

TEXTE

15/2017

Sind Biozideinträge in die Umwelt von besorgniserregendem Ausmaß?

Empfehlungen des Umweltbundesamtes für eine Vorgehensweise zur Untersuchung der Umweltbelastung durch Biozide

TEXTE 15/2017

Sind Biozideinträge in die Umwelt von besorgniserregendem Ausmaß?

Empfehlungen des Umweltbundesamtes für eine Vorgehensweise zur Untersuchung der Umweltbelastung durch Biozide

von

Fachgebiet IV 1.2 Biozide
Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt

Wörlitzer Platz 1

06844 Dessau-Roßlau

Tel: +49 340-2103-0

Fax: +49 340-2103-2285

info@umweltbundesamt.de

Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

Abschlussdatum:

Juli 2016

Redaktion:

Fachgebiet IV 1.2 Biozide

Publikationen als pdf:

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

ISSN 1862-4359

Dessau-Roßlau, Februar 2017

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	7
Tabellenverzeichnis	8
Abkürzungsverzeichnis	9
1 Einleitung	11
2 Eintragspfade von Bioziden in die Umwelt.....	14
2.1 Direkte Einträge in Oberflächengewässer	15
2.2 Direkter Eintrag in Gewässer über Regenwasserabfluss	16
2.3 Direkter Eintrag in Böden	16
2.4 Indirekter Eintrag in Gewässer	17
2.5 Indirekter Eintrag in den Boden über Klärschlamm	18
2.6 Indirekter Eintrag über Gülle in Boden und Grundwasser	19
2.7 Verlagerung in weitere Umweltmedien und dortige Anreicherung.....	19
3 Empfohlene Bausteine zur Erhebung der Umweltbelastung durch Biozide	21
4 Auswahl der Stoffe (Priorisierung).....	27
5 Qualitätssicherung und Auswertung	30
6 Detailvorschläge für die Durchführung von Messungen.....	31
6.1 Arbeitspaket 1: Gewässerbelastung durch Einträge aus Kläranlagen einschließlich der Belastung von Schwebstoffen/Sedimenten	31
6.1.1 Probenaufkommen	31
6.1.2 Probenahmestellen	31
6.1.3 Analytische Voraussetzungen	32
6.1.4 Möglicherweise relevante Messprogramme	32
6.1.5 Priorisierte Stoffe	33
6.2 Arbeitspaket 2: Gewässerbelastung durch Regenwassereinleitungen (städtischer Bereich mit Trennkanalisation) einschließlich der Belastung von Schwebstoffen/Sedimenten	36
6.2.1 Probenaufkommen	36
6.2.2 Probenahmestellen	36
6.2.3 Analytische Voraussetzungen	37
6.2.4 Möglicherweise relevante Messprogramme	37
6.2.5 Priorisierte Stoffe	38
6.3 Arbeitspaket 3: Belastung der Gewässer durch weitere direkte Einträge (insbesondere Antifouling–Wirkstoffe) einschließlich der Belastung von Schwebstoffen/Sedimenten	40
6.3.1 Probenaufkommen	40

6.3.2	Probenahmestellen	40
6.3.3	Analytische Voraussetzungen	41
6.3.4	Möglicherweise relevante Messprogramme	42
6.3.5	Priorisierte Stoffe	42
6.4	Arbeitspaket 4: Belastung von Grundwasser unter und ggf. von Drainagewasser von intensiv genutzten landwirtschaftlichen Flächen mit Gülleausbringung	44
6.4.1	Probenaufkommen	44
6.4.2	Probenahmestellen	44
6.4.3	Analytische Voraussetzungen	45
6.4.4	Möglicherweise relevante Messprogramme	45
6.4.5	Priorisierte Stoffe	45
6.5	Belastung von Uferfiltrat	47
6.5.1	Probenaufkommen	47
6.5.2	Probenahmestellen	47
6.5.3	Analytische Voraussetzungen	47
6.5.4	Möglicherweise relevante Messprogramme	48
6.5.5	Priorisierte Stoffe	48
6.6	Belastung von Klärschlämmen und ggf. beaufschlagten Böden sowie die Aufnahme in terrestrische Biota	50
6.6.1	Probenaufkommen	50
6.6.2	Probenahmestellen	50
6.6.3	Analytische Voraussetzungen	51
6.6.4	Möglicherweise relevante Messprogramme	51
6.6.5	Priorisierte Stoffe	52
6.7	Belastung von mit Gülle beaufschlagten Böden sowie die Aufnahme in terrestrische Biota, ggf. zielgerichtete Untersuchung von einzelnen Güllen	54
6.7.1	Probenaufkommen	54
6.7.2	Probenahmestellen	54
6.7.3	Analytische Voraussetzungen	55
6.7.4	Möglicherweise relevante Messprogramme	55
6.7.5	Priorisierte Stoffe	56
6.8	Belastung von aquatischer Biota (limnisches Ökosystem)	57
6.8.1	Probenaufkommen	57
6.8.2	Probenahmestellen	57
6.8.3	Analytische Voraussetzungen	57
6.8.4	Möglicherweise relevante Messprogramme	58

6.8.5	Priorisierte Stoffe	58
Anhang 1:	Priorisierungskonzept	62
Anhang 2:	Biozid-Produktarten	66

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Relevante Eintragspfade von Bioziden in die Umwelt	14
---	----

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Priorisierte Stoffe für Arbeitspaket 1.....	33
Tabelle 2: Priorisierte Stoffe für Arbeitspaket 2.....	38
Tabelle 3: Priorisierte Stoffe für Arbeitspaket 3.....	42
Tabelle 4: Priorisierte Stoffe für Arbeitspaket 4.....	45
Tabelle 5: Priorisierte Stoffe für Uferfiltrat	48
Tabelle 6: Priorisierte Stoffe für Klärschlämme auf Böden	52
Tabelle 7: Priorisierte Stoffe für Gülle/Boden/terrestrische Biota	56
Tabelle 8: Priorisierte Stoffe für aquatische Biota	58
Tabelle 9: Priorisierungskonzept für das Monitoring von Bioziden	62
Tabelle 10: Übersicht über die 4 Hauptgruppen (HG) und die 22 Produktarten (PT) laut Biozidverordnung EU 528/2012	66

