Einbeziehung von verschiedenen Standorten und eine mehrjährige kontinuierliche Analyse von Zeitreihen entscheidend sind. Überschreitungen der Predicted No Effect Concentration (PNEC) gab es für Permethrin. Für dieses Pyrethroid wurden Konzentrationen bis zu sechsmal so hoch wie die PNEC gefunden. Dies zeigt die Relevanz dieser Stoffklasse für das Schwebstoffmonitoring trotz einer geringen Detektionsrate. Allerdings lag die Nachweisgrenze beispielsweise für Transfluthrin mit 1,5 ng/g nahe der PNEC von 1,64 ng/g. Deshalb ist für eine zuverlässige Risikoabschätzung von besonderer Bedeutung, dass für diese Stoffgruppe die Analytik weiter optimiert und die Bestimmungsgrenzen gesenkt werden.

Abstract: Retrospektive Screening-Untersuchung auf Biozide in Schwebstoffen an urbanen Standorten sites

The aim of this project was to extend the rarely existing data regarding spatial and temporal trends of biocide burden in particular matter of large German rivers by additional sampling sites, years and substances. Therefore, selected biocides were quantified and a broad screening for further substances was done. To get comprehensive data of the burden different urban sites were retrospectively analyzed for the last 7-8 years. Overall 16 of 23 analyzed biocides could be found, whereat 10 substances were detected in all samples. There is a ubiquitous pollution of particular matter with biocides. Highest concentrations could be found for quaternary ammonium compounds (sum of all analyzed QAC up to 8,7 µg/g) and methyltriclosane (up to 280 ng/g) a transformation product of the bactericide triclosane. However, median of azoles and triazines lay in the range of 0,1-2,4 ng/g. The pyrethroide permethrine could be detected at several sampling sites. Concentrations of the other analyzed pyrethroides lay under the quantification or detection limits. Analysis of concentration trends over years and sites allowed no clear conclusions. Recent restrictions and bans didn't lead to a reduction of the burdens. There were explicit differences between sampling sites and temporary changes in local concentrations. So propiconazole and tebuconazole at Dessau in 2015 and terbutryne at Rehlingen in 2013, 2017 and 2019 showed elevated concentrations pointing out a relative high temporal and local variability of emissions. This hamper identification of long-term concentration trends. The results show that a reliable prediction of the effectivity of regulations and bans is only possible by analyzing time series from different sampling sites. There were exceeding of predicted no effect concentrations (PNEC) for permethrine. For this pyrethroide concentrations six times higher than the PNEC were measured. This demonstrate the importance of this substance class for particular matter monitoring despite low detection frequencies. However, limits of detection of transfluthrin for example lay with 1.5 ng/g near the PNEC of 1.64 ng/g. Therefore, optimized analysis methods with extreme low detection limits are needed for a reliable risk valuation in future.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	8
Tabellenverzeichnis	9
Abkürzungsverzeichnis	10
Zusammenfassung.....	12
Summary	14
1 Einleitung.....	16
1.1 Projekthintergrund.....	16
1.2 Projektziel	17
1.3 Projektdesign	17
1.3.1 Probenahmestandorte.....	17
1.3.2 Auswahl der Zielanalyten.....	18
2 Quantitative Analytik ausgewählter Biozide	21
2.1 Extraktion und Clean-Up	21
2.2 Quantifizierung von Bioziden mittels LC-MS/MS.....	21
2.3 Quantifizierung von QAVs mittels LC-HRMS.....	22
2.4 Quantifizierung von Pyrethroiden, Methyltriclosan und Methyldiclosan	23
3 Screening auf ausgewählte Biozide.....	25
4 Vorkommen von Bioziden an urbanen Standorten.....	26
4.1 Biozide der Gruppe I (Azole, Triazine, Triclosan), Methyltriclosan und Methyldiclosan	26
4.2 Biozide der Gruppe II (Quartäre Ammoniumverbindungen, QAV).....	35
4.3 Pyrethroide	46
4.4 Suspect-Screening.....	47
5 Quellenverzeichnis	56
A Anhang	58

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Mittelwerte (n=2) der Konzentrationen (ng/g TG) der Biozide Propiconazol (a), Tebuconazol (b), Terbutryn (c), Deethylterbutryn (d), Thiabendazol (e), Cybutryn (f), Triclosan (g) und Methyltriclosan (h) in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank aus den Jahren 2011 bis 2020 an sieben verschiedenen Probenahmestandorten. Jahre 2011, 2012 und 2020 nicht alle Standorte analysiert	28
Abbildung 2: Vergleich von Schwebstoffkonzentrationen und Jahresfrachten für Triclosan am Standort Koblenz.....	35
Abbildung 3: Verteilung der Kettenlängen ADBAC (C10-C18) am Standort Rehlingen (Saar).....	36
Abbildung 4: Verteilung der Kettenlängen DDAC (C8-C12) am Standort Rehlingen (Saar).....	37
Abbildung 5: Median der QAV-Belastung (ng/g TG) in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank von sieben verschiedenen Standorten über die Jahre 2013-2020..	38
Abbildung 6 Median der QAV-Belastung (ng/g TG) in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank für die Jahre 2013-2020 über sieben verschiedenen Standorte.....	39
Abbildung 7: Mittelwerte (n=2) der Konzentrationen (ng/g TG) der QAV in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank aus den Jahren 2013 bis 2019 (2020) in a) Koblenz, b) Bimmen, c) Rehlingen, d) Jochenstein, e) Zehren, f) Dessau, g) Wettin	40
Abbildung 8: Konzentrationen (ng/g TG) von Permethrin in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank aus den Jahren 2013 und 2016 bis 2020 in Rehlingen.....	47
Abbildung 9: Peakintensitäten von Fenpropimorph in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank aus den Jahren 2013 bis 2019 (Wettin bis 2020) in Bimmen, Wettin und Zehren	51
Abbildung 10: Peakintensitäten von 2-Hydroxy-Terbutylazin in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank aus den Jahren 2013 bis 2019 (Rehlingen bis 2020) in Rehlingen und Zehren	52
Abbildung 11: Peakintensitäten von Othilinin (OIT) in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank aus den Jahren 2013 bis 2020 in Rehlingen.....	53
Abbildung 12: Peakintensitäten von Piperonylbutoxid (PBO) in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank aus den Jahren 2013 bis 2019 in Zehren und Bimmen	54
Abbildung 13: Vergleich Peakintensitäten aus dem Screening mit Quantifizierungsdaten für Tebuconazol.....	55

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der gefundenen Biozide.....	12
Table 2: Summary of the detected biocides.....	14
Tabelle 3: Probenahmestandorte und Untersuchungszeiträume.....	18
Tabelle 4: Für die einzelnen Arbeitspakete ausgewählte Zielanalyten und deren physikochemische Eigenschaften (K_{OC} und Ladung pH=7) sowie PNEC _{Sediment}	19
Tabelle 5: Quantifizierungsparameter für QAVs (Quantifier (Quan.), Qualifier (Qual.) und Retentionszeit (Rt))	22
Tabelle 6: Wiederfindungsraten der QAV	23
Tabelle 7: Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von Pyrethroiden, Methyltriclosan und Methylidiclosan mittels GC-MS/MS.....	23
Tabelle 8: Gefundene Substanzen aus dem Suspect-Screening. Identifizierungslevel: 1) eindeutige Identifizierung über MS, MS ² und Retentionszeit (RT), 2) Identifizierung über MS, MS ² , 5) exakte Masse stimmt überein	48
Tabelle 9: Anwendung und Reglementierung der gefundenen Biozide	58
Tabelle 10: Messparameter wie Retentionszeit (Rt), Polarität (positiv (pos.) oder negativ (neg.)), Masse Mutterion (Q1), Quantifier (Q2 1), Qualifier (Q2 2), Interner Standard (ISTD), Bestimmungsgrenze (BG), Wiederfindung der Biozide (n.b. = nicht bestimmbar)....	60
Tabelle 11: Quantifizierungsdaten QAV	61
Tabelle 12: Suspectliste	64

Abkürzungsverzeichnis

ADBAC (C12)	Benzyldimethyldodecylammonium
ADBAC (C14)	Benzyldimethyltetradecylammonium
AP	Arbeitspaket
ASE 350	Accelerated Solvent Extractor 350
AZM	Arzneimittel
BG	Bestimmungsgrenze
BfG	Bundesanstalt für Gewässerkunde
BIT	1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on
BPR	Verordnung (EU) Nr. 528/2012, Biozid-Verordnung
DCPP	Diclosan
DDAC (C8)	Dioctyldimethylammonium
DDAC (C10)	Didecyldimethylammonium
dw	dry weight
ESI	Elektrospray-Ionisation
GC-MS/MS	Gaschromatographie gekoppelt an die Tandem-Massenspektrometrie
GC-EI-MS/MS	gas chromatograph-electron impact-mass spectrometer
HPLC	high performance liquid chromatography (Flüssigchromatographie)
LC-HRMS	Flüssigchromatographie gekoppelt an hochauflösende Massenspektrometrie
LC-MS/MS	Flüssigchromatographie gekoppelt an die Tandem-Massenspektrometrie
LOQ	Limit of quantification
MNQ	Langjähriger mittlerer niedrigster Durchfluss
MQ	Langjähriger mittlerer Durchfluss
NG	Nachweisgrenze
OIT	Octhilinon
PBO	Piperonylbutoxid
RP-C18-Säule	Reversed phase (Umkehrphase)-C18-Säule
PNEC	predicted no effect concentration
PSM	Pflanzenschutzmittel
QAV	Quartäre Ammoniumverbindung

ADBAC (C12)	Benzyldimethyldodecylammonium
QAC	quaternary ammonium compounds
QC	Qualitätskontrollprobe
QTOF	Quadrupole Time-of-Flight
RT	Retentionszeit
TAM	Tierarzneimittel
TG	Trockengewicht
TP	Transformationsprodukt
UBA	Umweltbundesamt
UPB	Umweltprobenbank des Bundes

Zusammenfassung

Insgesamt wurden 16 der 23 mittels Target-Analyse untersuchten Biozide nachgewiesen, wobei 10 Verbindungen in sämtlichen Proben gefunden wurden (Tabelle 1). Dies verdeutlicht die ubiquitäre Belastung von Schwebstoffen mit Bioziden. Die Betrachtung der Konzentrationsentwicklung über die Jahre 2011 bis 2020 ergab zumeist keine eindeutigen Trends. Die für mehrere Wirkstoffe in den letzten Jahren in Kraft getretenen Beschränkungen und Verbote wirkten sich nicht signifikant auf die Schwebstoffbelastungen aus. Dies könnte zum einen auf die verzögerte Freisetzung aus älteren Anwendungen oder auf die hohe Persistenz wie z.B. im Fall von Cybutryn zurückzuführen sein. Zum anderen deutet die teilweise recht hohe Variabilität der Konzentrationen zwischen den Standorten und verschiedenen Jahren darauf hin, dass aufgrund der teilweise recht spezifischen Anwendungen und witterungsabhängigen Einträgen (z.B. bei Anwendungen im Materialschutz) auch vergleichsweise kurzzeitige Schwankungen auftreten, die längerfristige Konzentrationsentwicklungen überlagern können. Auch bezüglich der untersuchten Beprobungsflächen konnte keine eindeutige Zuordnung der Belastungen zu bestimmten Quellen/Anwendungsgebieten erfolgen. Der Standort Jochenstein an der Donau wies für alle Substanzen die geringsten Belastungen auf. Hier ist der Einfluss durch urbane oder landwirtschaftliche Einträge am geringsten. Im Gegensatz dazu gehörten die Belastungen in der Saar am Standort Rehlingen meist zu den höchsten, was z.B. im Fall der QAV wahrscheinlich auf einen hohen Abwasseranteil zurückzuführen ist. Es zeigten sich für die verschiedenen Biozide durchaus deutlich unterschiedliche räumliche Verteilungen, die allerdings auch durch zeitliche Schwankungen überlagert wurden. Für eine zuverlässige Erfassung der langfristigen Entwicklung der Belastungssituation ist daher ein breitangelegtes kontinuierliches Monitoring dieser Substanzen über die nächsten Jahre an verschiedenen Standorten als ratsam anzusehen.

Überschreitungen der PNEC gab es für das Pyrethroid Permethrin. Es wurden Konzentrationen bis zu sechsmal so hoch wie die PNEC gefunden. Dies zeigt die Relevanz dieser Stoffklasse für das Schwebstoffmonitoring trotz einer geringen Detektionsrate. Für die Pyrethroide ist die Entwicklung von nachweisstarken Methoden mit BG <0,5 ng/g notwendig, um eine flächendeckende und lückenlose Bestimmung gewährleisten zu können. Im Suspect-Screening konnten lediglich vier weitere Wirkstoffe nachgewiesen werden. Allerdings bedeutet ein Nicht-Nachweis im Screening nicht, dass die Substanz nicht im Gewässer vorhanden ist. Durch eine Erweiterung der eingesetzten Datenbanken und Analysemethoden könnten ggfs. weitere Wirkstoffe nachgewiesen werden. Die zukünftig zur Verfügung stehenden detaillierten Verbrauchsdaten für Biozide können eine wertvolle Hilfe bei den Priorisierungen während der Stoffauswahl darstellen.

Tabelle 1: Zusammenfassung der gefundenen Biozide

Name	Detektionsrate [%]	Median [ng/ g]	Max [ng/g]	PNEC Sediment [ng/g] TG
Cybutryn	84	0,11	1,33	-
Deethylterbutryn	91	0,22	1,07	-
Propiconazol	100	2,43	15,3	248
Tebuconazol	100	1,97	87,7	2530
Terbutryn	100	1,41	12,86	-

Name	Detektionsrate [%]	Median [ng/ g]	Max [ng/g]	PNEC Sediment [ng/g] TG
Thiabendazol	100	1,95	4,04	138
Triclosan	100	7,86	25,5	1000
Methyltriclosan	100	93	280	-
Methyldiclosan	13	<1	12	-
ADBAC (C12)	100	320	1428	-
ADBAC (C14)	100	307	1426	-
DDAC (C8)	100	64	239	-
DDAC (C10)	100	996	5585	-
Transfluthrin	0	<5	<5	-
D-trans-Allethrin	22	<3	7,3	-
cis-/trans-Prallethrin	0	<5	<5	-
cis-Tetramethrin	0	<1,5	<1,5	-
trans-Tetramethrin	0	<1,5	<1,5	-
trans-Bifenthrin	0	<1,5	<1,5	0,8
Permethrin	40	<1	5,9	1,0
' α -Cypermethrin	0	<1,5	<1,5	23
Etofenprox	0	<1,5	<1,5	29
Esfenvalerat	0	<1,5	<1,5	-
trans-Deltamethrin	4	<3	40	29

Summary

Overall 16 of the 23 biocides analyzed by target analysis were detected, with 10 compounds found in all samples (Table 2). This illustrates the ubiquitous contamination of suspended matter with biocides. The observation of the concentration development over the years 2011 to 2020 mostly did not show any clear trends. The restrictions and bans that have come into force for several active substances in recent years have not had a significant impact on biocide burden. On the one hand, this could be due to the delayed release from older applications or to the high persistence, e.g. in the case of Cybutryne. On the other hand, the partially quite high variability of the concentrations between the locations and different years indicates that due to the partially specific applications and weather-dependent inputs (e.g. in applications as material preservation products), comparatively short-term fluctuations also occur that can overlay longer-term concentration developments. Also, with regard to the examined sampling areas, no clear assignment of the loads to specific sources/application areas could be made. The Jochenstein site at the Danube showed the lowest levels of pollution for all substances. The influence of urban or agricultural inputs is lowest here. In contrast, the loads in the Saar at the Rehlingen site were usually among the highest, which in the case of QAC, for example, is probably due to a high proportion of wastewater. Clearly different spatial distributions were found for the various biocides, which, however, were also overlaid by fluctuations over time. For a reliable recording of the long-term development of the pollution situation, a wide-ranging continuous monitoring of these substances over the next few years at different locations is advisable.

The PNEC in sediment was exceeded for the pyrethroid permethrin. Concentrations up to six times the PNEC have been detected. This shows the relevance of this substance class for suspended matter monitoring despite a low detection rate. For the pyrethroids, the development of powerful detection methods with LOQ <0.5 ng/g is necessary in order to be able to guarantee a comprehensive and complete determination. Only four other active substances could be detected in the suspect screening. However, non-detection in the screening does not mean that the substance is not present in the water body. By expanding the databases and analysis methods used, further active substances could be detected if necessary. The detailed consumption data for biocides that will be available in the future can be a valuable support in prioritizing during the selection of substances.

Table 2: Summary of the detected biocides

name	detection rate [%]	median [ng/ g]	max [ng/g]	PNEC sediment [ng/g] dw
Cybutryne	84	0.11	1.33	-
Deethylterbutryne	91	0.22	1.07	-
Propiconazole	100	2.43	15.3	248
Tebuconazole	100	1.97	87.7	2530
Terbutryne	100	1.41	12.86	-
Thiabendazole	100	1.95	4.04	138
Triclosan	100	7.86	25.5	1000

name	detection rate [%]	median [ng/ g]	max [ng/g]	PNEC sediment [ng/g] dw
Methyltriclosan	100	93	280	-
Methyldiclosan	13	<1	12	-
ADBAC (C12)	100	320	1428	-
ADBAC (C14)	100	307	1426	-
DDAC (C8)	100	64	239	-
DDAC (C10)	100	996	5585	-
Transfluthrin	0	<5	<5	-
D-trans-Allethrin	22	<3	7.3	-
cis-/trans-Prallethrin	0	<5	<5	-
cis-Tetramethrin	0	<1.5	<1.5	-
trans-Tetramethrin	0	<1.5	<1.5	-
trans-Bifenthrin	0	<1.5	<1.5	0,8
Permethrin	40	<1	5.9	1,0
' α -Cypermethrin	0	<1.5	<1.5	23
Etofenprox	0	<1.5	<1.5	29
Esfenvalerate	0	<1.5	<1.5	-
trans-Deltamethrin	4	<3	40	29

1 Einleitung

1.1 Projekthintergrund

Biozidwirkstoffe (im Folgenden immer als Biozide bezeichnet) werden in sehr vielen Bereichen zum Schutz von Menschen, Tieren, Materialien oder Erzeugnissen vor Schadorganismen, wie Schädlingen oder Mikroorganismen, eingesetzt. Das Inverkehrbringen und die Verwendung von Biozidprodukten ist europäisch über die Verordnung über Biozidprodukte (BPR, Verordnung (EU) Nr. 528/2012) geregelt. Entsprechend der BPR lassen sich die Biozide den Hauptanwendungsgebieten Desinfektion, Materialschutz, Schädlingsbekämpfung und Antifouling (Bekämpfung von Wachstum auf Schiffsrümpfen und Oberflächen von Wasserbauwerken) zuordnen. Im Detail werden 22 Produktarten unterschieden. In Folge ihrer Anwendung können Biozide über verschiedene Wege in die Gewässer gelangen (UBA-Texte 15/2017). Wichtige Punktquellen stellen Kläranlagen dar. Sowohl durch Abspülung von Flächen als auch durch häusliches und industrielles Abwasser gelangen die Wirkstoffe über die Kanalisation in Kläranlagen. Nicht abgebaute Biozide und/oder deren Transformationsprodukte (TP) werden dann von dort über das Klarwasser in Oberflächengewässer eingetragen. Bei Regenereignissen können Biozide durch Oberflächenabflüsse, Trennkanalisationen oder im Falle von Mischwasserentlastungen auch direkt ohne Abwasserbehandlung in die aquatische Umwelt gelangen. Eine weitere direkte Emissionsquelle stellen Antifouling-Anwendungen im Gewässer oder im unmittelbaren Uferbereich dar. Biozide können in Gewässern auf Nichtzielorganismen wirken und können je nach Konzentration im Gewässer auch eine potentielle Gefahr für aquatische Lebensgemeinschaften darstellen (Dijksterhuis et al. (2011), Oliveira et al. (2017)). In verschiedenen Studien konnten Biozide in Oberflächengewässern (Chiaia-Hernandez et al. (2013), Massei et al. (2017), Chiaia-Hernandez et al. (2020)) und Kläranlagenabläufen (Singer et al. (2010) UBA Texte 169/2020 und 173/2020) nachgewiesen werden. Vor allem quartäre Ammoniumverbindungen wurden in hohen Konzentrationen im Abwasser gefunden. Allerdings handelt es sich hauptsächlich um Einzelbefunde und flächendeckende Langzeitbetrachtungen fehlen bisher.

Eine Vielzahl von Bioziden wie z.B. quartäre Ammoniumverbindungen (QAVs) weisen aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften, relativ unpolar und/oder positive Ladung, eine erhöhte Sorptionsaffinität auf. Folglich kommt es zu einer Anreicherung in Schwebstoffen und Sedimenten der Gewässer (Voulvoulis et al. (2002), DeLeo (2020)). Durch Untersuchungen der Schwebstoffbelastung mit Arzneimittelwirkstoffen konnte bereits gezeigt werden, dass Schwebstoffe eine geeignete Untersuchungsmatrix darstellen, um Trends in den Stoffkonzentrationen abzubilden (Boulard et al. (2020)). So konnte für viele Wirkstoffe eine sehr gute Korrelation zwischen den Verbrauchsmengen und den Schwebstoffkonzentrationen über einen Zeitraum von ca. 12 Jahren gezeigt werden.