Abkürzungsverzeichnis

AbfklärV	Klärschlammverordnung
AZM	Arzneimittel
BCF	Bioconcentration Factor
BDF	Bodendauerbeobachtungsflächen
BG	Bestimmungsgrenze
BIT	Benzisothiazolinon
BLAC	Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Chemikaliensicherheit
BLAC-ASFV	Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Chemikaliensicherheit - Ausschuss „Fachfragen und Vollzug“
DCOIT	Dichloroethylisothiazolinon
DEET	Diethyltoluamid
DMSA	N'-dimethyl-N-phenyl-sulfamid
DMST	N,N-dimethyl-N'-(4-methylphenyl)-sulfamid
EEA	Europäische Umweltagentur
EMPODAT	database of geo-referenced monitoring and bio-monitoring data on emerging substances
GrwV	Grundwasserverordnung
JRC	Joint Research Center
KZW	Kompetenzzentrum Wasser Berlin
LAWA	Bund-Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LfU	Landesamt für Umwelt, Bayern
LfULG	Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Sachsen
LPV/HPV	Low production volume/High production volume
MIT	Methylisothiazolinon
NORMAN	Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances
OGewV	Oberflächengewässerverordnung
PBT	Persistent, bioakkumulierend, toxisch
PNEC	Predicted no effect concentration
PSM	Pflanzenschutzmittel
PT	Produktart
QAV	Quaternäre Ammoniumverbindungen
TP	Transformationsprodukt
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
UBA	Umweltbundesamt

UFOPLAN	Umweltforschungsplan
UPB	Umweltprobenbank des Bundes
UQN	Umweltqualitätsnorm
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie

1 Einleitung

Die Verwendung von Bioziden kann zu besorgniserregenden Umweltbelastungen führen. Das zeigen bereits jetzt Einzelfunde weniger Stoffe insbesondere für Oberflächengewässer. Dies ist umso gravierender, da die Einträge von Bioziden in die Umwelt, insbesondere aus dem urbanen Raum, in den nächsten zwei Dekaden stark zunehmen werden, wie Prognosen, die im Rahmen des von der EU Kommission geförderten Großprojektes „SOLUTIONS“ kürzlich erhoben wurden, zeigen (Bunke et al. 2016). Ein über solche Einzelfunde hinausgehendes umfassendes Bild der tatsächlichen Belastung der Umwelt mit Bioziden liegt allerdings nicht vor, da es in Deutschland bisher kein auf Biozide ausgerichtetes, systematisches Umweltmonitoring gibt.

Um dieser Problematik zu begegnen, hat das Umweltbundesamt (UBA) das Forschungsvorhaben „Umweltbelastung durch Biozide: Erarbeitung der Eckpfeiler eines Monitoring-Messprogrammes für Einträge von Bioziden in die Umwelt“ (kurz: **Umwelt-Messprogramm für Biozide**) im Rahmen des Umweltforschungsplans (UFOPLAN) 2012 initiiert. Ziel des Vorhabens war die Verbesserung der Kenntnisse über die Umweltbelastung durch Biozide durch die Schaffung der Grundlagen für ein systematisches Messprogramm. Das Vorhaben wurde Anfang des Jahres 2016 abgeschlossen und die Veröffentlichung des Abschlussberichts steht unmittelbar bevor.

Die hier vorliegenden Empfehlungen basieren wesentlich auf den Ergebnissen dieses umfangreichen Forschungsvorhabens und sind insbesondere als Grundlage und Handreichung für die künftige konkrete Planung von Erhebungen der Umweltbelastung mit Bioziden vorgesehen. Dieser Bericht soll den Bund zudem in die Lage versetzen, einem Beschluss des Ausschusses „Fachfragen und Vollzug“ der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Chemikaliensicherheit (BLAC-ASFV) vom Januar 2016 nachzukommen, in dem dieser die hohe Bedeutung einer systematischen Wissensgrundlage über die Belastung der Umwelt mit Bioziden anerkennt und den Bund bittet, umfassend über das vom Umweltbundesamt entwickelte Konzept für ein Umweltmonitoring von Bioziden zu berichten. Zudem kann dieser Bericht einen Beitrag dazu leisten, der Forderung nachzukommen, dass Biozide, die nicht über eine Zulassung als Pflanzenschutzmittel verfügen, verstärkt in die Betrachtungen im Oberflächen- und Grundwassermonitoring mit einbezogen werden müssen, die in dem im Auftrag der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) erstellten Bericht „Mikroschadstoffe in Gewässern“ (LAWA 2016) enthalten ist.

Im Rahmen des oben genannten Vorhabens hat das Umweltbundesamt bereits im November 2012 zusammen mit NORMAN, dem europäischen Netzwerk von Referenzlaboratorien und Forschungszentren für das Monitoring von Neuen Umweltschadstoffen¹, einen internationalen Workshop² zum Umweltmonitoring von Bioziden veranstaltet. Das Umweltbundesamt verschaffte sich hiermit einen Überblick über bestehende Monitoring-Aktivitäten im Bereich Biozide in Deutschland und in anderen europäischen Staaten. Die auf dem Workshop versammelten Sachverständigen kamen einhellig zu der Auffassung, dass das vorhandene Wissen bzw. Nichtwissen eine systematische Überwachung von Bioziden in der Umwelt notwendig erscheinen lässt.

In der Folge hat das Umweltbundesamt im Rahmen des Forschungsvorhabens ein Konzept erarbeiten lassen, mit dessen Hilfe Biozide, die für mögliche Umweltmessprogramme prioritär sind, ausgewählt werden können. Zusätzlich wurden im Projekt erste Empfehlungen entwickelt für die konkrete Durchführung von Umweltmonitoring-Messprogrammen für Biozide, aufbauend auf Informationen zu existierenden

¹ <http://www.norman-network.net>

² Der Workshop-Report und die Vorträge stehen der Öffentlichkeit zur Verfügung (<http://www.norman-network.net/?q=node/99>)

tierenden Messprogrammen in Deutschland und zu Probenahme- und Analyseverfahren (einschließlich Qualitätssicherungsaspekten). Maßgabe dabei war, Daten mit so wenig Aufwand wie möglich zu erzeugen.

Um sicherzustellen, dass zum Monitoring von Bioziden in Europa vorhandenes Wissen genutzt wird, wurde begleitend eine Literaturrecherche durchgeführt. Es zeigte sich, dass die meisten vorhandenen Biozid-Monitoringdaten aus dem Oberflächengewässermonitoring im Kontext der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) stammen. Eine Auswertung der NORMAN EMPODAT Datenbank sowie der Oberflächengewässer-Datenbank der Europäischen Umweltagentur (EEA) hinsichtlich einer Anzahl von Bioziden ergab, dass in Oberflächengewässern europaweit Überschreitungen der ökologischen Effektschwellen (UQN bzw. PNEC) für eine Reihe von Bioziden zu beobachten sind. Häufig wiederkehrende Beispiele stellen hier Cybutryn, Permethrin, Triclosan, Terbutryn, Cyfluthrin und Dichlofluanid dar.

Zusätzlich hat das Umweltbundesamt im Rahmen des Vorhabens einige experimentelle Studien in Auftrag gegeben, um exemplarisch das Vorkommen möglicher relevanter Biozide in verschiedenen Umweltmedien zu untersuchen. Dabei wurden verschiedene Azolfungizide, darunter Imazalil oder Cyproconazol, im kommunalen Abwasser in sieben deutschen Kläranlagen im jeweils dazu gehörigen Gewässer oder in den Klärschlämmen gefunden. Biozidwirkstoffe wurden auch in klärschlammbeaufschlagten landwirtschaftlichen Böden und in dazu gehörigen Regenwurmproben (z.B. Triclosan) sowie in Schwebstoffen (z.B. Cybutryn, Tebuconazol) nachgewiesen.

Eine wichtige Untersuchung umfasste die Bestimmung von Wirkstoffen aus Nagetierbekämpfungsmitteln (antikoagulante Rodentizide) in Fischproben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB). Bei diesen antikoagulanten Rodentiziden handelt es sich um besonders besorgniserregende Stoffe, die aufgrund ihrer inhärenten Eigenschaften geeignet sind, Wirbeltiere abzutöten, sich schlecht in der Umwelt abbauen, d.h. persistent sind, und die sich zudem in Organismen anreichern, d.h. bioakkumulierend sind (Stoffe mit einer solchen Kombination von Eigenschaften werden als PBT-Stoffe bezeichnet). Bei der Bewertung von antikoagulanten Rodentiziden im Rahmen der Biozidproduktzulassung hat das Umweltbundesamt hohe Umweltrisiken ermittelt, insbesondere die Gefahr von Sekundärvergiftungen bei Vögeln und Säugern, und entsprechende Risikominderungsmaßnahmen zum Schutz der Umwelt festgelegt. Dabei stand bislang hauptsächlich der Schutz terrestrischer Arten vor Vergiftungen mit antikoagulanten Rodentiziden im Zentrum von auferlegten Risikominderungsmaßnahmen, da in terrestrischen Tierarten (z.B. in Greifvögeln, Füchsen) bereits vielfach Rückstände der untersuchten Substanzen nachgewiesen worden sind.

Im Rahmen der aktuellen Untersuchung konnten nun erstmals antikoagulante Rodentizide auch in aquatischer Biota, nämlich in Fischproben aus nahezu allen untersuchten Flüssen in Deutschland, darunter Donau, Rhein und Elbe, nachgewiesen werden. Die Konzentrationen in den Fischproben waren dabei teilweise so hoch, dass eine Gefährdung für fischfressende Räuber (z.B. Fischotter) nicht ausgeschlossen werden kann.

Somit muss in Zukunft bei der Bewertung von antikoagulanten Rodentiziden zunehmend der Schutz der aquatischen Umwelt in den Fokus rücken. In das Bild fügen sich auch aktuelle Funde von antikoagulanten Rodentiziden in Ottern (Koivisto et al. 2016). Das Umweltbundesamt hat die neuen Erkenntnisse zum Anlass genommen, im Rahmen des Ressortforschungsplans (ehemals Umweltforschungsplan) 2016 ein Folge-Vorhaben zu initiieren, um die Ursachen (Expositionswege) und das Ausmaß der Belastung der aquatischen Umwelt durch antikoagulante Rodentizide im Detail untersuchen. Erste Ergebnisse werden für 2017 erwartet. Die Resultate des Vorhabens werden bei zukünftigen Zulassungen von antikoagulanten Rodentiziden berücksichtigt und ggf. zur Anpassung der Risikominderungsmaßnahmen herangezogen werden.

Um sicherzustellen, dass aus dem umfangreichen Forschungsvorhaben „Umwelt-Messprogramm für Biozide“ solide und praktikable Empfehlungen für eine Vorgehensweise zur Untersuchung der Umweltbelastung mit Bioziden abgeleitet werden können, hat das Umweltbundesamt 2015 erneut einen

internationalen Workshop³, durchgeführt. Der Schwerpunkt der Diskussionen mit den Vertretern von Behörden, Forschungsinstituten, Universitäten, sowie Industrie und Nichtregierungsorganisationen aus mehr als einem Dutzend europäischer Staaten lag dabei auf spezifischen Ansätzen eines Biozidmonitorings in den jeweiligen Umweltmedien. Die Ergebnisse des Workshops machten zudem von neuem deutlich, dass Biozide europaweit in relevanten Konzentrationen in den verschiedensten Umweltkompartimenten gefunden werden (z.B. Materialschutzmittel im Regenwasserabfluss oder Antifoulingwirkstoffe in Marinas). Andererseits wurde wieder festgestellt, dass biozide Wirkstoffe immer noch nur unzureichend Berücksichtigung in Monitoringstudien oder in den Routineüberwachungsprogrammen finden.

Das Umweltbundesamt hat nun, aufbauend auf den Ergebnissen des genannten Forschungsvorhabens und der beiden internationalen Workshops, die im folgenden Bericht dargestellten Empfehlungen für ein Umweltmessprogramm für Biozide entwickelt. Zusätzlich wurden auf Grundlage des im Vorhaben konzipierten Schemas und einer aktualisierten Datenbasis neue Listen von priorisierten Biozidwirkstoffen und relevanten Transformationsprodukten generiert. Zusammengefasst wird so eine breite Grundlage für künftige, konkrete Erhebungen der Umweltbelastung mit Bioziden vom Umweltbundesamt zur Verfügung gestellt.

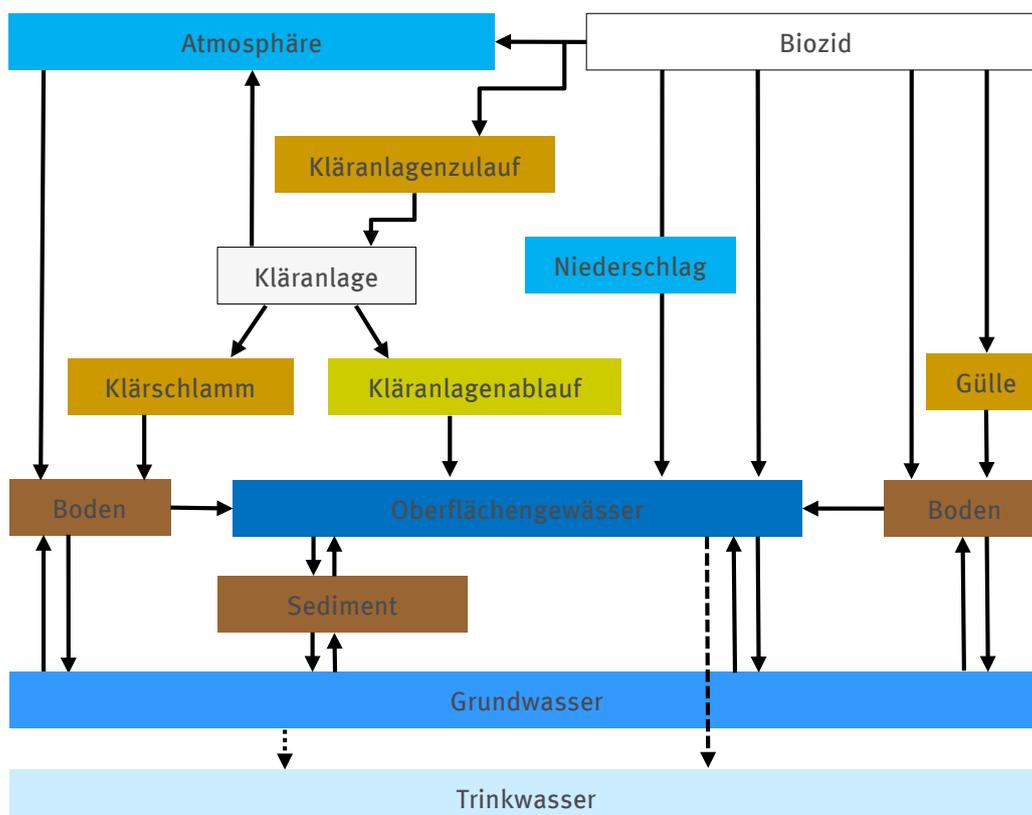
³ Der Workshop-Report und die Vorträge stehen der Öffentlichkeit zur Verfügung (www.norman-network.net/?q=node/202)