Für die Azolfungizide Propiconazol und Tebuconazol wurden bereits in einer anderen Studie Schwebstoffproben der Umweltprobenbank (UBP) aus den Jahren 2006-2012 analysiert. Allerdings ergab auch eine Erweiterung des Untersuchungszeitraums bis ins Jahr 2015 im Rahmen von Screening-Untersuchungen keine eindeutigen Trends (unveröffentlichte Daten der BfG). Doch konnten standortspezifische Unterschiede in der Biozidverteilung festgestellt werden. Insgesamt betrachtet ist die Datenlage zu Bioziden in Schwebstoffen allerdings als spärlich zu betrachten und es besteht ein hoher Bedarf an einer flächendeckenden Erfassung der Konzentrationsentwicklungen von Bioziden in Gewässern über die letzten Jahre.

1.2 Projektziel

Ziel des Projektes war es die wenigen bisher vorhandenen Daten zum Vorkommen von Bioziden in Schwebstoffen um weitere Standorte, Jahre und Substanzen zu erweitern. Dafür wurden sowohl ausgewählte Biozide quantitativ bestimmt, als auch durch den Einsatz einer Screeningmethode ein sehr breites Substanzspektrum semiquantitativ erfasst. Um ein möglichst detailliertes Bild über die Belastungssituation zu erhalten, wurden verschiedene urban geprägte Standorte retrospektiv über einen Zeitraum der vergangenen letzten 7-8 Jahre untersucht.

Durch die Fokussierung auf urbane Standorte sollen relevante Biozide und deren Eintragspfade nachvollzogen werden. Die Erweiterung des Monitorings auf die partikuläre Phase ermöglicht die Erfassung von (stark) sorbierenden Stoffen auch in geringen Konzentrationen und somit eine bessere Betrachtung der Verteilung dieser Stoffe im Gewässer. Über eine retrospektive Erfassung der Schwebstoffkonzentrationen soll das Projekt Erkenntnisse bezüglich Trends in den Konzentrationen und Substanzmuster aufzeigen.

1.3 Projektdesign

1.3.1 Probenahmestandorte

Untersucht wurden Schwebstoffproben aus der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) von sieben Standorten (Rehlingen/Saar, Koblenz/Rhein, Bimmen/Rhein, Zehren/Elbe, Jochenstein/Donau, Dessau/Mulde, Wettin/Saale) aus den Jahren 2011 bis 2020. Tabelle 3 zeigt eine Übersicht über die analysierten Proben. Die sieben Probenahmegebiete repräsentieren unterschiedlich stark besiedelte Räume und unterschiedliche Klarwasseranteile in den Gewässern. Leider standen nicht für alle Standorte die Proben aus dem Jahr 2020 zur Verfügung, da diese noch in der Aufbereitung bei der Umweltprobenbank waren. Für die Standorte Koblenz, Bimmen und Rehlingen wurden zusätzlich die Jahre 2011 und 2012 analysiert, da für diese Jahre und Standorte für manche Biozide bereits Daten aus anderen Studien vorlagen und somit ein direkter Vergleich möglich ist. Probenahme und -bearbeitung sind in Schulze et al. (2007) detailliert beschrieben. Die Proben wurden in Sedimentationskästen über einen Zeitraum von einem Monat gesammelt. Nach der Leerung wurden die Proben mit flüssigem Stickstoff schockgefroren und bei unter -150 °C gelagert. Am Ende des jeweiligen Jahres wurden die Monatsproben zu Jahresmischproben vereint, gefriergetrocknet und homogenisiert. Die Lagerung erfolgte über flüssigem Stickstoff bei -150 °C.

Tabelle 3: Probenahmestandorte und Untersuchungszeiträume

Standort	Klarwasseranteil (MQ) ^{a)}	Klarwasseranteil (MNQ) ^{a)}	Weitere Infos	Zeitraum
Koblenz (Rhein)	5-10 %	10-20 %		2011-2019
Bimmen (Rhein)	5-10 %	10-20 %		2011-2019
Rehlingen (Saar)	5-10 %	20-30 %		2011-2020
Zehren (Elbe)	5-10 %	10-20 %	Sportboothafen im PN-Gebiet	2013-2019
Dessau (Mulde)	5-10 %	20-30 %	Probenahmefläche ist Teil des Naturschutzgebietes Untere Mulde und des Biosphärenreservates Mittlere Elbe	2013-2020
Wettin (Saale)	5-10 %	20-30 %	Sportboothafen im PN-Gebiet	2013-2020
Jochenstein (Donau)	0-5 %	5-10 %	Oberirdische Einleitungen sind nicht vorhanden.	2013-2019

Quelle: a) UBA-Texte 59/2018

1.3.2 Auswahl der Zielanalyten

In Abstimmung mit dem UBA wurden Biozide für die quantitative Bestimmung ausgewählt (s. Tabelle 4). Zusätzlich wurde eine Substanzliste für ein Suspect-Screening erstellt (s. Tabelle 12 im Anhang).

Sowohl die Stoffauswahl für die quantitative Analyse als auch die stoffliche Eingrenzung des Suspect-Screenings basieren auf dem Bericht „Sind Biozideinträge in die Umwelt von besorgniserregendem Ausmaß? - Empfehlungen des Umweltbundesamtes für eine Vorgehensweise zur Untersuchung der Umweltbelastung durch Biozide“ und dem dazugehörigen Addendum (UBA-Texte 15/2017). Darin werden Stofflisten für die Untersuchung von Bioziden in verschiedenen Umweltmatrizes vorgeschlagen. Besondere Berücksichtigung fanden dabei die Arbeitspakete 1 „Gewässerbelastung durch Einträge aus Kläranlagen einschließlich der Belastung von Schwebstoffen/Sedimenten“, 2 „Gewässerbelastung durch Regenwassereinleitungen (städtischer Bereich mit Trennkanalisation) einschließlich der Belastung von Schwebstoffen/Sedimenten“ und 3 „Belastung der Gewässer durch weitere direkte Einträge (insbesondere Antifouling-Wirkstoffe) einschließlich der Belastung von Schwebstoffen/Sedimenten“. Für die Target-Analysen wurden Substanzen ausgewählt, die in den Stofflisten auch speziell für das Sediment priorisiert wurden und für welche eine hohe Sorptionsneigung angenommen wird. Die Sorptionsneigung wird durch den Adsorptionskoeffizienten K_{OC} beschrieben. Je höher der Wert ist, umso größer ist der Anteil der im Gleichgewichtszustand sorbiert vorliegt. Die Substanzauswahl für das Suspect-Screening wurde um die Stoffe ergänzt, welche zusätzlich für die Wasserphase priorisiert wurden oder bei denen ein Eintrag über Mischwasserentlastungen zu erwarten ist.

Tabelle 4: Für die einzelnen Arbeitspakete ausgewählte Zielanalyten und deren physikochemische Eigenschaften (K_{OC} und Ladung pH=7) sowie $PNEC_{Sediment}$

AP	biozider Wirkstoff	CAS	K_{OC} Sediment	Ladung pH=7	$PNEC_{Sediment}$ [µg/kg]*
AP1	ADBAC (C12-18)	68391-01-5		pos.	-
AP1	ADBAC (C12-C14)	85409-22-9	282624	pos.	-
AP1	Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid ADBAC/BKC (C12-C16)	68424-85-1	2658608	pos.	6810
AP1	DDAC (C8-10)	68424-95-3	1103802	pos.	-
AP1	Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC)	7173-51-5		pos.	6190
AP1	Cybutryn	28159-98-0	1106	neu.	-
AP1	Deethylterbutryn (TP von Cybutryn und Terbutryn)	3025-65-6		neu.	-
AP1	Propiconazol	60207-90-1	944	neu.	248
AP1	Tebuconazol	107534-96-3	992	neu.	2530
AP1	Terbutryn	886-50-0	663	neu.	-
AP1	Thiabendazol	148-79-8	2303	neu.	138
AP1	Triclosan	3380-34-5	831	part. neg.	1000
AP3	Methyltriclosan	4640-01-1		neu.	-
AP3	Methyldiclosan				-
AP3	Bifenthrin	82657-04-3		neu.	0,8
AP3	Cypermethrin	52315-07-8	575000	neu.	23
AP3	d-Allethrin	231937-89-6	1405	neu.	-
AP3	Deltamethrin	52918-63-5	408250	neu.	29
AP3	Esbiothrin	260359-57-7	1405	neu.	-
AP3	Etofenprox	80844-07-1	28524	neu.	29
AP3	Esfenvalerat	66230-04-4	-	neu.	-

AP	biozider Wirkstoff	CAS	K _{oc} Sediment	Ladung pH=7	PNECsediment [µg/kg]*
AP3	Permethrin	52645-53-1	76900	neu.	1,0
AP3	Prallethrin	23031-36-9	2533	neu.	-
AP3	Tetramethrin	7696-12-0	2400	neu.	-
AP3	Transfluthrin	118712-89-3	79433	neu.	1,64

* für einige Wirkstoffe liegen noch keine final abgestimmte PNEC vor

2 Quantitative Analytik ausgewählter Biozide

Um die große Bandbreite an Analyten abdecken zu können, wurden vier verschiedene analytische Methoden eingesetzt. Bis auf die Pyrethroide erfolgte die Bestimmung jeweils aus demselben Extrakt. Zur Erreichung möglichst niedriger Bestimmungsgrenzen (BG) wurden die Azol- (Propiconazol, Tebuconazol, Thiabendazol) und Triazinverbindungen (Cybutryn, Terbutryn, Desethylterbutryn) sowie Triclosan (im Folgenden zusammengefasst als Biozid-Gruppe I bezeichnet) mit hochempfindlichen Tandemmassenspektrometern analysiert. Dazu wurden zwei verschiedenen LC-MS/MS-Methoden, eine mit positiver Ionisierung (ESI+) und die andere mit negativer Ionisierung (ESI-) eingesetzt. Auf Grund der hohen zu erwartenden Konzentrationen wurden die QAV-Biozide (Biozid-Gruppe II) auf einem hochauflösenden Gerät (QTOF) analysiert werden. Dieses Gerät bietet zwar eine etwas geringere Empfindlichkeit, die Daten können allerdings ebenfalls für das Suspect-Screening verwendet werden (s. Abschnitt 3 Screening auf ausgewählte Biozide). Die Bestimmung der Pyrethroide, Methyltriclosan und Methyltriclosan (Biozid-Gruppe III) wurde an ein externes Labor vergeben und mittels GC-EI-MS/MS durchgeführt.

2.1 Extraktion und Clean-Up

Die Extraktion und das Clean-Up der Proben zur Analyse der Biozide der Gruppen I und II erfolgte nach einer an der BfG für Arzneimittelwirkstoffe entwickelten Methode (Boulard et al. 2020).

Die Extraktion erfolgte mit einer ASE 350 (ThermoFisher scientific, Darmstadt, Deutschland). 0.5 g gefriergetrockneter Schwebstoff wurden mit Sand vermischt und in eine 10 ml Extraktionszelle gefüllt. Im ersten Extraktionsschritt wurde mit Methanol/Milli-Q, 50/50, v/v (15 min static time, 20 s purge time, 0% flush volume) extrahiert. Im Anschluss folgten zwei weitere Zyklen mit Methanol/2% Ameisensäure, 50/50, v/v (15 min static time, 120 s purge time, 150% flush volume). Die Extraktionen erfolgten bei 100 °C und 100 Bar. Als Clean-Up diente ein Lösungsmitteltausch. Die Extrakte wurden auf 30 mL mit Methanol/Mili-Q (50/50) aufgefüllt und davon 10 mL entnommen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Stickstoffstrom in einem TurboVap (Biotage, Uppsala, Schweden) wurde der Rückstand in 100 µL Milli-Q aufgenommen und durch Zugabe von 900 µL Acetonitril eine Fällung von Verunreinigungen durchgeführt. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert (10 min bei 6000 rpm mit einer Hettich Mikro 220R (Tuttlingen, Deutschland)). Der Überstand wurde für die Analysen aufgeteilt. Jeweils 200 µL wurden entnommen, mit 6,5 µL der jeweiligen internen Standardmischung versetzt und mit MilliQ auf 1 mL aufgefüllt.

2.2 Quantifizierung von Bioziden mittels LC-MS/MS

Die Messung der Biozide der Gruppe I erfolgte in Anlehnung an eine von Hermes et al. (2018) beschriebene Methode. Die Trennung erfolgte auf einer Agilent Eclipse Plus C18-Säule (150 x 2.1, 3.5 µm) ausgestattet mit einer Zorbax SB-C8 Vorsäule (2.1 x 12.5 mm). Die Flussrate war 300 µl/min und Eluent A 0,1 % Essigsäure und Eluent B Acetonitril. Der Gradient war folgendermaßen: : 0 bis 1 min, 0 % B, 1 bis 2 min 0 bis 20 % B, 2 bis 16 min, 20 bis 100 % B, 16 bis 19 min, 100 % B und 19 bis 25 min, 100 bis 0 % B. Das Injektionsvolumen war 80 µl und die Säulentemperatur 25 °C.

Die Detektion erfolgte mittels eines 6500+ Tandem-Massenspektrometers der Firma Sciex im scheduled MRM-Modus (s. Tabelle 10 im Anhang). Die Massenübergänge und die optimalen Messparameter wurden mit Hilfe von Referenzstandards ermittelt.

Die Konzentrationen der Biozide in den Schwebstoffen wurden über eine externe Kalibrierung bestimmt, deren Bereich 1-2000 ng/L entsprach. Als untere BG wurde die Konzentration des niedrigsten Kalibrierpunkts (1 ng/L bzw. 0,03 ng/g), dessen Signalintensitäten in Schwebstoffextrakten für alle Analyten deutlich über einem Signal zu Rausch Verhältnis von 1:10 lagen, definiert. Eine Ausnahme bildet hier das Triclosan, das erst ab einer Konzentration von 10 ng/L (0,3 ng/g) diese Bedingung erfüllte. Zur Überprüfung der Messmethode wurde in jeder Probenserie eine Qualitätskontrollprobe (QC) (10 ng/g) mit extrahiert und gemessen. Die Wiederfindungen wurden über die QCs bestimmt und zudem mit einem höheren Matrixspike (50 ng/g) überprüft.

Für die Biozide Propiconazol, Tebuconazol, Terbutryn, Thiabendazol und Cybutryn wurden gute Wiederfindungen (>70 % und < 110%) und Wiederholbarkeiten erzielt. Für das TP Deethylterbutryn betrug die Wiederfindung nur ca. 50 %. Für diesen Analyten stand kein markierter interner Standard zur Verfügung, weshalb über Terbutryn D₅ ausgewertet wurde. Offensichtlich ist dieser interne Standard nur bedingt zum Ausgleich von Matrixeffekten geeignet. Da die Wiederfindung von ca. 56 % (Stabw. ±7%) reproduzierbar war, wurden die Quantifizierungsergebnisse mit dem Faktor 2 korrigiert. Für Triclosan wurde eine geringe Wiederfindung von 47 % ermittelt. Zur Überprüfung der Richtigkeit der Methode zur Bestimmung von Triclosan wurde deshalb zusätzlich noch ein von vier externen Laboren analysiertes Referenzmaterial herangezogen. Der bestimmte Wert betrug 6,7 ng/g, was nahe am Referenzwert von 8 ng/g und innerhalb des im Ringversuch ermittelten Standardfehlers von 33 % liegt. Daher kann die Methode auch als geeignet für die quantitative Analyse von Triclosan angesehen werden und es wurde keine Korrektur der Werte vorgenommen.

2.3 Quantifizierung von QAVs mittels LC-HRMS

Die Analysen erfolgten in Anlehnung an die von Nürnberg et al. (2015) beschriebene Methode mittels eines TripleTOF 6600 (Sciex) gekoppelt über eine Electrosprayionenquelle (ESI IonDrive) an eine HPLC (1260 Infinity, Agilent) ausgestattet mit einer RP-C18-Säule (Zorbax Eclipse Plus, 2.1mm×150mm, 3.5µm, Agilent). Als Laufmittel dienten Wasser und Acetonitril mit 0,1 % Ameisensäure. Nach einem isokratischen Intervall von einer Minute folgte ein linearer Gradient von 2 % zu 20 % Acetonitril innerhalb von 1 min. Danach folgte ein flacherer Gradient von 20 % auf 98 % Acetonitril innerhalb von 14,5 min. Die finale Lösungsmittelzusammensetzung wurde für 5,5 min gehalten und dann innerhalb von 0,1 min die Ausgangsbedingungen wiederhergestellt. Am Schluss folgte eine Equilibrierung des Systems für 5 min. Die Flussrate wurde konstant bei 0,3 ml/min gehalten und die Säulentemperatur betrug 40 °C.

Die Bestimmung der QAVs erfolgte über deren exakte Masse. Als Qualifier diente das intensivste Fragmention im MS²-Spektrum. Als interner Standard diente für alle QAVs Bezafibrat D₄.

Tabelle 5: Quantifizierungsparameter für QAVs (Quantifier (Quan.), Qualifier (Qual.) und Retentionszeit (Rt))

Substanz	Abkürzung	Quan. [m/z]	Qual. [m/z]	Rt [min]
Benzyltrimethylammonium	ADBAC (C12)	304,30	91,1	12,0
Benzyltrimethyltetradecylammonium	ADBAC (C14)	332,33	91,1	13,2
Dioctyltrimethylammonium	DDAC (C8)	270,31	158,2	11,5
Didecyltrimethylammonium	DDAC (C10)	326,37	186,2	13,8

Substanz	Abkürzung	Quan. [m/z]	Qual. [m/z]	Rt [min]
ISTD (Bezafibrat D ₄)		366,13		10,8

Kalibriert wurde mit Referenzstandards im Bereich von 0,5 bis 50 µg/L bzw. 15 bis 1500 ng/g.

Zur Überprüfung der Richtigkeit der Analysenergebnisse wurden Wiederfindungsexperimente durchgeführt. Dazu wurden 6 Schwebstoffe mit einer bekannten Menge an QAVs dotiert und extrahiert. Die ermittelten Wiederfindungsraten lagen im Mittel bei 90 % und die mittlere Standardabweichung bei 14 % (Tabelle 6). Folglich ist die Methode für die Quantifizierung der QAVs geeignet.

Tabelle 6: Wiederfindungsraten der QAV

Substanz	Mittelwert [%]	Stabw.
ADBAC (C12)	86	13
ADBAC (C14)	97	20
DDAC (C8)	81	9
DDAC (C10)	96	22

2.4 Quantifizierung von Pyrethroiden, Methyltriclosan und Methyldiclosan

Die Bestimmung von Pyrethroiden und der Transformationsprodukte Methyltriclosan und Methyldiclosan wurde an ein externes Labor vergeben. Die Analyse der Proben erfolgte nach QuEChERS DIN EN 15662 mit ein paar Anpassungen an die Schwebstoffmatrix. So erfolgte die Extraktion mit angesäuertem und mit Hexan gesättigtem Acetonitril, um die Extraktionsausbeute zu erhöhen und weniger polare Verunreinigungen im Extrakt zu haben. Zur Phasentrennung wurde Magnesiumsulfat mit einem Citrat-Puffer angewendet. Aufgereinigt wurde mittels dispersiver Festphasenextraktion mit PSA (primary secondary amin). Die quantitative Bestimmung erfolgte mittels GC-MS/MS. Die Verfahrenskennndaten sind in Tabelle 7 dargestellt. Die Bestimmung der Messunsicherheit erfolgte durch die Analyse von Aufstockungen in jeder Probenserie (n=6).

Tabelle 7: Verfahrenskennndaten für die Bestimmung von Pyrethroiden, Methyltriclosan und Methyldiclosan mittels GC-MS/MS

Analyt	BG (ng/g)	NG (ng/g)	Messunsicherheit
Transfluthrin	5	1.5	17.8%
Methyldiclosan	3	1	12.5%
D-trans-Allethrin*	10	3	9.5%
cis-/trans-Prallethrin	15	5	10.7%

Analyt	BG (ng/g)	NG (ng/g)	Messunsicherheit
Methyltriclosan	3	1	5.6%
cis-Tetramethrin	5	1.5	11.1%
trans-Tetramethrin	5	1.5	7.8%
trans-Bifenthrin*	5	1.5	11.1%
cis-Permethrin	3	1	5.2%
trans-Permethrin	3	1	5.2%
α -Cypermethrin*	5	1.5	14.3%
Etofenprox	5	1.5	19.8%
Esfenvalerat	5	1.5	12.1%
trans-Deltamethrin*	10	3	14.6%

*auf weitere Diastereomere wurde geprüft und nicht nachgewiesen

3 Screening auf ausgewählte Biozide

Um einen möglichst umfassenden Überblick über die Belastung von Schwebstoffen mit Bioziden zu erhalten, wurde zusätzlich zu den Quantifizierungsverfahren ein Screening auf Biozide durchgeführt. Der Screening-Ansatz liefert zwar nur semi-quantitative Daten, deckt aber einen sehr großen Bereich an verschiedenen Substanzklassen ab. Es wurde eine Liste mit Bioziden, deren exakter Masse und falls vorhanden MS²-Daten erstellt (s. Tabelle 10 im Anhang). Das Screening erfolgte nach der im Projekt „Non-Target Screening in Schwebstoff- und Biotaprobe“ (FKZ: 3717 22 267 0) entwickelten Methode. Als Datengrundlage dienten die im Zuge der Quantifizierung der QAVs erzeugten hochaufgelösten massenspektrometrischen Daten. Die jeweiligen Massenspuren wurden auf $\pm 0,02$ Da genau isoliert und automatisiert nach Peaks durchsucht. Die Identität der Peaks wurde durch einen Abgleich der MS²-Spektren und falls vorhanden mit der Retentionszeit bestätigt.