2 Eintragspfade von Bioziden in die Umwelt

Biozide sind eine Produktparte, deren Beitrag an der Belastung der Umwelt (mit Pestiziden) nach Ansicht des Umweltbundesamtes unterschätzt wird. Und dies trotz der Tatsache, dass allein auf dem deutschen Markt Anfang 2017 über 43.000 Biozidprodukte registriert waren und trotz der Vielzahl an Biozidanwendungen, die je nach Produktart zudem höchst verschieden sind. So werden Biozide z.B. sowohl in Antifoulingfarben für Schiffe als auch zur Beschichtung von Textilien, als Desinfektionsmittel im Krankenhaus oder zur Bekämpfung von Ratten eingesetzt. Im Punkt Komplexität des Einsatzes heben sich die Biozide somit eindeutig von der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln und Arzneimitteln ab, obwohl es auch auffällige Parallelen im Hinblick auf Anwendungsbereiche, Eintragspfade und Produktzusammensetzungen gibt. Unbestritten ist, dass die Verwendungen der Biozide voraussehbar zu Einträgen in die Umwelt führen.

Aufgrund der Vielzahl an unterschiedlichen Anwendungsmustern erreichen Biozide die Umweltmedien auf sehr verschiedenen Eintragspfaden. Sowohl direkte Einträge als auch sogenannte indirekte Eintragspfade, vor allem über das kommunale Abwassersystem, liegen bei Bioziden vor. Dadurch sind alle Umweltkompartimente wie Oberflächengewässer, Sedimente, Meeressgewässer, Böden, Grundwasser, Atmosphäre und auch Organismen letztendlich von Biozideinträgen betroffen. Da Biozidwirkstoffe je nach ihren Eigenschaften Abbauprozessen unterliegen, ist zudem immer zu berücksichtigen, dass auch relevante Transformationsprodukte in die Umwelt eingetragen werden oder dort entstehen.

Abbildung 1: Relevante Eintragspfade von Bioziden in die Umwelt



In Abbildung 1 sind die verschiedenen Eintragspfade für unterschiedliche Anwendungen veranschaulicht und im folgenden Text werden sie zudem kurz anhand von Beispielen beschrieben. Die direkten Einträge von Bioziden in die Atmosphäre wurden an dieser Stelle außen vorgelassen, da der Beitrag

der Biozidanwendungen, verglichen mit anderen Eintragsquellen, für die Belastung der Umwelt über diesen Eintragspfad durch das Umweltbundesamt als gering eingestuft wird.

2.1 Direkte Einträge in Oberflächengewässer

Ein prominentes Beispiel für den direkten Eintrag von Bioziden in Oberflächengewässer ist die Freisetzung von Antifoulingwirkstoffen aus Schiffsanstrichen. Antifouling-Beschichtungen enthalten Wirkstoffe, die Aufwuchs (Fouling) durch Einzeller, Algen und oftmals hartschalige Tiere – wie Seepocken oder Muscheln – auf Schiffsrümpfen verhindern sollen. Um wirksam zu sein, müssen sich die Wirkstoffe langsam aus dem Farbanstrich lösen. Wegen dieser Auswaschung müssen diese Anstriche etwa im Abstand von ein bis zwei Jahren erneuert werden. Die Substanzen können hochtoxisch sein und lokalen aquatischen Ökosystemen, zu denen Wasserpflanzen, Ruderfußkrebse und Algen gehören, schaden. Die Relevanz dieses Eintragspfads wird durch die Ergebnisse eines bundesweiten Wirkstoff-Screenings⁴ des Umweltbundesamtes verdeutlicht. Dabei wurde der Antifouling-Wirkstoff Cybutryn (Irgarol) im Sommer 2013 in 50 Sportboothäfen untersucht. An 35 von 50 Sportboothäfen überschritten die ermittelten Konzentrationen die Umweltqualitätsnorm der EU-Richtlinie 2013/39/EU (Richtlinie in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik) von 0,0025 µg/L. Dieser Wert darf als Jahresdurchschnitt nicht überschritten werden. An fünf Standorten übertrafen die Konzentrationen die zulässige Höchstkonzentration von 0,016 µg/L, die auch einmalig nicht überschritten werden darf (UBA 2015a). Durch Wind und Wellen gelangen freigesetzte Antifouling-Wirkstoffe aus den meist offenen Sportboothäfen in den direkt angrenzenden Wasserkörper von Seen- und Flussabschnitten. Sind hier die Fließgeschwindigkeiten stark reduziert, können sich Antifouling-Wirkstoffe auch außerhalb der Sportboothäfen anreichern und in so hohen Konzentrationen auftreten, dass die aquatischen Ökosysteme geschädigt werden, wie Untersuchungen des Umweltbundesamtes für den Berliner Raum zeigten (UBA 2014c). Auch aufgrund der vielfältigen Kenntnisse über das Vorkommen und Verhalten der Substanz in der Umwelt wurde Cybutryn wegen unannehmbarer Umweltrisiken nicht als Biozidwirkstoff genehmigt (Durchführungsbeschluss (EU) 2016/107 zur Nichtgenehmigung des Wirkstoffes von der Europäischen Kommission⁵).

Dass auch Transformationsprodukte von Biozidwirkstoffen nicht vernachlässigt werden dürfen, zeigte sich ebenfalls in der genannten bundesweiten Untersuchung. Dort konnten die Transformationsprodukte der Stoffe Dichlofluanid und Tolyfluanid (DMSA und DMST) in 70% bzw. 54% der untersuchten Proben nachgewiesen werden.

Eine sehr spezielle Biozidanwendung, aus der ebenfalls direkte Einträge in die Oberflächengewässer resultieren, stellt die flächendeckende Bekämpfung von Stechmücken an Gewässern dar. Hierbei werden Biozide, teilweise sehr großflächig, u.a. mit Hilfe von Hubschraubern, ausgebracht. So wurden zum Beispiel im ersten Halbjahr 2016 bereits 270 Tonnen *Bti*-Granulat in den Schnakengebieten am Rhein eingesetzt (FAZ, 26.06.2016). Bei *Bti* handelt es sich um den Mikroorganismus *Bacillus thuringiensis israelensis*. Dessen Sporen setzen im Darm von z.B. Mückenlarven ein Toxin frei, welches zu deren Tod führt. Der großflächige Einsatz von *Bti*, insbesondere an oder in Naturschutzgebieten, ist jedoch kritisch zu sehen, da es in der wissenschaftlichen Literatur Hinweise auf indirekte Effekte in Nahrungsnetzen gibt (und somit eine Beeinflussung der Biodiversität nicht ausgeschlossen werden kann).

⁴ Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben: http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_68_2015_sicherung_der_verlaesslichkeit_der_antifouling_0.pdf.

⁵ <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016D0107&from=EN>

2.2 Direkter Eintrag in Gewässer über Regenwasserabfluss

In städtischen Bereichen, in welchen ein Trennkanalisationssystem vorliegt, werden diverse Schutzmittel mit dem Regenwasser ausgewaschen und anschließend direkt in die angeschlossenen Gewässer eingeleitet. Dabei kann es sich um Biozide handeln, die z.B. auf Holz, das der Bewitterung ausgesetzt ist, aufgebracht oder Putzen bzw. Farben zugegeben werden, um Fassaden vor Algen- und Pilzbefall zu schützen oder die Dachabdeckungen haltbarer für den Außenbereich machen sollen. Vor der Einleitung des Regenwassers in das Oberflächengewässer findet in der Regel keine Aufbereitung statt, teilweise wird es nur für eine gewisse Zeit in Regenwasserauffangbecken gespeichert. Dass Biozide auf diesem Wege in relevanten Mengen in Oberflächengewässer gelangen, wurde nach Ansicht des Umweltbundesamtes bisher oft unterschätzt. Dabei wird in Deutschland Niederschlagswasser in den meisten bebauten oder flächenhaft versiegelten Gebieten zu einem erheblichen Anteil über die Kanalisation abgeleitet. Der Anteil des Trennsystems an der öffentlichen Kanalisation beträgt in Deutschland rund 40% (UBA 2005), wobei es räumlich differenziert sehr große Unterschiede zwischen den jeweiligen Anteilen des Misch- und Trennsystems gibt, so dass in ganzen Regionen das Trennsystem deutlich überwiegt. Zudem werden immer mehr Biozide gerade an wärme gedämmten Kompaktfassaden und Fassaden sanierter Gebäuden eingesetzt, obwohl deren Einsatz laut einer im Jahr 2016 veröffentlichten Studie des Umweltbundesamtes (UBA 2016b) nicht zu einer erhöhten Zufriedenheit der Nutzer führt. Die betroffenen bioziden Wirkstoffe sind teilweise als persistent und toxisch bekannt und oft altbekannte Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe. Einige sind nach Pflanzenschutzrecht nicht mehr zugelassen, wie z.B. Terbutryn.

Welche Relevanz diesem Eintragspfad zukommt, zeigte sich im kürzlich veröffentlichten Forschungsprojekt „Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins“ des Kompetenzzentrums Wasser Berlin. Dort wurden die Abflüsse von fünf Regenwasserkanälen in Berlin auf organische Stoffe (darunter 15 Biozidwirkstoffe) untersucht (Wicke et al., 2015). Für Carbendazim, Terbutryn und Diquat wurden dabei Konzentrationen oberhalb der Umweltqualitätsnorm (Jahresdurchschnitt) für Oberflächengewässer beziehungsweise oberhalb der aquatischen Wirkschwelle gefunden. Da zumindest Carbendazim und Terbutryn im Pflanzenschutz nicht mehr eingesetzt werden dürfen, können die Einträge nur aus bioziden Verwendungen kommen. Im Fluss Panke war zudem bei Regenwetter eine eindeutige Erhöhung der Konzentrationen der oben genannten Biozide zu beobachten, welches die Relevanz des Regenwasserabflusses als Quelle für Biozideinträge in Gewässer verdeutlicht. Eine stadtweite Hochrechnung der jährlich über das Regenwasser eingetragenen Biozidfrachten ergab, dass diese Frachten mit bis zu 30 kg/Jahr vergleichbar sind mit denen von Arzneimitteln, die über die Kläranlagen in Gewässer eingetragen werden.

2.3 Direkter Eintrag in Böden

Direkte Einträge von Bioziden in Böden finden durch die Abschwemmung von Stoffen aus Dach- und Fassadenbereichen oder auch von Zäunen mit dem Regenwasser statt, wenn dieses nicht in die Kanalisation abgeleitet, sondern ortsnah versickert wird. Des Weiteren können bei der Aufbringung von Putz, Farben, Lacken usw. auch direkte Einträge in den Boden stattfinden, zum Beispiel durch Tropfverluste während der Aufbringung. Aber auch Rodentizide (z.B. Wühlmausköder) oder Insektizide (z.B. Gießmittel gegen Ameisen) werden teilweise direkt oder in Köderboxen in den Boden eingebracht.

Als eine biozide Spezialanwendung kann die Verwendung von Mitteln zur Bekämpfung des Eichenprozessionsspinners an Waldrändern in Siedlungsnähe, auf öffentlichen Flächen wie Parks, Spielplätzen oder Kindergärten oder in Alleen angesehen werden. Hierbei kommt es durch eine nicht zu verhin-

dernde Abdrift zu direkten Einträgen in die umliegenden Böden und ggf. auch in angrenzende Gewässer. Es liegen dem Umweltbundesamt bisher keine Erkenntnisse über das Ausmaß der Bodenbelastung durch diese Anwendungen vor, es wird allerdings davon ausgegangen, dass der zeitweise sehr intensive Einsatz durchaus lokal Anlass zur Besorgnis gibt.

2.4 Indirekter Eintrag in Gewässer

Ein Großteil der Biozide gelangt über sogenannte indirekte Einträge in die Umwelt. Indirekt deshalb, weil diese Stoffe die Gewässer oder den Boden erst über einen Zwischenschritt erreichen. In Gewässer erfolgen die indirekten Einträge im Wesentlichen über Kläranlagen. Ein Eintrag in die Kläranlage ist für sehr viele Biozide aus verschiedenen Produktarten bekannt. Insbesondere sind hier die Desinfektionsmittel zu nennen. Aber auch Schutzmittel für Fasern und Leder oder Insektizide gelangen durch die Reinigung der entsprechenden behandelten Waren (z.B. ausgerüstete Textilien) in kommunale und gewerbliche Abwässer. Produkte zur Abwehr von z.B. Stechmücken (sogenannte Repellentien) werden durch das Abwaschen von Haut oder Oberflächen in die Kläranlage eingebracht. Wird in dem betroffenen städtischen Bereich Regenwasser in der Mischkanalisation gesammelt und der Kläranlage zugeführt, liegen auch die entsprechenden Schutzmittel, die an Fassaden und Dächern zum Einsatz kommen, im Abwasser vor.