4 Vorkommen von Bioziden an urbanen Standorten

4.1 Biozide der Gruppe I (Azole, Triazine, Triclosan), Methyltriclosan und Methyldiclosan

Von den untersuchten Bioziden der Gruppe I und Methyltriclosan wurden alle acht entsprechend der Qualitätskriterien quantifizierbaren Verbindungen (Propiconazol, Tebuconazol, Terbutryn, Desethylterbutryn, Thiabendazol, Cybutryn, Triclosan und Methyltriclosan) flächendeckend nachgewiesen (s. Abbildung 1). Die höchste Konzentration wurde für Methyltriclosan (280 ng/g im Jahr 2014 am Standort Wettin) detektiert, gefolgt von Tebuconazol (88 ng/g, 2015, Dessau), Triclosan (26 ng/g, 2013, Zehren), Propiconazol (15 ng/g, 2015, Dessau), Terbutryn (13 ng/g, 2013, Rehlingen), Thiabendazol (4 ng/g, 2016, Wettin), Cybutryn (1,3 ng/g, 2011, Bimmen) und Deethylterbutryn (1,1 ng/g, 2019, Wettin).

Für Methyltriclosan und Triclosan (s. Abb. 1 g) und h)) ergibt sich trotz einer Nichtgenehmigung als Biozid (gültig ab 30. Juli 2015, siehe Tabelle 9 im Anhang) kein eindeutiger Rückgang in den Schwebstoffkonzentrationen. Der Vergleich von Schwebstoffkonzentrationen unterschiedlicher Jahre birgt immer die Gefahr, dass Trends durch stark unterschiedliche Schwebstofffrachten in den jeweiligen Jahren überlagert werden. Dies lässt sich verhindern, indem man die Schwebstoffkonzentrationen durch Multiplikation mit der Jahresschwebstofffracht in Jahresfrachten umrechnet. Auch eine für den Standort Koblenz exemplarisch erfolgte Umrechnung der Schwebstoffkonzentrationen in Frachten ergab keine eindeutige Abnahme (s. Abb. 2). Methyldiclosan wurde nur vereinzelt bis 12 ng/g (Wettin 2015) nachgewiesen.

Für einige Verbindungen wurden zumindest in bestimmten Jahren deutliche Unterschiede in der Schwebstoffbelastung festgestellt. So zeigten Propiconazol und Tebuconazol (s. Abb. 1 a) und b)), die vor allem als Holzschutzmittel (Produktart 8) verwendet werden (siehe Tabelle 9 im Anhang), für den Standort Dessau im Jahr 2015 stark erhöhte Werte. Beide Substanzen finden bzw. fanden zusätzlich auch Anwendung als Pflanzenschutzmittel. Allerdings spiegeln die Schwebstoffkonzentrationen nicht die Verbrauchsmengen als Pflanzenschutzmittel der jeweiligen Jahre wider. Grundlegende Trends werden somit vermutlich durch eine deutlich höhere Anwendung als Biozid und/oder durch wechselnde lokale Anwendungsschwerpunkte und Eintragsmengen überlagert. Insgesamt betrachtet passen die ermittelten Daten gut zu den für die Jahre 2006-2012 bereits auf der Seite der Umweltprobenbank veröffentlichten Datenreihen (vergl.

https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/investigations/results?genders=0&measurement_params=10560+10561+10562&specimen_types=10080).

Für Terbutryn (s. Abb 1 c)), wurden am Standort Rehlingen für die Jahre 2013, 2017 und 2019 auffällig hohe Werte detektiert. Durch den Einsatz als Biozid für den Materialschutz unter anderem in Fassadenfarben und Putzen (Produktarten 7 und 10; siehe Tabelle 9 im Anhang) kommen beispielsweise Neubau- oder Sanierungsmaßnahmen im Einzugsgebiet oberhalb der Probenahmestelle als mögliche Quellen in Frage. Sowohl bei den Holzschutz- und Filmschutzmitteln als auch bei den Schutzmitteln für Baumaterialien ist davon auszugehen, dass nach einer anfänglichen starken Freisetzung eine längerfristige kontinuierliche Freisetzung geringerer Mengen erfolgt. Dieses Freisetzungsverhalten kann ebenfalls zu deutlichen lokalen und temporären Unterschieden in den Schwebstoffkonzentrationen führen und längerfristige Trends überlagern.

Cybutryn wurde 2011 in Bimmen in deutlich höheren Konzentrationen im Vergleich zu den anderen Jahren und Standorten gefunden. Die Konzentrationen nehmen an diesem Standort

über die Jahre 2011 bis 2016 signifikant ab (LOESS smoother (linear) $p=0,01$). Am Standort Jochenstein wurde Cybutryn hingegen in keinem Jahr oberhalb der BG von 0,03 ng/g nachgewiesen. Aufgrund der Nichtgenehmigung darf Cybutryn seit 2016 nicht mehr als Wirkstoff in Antifouling-Anstrichen für Boote (Produktart 21) eingesetzt werden (siehe Tabelle 9 im Anhang). Die bis 2020 aber immer noch ubiquitär auftretenden geringen Gehalte deuten auf eine anhaltende Freisetzung aus alten Bootsanstrichen oder der unrechtmäßigen Anwendung von Altbeständen hin. Auf Grund der sehr hohen Persistenz von Cybutryn könnte es sich auch um remobilisierte Altlasten wie kontaminierte Böden oder Sedimente handeln.

Deethylterbutryn ist ein Abbauprodukt von Terbutryn und Cybutryn, das insbesondere durch Photoabbau entsteht. Die nachgewiesenen Konzentrationen wiesen eine geringere Variabilität und keine Korrelation mit den Vorläufersubstanzen auf. Es wurde gezeigt, dass Deethylterbutryn bereits in den Fassaden gebildet wird und sich anschließend die Emission von Terbutryn und Deethylterbutryn aus den Materialien unterschiedlich verhält (Bollmann et al. (2016), Paijens et al. (2019)). Während zunächst am meisten Terbutryn eluiert, kommt es mit der Zeit zu einer verstärkten und relativ gleichbleibenden Freisetzung des TP, was ein Grund für die geringere Variabilität der Konzentrationen in den Schwebstoffproben darstellen könnte.

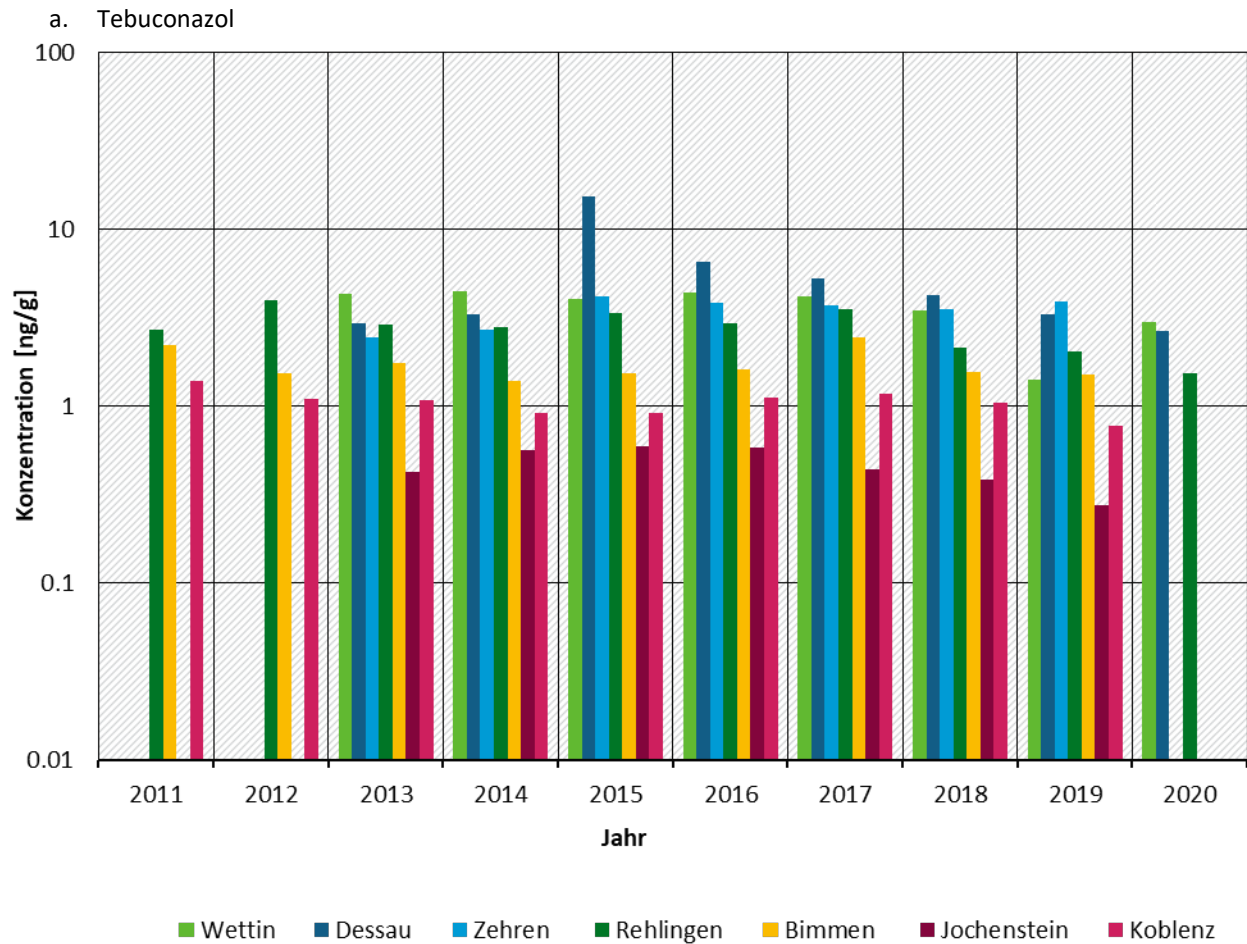
Thiabendazol hat ein breites Anwendungsspektrum als Materialschuttmittel (Biozidanwendung), Pflanzenschutzmittel (Fungizid zur Oberflächenbehandlung von Früchten) und Antiwurmmittel im Tierarzneimittelbereich (siehe Tabelle 9 im Anhang). Die daraus resultierenden diffusen Einträge aus verschiedensten Quellen spiegeln sich in der geringen Variabilität in den Schwebstoffkonzentrationen über die untersuchten Flächen und Jahre wider (s. Abb. 1e)). Die Einsatzmengen als Pflanzenschutzmittel sind sehr gering und die Zulassung als Holzschutzmittel ist 2020 ausgelaufen. Derzeit sind in Deutschland und in den Mitgliedsstaaten der Europäischen Union keine Tierarzneimittel verfügbar, in denen Thiabendazol als wirksamer Bestandteil enthalten ist. Auf welche Quellen/Anwendungen das ubiquitäre Vorkommen von Thiabendazol zurückzuführen ist, lässt sich sehr schwer sagen. Verbrauchsdaten aufgeschlüsselt nach den jeweiligen Anwendungsgebieten wären hilfreich bei der Einordnung der Quellen. Ob das Auslaufen der Zulassung als Holzschutzmittel zu geringeren Schwebstoffkonzentrationen führt, wird sich in den nächsten Jahren zeigen.

Insgesamt betrachtet lässt sich für die oben genannten Biozide kein eindeutiger zeitlicher Trend in den Daten ableiten. Weder ist ein deutlicher Anstieg noch ein Abstieg in den Konzentrationen über den betrachteten Zeitraum von 2011 bis 2020 zu erkennen. Sofern es zu keinen weiteren Zulassungsbeschränkungen oder Produktveränderungen kommt, ist demnach auch in den nächsten Jahren für die hier untersuchten Biozide nicht mit einer Veränderung der Belastungssituation zu rechnen. Bezüglich der untersuchten Flächen lässt sich feststellen, dass die Donau bei Jochenstein die geringsten Belastungen aufweist. Hier ist der Einfluss durch kommunale Kläranlagen und landwirtschaftliche Flächen am geringsten. Kleinere Gewässer wie die Saar, Saale und Mulde weisen höhere Konzentrationen im Schwebstoff auf als der Rhein. Dies ist vermutlich auf einen höheren Klarwasseranteil zurückzuführen (UBA-Texte 59/2018).

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass zur Abschätzung der Entwicklung der flächendeckenden Belastungssituation von Bioziden zukünftig weiterhin wichtig ist, möglichst viele Gewässer und Messstellen einzubeziehen und die Betrachtungsräume möglichst groß zu wählen.

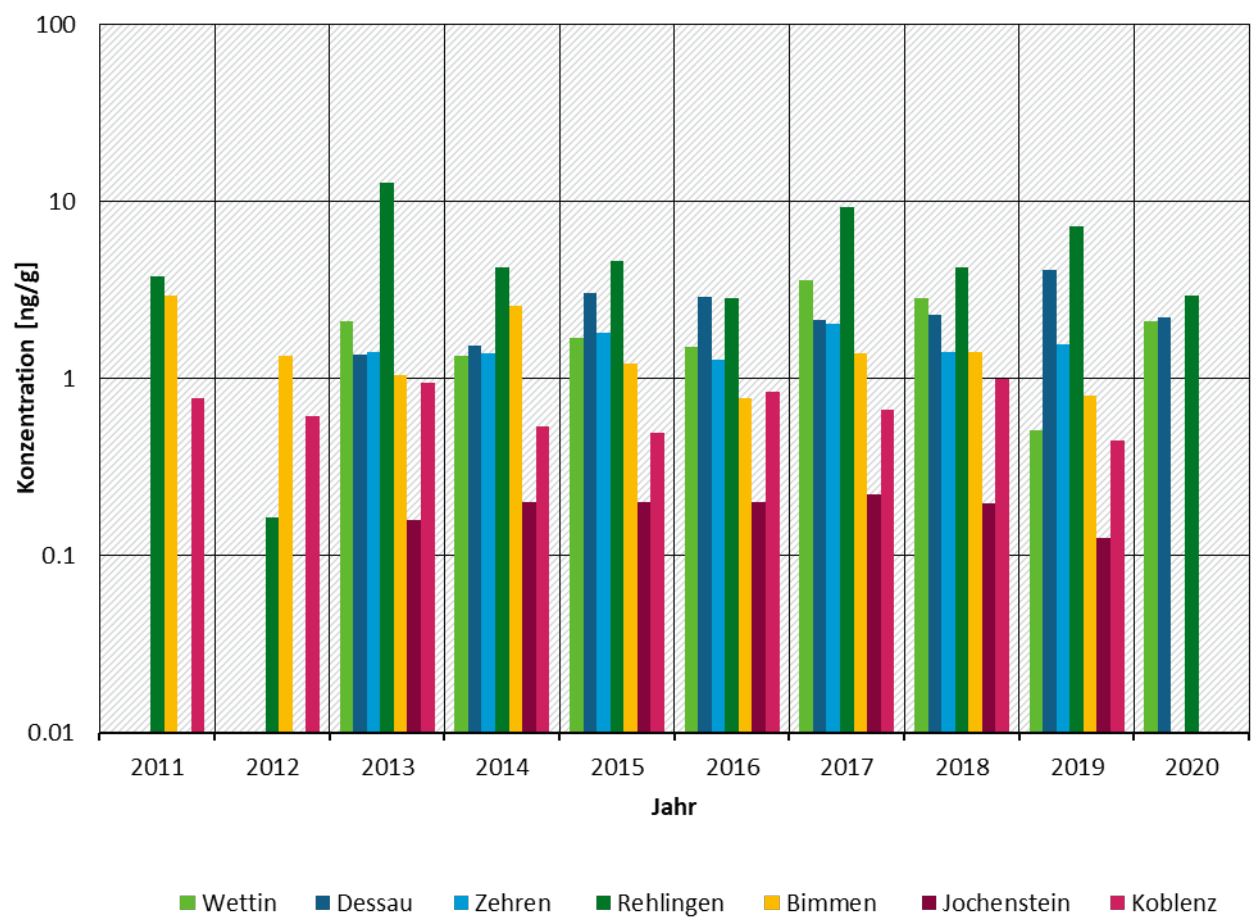
Die gefunden Konzentrationen liegen deutlich unter den jeweiligen PNEC für Sedimente, so dass in den untersuchten Gewässern von keiner unmittelbaren Umweltgefährdung durch die Einzelstoffe auszugehen ist.

Abbildung 1: Mittelwerte (n=2) der Konzentrationen (ng/g TG) der Biozide Propiconazol (a), Tebuconazol (b), Terbutryn (c), Deethylterbutryn (d), Thiabendazol (e), Cybutryn (f), Triclosan (g) und Methyltriclosan (h) in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank aus den Jahren 2011 bis 2020 an sieben verschiedenen Probenahmestandorten. Jahre 2011, 2012 und 2020 nicht alle Standorte analysiert