Entscheidend für den letztendlichen Eintrag in die Gewässer ist, inwieweit die angeschlossene Kläranlage in der Lage ist, die entsprechenden Substanzen aus dem Abwasser zu eliminieren. Zu unterscheiden ist ebenfalls zwischen der Elimination infolge eines definitiven Abbauprozesses (biologisch oder z.B. durch Hydrolyse) und der Sorption an den Belebtschlamm. Können der Biozidwirkstoff selbst oder relevante Transformationsprodukte nicht innerhalb der Kläranlage eliminiert werden, gelangen diese dann mit dem Kläranlagenabfluss in das Oberflächengewässer.

Ein prominentes Beispiel dafür, dass dieser Eintragspfad sehr relevant sein kann, ist der antibakterielle Wirkstoff Triclosan, der u.a. als Desinfektionsmittel für die menschliche Hygiene geprüft wurde. Durch die Nutzung der entsprechenden Produkte (z.B. Flüssigseifen) gelangt Triclosan mit dem Abwasser in Kläranlagen. Bei den Abbauprozessen in der Kläranlage entsteht dann das Transformationsprodukt Methyltriclosan, ein potentieller PBT-Stoff. Sowohl Triclosan als auch Methyltriclosan werden nachweislich in die aquatische Umwelt eingetragen (z.B. Lindström et al. 2002, Bester 2005, Rüdel et al. 2013). Dort werden sie sehr schlecht abgebaut und besitzen ein hohes Potential zur Anreicherung in aquatischen Organismen und damit in der Nahrungskette. Auch aufgrund der Kenntnisse über die Einträge und das Verhalten der beiden Substanzen in der Umwelt wurde Triclosan wegen unannehmbarer Umweltrisiken nicht als Biozidwirkstoff genehmigt (Durchführungsbeschluss (EU) 2016/110 zur Nichtgenehmigung des Wirkstoffes von der Europäischen Kommission⁶). Triclosan wurde zudem mit der Novellierung der Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2011) als flussgebietsspezifischer Schadstoff gelistet, der zukünftig einer Überwachung in Oberflächengewässern unterliegt. Im Jahr 2013 musste Deutschland erstmals ein Inventar der Einleitungen, Emissionen und Verluste prioritärer Stoffe nach Art. 5 der EU Richtlinie (RL) 2008/105/EG erstellen (UBA 2016a). Im Rahmen dieser Bestandsaufnahme wurden auch die Materialschutzmittel Diuron und Isoproturon betrachtet. Die Bewertung ergab, dass beide Stoffe als „deutschlandweit relevant“ für Oberflächengewässer einzustufen sind. Da für beide Stoffe das kommunale Abwassersystem ein bedeutender Eintragspfad ist, war zudem eine Abschätzung der Stoffeinträge über diesen Eintragspfad notwendig. Für das Jahr 2010 wurden deshalb die deutschlandweiten Einträge über kommunale Kläranlagen mittels Emissionsfaktoren abgeschätzt. Die Gesamtfracht von Isoproturon lag bei 234 kg/a, die von Diuron bei 467 kg/a. Zudem wurde versucht, für beide Stoffe mittels einer regionalisierten Pfadanalyse pfadspezifische Einträge zu

⁶ <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016D0110&from=EN>

berechnen. Während bei Isoproturon die diffusen Einträge wie Oberflächenabfluss bei weitem dominierten, ist bei Diuron aufgrund der Modellierung anzunehmen, dass v.a. urbane Regenwassersysteme neben kommunalen Kläranlagen als Eintragspfad eine wichtige Rolle spielen. Für beide Stoffe wurde allerdings betont, dass die Datenlage grundsätzlich nicht zufriedenstellend für die Modellierung war und zuverlässige und möglichst flächenhafte und saisonal aufgelöste Untersuchungen z.B. zu Mischwasserüberläufen und Regenwasserkanälen des Trennsystems notwendig sind.

Im Zuge der Bestandaufnahme wurde zudem ein Monitoringvorhaben initiiert (DBU 2014). Diuron und Isoproturon wurden über mehrere Monate hinweg in Zu- und Ablaufproben bzw. im Klärschlamm von drei Kläranlagen (Mischwasser, 44 000 bis 500 000 Einwohnergleichwerte) analysiert, wobei jeweils Trockenwetter- und Regenwetterphasen berücksichtigt wurden. Beide Stoffe wurden in fast allen Zu- und Ablaufproben in Konzentrationen, die teilweise oberhalb der gültigen Umweltqualitätsnorm lagen, gefunden und in den Kläranlagen kaum zurückgehalten. Auch im Klärschlamm wurden beide Substanzen regelmäßig nachgewiesen. Eine Frachtberechnung ergab zudem, dass die mittleren täglichen Frachten im Regenwetterfall sowohl für Diuron als auch für Isoproturon deutlich höher sind als die Frachten während Trockenwetter. Dies unterstützt die Annahme, dass v.a. die Verwendung als Materialschutzmittel, z.B. an Fassaden, für die Einträge beider Stoffe verantwortlich ist.

Auch das Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie des Freistaats Sachsen (LfULG) hat in den Jahren 2011/2012 im Rahmen der fünften Bestandaufnahme der Abwasseremissionen im Freistaat Sachsen (LfULG 2014, Engelmann 2016) u.a. einige Biozid-Wirkstoffe und Transformationsprodukte in kommunalen Kläranlagen Sachsens untersucht. Ziel war die Beurteilung, inwieweit Kläranlageneinleitungen eine wesentliche Belastungsquelle für Fließgewässer für bestimmte Stoffe darstellen. Neben Triclosan wurde auch für Carbendazim, Cybutryn, DEET, Isoproturon und Terbutryn eine Überschreitung des jeweiligen Qualitätskennwertes⁷ in mindestens 10 % der Abwasserproben festgestellt.

Im bereits erwähnten Projekt des Umweltbundesamtes „Umweltmessprogramm für Biozide“ wurden auch Zu- und Abläufe von sieben Kläranlagen in Deutschland auf fünf Azolfungizide untersucht. Alle Azolfungizide konnten im Nanogramm-Bereich in mindestens einer Kläranlage nachgewiesen werden. Insbesondere Imazalil, ein Stoff, dessen potentielle endokrine Wirksamkeit gerade EU-weit geprüft wird, fiel durch erhöhte Konzentrationen von bis zu ca. 800 ng/L in einem Kläranlagenablauf auf. Somit wurden Konzentrationen im Bereich der aquatischen Wirkschwelle (vorläufig 1070 ng/L) beobachtet.

Das Landesamt für Umwelt des Freistaates Bayern (LfU) hat ebenfalls 20 Biozidwirkstoffe, die z.T. auch in anderen Regelungsbereichen angewendet werden, in Oberflächengewässerproben gemessen. Überschreitungen der Umweltqualitätsnorm wurde hierbei u.a. für den Stoff Isoproturon (Verwendung auch im Pflanzenschutzbereich) vor allem in den Herbst- und Wintermonaten verzeichnet. Die Funde in den Wintermonaten deuten darauf hin, dass maßgeblich Biozidanwendungen (aus Schutzmitteln) für die Einträge verantwortlich sind.