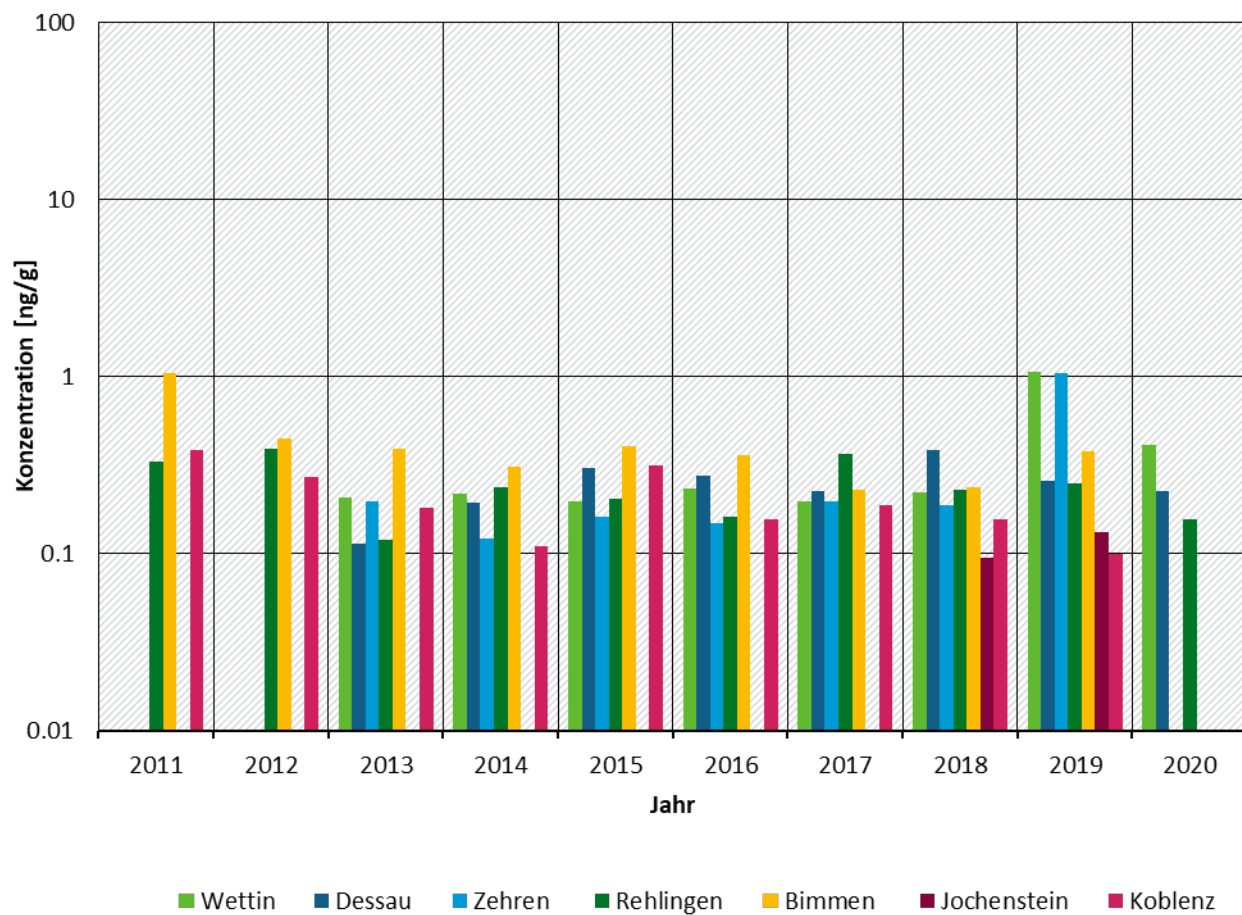
Quelle: eigene Abbildung BfG

b. Terbutryn

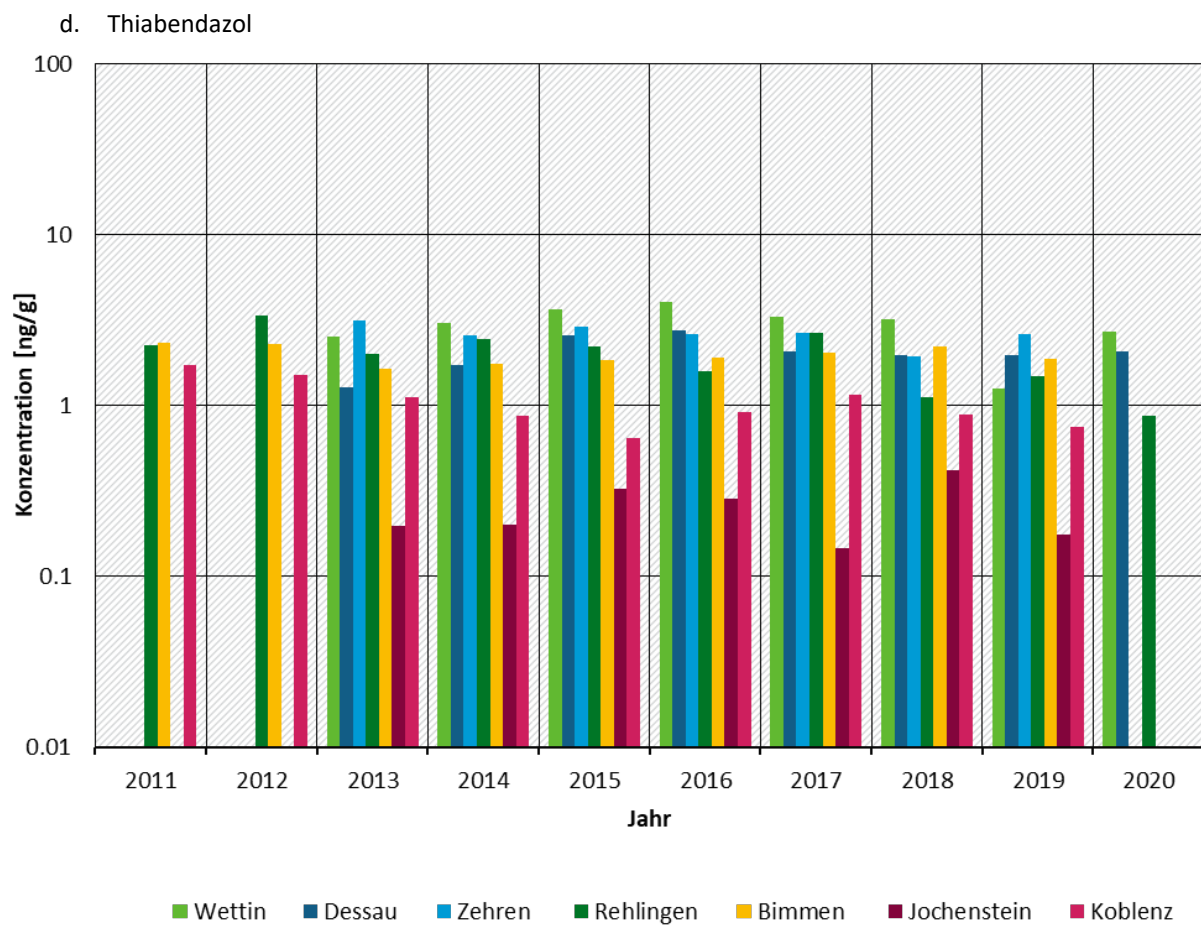


Quelle: eigene Abbildung BfG

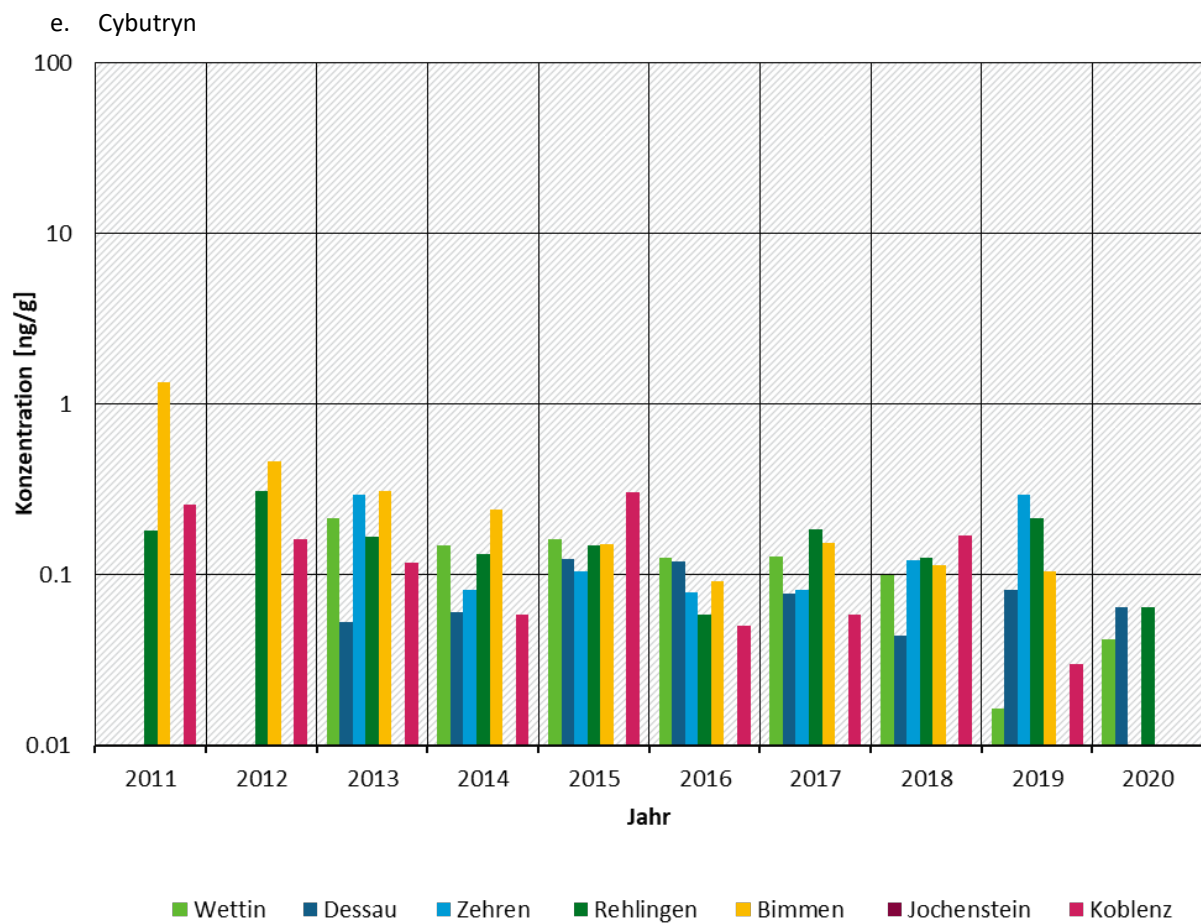
c. Deethylterbutryn



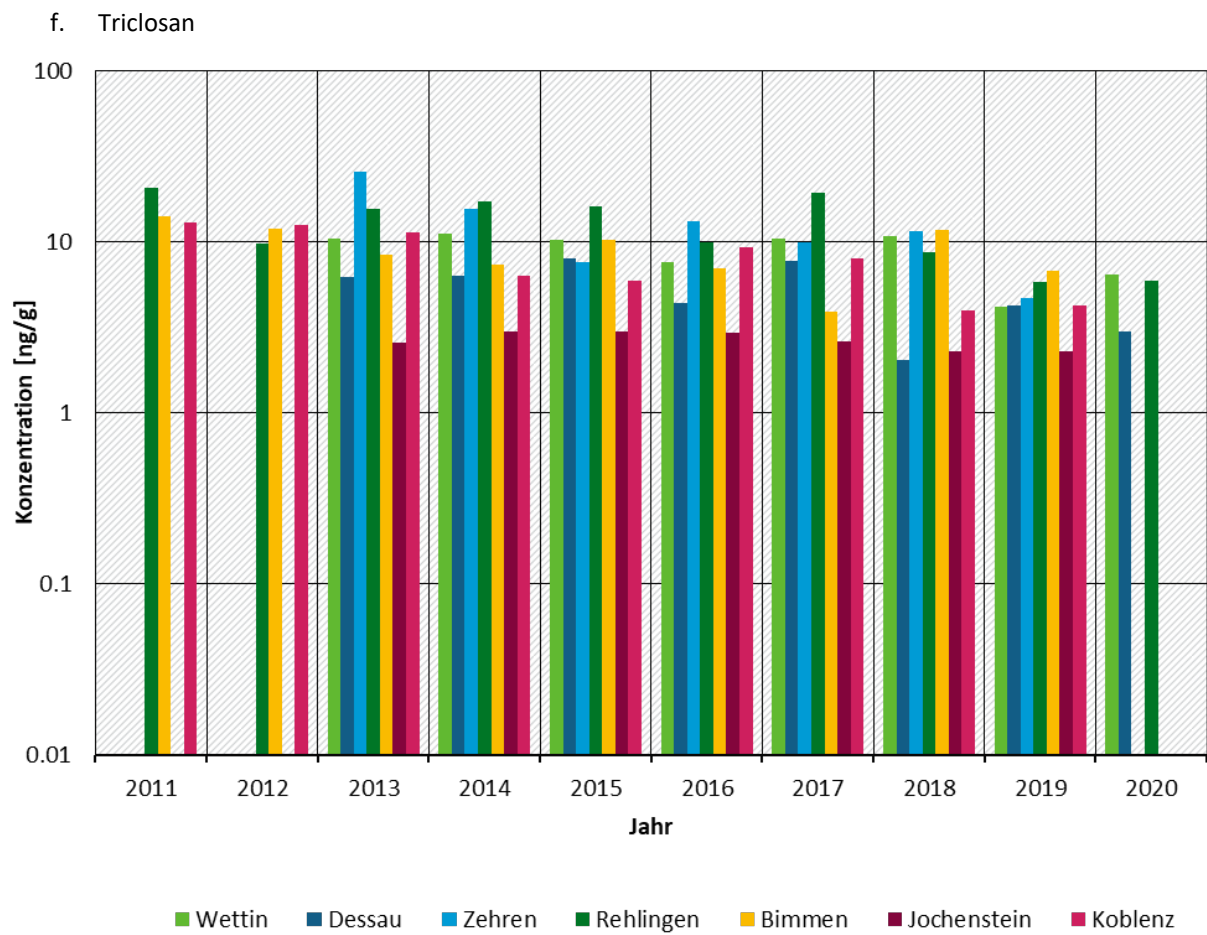
Quelle: eigene Abbildung BfG



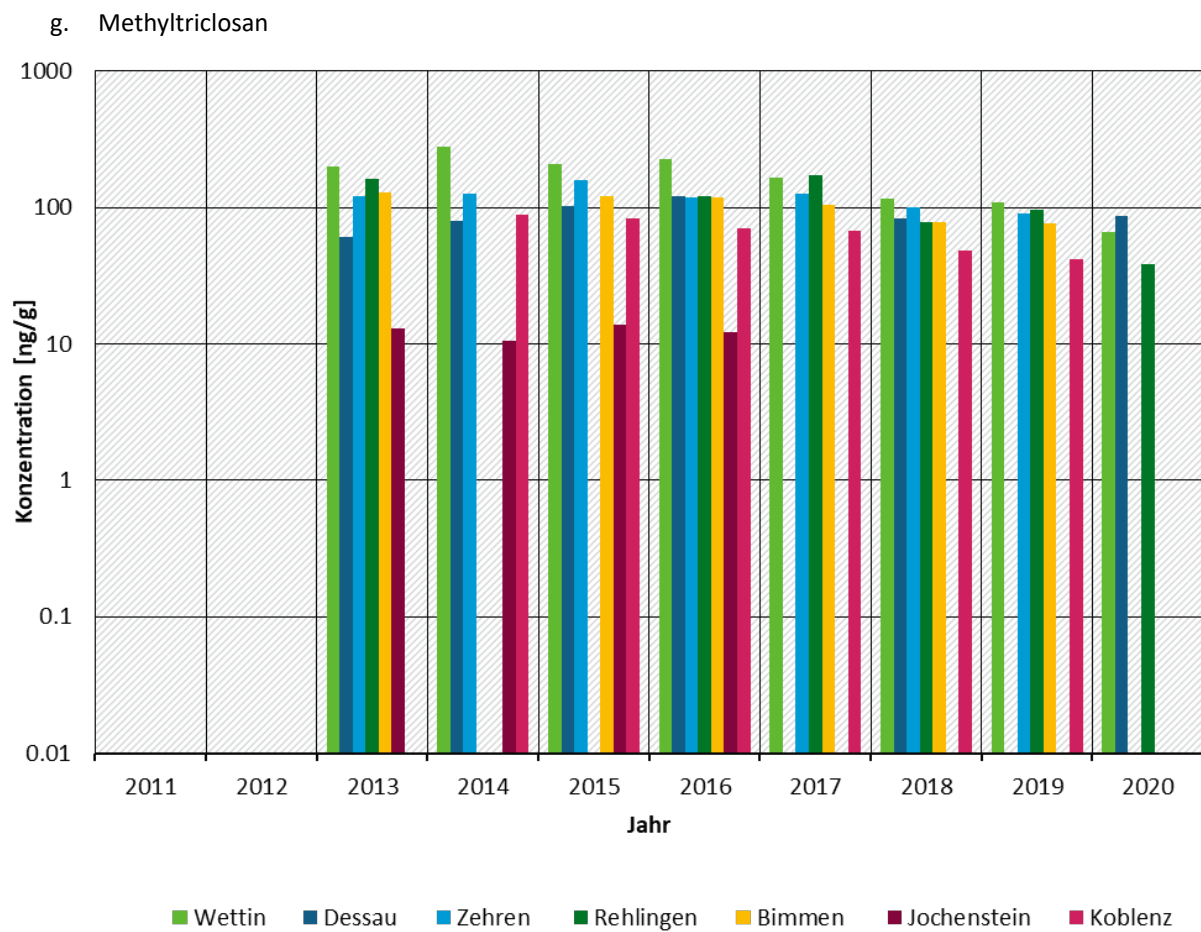
Quelle: eigene Abbildung BfG



Quelle: eigene Abbildung BfG

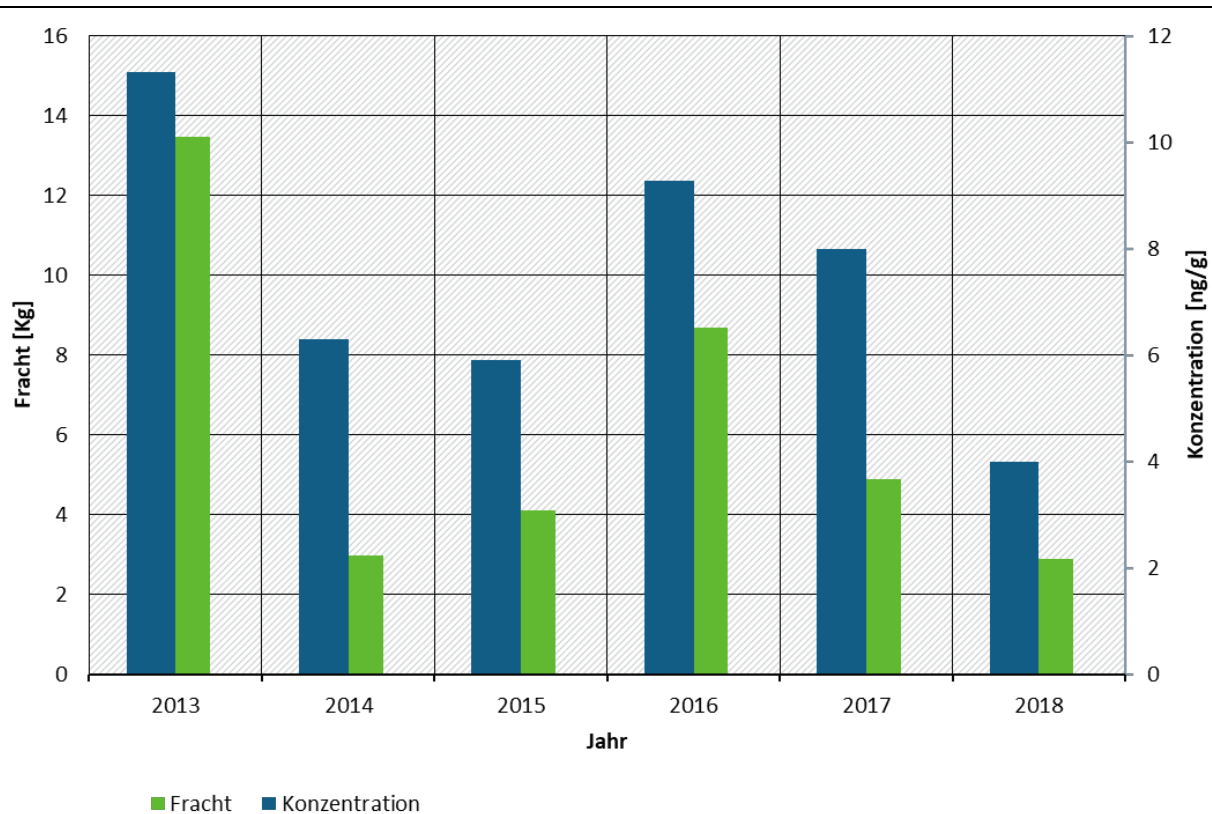


Quelle: eigene Abbildung BfG



Quelle: eigene Abbildung BfG

Abbildung 2: Vergleich von Schwebstoffkonzentrationen und Jahresfrachten für Triclosan am Standort Koblenz