2.5 Indirekter Eintrag in den Boden über Klärschlamm

Biozide oder relevante Transformationsprodukte werden in den Kläranlagen auch durch Sorption an Klärschlamm eliminiert. Im oben genannten Projekt des Umweltbundesamtes, wurde z.B. Cyproconazol in vier von sieben Klärschlämmen gefunden. Die Konzentrationen des Azolfungizids, das im Ver-

⁷ Der Qualitätskennwert bezieht sich bei Triclosan auf eine vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm (UQN-V) von 0,02 µg/L (Stand 2012), bei Carbendazim und DEET entspricht der Qualitätskennwert dem Prüfwert 0,1 µg/L, für Cybutryn, Isoproturon und Terbutryn wurden die jeweiligen jahresdurchschnittsbezogenen Umweltqualitätsnormen (UQN) aus der Anlage 5 der Oberflächengewässerverordnung (2011) zugrunde gelegt (UQN Cybutryn 0,0025 µg/L, UQN Isoproturon 0,3 µg/L, UQN Terbutryn 0,065 µg/L).

dacht steht, endokrin wirksam zu sein, lagen bei bis zu ca. 400 µg/kg Trockenmasse. Für andere Chemikalien (z.B. polychlorierte Biphenyle) ist bei Konzentrationen in dieser Höhe die Aufbringung von Klärschlämmen auf landwirtschaftlich genutzte Böden laut Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 1992) verboten.

Wird der Klärschlamm im Faulturn behandelt, unterliegen die sorbierten Stoffe im abgezogenen Schlamm dem anaeroben Bioabbau. Für einige Substanzen kann dies zu einer deutlichen Abnahme der Menge im Schlamm führen, wie es zum Beispiel für Permethrin gezeigt wurde (Kupper et al. 2006). Werden die sorbierten Biozid-Wirkstoffe allerdings nicht anaerob abgebaut oder erfolgt die Ausbringung von Flüssigklärschlamm (ohne Faulturn-Behandlung), werden die Biozide zusammen mit dem Klärschlamm indirekt in den Boden der landwirtschaftlich genutzten Flächen eingebracht.

Die große Bedeutung dieses Eintragspfads zeigten kürzlich Untersuchungsergebnisse, die im Rahmen des Projektes des Umweltbundesamtes „Umweltmessprogramm für Biozide“ erhoben wurden. Dabei wurden Bodenproben von zwei langjährig mit Klärschlamm behandelten Flächen in Niedersachsen beprobt und hinsichtlich der Stoffe Triclosan und Methyltriclosan analysiert. Es waren auch noch etwa 19 Monate nach der letzten Ausbringung von Klärschlamm Rückstände von bis zu 0,5 µg/kg Trockengewicht (TG) Triclosan und ca. 1-2 µg/kg TG Methyltriclosan in Bodenproben nachzuweisen. Dies bestätigt die Annahme, dass sich die persistenten Substanzen in den Böden anreichern.

2.6 Indirekter Eintrag über Gülle in Boden und Grundwasser

Ein indirekter Eintrag von Bioziden über die Gülle in den landwirtschaftlich genutzten Boden ist nach bisheriger Kenntnis sowohl für Desinfektionsmittel, die für die Hygiene im Veterinärbereich eingesetzt werden, als auch für Schädlingsbekämpfungsmittel, die in Tierställen verwendet werden, zu erwarten. Nach den Expositionsschätzungen, die im Rahmen der Entscheidung über die Genehmigung von Wirkstoffen durchgeführt werden, wird dies z.B. für Produkte mit Imidacloprid (Insektizid) und Cyanamid (Desinfektionsmittel) der Fall sein. Nach dem Aufbringen der Gülle können die betroffenen Biozide bzw. relevanten Transformationsprodukte bei Regenereignissen in tiefere Bodenschichten bis hin zum Grundwasser transportiert werden und möglicherweise ein Problem für die Trinkwassergewinnung darstellen. Dass dieser Eintragspfad zu besorgniserregenden Belastungen des Grundwassers führen kann, zeigen Untersuchungen aus dem Bereich der Tierarzneimittel, die genau wie Biozide über die Gülle in den Boden gelangen. So wurde die Verlagerung von Sulfamethoxazol aus einem sandigen Boden, der regelmäßig mit Gülle gedüngt wurde, in oberflächennahes Grundwasser beobachtet (Balzer et al. 2016). Die Konzentrationen der Veterinär-Antibiotika lagen dabei über dem Schwellenwert für Grundwasser von 0,1 µg/L⁸.

2.7 Verlagerung in weitere Umweltmedien und dortige Anreicherung

Auf den Eintrag von Bioziden in ein Umweltkompartiment folgt immer eine Verlagerung der Stoffe in andere Umweltmedien. Das Ausmaß der Verlagerung ist dabei abhängig von den jeweiligen Stoffeigenschaften. So findet z. B. bei Einträgen in Oberflächengewässer eine Bindung an Schwebstoffe beziehungsweise an Sedimente statt. Das Umweltbundesamt in Österreich hat aktuell die Belastung von Hafengewässern und der darin abgelagerten Sedimente durch Antifouling-Wirkstoffe erhoben (Umweltbundesamt Österreich 2015). Cybutryn war dabei der am häufigsten nachgewiesene Wirkstoff im Sediment. Die gemessenen Konzentrationen überschritten sogar den für das Sediment spezifischen, nicht

⁸ Schwellenwert für Pflanzenschutzmittel und Biozide; derzeit noch kein rechtsverbindlicher Vorsorgegrenzwert für Arzneimittel etabliert.

rechtsverbindlichen Qualitätsstandard für benthische Organismen von 0,18 µg/kg TM⁹. Weitere Publikationen weltweit bestätigen die Verlagerung von Bioziden aus der Wasserphase in das Sediment (z.B. Albanis et al. 2002, Hannachi et al. 2016). Auch können Stoffe aus dem Oberflächengewässer, abhängig von den Stoffeigenschaften, in das Uferfiltrat befördert werden und dort möglicherweise ein Problem für die Trinkwassergewinnung darstellen.

Werden Biozide über welchen Pfad auch immer in Böden eingetragen, können diese bei Regenereignissen in tiefere Bodenschichten bis hin zum Grundwasser verlagert werden. Im Verbundforschungsvorhaben „KURAS¹⁰ (Konzepte für urbane Regenwasserbewirtschaftung und Abwassersysteme)“, bei dem das Umweltbundesamt als Partner fungiert, wurden Lysimeterstudien mit Dachablaufwasser, dass für die Regenwasserversickerung vorgesehen ist, durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass z.B. der als Pflanzenschutzmittel zugelassene Wirkstoff Mecoprop, der von Bitumendachbahnen ausgewaschen wird, auch nach der Passage durch eine Bodensäule noch im Wasser nachgewiesen werden kann.