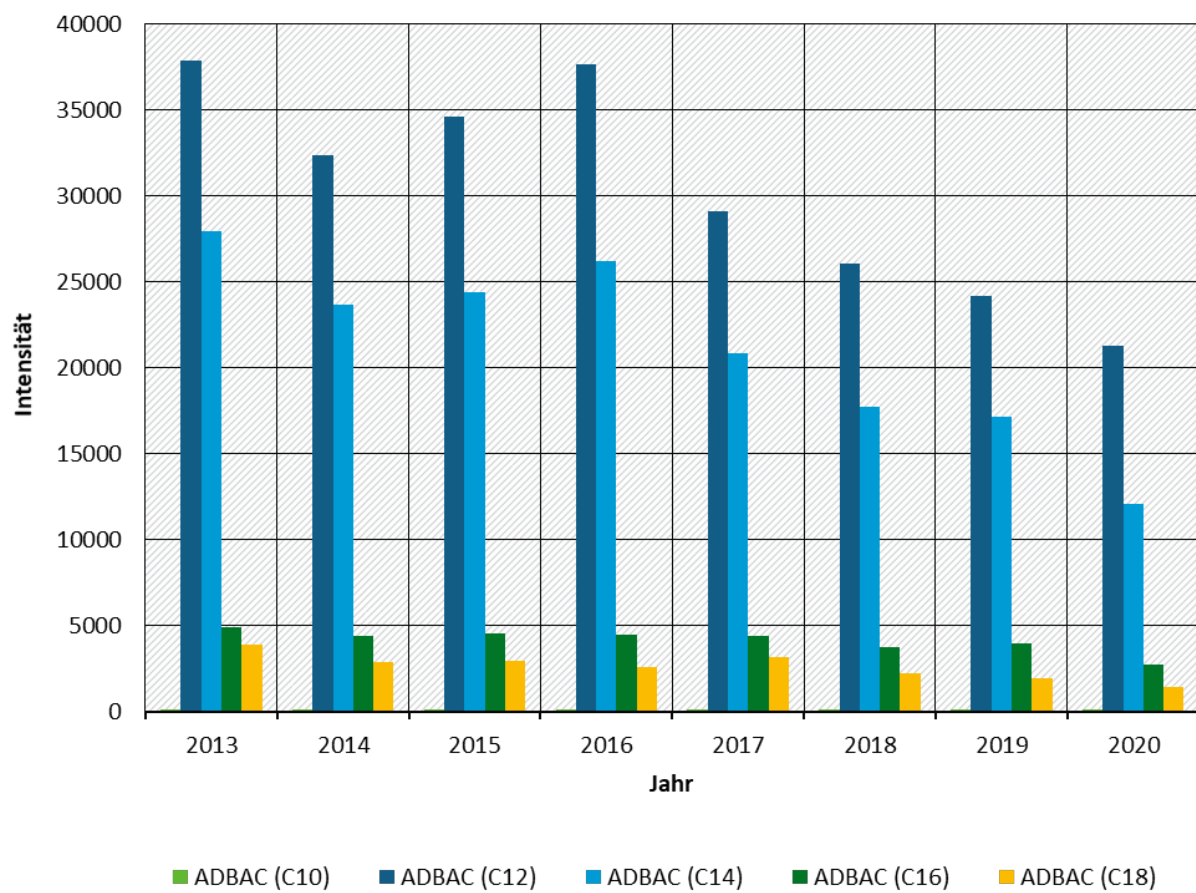


Quelle: eigene Abbildung BfG

4.2 Biozide der Gruppe II (Quartäre Ammoniumverbindungen, QAV)

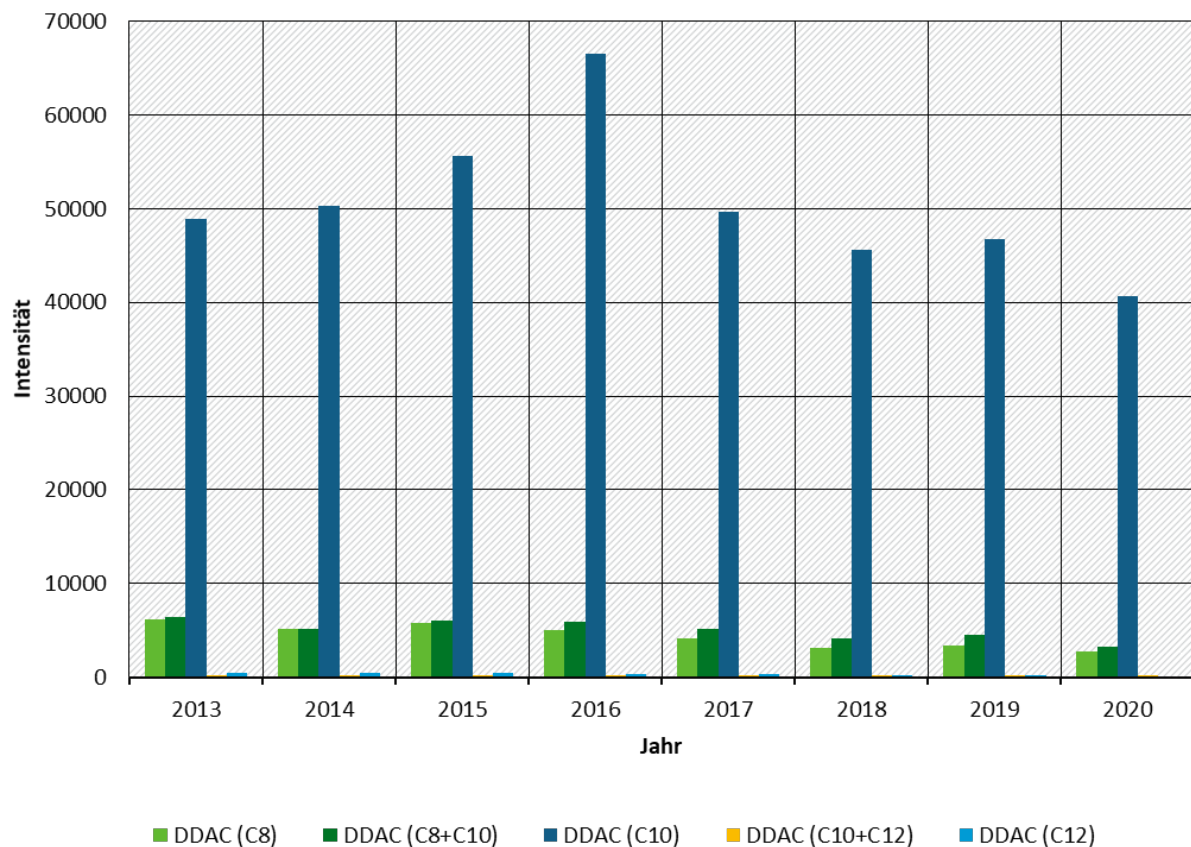
Bei den als Biozide eingesetzten QAV handelt es sich um die Chloride von Alkyldimethylbenzylammonium (ADBAC) und Dialkyldimethylammonium (DDAC), wobei die Alkylketten unterschiedlich lang sein können. Eingesetzt werden in der Regel technische Gemische mit verschiedenen Kettenlängen über einen bestimmten Bereich (z.B. C10-C14). Sie werden in verschiedenen Bereichen, insbesondere auch zur Flächendesinfektion (Produktart 2) verwendet (siehe Tabelle 9 im Anhang). Zur Erfassung der Verteilung der einzelnen Homologen wurde ein Screening auf ADBAC (C10-C18) und DDAC (C8-C12) durchgeführt. Abbildungen 3 und 4 zeigen die typischen Verteilungen am Beispiel vom Standort Rehlingen. Aus der Gruppe der ADBAC entfallen ca. 90 % der Intensität auf die Kettenlängen C12 und C14 und bei den DDAC entfallen >90 % auf das Dimethyldidecylammonium (C10). Die Verhältnisse der einzelnen Kettenlängen zueinander sind über die verschiedenen Jahre und Standorte weitestgehend konstant. Für eine Trendermittlung reicht es folglich sich bei der Quantifizierung auf die Hauptkettenlängen zu beschränken.

Abbildung 3: Verteilung der Kettenlängen ADBAC (C10-C18) am Standort Rehlingen (Saar)



Quelle: eigene Abbildung BfG

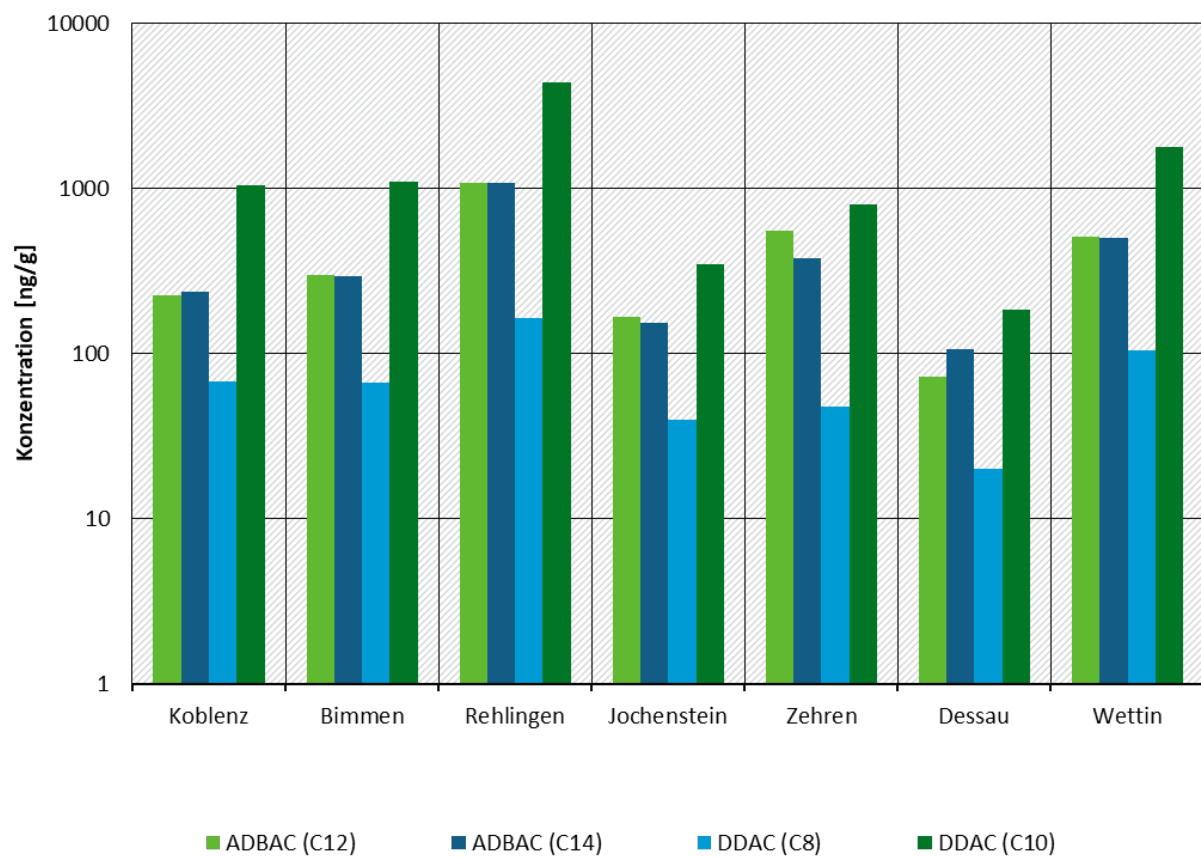
Abbildung 4: Verteilung der Kettenlängen DDAC (C8-C12) am Standort Rehlingen (Saar)



Quelle: eigene Abbildung BfG

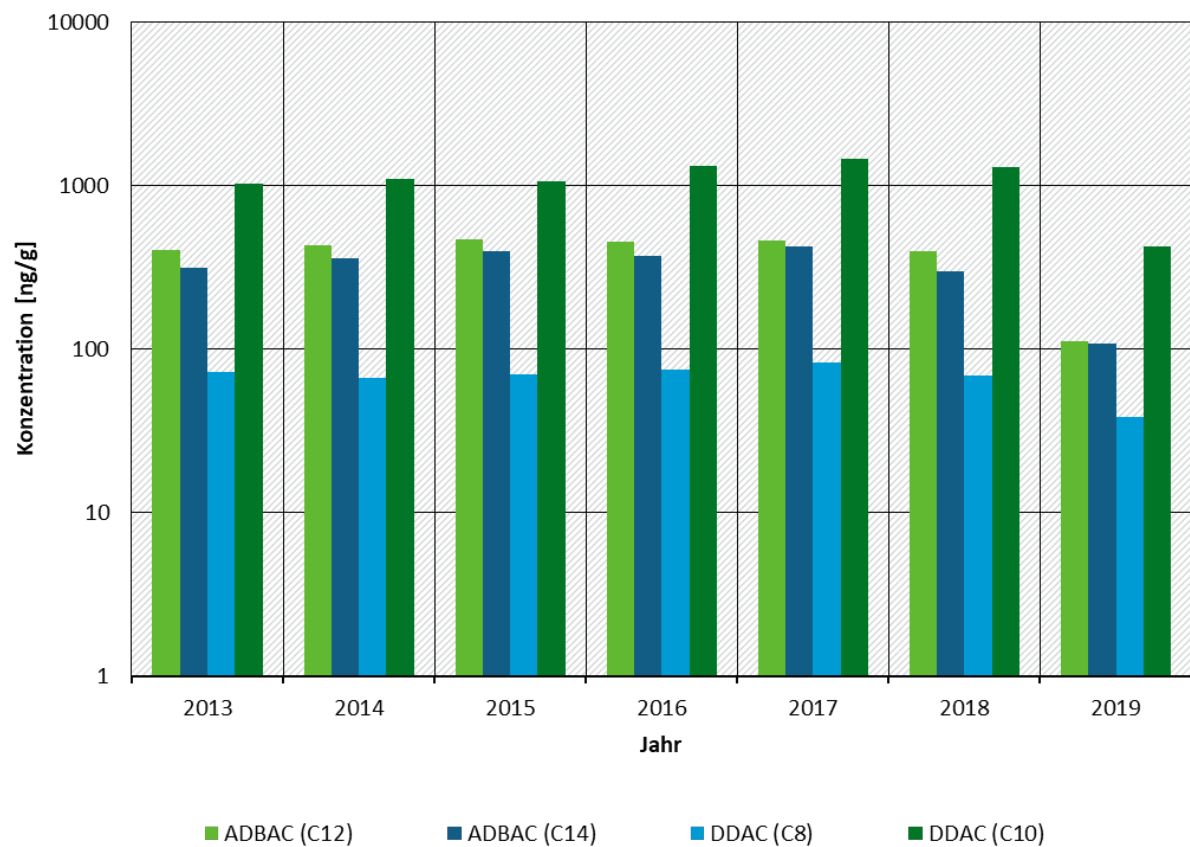
Aufgrund dieser Screening-Ergebnisse wurden für die Quantifizierung ADBAC-C12 und ADDBAC-C14 und DDAC-C8 und DDAC-C10 ausgewählt. Die Konzentrationen dieser QAV lagen im Bereich von 18 bis 5500 ng/g und damit deutlich höher als die von Triclosan und der Biozide aus der Gruppe I. An allen Standorten und in allen Jahren wurden für DDAC-C10 die höchsten Konzentrationen von bis zu 5500 ng/g gemessen (s. Tabelle 11 im Anhang). Die Konzentrationen für DDAC-C10 lagen in der Regel deutlich über der Summe aus den Konzentrationen für ADBAC-C12 und ADBAC-C14. Die Verhältnisse der einzelnen QAV zueinander waren in der Regel für einen Standort über die Jahre konstant, schwankten allerdings zwischen den Standorten. So war der Anteil von ADBAC-C12 und C14 in Zehren (Elbe) und Jochenstein (Donau) wesentlich größer als in der Saar und im Rhein. Dies könnte auf unterschiedliche Anwendungsgebiete oder Produktpräferenzen zurückzuführen sein. Die höchste QAV-Belastung wurde in Rehlingen (Saar) gemessen. An diesem Standort betrug die Gesamtkonzentration der vier QAV bis zu 8,7 µg/g. Auch hier ist dies vermutlich auf den hohen Abwasseranteil in der Saar zurückzuführen.

Abbildung 5: Median der QAV-Belastung (ng/g TG) in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank von sieben verschiedenen Standorten über die Jahre 2013-2020



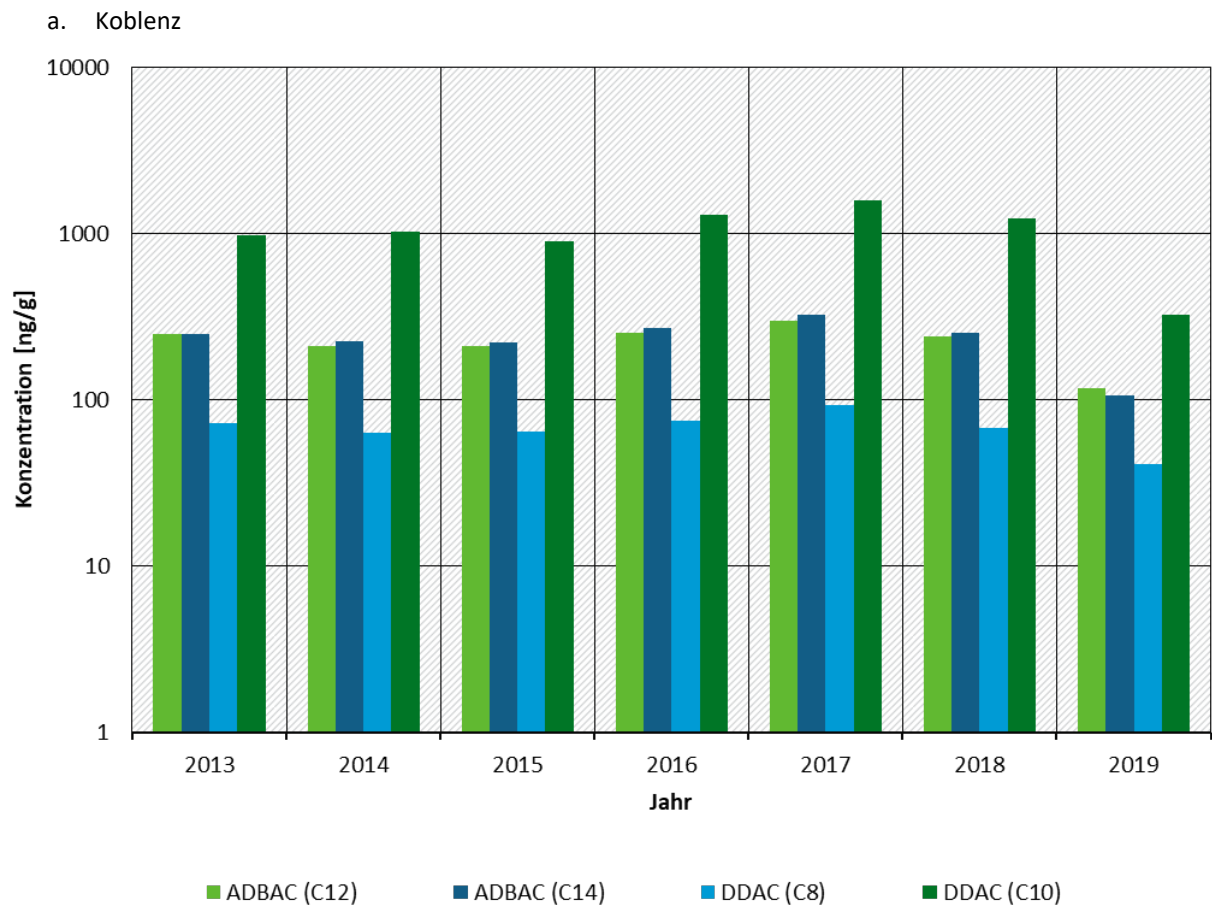
Quelle: eigene Abbildung BfG

Abbildung 6 Median der QAV-Belastung (ng/g TG) in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank für die Jahre 2013-2020 über sieben verschiedenen Standorte

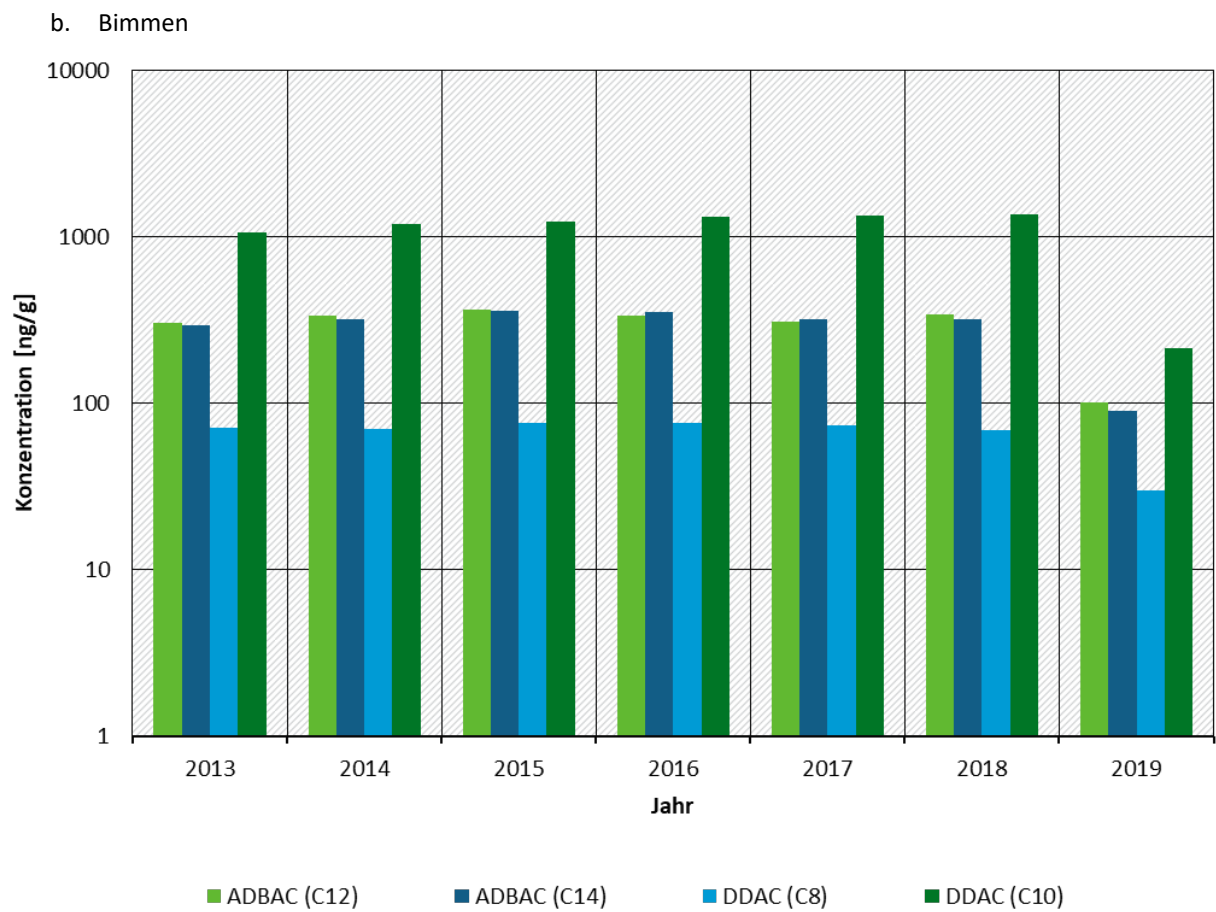


Quelle: eigene Abbildung BfG

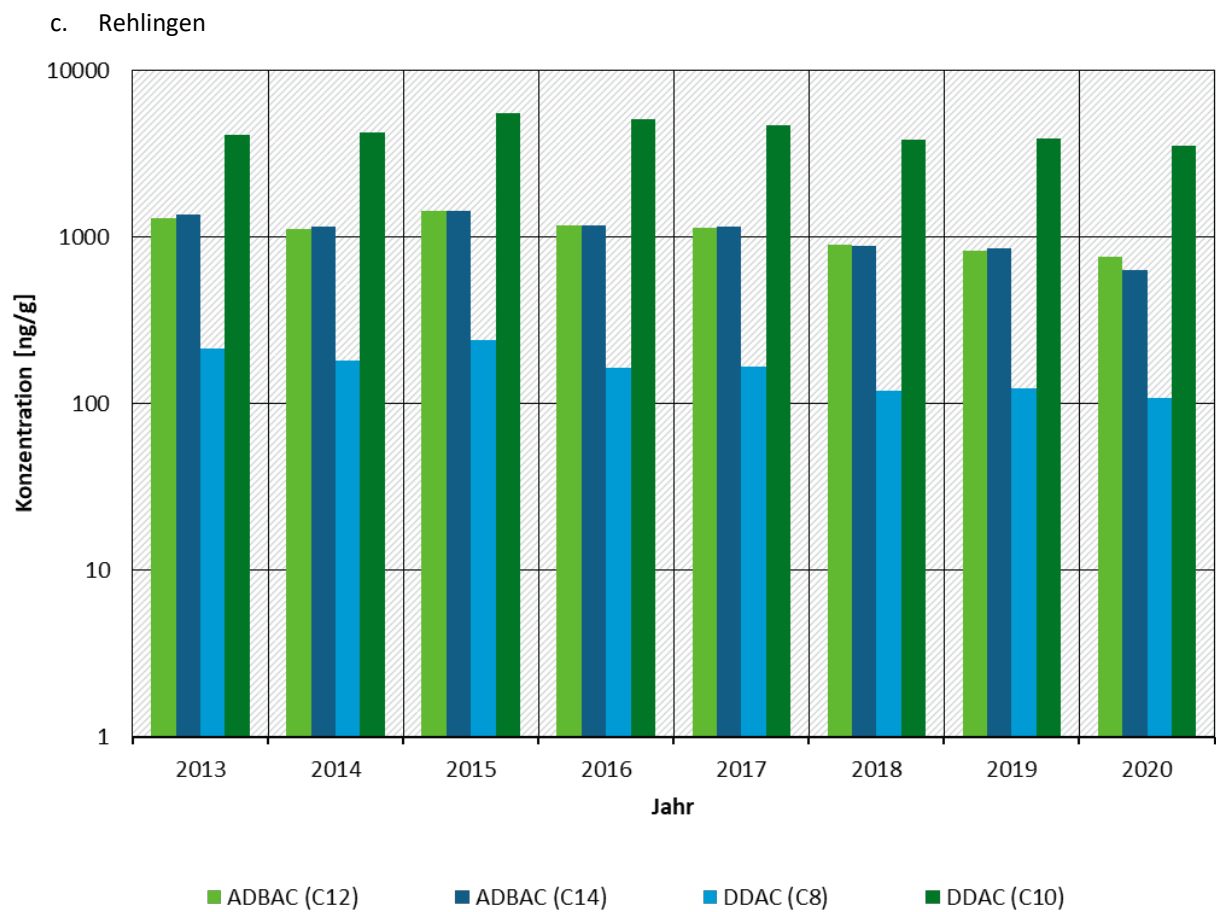
Abbildung 7: Mittelwerte (n=2) der Konzentrationen (ng/g TG) der QAV in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank aus den Jahren 2013 bis 2019 (2020) in a) Koblenz, b) Bimmen, c) Rehlingen, d) Jochenstein, e) Zehren, f) Dessau, g) Wettin



Quelle: eigene Abbildung BfG

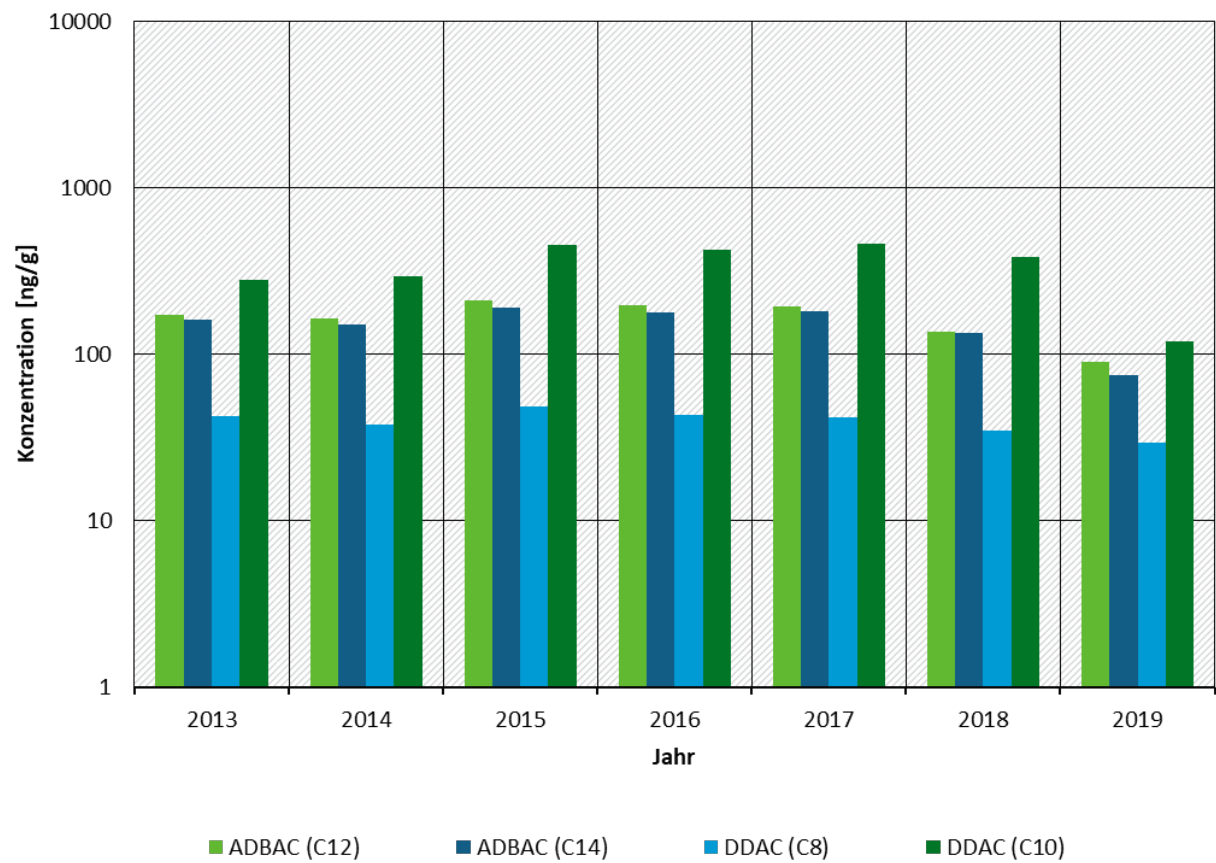


Quelle: eigene Abbildung BfG

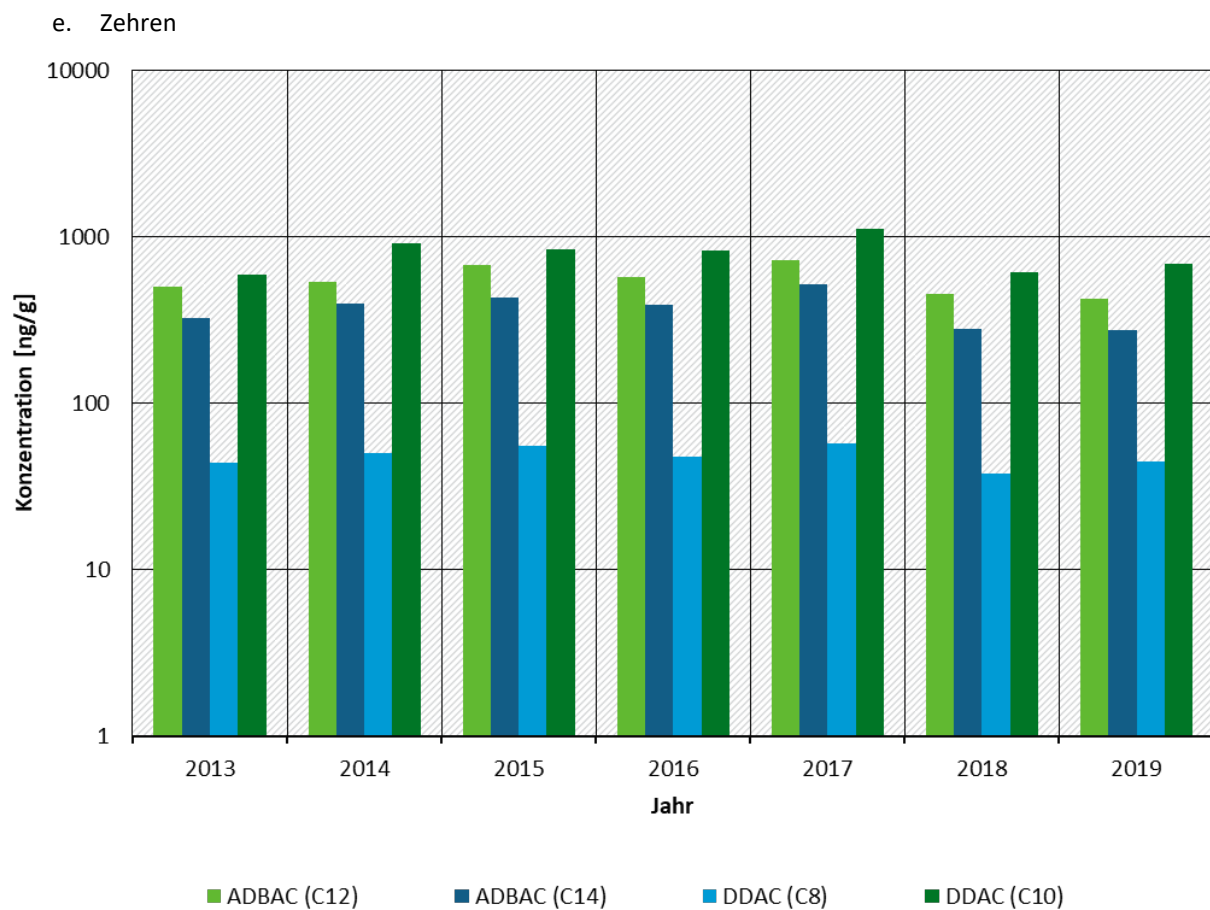


Quelle: eigene Abbildung BfG

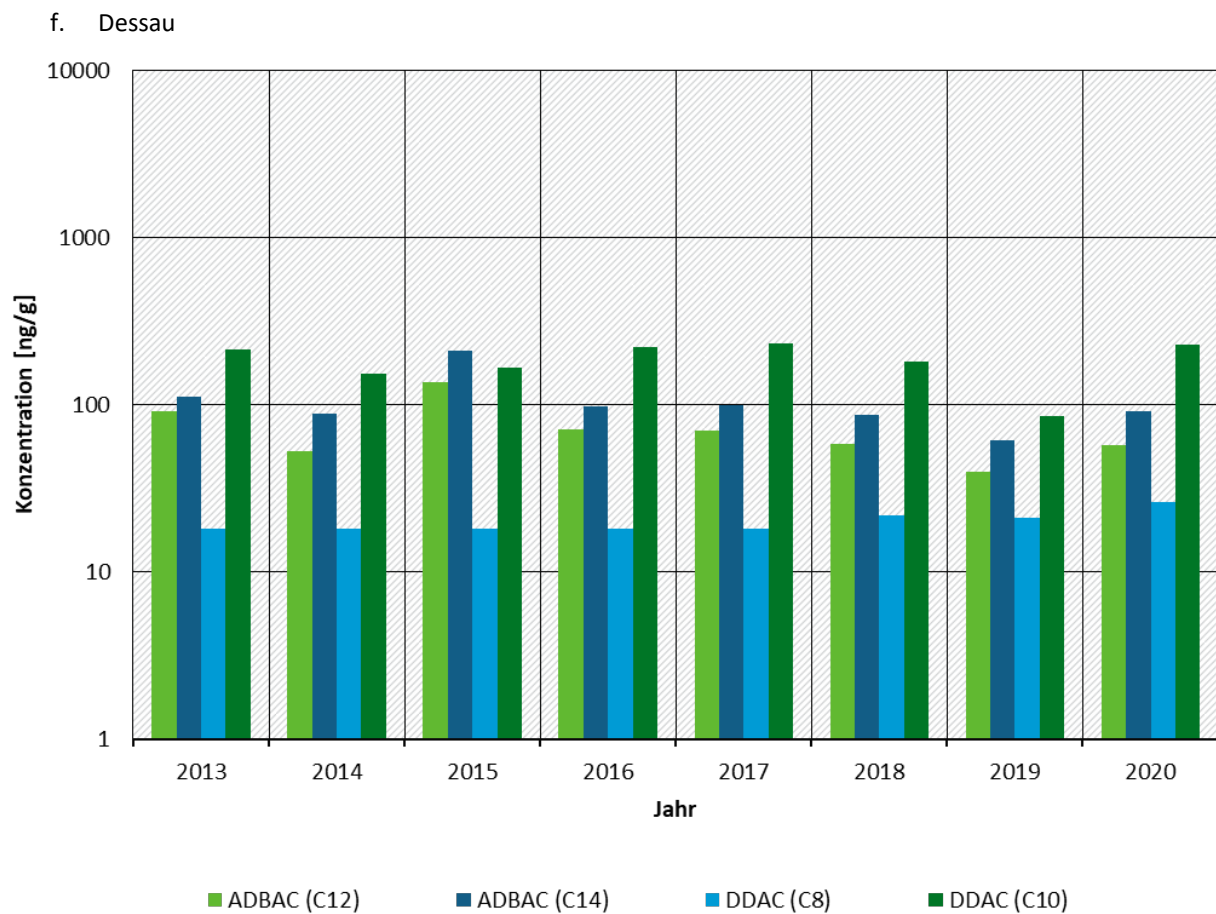
d. Jochenstein



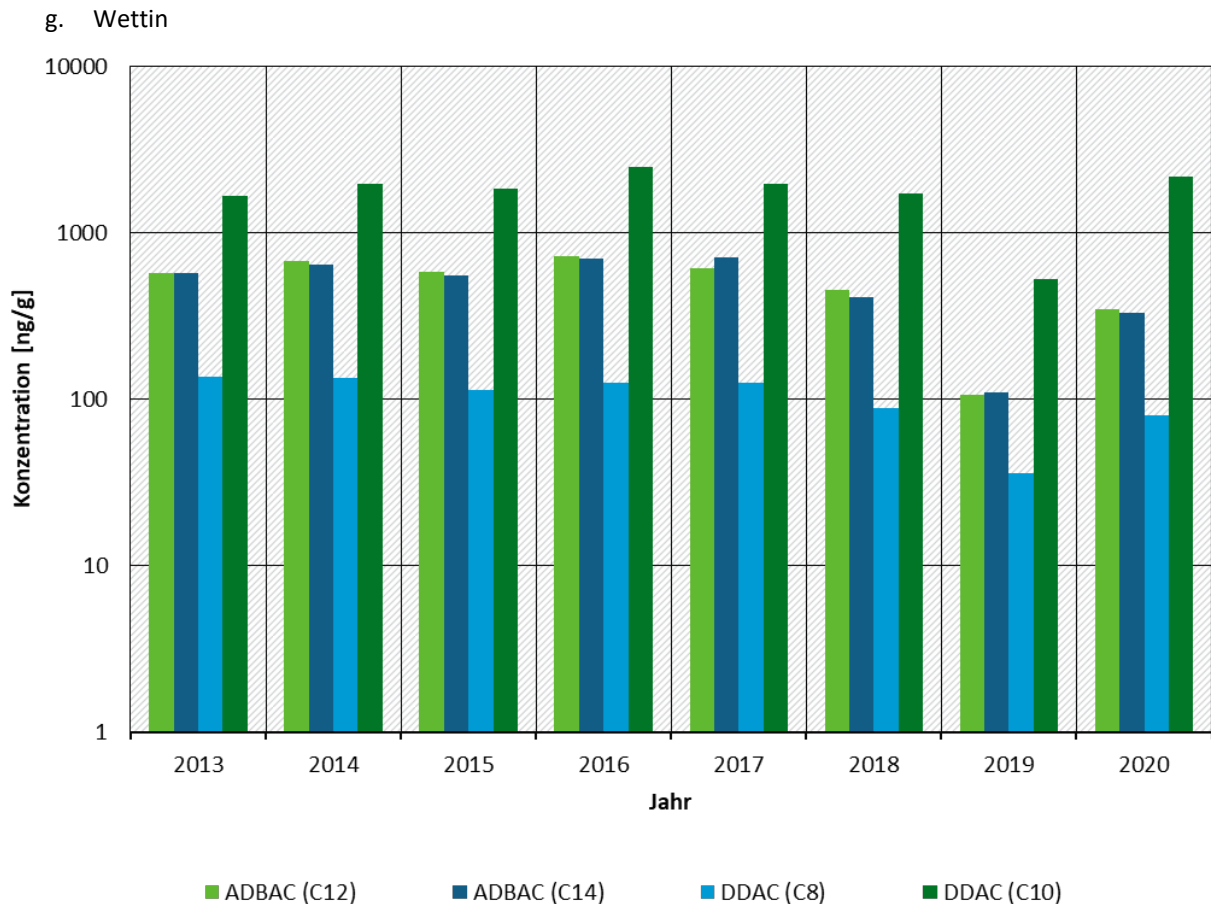
Quelle: eigene Abbildung BfG



Quelle: eigene Abbildung BfG



Quelle: eigene Abbildung BfG



Quelle: eigene Abbildung BfG

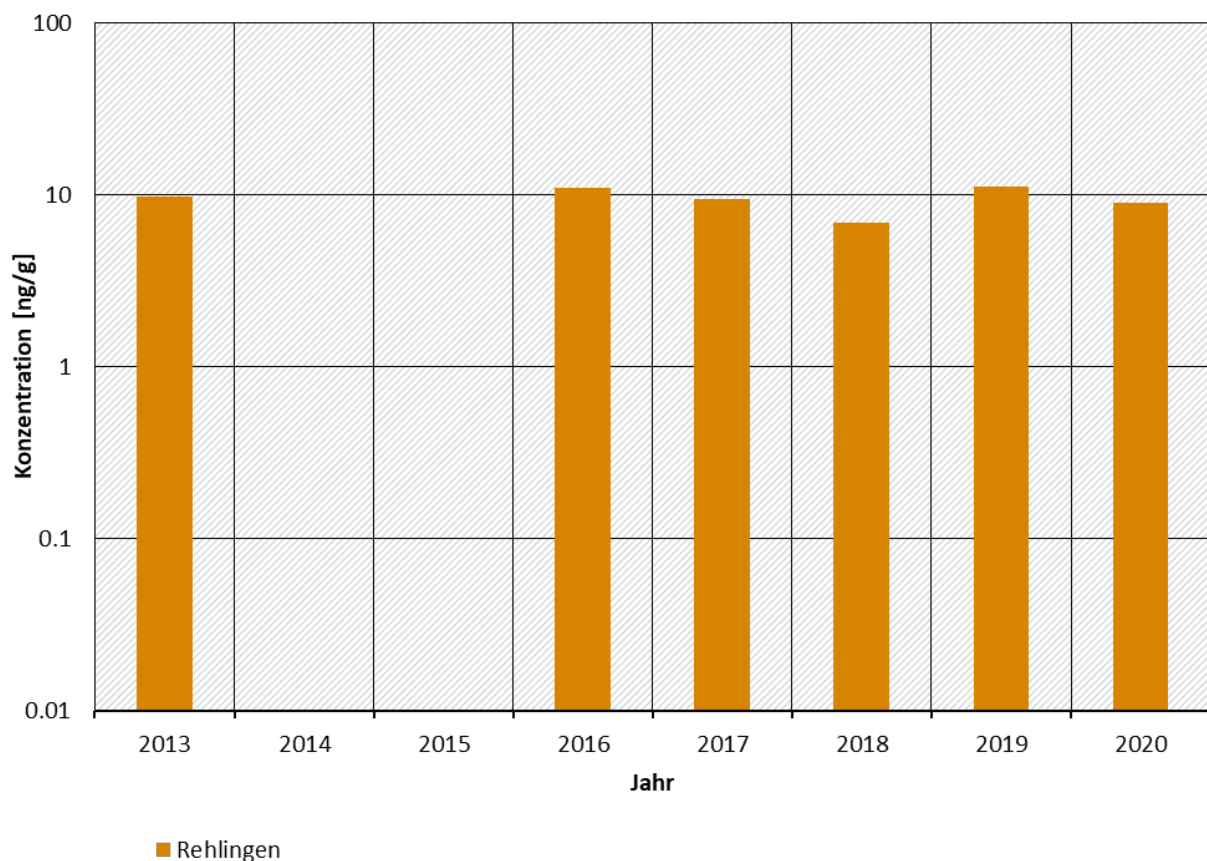
Über alle Standorte und QAV betrachtet lässt sich für den betrachteten Zeitraum von 2013 bis 2019 (2020) weder ein ansteigender noch ein fallender Trend in den Konzentrationen ableiten (Abbildung 6). Bemerkenswert ist der an manchen Standorten sehr starke (bis zu Faktor 6) Konzentrationsrückgang für sämtliche gemessene QAV im Jahr 2019 (Abbildung 7 a-g). Für die Standorte Dessau und Wettin liegen auch Daten für 2020 vor und hier zeigt sich ein Wiederanstieg der Konzentrationen auf ein ähnliches Niveau wie in den Jahren vor 2019. Auch für die Biozide aus der Gruppe der QAV ist demnach vermutlich zunächst nicht mit einer abnehmenden Gewässerbelastung zu rechnen. Bezüglich einer toxikologischen Betrachtung sollte auf jeden Fall neben Einzelsubstanzen auch die Mischungstoxizität sämtlicher QAV berücksichtigt werden.

4.3 Pyrethroide

Von den untersuchten Pyrethroiden, die als Holzschutzmittel (Produktart 8) und/oder Insektizide (Produktart 18) Anwendung finden (siehe Tabelle 9 im Anhang), konnten nur in sieben Proben Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze bzw. in 25 Proben oberhalb der Nachweisgrenze ermittelt werden. Die höchsten Werte für Permethrin wurden mit 11,2 ng/g (5,3 ng/g cis-Permethrin und 5,9 ng/g trans-Permethrin) 2019 in der Saar bei Rehlingen gefunden. Generell konnte nur für diese Substanz und den Standort Rehlingen ein zeitlicher Verlauf aufgestellt werden (s. Abbildung 8). Dabei zeigte sich eine vergleichsweise konstante Belastung zwischen 6,9 und 11,2 ng/g und somit kein Konzentrationstrend. Die Konzentrationen überschreiten deutlich die PNEC von 1,0 ng/g. Ansonsten konnten noch D-trans-Allethrin und

trans-Deltamethrin vereinzelt nachgewiesen werden. Auf Grund der hohen Wirksamkeit der Substanzen und den damit verbundenen vergleichsweise geringeren Einsatzmengen liegen die Konzentrationen in den Schwebstoffen der untersuchten Gewässer zum größten Teil unterhalb der Nachweisgrenze. Allerdings sind auf Grund der hohen Wirksamkeit auch die PNECs dieser Substanzen für Sedimente sehr gering (z.B. 1,64 ng/g für Transfluthrin), so dass aus ökotoxikologischer Sicht auch sehr geringe Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenzen teilweise relevant sein können. Dementsprechend ist der Einsatz hochempfindlicher Methoden unabdingbar. Die Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen der im Projekt eingesetzten Methode lagen bei 1-5 bzw. 3-15 ng/g und damit im Bereich auch anderer publizierter Methoden (You et al. (2010)). Zur flächendeckenden Erfassung der Konzentrationen und besseren Abschätzung des Risikos für sedimentlebende Organismen besteht ein dringender Bedarf an der Entwicklung empfindlicherer Methoden.

Abbildung 8: Konzentrationen (ng/g TG) von Permethrin in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank aus den Jahren 2013 und 2016 bis 2020 in Rehlingen



2014 und 2015 auf Grund von fehlendem Probenmaterial nicht analysiert

Quelle: eigene Abbildung BfG

4.4 Suspect-Screening

Die Probenextrakte wurden mittels LC-HRMS analysiert und die Analysendaten nach den exakten Massen aus der Tabelle 10 (siehe Anhang) durchsucht. Es konnte eine Reihe von übereinstimmenden Massensignalen gefunden werden. Allerdings stand in den meisten Fällen entweder kein Vergleichsspektrum zur Verfügung oder es wurde auf Grund der geringen Intensitäten kein MS²-Spektrum aufgenommen. Mit Fenpropimorph, Octhilonon (OIT) und 2-Hydroxy-Terbutylazin konnten jedoch drei Biozide aus der Liste gesichert nachgewiesen

werden (s. Tabelle 8). Zusätzlich konnte Piperonylbutoxid (PBO) nachgewiesen werden, wobei kein Abgleich mit der Retentionszeit erfolgte. Die Intensitäten und zeitlichen Verläufe sind für Fenpropimorph an den drei Standorten Bimmen, Wettin und Zehren sehr ähnlich (Abb. 9). In den Proben aus den Jahren 2019 und 2020 ist Fenpropimorph nicht mehr nachweisbar, was auf die Rücknahme der Zulassung als Pflanzenschutzmittel im Jahr 2019 (Aufbrauchsfrist endete 2020, siehe Tabelle 9 im Anhang) zurückzuführen ist. Dies scheint generell zu einem Rückgang der Einsatzmengen und damit der Einträge in die Umwelt geführt zu haben. 2-Hydroxy-Terbutylazin konnte in Zehren und Rehlingen nachgewiesen werden (Abb. 10). Octhilinin (OIT), das vielfältig als Materialschutzmittel eingesetzt wird (siehe Tabelle 9 im Anhang), wurde nur in Rehlingen in den Jahren 2016-2020 gefunden (Abb. 11). Die Intensitäten sind sehr gering und der fehlende Nachweis für die Jahre 2013, 2014 und 2015 könnte daran liegen, dass die Empfindlichkeit der Methode nicht ausreichend war. Piperonylbutoxid (PBO) wurde in Proben aus Zehren und Bimmen nachgewiesen (Abb. 12). Auch hier ist der fehlende Nachweis im Jahr 2019 vermutlich auf eine nicht ausreichende Empfindlichkeit zurückzuführen.

Die Empfindlichkeit der eingesetzten Screening-Methode ist deutlich geringer als die der LC-MS/MS Methode für die ausgewählten Biozide. Eine Gegenüberstellung der über das Screening ermittelten Peakintensitäten und den über die Targetanalytik ermittelten Konzentrationen verdeutlicht dies. Abbildung 13 verdeutlicht dies am Beispiel des Tebuconazols. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den Intensitäten und den Konzentrationen. Aus der Regressionsgleichung ergibt sich durch Einsetzen der beim Peakpicking definierten minimalen Peakintensität von 10 die Nachweisgrenze. Für Tebuconazol wurde auf diese Weise eine Nachweisgrenze von 0,5 ng/g, für Propiconazol 1,1 ng/g und für Terbutryn 0,4 ng/g abgeschätzt. Diese Werte liegen Faktor 13-40 über den Bestimmungsgrenzen der Targetmethoden. Diese Abschätzung berücksichtigt noch nicht, dass für einen eindeutigen Nachweis auch ein MS²-Spektrum vorliegen muss. Ob ein MS²-Spektrum aufgezeichnet wird, hängt nicht nur von der Konzentration der Substanz, sondern auch von der Anzahl und Intensität co-eluierender Matrixbestandteile ab. Dieser Einfluss lässt sich nur sehr schwer abschätzen, führt aber zu einer weiteren Erhöhung der Nachweisgrenzen. Des Weiteren ist auch nicht klar, ob die eingesetzte Methode für alle Substanzen aus der Liste geeignet war. So können unpolare Stoffe bei der Probenextraktion oder -aufarbeitung verloren gehen oder eine Messung im ESI+ Modus ist auf Grund der Molekülstruktur nicht zielführend. Ein Nicht-Nachweis im Screening bedeutet folglich nicht, dass die Substanzen nicht in den Proben vorhanden waren.

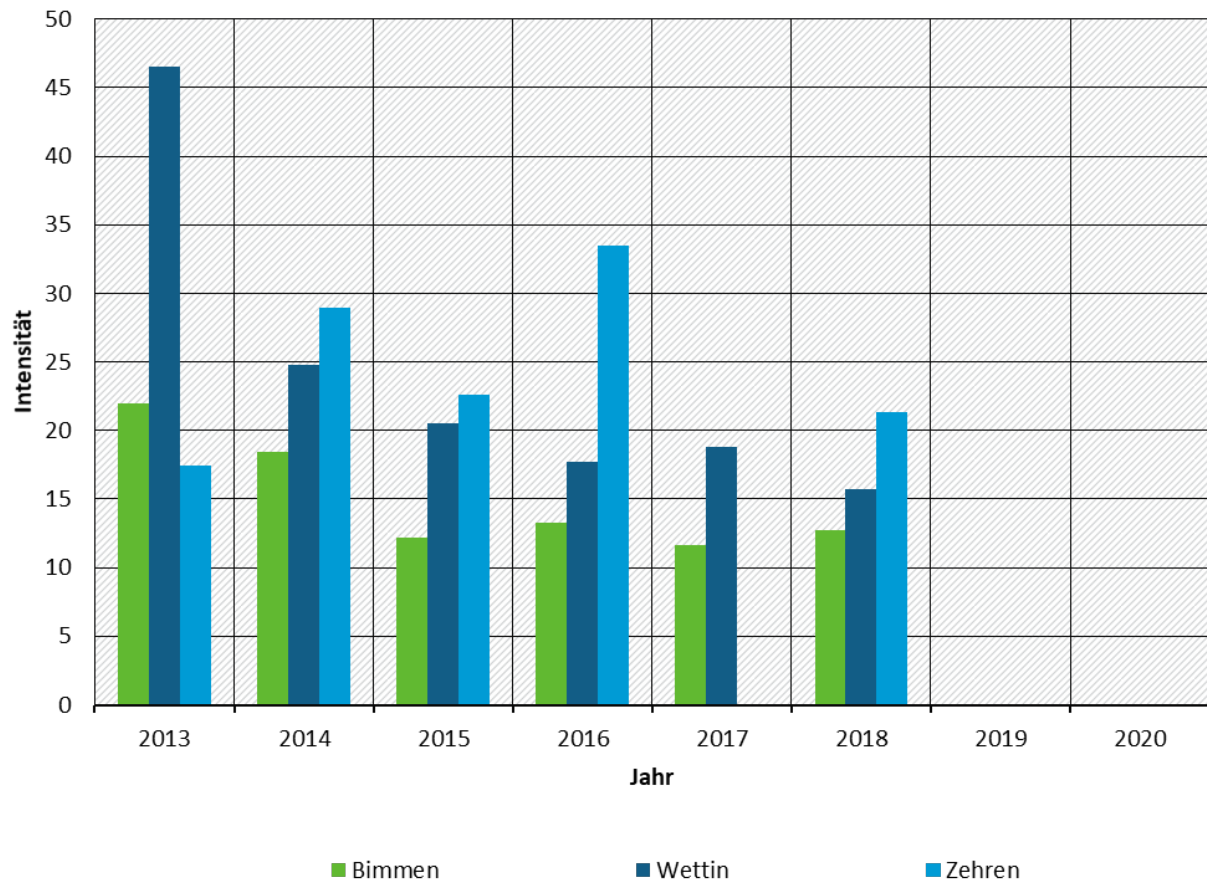
Tabelle 8: Gefundene Substanzen aus dem Suspect-Screening. Identifizierungslevel: 1) eindeutige Identifizierung über MS, MS² und Retentionszeit (RT), 2) Identifizierung über MS, MS², 5) exakte Masse stimmt überein

Standort	m/z	RT [min]	m/z DB	Name	Identifizierungslevel nach Schymanski et al. (2014)	Bemerkung
Koblenz	339.2172	7.23	339.2166	Piperonylbutoxid (PBO)	-	MS ² stimmt nicht überein
Bimmen	339.2127	11.7	339.2166	Piperonylbutoxid (PBO)	2	Referenzspektrum
	339.2164	7.24	339.2166	Piperonylbutoxid (PBO)	-	MS ² stimmt nicht überein

Standort	m/z	RT [min]	m/z DB	Name	Identifizierungslevel nach Schymanski et al. (2014)	Bemerkung
	304.2617	9.51	304.2635	Fenpropimorph	1	identifiziert über BfG Datenbank
	423.1316	15.92	423.1333	Bifenthrin	5	kein Vergleichsspektrum vorhanden
	224.0963	6.51	224.0917	Bendiocarb	5	kein MS ² aufgezeichnet
Rehlingen	214.1246	12.02	214.126	Octhilinon (Octylisothiazolinon, OIT)	2	Referenzspektrum
	254.993	11.78	254.9974	Diclosan (DCPP)	5	kein MS ² aufgezeichnet
	212.1473	6.13	212.1506	2-Hydroxy-Terbutylazin	1	identifiziert über BfG Datenbank
	152.0149	7.93	152.0165	1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on (BIT)	5	kein MS ² aufgezeichnet
Zehren	339.2131	11.7	339.2166	Piperonylbutoxid (PBO)	2	Referenzspektrum
	304.2622	9.5	304.2635	Fenpropimorph	1	identifiziert über BfG Datenbank
	302.1434	15.38	302.1387	Fenoxycarb	5	kein MS ² aufgezeichnet
	254.9932	11.78	254.9974	Diclosan (DCPP)	5	kein MS ² aufgezeichnet
	423.1315	15.92	423.1333	Bifenthrin	5	kein Vergleichsspektrum vorhanden
	212.1491	5.94	212.1506	2-Hydroxy-Terbutylazin	1	identifiziert über BfG Datenbank
Dessau	212.1475	6.25	212.1506	2-Hydroxy-Terbutryn 2-Hydroxy-Terbutylazin	-	Keine Übereinstimmung mit Vergleichsspektrum
	212.1487	5.8	212.1506	2-Hydroxy-Terbutryn 2-Hydroxy-Terbutylazin	-	Keine Übereinstimmung mit Vergleichsspektrum
Wettin	304.2616	9.52	304.2635	Fenpropimorph	1	identifiziert über BfG Datenbank

Standort	m/z	RT [min]	m/z DB	Name	Identifizierungslevel nach Schymanski et al. (2014)	Bemerkung
Jochenstein	302.1425	15.38	302.1387	Fenoxycarb	5	kein MS ² aufgezeichnet

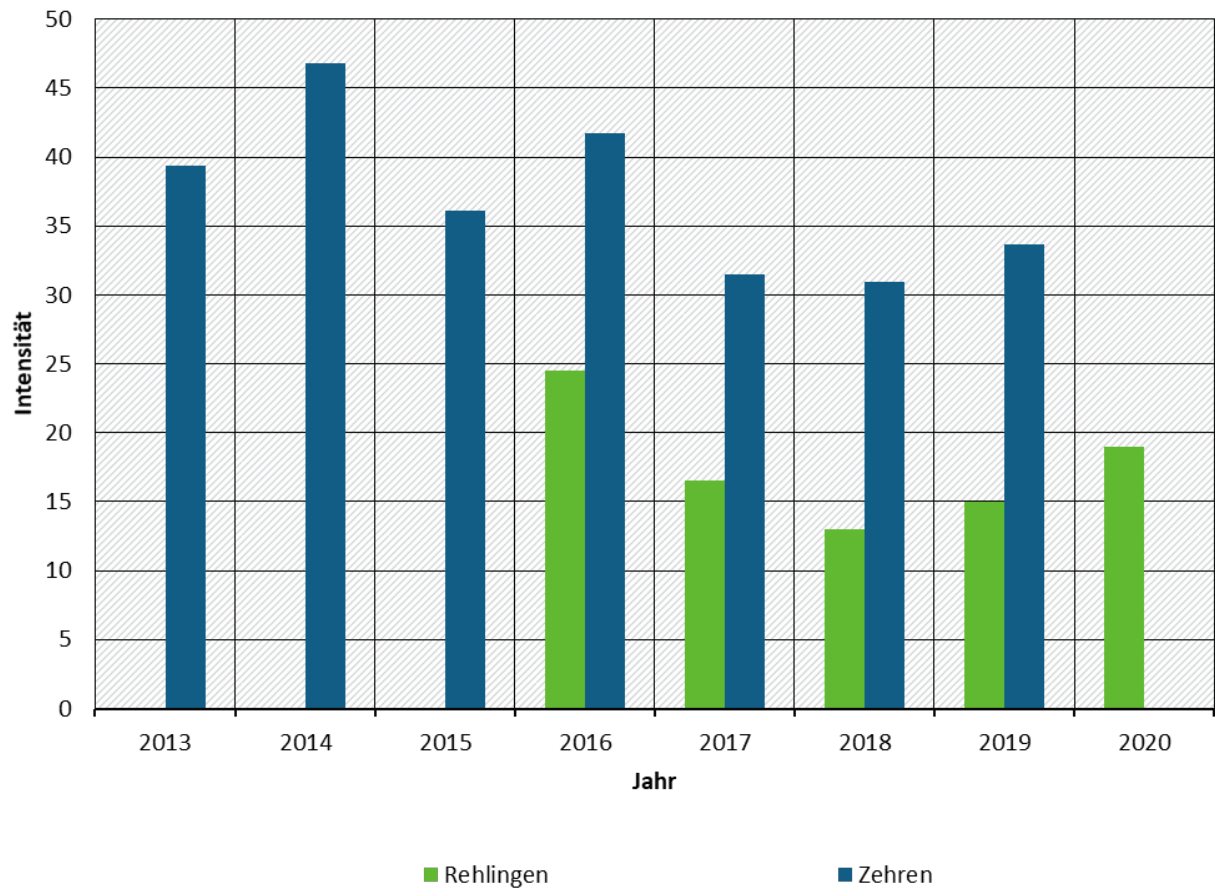
Abbildung 9: Peakintensitäten von Fenpropimorph in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank aus den Jahren 2013 bis 2019 (Wettin bis 2020) in Bimmen, Wettin und Zehren



Zehren 2017 und alle Standorte 2019 und Wettin 2020 nicht detektierbar

Quelle: eigene Abbildung BfG

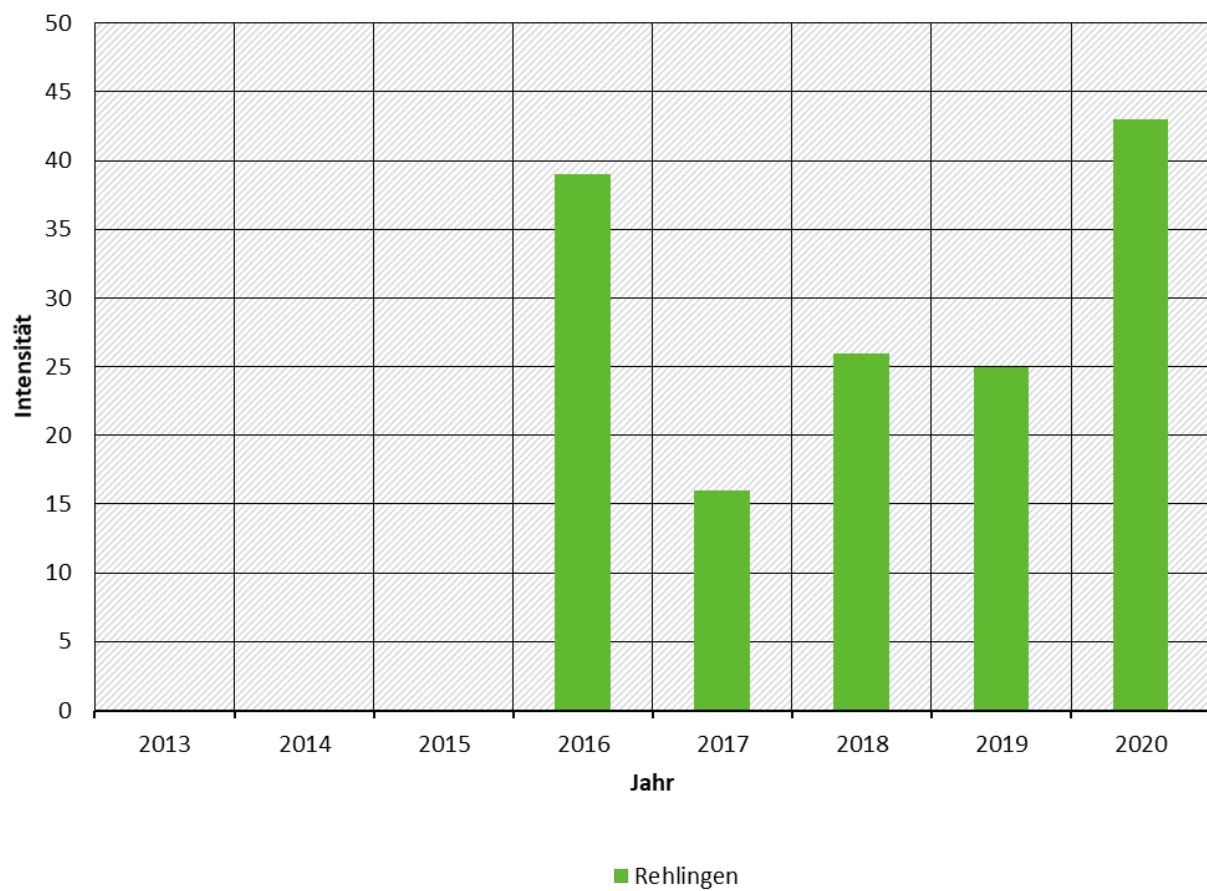
Abbildung 10: Peakintensitäten von 2-Hydroxy-Terbutylazin in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank aus den Jahren 2013 bis 2019 (Rehlingen bis 2020) in Rehlingen und Zehren



Rehlingen 2013 bis 2015 nicht detektierbar

Quelle: eigene Abbildung BfG

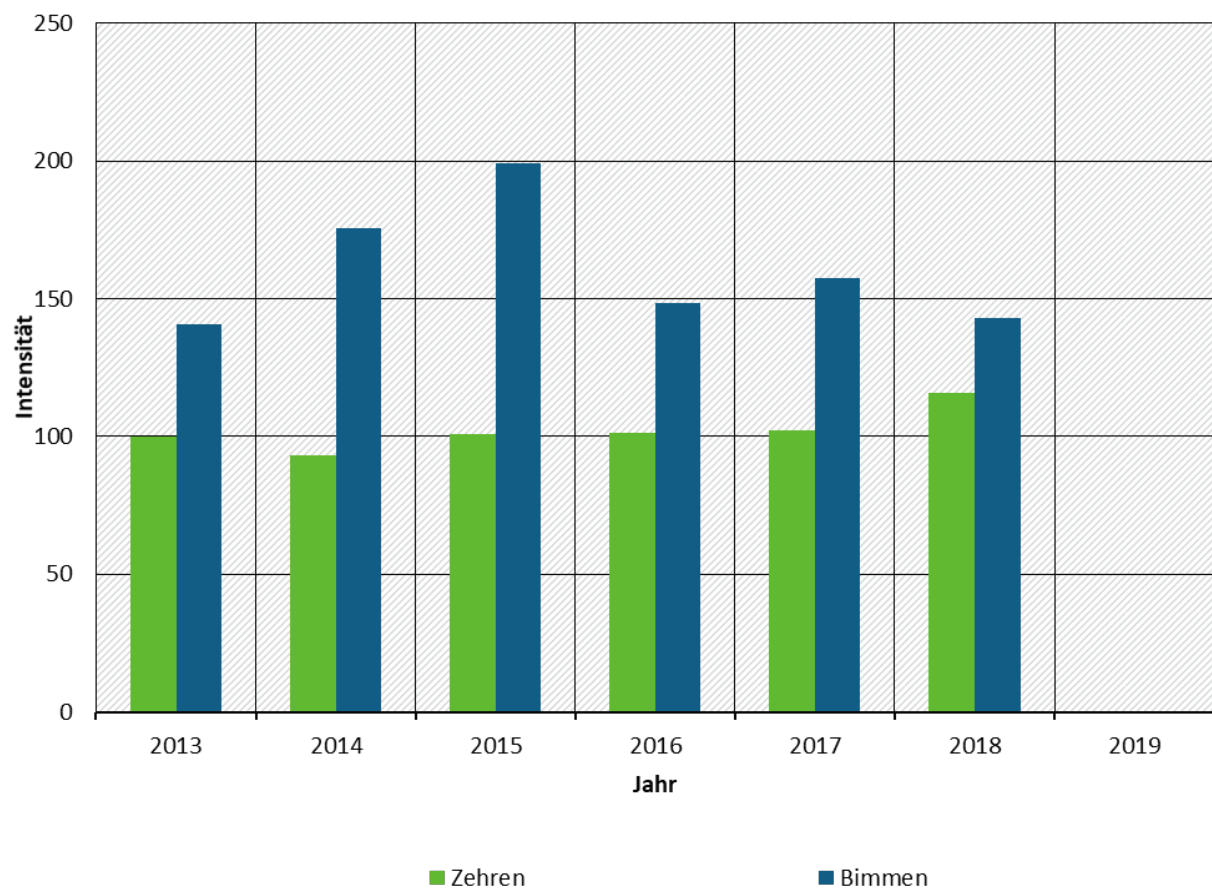
Abbildung 11: Peakintensitäten von Othilinin (OIT) in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank aus den Jahren 2013 bis 2020 in Rehlingen



Jahre 2013 bis 2015 nicht detektierbar

Quelle: eigene Abbildung BfG

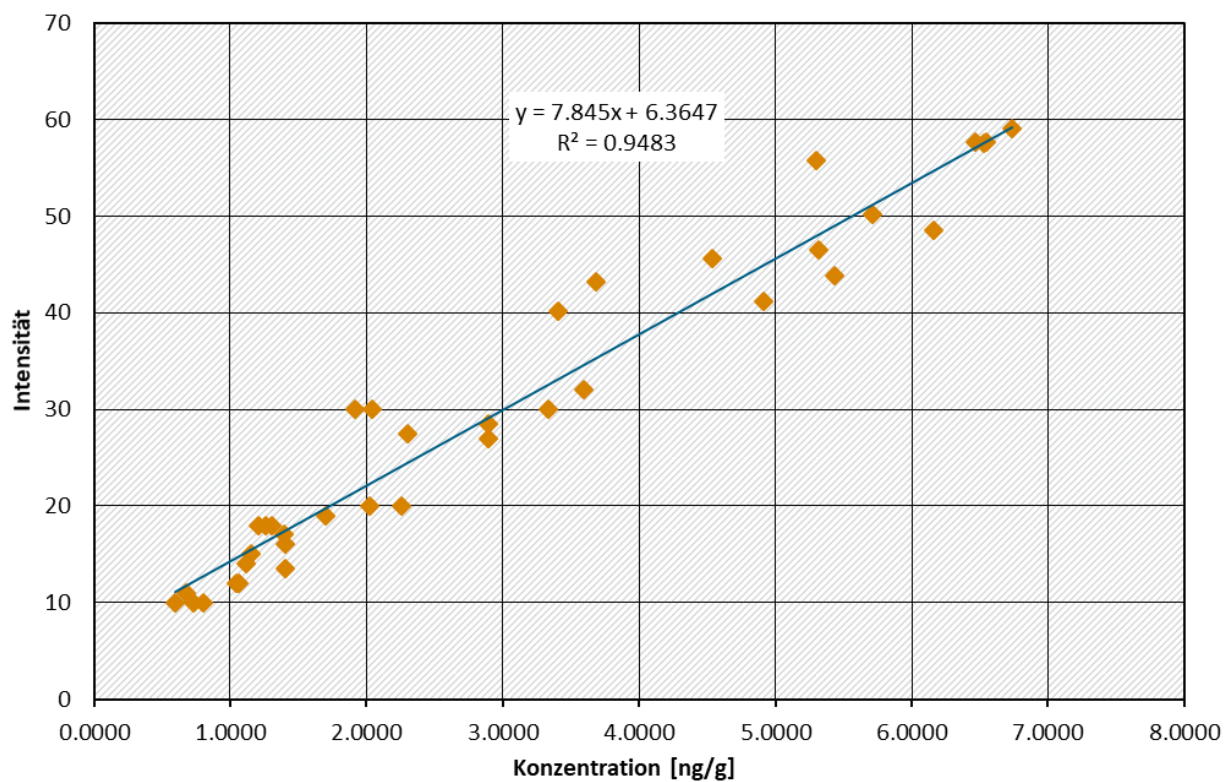
Abbildung 12: Peakintensitäten von Piperonylbutoxid (PBO) in Schwebstoffjahresmischproben der Umweltprobenbank aus den Jahren 2013 bis 2019 in Zehren und Bimmen



Jahr 2019 nicht detektierbar

Quelle: eigene Abbildung BfG

Abbildung 13: Vergleich Peakintensitäten aus dem Screening mit Quantifizierungsdaten für Tebuconazol



Quelle: eigene Abbildung BfG

5 Quellenverzeichnis

- Bollmann, U.E., Minelgaite, G., Schlüsener, M., Ternes, T., Vollertsen, J., Bester, K. (2016) Leaching of Terbutryn and Its Photodegradation Products from Artificial Walls under Natural Weather Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 4289–4295
- Boulard, L., Dierkes, G., Schlüsener, M. P, Wick, A., Koschorreck, J., Ternes, T. A. (2020): Spatial distribution and temporal trends of pharmaceuticals sorbed to suspended particulate matter of German rivers. *Water Research*, 171, 115366
- Chiaia-Hernandez, A.C., Krauss, M., Hollender, J. (2013): Screening of lake sediments for emerging contaminants by liquid chromatography atmospheric pressure photoionization and electrospray ionization coupled to high resolution mass spectrometry. *Environ Sci Technol.* 47(2):976-86
- Chiaia-Hernández, A.C., Scheringer, M., Müller, A., Stieger, G., Wächter, D., Keller, A., Pintado Herrera, G., Lara-Martin, P. A., Bucheli, T.D., Hollender, J. (2020): Target and suspect screening analysis reveals persistent emerging organic contaminants in soils and sediments. *Science of The Total Environment* 740, 140181
- DeLeo, P.C., Huynh, C., Pattanayek, M., Schmid, K.C., Pechacek, N. (2020): Assessment of ecological hazards and environmental fate of disinfectant quaternary ammonium compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 206, 111116
- Dijksterhuis, J., van Doorn, T., Samson, R., Postma, J. (2011): Effects of Seven Fungicides on Non-Target Aquatic Fungi. *Water Air Soil Pollut.* 222(1): 421–425
- Hermes, N., Jewell, K.S., Wick, A., Ternes, T.A., (2018): Quantification of more than 150 micropollutants including transformation products in aqueous samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using scheduled multiple reaction monitoring. *J. Chromatogr. A* 1531, 64e73.
- Massei, R., Byers, H., Beckers, L-M, Prothmann, J., Brack, W., Schulze, T., Krauss, M. (2017): A sediment extraction and cleanup method for wide-scope multitarget screening by liquid chromatography–high-resolution mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 410(1):177-188
- Nürnberg, G., Schulz, M., Kunkel, U., Ternes, T. A. (2015): Development and validation of a generic nontarget method based on liquid chromatography – high resolution mass spectrometry analysis for the evaluation of different wastewater treatment options. *Journal of Chromatography A*, 1426: p. 77-90
- Oliveira, I., Groh, K.J., Schönenberger, R., Barroso, C., Thomas, K.V., Suter, M. (2017) Toxicity of emerging antifouling biocides to non-target freshwater organisms from three trophic levels. *Aquat. Toxicol.* 191:164-174
- Paijens, C., Bressy, A., Frère, B., Moilleron, R. (2019) Biocide emissions from building materials during wet weather: identification of substances, mechanism of release and transfer to the aquatic environment. *Environmental Science and Pollution Research* 27:3768–3791
- Schulze, T., Ricking, M., Schröter-Kermani, C., Körner, A., Denner, H.-D., Weinfurter, K., Winkler, A., Pekdeger, A., (2007): *The German Environmental Specimen Bank*. *Journal of Soils and Sediments*, 7(6): p. 361-367
- Schymanski, E. L., Jeon, J., Gulde, R., Fenner, K., Ruff, M., Singer, H.P., Hollender, J. (2014): Identifying Small Molecules via High Resolution Mass Spectrometry: Communicating Confidence. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 2097–2098
- Singer, H., Jaus, S., Hanke, I., Lück, A., Hollender, J., Alder, A.C. (2010): Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. *Environ Pollut.* 158(10):3054-64

UBA-Texte 15/2017: Sind Biozideinträge in die Umwelt von besorgniserregendem Ausmaß?

https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2017-02-27_texte_2017-15_biozideintraege.pdf

UBA-Texte 59/2018: Dynamik der Klarwasseranteile in Oberflächengewässern und mögliche Herausforderung für die Trinkwassergewinnung in Deutschland

https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/421/publikationen/2018_08_02_tum_abschlussbericht_klarwasseranteile.pdf

UBA Texte 169/2020: Belastung der Umwelt mit Bioziden realistischer erfassen - Schwerpunkt Einträge über Kläranlagen.

https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/479/publikationen/texte_169-2020_belastung_der_umwelt_mit_bioziden_realistischer_erfassen_-_schwerpunkt_eintraege_ueber_klaeranlagen.pdf

UBA Texte 173/2020: Prioritäre Stoffe in kommunalen Kläranlagen.

https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5750/publikationen/2020_09_25_texte_173-2020_prioritaere_stoffe_in_kommunalen_klaeranlagen.pdf

Voulvoulis, N., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N. (2002): Partitioning of selected antifouling biocides in the aquatic environment. Mar Environ Res.53(1):1-16

You, J., Wang, D., Lydy, M.J. (2010): Determination of pyrethroid insecticides in sediment by gas chromatography—ion trap tandem mass spectrometry. Talanta 81, 1–2, 136-141

A Anhang

Tabelle 9: Anwendung und Reglementierung der gefundenen Biozide

Substanz	CAS	Biozidzulassung unter Produktart (product type, PT)	Biozid-Anwendung	Zulassungsbeschränkungen für Biozid-Anwendung	Zulassung in weiteren Rechtsbereichen
ADBAC (C12-18)	68391-01-5	1, 2, 3, 4, 10, 11, 12, 22	v.a. Desinfektion & Materialschutz		Kosmetik- und Körperpflegeprodukte (max. Gehalt 3%), auch in TAM und HAM zu finden
ADBAC (C12-C14)	85409-22-9	1, 2, 3, 4, 10, 11, 12, 22	v.a. Desinfektion & Materialschutz		Kosmetik- und Körperpflegeprodukte (max. Gehalt 3%),
Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid (ADBAC/BKC (C12-C16))	68424-85-1	1, 2, 3, 4, 8, 10, 11, 12, 22	v.a. Desinfektion & Materialschutz		Kosmetik- und Körperpflegeprodukte (max. Gehalt 3%),
DDAC (C8-10)	68424-95-3	1, 2, 3, 4, 6, 10, 11, 12	v.a. Desinfektion & Materialschutz		Kosmetikprodukte
Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC)	7173-51-5	1, 2, 3, 4, 8, 10, 11, 12, 22	v.a. Desinfektion & Materialschutz		Kosmetikprodukte
Cybutryn	28159-98-0	21	Antifouling	Nichtgenehmigung mit Durchführungsbeschluss vom 27.01.2016	
Deethylterbutryn (TP von Cybutryn und Terbutryn)	3025-65-6				
Propiconazol	60207-90-1	7,8,9	Materialschutz, v.a. Holzschutzmittel		registriert unter der REACH-VO; PSM (Ende der Zulassung 2019,

Substanz	CAS	Biozidzulassung unter Produktart (<i>product type</i> , PT)	Biozid-Anwendung	Zulassungsbeschränkungen für Biozid-Anwendung	Zulassung in weiteren Rechtsbereichen
					Aufbrauchfrist endete im März 2020)
Tebuconazol	107534-96-3	7,8,10	Materialschutz, v.a. Holzschutzmittel		PSM
Terbutryn	886-50-0	7,9,10	Materialschutz (Fassaden und Putze)		
Thiabendazol	148-79-8	7,9,10	Materialschutz	Zulassung als Holzschutzmittel ausgelaufen (30/06/2020)	PSM, TAM (Wurmmittel)
Triclosan	3380-34-5	1,2,7,9		PT1 - Nichtgenehmigung seit 27.01.2016; PT2+7+9 - Nichtgenehmigung seit 24.04.2014	AZM (Antiseptikum), Kosmetik- und Körperpflegeprodukte (lt. Annex V <i>Cosmetic Products Regulation</i> in Zahnpasta, Mundspülung, Handseifen u.a. zwischen 0,2-0,3%
Methyltriclosan (TP von Triclosan)	4640-01-1				
d-Allethrin	231937-89-6	18	Insektizid	Abschließende Wirkstoff-Genehmigung noch ausstehend; Vorschlag für eine Nichtgenehmigung	war in Kopflausmitteln, Haustiershampoo enthalten
Deltamethrin	52918-63-5	18	Insektizid		PSM, TAM
Permethrin	52645-53-1	8, 18	Holzschutzmittel, Insektizid		TAM, HAM
Fenpropimorph	67564-91-4	8	Materialschutz, v.a. Holzschutzmittel	Zulassung als Holzschutzmittel ausgelaufen (30/06/2021)	PSM (Aufbrauchfrist endete Oktober 2020)

Substanz	CAS	Biozidzulassung unter Produktart (product type, PT)	Biozid-Anwendung	Zulassungsbeschränkungen für Biozid-Anwendung	Zulassung in weiteren Rechtsbereichen
2-Hydroxy-Terbutylazin/ 2-Hydroxy-Terbutryn (TP von Terbutryn)	66753-07-9				
OIT (Octylisothiazolinon)	26530-20-1	6, 7, 8, 9, 10, 11, 13	Materialschutz		registriert unter der REACH-VO
Piperonylbutoxid (PBO)	51-03-6	18	Insektizid		HAM, TAM, PSM

Tabelle 10: Messparameter wie Retentionszeit (Rt), Polarität (positiv (pos.) oder negativ (neg.)), Masse Mutterion (Q1), Quantifizier (Q2 1), Qualitätsfakt (Q2 2), Interner Standard (ISTD), Bestimmungsgrenze (BG), Wiederfindung der Biozide (n.b. = nicht bestimmbar)

Analyt	Rt [min]	Pol.	Q1	Q2 1	Q2 2	ISTD	BG [ng/g]	Wiederfindung [%]
Cybutryn	10,03	pos.	254	198	91	ja	0,03	85
Deethylterbutryn	7,68	pos.	214,2	158	85,1	nein	0,03	56
Propiconazol	13,18	pos.	342	159	69	ja	0,03	97
Tebuconazol	12,46	pos.	308	125	70,2	ja	0,03	92
Terbutryn	9,57	pos.	242	186	91	ja	0,03	72
Thiabendazol	5,83	pos.	202	175	131	ja	0,03	107
3-Phenoxybenzoic Acid	11,04	pos.	215	171,2	93,1		n.b.	n.b.
PBO	15,77	pos.	356	177	149		n.b.	n.b.
OIT	11,81	pos.	214	102	43		0,03	47
Triclosan	14,89	neg.	286,8	35		ja	0,3	47
			288,9	35				

Analyt	Rt [min]	Pol.	Q1	Q2 1	Q2 2	ISTD	BG [ng/g]	Wiederfindung [%]
Diclosan	14,17	neg.	253	142	125		n.b.	n.b.
Fipronil	14,05	neg.	435	399	366		n.b.	n.b.

Tabelle 11: Quantifizierungsdaten QAV

	ADBAC (C12) [ng/g]	ADBAC (C14) [ng/g]	DDAC (C8) [ng/g]	DDAC (C10) [ng/g]
Bimmen				
2013	305	296	71	1067
2014	334	322	70	1195
2015	364	359	76	1235
2016	334	353	76	1329
2017	307	318	73	1334
2018	342	320	69	1362
2019	101	90	30	212
Koblenz				
2013	247	250	73	973
2014	211	224	63	1020
2015	211	222	65	902
2016	253	269	74	1294

	ADBAC (C12) [ng/g]	ADBAC (C14) [ng/g]	DDAC (C8) [ng/g]	DDAC (C10) [ng/g]
2017	301	324	93	1596
2018	239	253	67	1230
2019	117	105	41	323
Rehlingen				
2013	1114	1162	181	4214
2014	1428	1426	239	5585
2015	1183	1173	164	5078
2016	1128	1155	165	4698
2017	904	890	120	3842
2018	833	857	124	3910
2019	761	635	107	3520
Jochenstein				
2013	174	160	43	279
2014	164	151	38	295
2015	210	190	49	456
2016	196	179	43	424
2017	192	182	42	461

	ADBAC (C12) [ng/g]	ADBAC (C14) [ng/g]	DDAC (C8) [ng/g]	DDAC (C10) [ng/g]
2018	136	133	35	386
2019	90	75	30	120
Zehren				
2013	501	328	44	595
2014	535	398	50	913
2015	679	428	55	839
2016	575	392	48	822
2017	723	522	58	1115
2018	456	282	38	609
2019	421	274	45	684
Dessau				
2013	92	111	18	213
2014	53	88	18	153
2015	137	212	18	166
2016	71	98	18	222
2017	70	99	18	232
2018	58	87	22	180

	ADBAC (C12) [ng/g]	ADBAC (C14) [ng/g]	DDAC (C8) [ng/g]	DDAC (C10) [ng/g]
2019	39	61	21	85
2020	57	91	26	227
Wettin				
2013	575	572	136	1681
2014	672	641	135	1961
2015	578	557	113	1857
2016	725	696	125	2472
2017	609	712	126	1968
2018	452	410	89	1720
2019	107	109	36	524
2020	348	333	80	2188

Tabelle 12: Suspectliste

Name	m/z [M+H+]	In BfG Datenbank	Bemerkung
[8_9-z]-avermectin-B1a	873.4995	nein	
1_2_4-triazol (TP von u.a. Propiconazol)	70.04	nein	Masse <100
1_2-Benzisothiazolin-3(2H)-on (BIT)	152.0165	nein	

Name	m/z [M+H+]	In BfG Datenbank	Bemerkung
2-Aminobenzimidazol (2-AB TP von Carbendazim)	134.0713	ja	
2-chloro-2-(n-octylcarbamoyl)-1-ethene sulfonic acid (DCOIT-TP)	298.0874	nein	
2-Hydroxy-Terbutylazin	212.1506	ja	
2-Pyridin-Sulfonsäure (PSA TP von Zn und Na Pyrithion)	160.0063	nein	Nur im Neg Modus messbar
Acetamiprid	223.0745	ja	
Azoxystrobin	404.1241	ja	
Bendiocarb	224.0917	nein	
2-Phenylphenol	171.0804	nein	Eher neg modus
Brodifacoum	523.0903	nein	
Bromadiolon	527.0852	nein	
Carbendazim	192.0768	ja	
Chlorfenapyr	406.9768	nein	
Chlormethylisothiazolinon (CMIT)	149.9775	nein	
Chlorocresol	143.0258	nein	Eher neg Modus
Clothianidin	250.016	ja	
Cyfluthrin	434.0721	nein	Pyrethroid eher GC
Cyproconazole	292.1211	nein	
DEET (Diethyltoluamid)	192.1383	ja	

Name	m/z [M+H ⁺]	In BfG Datenbank	Bemerkung
Dichlofluanid	332.9696	nein	
Diclosan (DCPP)	254.9974	nein	
Difenacoum	445.1798	nein	
Difethialon	539.0675	nein	
Diflubenzuron	311.0393	nein	
Dimethylsulfamid (DMS TP von Dichlofluanid und Tolyfluanid)	125.0379	nein	
Dimethylsultoluidin	136.1121	nein	
Dimethyltolylsulfamid (DMST TP von Tolyfluanid)	200.074	nein	
Diuron	233.0243	ja	
Diuron-desmethyl	219.0086	ja	
DMSA (Dimercaptobernsteinsäure)	182.978	nein	Eher neg. Modus
Esfenvalerate	420.1361	nein	
Ethylenharnstoff	87.0553	nein	Masse <100
Ethylenthioharnstoff (ETU, TP von Zineb)	103.0324	nein	
Fenoxycarb	302.1387	ja	
Fenpropimorph	304.2635	ja	
Fipronil	436.946	ja	

Name	m/z [M+H+]	In BfG Datenbank	Bemerkung
Flocoumafen	543.1778	nein	Eher neg. Modus
Fludioxonil	249.047	ja	
Folpet	295.9101	nein	
Hexaflumuron	460.9889	nein	
Icaridin acid	173.1046	ja	
Imazalil	297.0556	nein	
Imidacloprid	256.0596	ja	
Indoxacarb	528.078	ja	
Isoproturon	207.1492	ja	
Lambda-Cyhalothrin	450.1078	nein	Pyrethroid eher GC-MS
Malathion	331.0433	ja	
Melamine (2 4 6-Triamino-s-triazin)	127.0727	nein	
Metaflumizon	507.125	ja	
Methylisothiazolinon (MIT)	116.0165	nein	
Monolinuron	215.0582	ja	
Natrium- und Zink-Pyrithion	255.0256	Nein	Nur als Pyrithion messbar
Octhilanon (Octylisothiazolinon OIT)	214.126	nein	

Name	m/z [M+H+]	In BfG Datenbank	Bemerkung
Piperonylbutoxid (PBO)	339.2166	nein	
Thiacloprid	253.0309	ja	
Thiamethoxam	292.0266	ja	
Tolyfluanid	346.9852	nein	
Warfarin	309.1121	ja	