Findet eine Anreicherung von Bioziden in Organismen statt, besteht zum einen das Risiko einer unerwünschten Wirkung im Nichtziel-Organismus (Primärvergiftung) trotz einer sehr niedrigen Umweltkonzentration, zum anderen kann es zu Anreicherungen in der Nahrungskette kommen, womit weitere Organismen gefährdet werden (Sekundärvergiftung). In dem bereits genannten Forschungsprojekt des Umweltbundesamtes „Umweltmessprogramm für Biozide“ konnten von einer der langjährig mit Klärschlamm behandelten Flächen Regenwürmer untersucht werden. Die Regenwürmer wiesen eine Triclosankonzentration von ca. 700 µg/kg Trockengewicht auf. Verglichen mit der entsprechenden Konzentration im Boden bedeutet dieser Wert eine Anreicherung im Regenwurm um mehr als den Faktor 1000.

⁹ Cybutryne EQS dossier 2011 (https://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0ahU-KEWjelNnj9ODNAhUF8RQKHymuCFMQFggrMAI&url=https%3A%2F%2Fcircabc.europa.eu%2Fsd%2Fd%2F1eb5aa3b-bf6c-48ca-8ce0-00488a0c2905%2FCybutryne%2520EQS%2520%2520dossier%25202011.pdf&usg=AFQjCNHQ8Yul9ppFiOhC_hIEB0tyoOSszQ&bvm=bv.126130881,d.d24&cad=rja)

¹⁰ <http://www.kuras-projekt.de>

3 Empfohlene Bausteine zur Erhebung der Umweltbelastung durch Biozide

Wie in Kapitel 2 dargestellt, gelangen Biozide und deren Transformationsprodukte je nach Anwendungsgebiet auf unterschiedlichen Eintragspfaden in die verschiedenen Umweltmedien. Dies bedeutet, dass nicht jedes Biozid zwangsläufig in allen Umweltmedien in relevanten Konzentrationen zu finden sein wird.

Vor diesem Hintergrund schlägt das Umweltbundesamt vor, die Erhebung der Belastung der Umwelt durch Biozide mit einem **Baukastensystem** in Angriff zu nehmen. Jeder Baustein kann aus Sicht des Umweltbundesamtes als alleinstehendes Arbeitspaket angegangen werden. Die Arbeitspakete sind so gestaltet, dass jeweils die Belastung durch Biozide mit denselben Eintragspfaden erfasst werden kann. Dementsprechend hat das Umweltbundesamt für jedes Arbeitspaket mithilfe eines Priorisierungskonzeptes (siehe Kapitel 4) eine eigene Liste mit Vorschlägen für prioritär zu messende Wirkstoffe bzw. Transformationsprodukte erstellt. Die Arbeitspakete werden an dieser Stelle nur allgemein umrissen. Detaillierte Vorschläge zur konkreten Durchführung von Untersuchungen enthält Kapitel 6.

Ein Gesamtbild der Umweltbelastung durch Biozide erhielte man dann, wenn alle vorgeschlagenen Arbeitspakete bearbeitet werden. Dies wäre aus Sicht des Umweltbundesamtes der Idealfall. Die Arbeitspakete wurden aber so gestaltet, dass auch deren separate bzw. sukzessive Durchführung jeweils in sich schlüssige Ergebnisse liefern wird.

Für den Fall einer separaten bzw. sukzessiven Bearbeitung einzelner Arbeitspakete hat das Umweltbundesamt eine Wichtung der vorgeschlagenen Bausteine vorgenommen. Damit soll sichergestellt werden, dass Messungen, die aus Sicht des Umweltbundesamtes auch bei begrenztem Aufwand ein realistisches Bild der Belastung der Umwelt mit Bioziden liefern werden, bevorzugt umgesetzt werden. Nach Auffassung des Umweltbundesamtes sind die vier unten zuerst aufgeführten Arbeitspakete prioritär, wobei die Arbeitspakete 1-4 mit abnehmender Priorität gereiht wurden (d.h. höchste Priorität hat Arbeitspaket 1). Die Reihung erfolgte aufgrund von Kriterien wie Anzahl der betroffenen Stoffe, Anwendungshäufigkeiten, Relevanz für die Zulassung, öffentliches Interesse, politische Relevanz und mögliche Bedeutung der Ergebnisse für andere Regelungsbereiche.

Arbeitspaket 1: Gewässerbelastung durch Einträge aus Kläranlagen einschließlich der Belastung von Schwebstoffen/Sedimenten

Sowohl die große Anzahl der verschiedenen Anwendungen, die zu einem Eintrag von Bioziden in die Kläranlage führen, als auch der weitverbreitete Gebrauch der entsprechenden Produkte von größtenteils privaten Nutzern führen dazu, dass dieser Eintragspfad vom Umweltbundesamt als äußerst wichtig angesehen wird, wenn es um die Ermittlung der Belastungssituation mit Bioziden in der Umwelt geht. Zudem erfolgt der Eintrag kontinuierlich und über das ganze Jahr hinweg.

Aus Sicht des Umweltbundesamtes sollten im Rahmen dieses Bausteins die ausgewählten Stoffe (siehe Tabelle 6.1.5) sowohl in Kläranlagen (Zulauf, Ablauf) als auch in den dazugehörigen Gewässern analysiert werden. Im Oberflächengewässer wäre, abhängig von Stoffeigenschaften, sowohl eine Untersuchung von Wasserproben als auch von Schwebstoff- bzw. Sedimentproben notwendig, um die Verteilung der Stoffe in das Sediment nachvollziehen zu können. Die Umsetzung des vorgeschlagenen Arbeitspaketes würde damit einen Überblick über das Ausmaß des Eintrags als auch über das Verhalten der ausgewählten Biozide entlang dieses Eintragspfades liefern. Das Umweltbundesamt hält hierfür eine repräsentative Anzahl von mindestens 40 Kläranlagen mit den dazu gehörigen Oberflächengewässern für sinnvoll, die anhand einer Reihe von Kriterien (u.a. Größenklassen, Ausbaustufe, Kanalisationssystem, Abwasseranteil im Gewässer) ausgewählt werden sollten (Details siehe Kapitel 6.1).

Das Umweltbundesamt wird sich aller Voraussicht nach durch Bereitstellung finanzieller Mittel aus dem Ressortforschungsplan des Bundes für 2017 (geplanter Umfang von 480.000 Euro) am vorgesehenen Programm der Bundesländer zur Untersuchung von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen zur Bestandsaufnahme der Emissionen, Einleitungen und Verluste von prioritären Stoffen für die Flussgebietseinheiten in Deutschland beteiligen. Mithilfe dieser finanziellen Mittel soll die geplante Analyse der Kläranlagenabfluss-Proben von rund 30 Kläranlagen voraussichtlich für ca. 20 Biozide erweitert werden. Damit soll ein essentieller Beitrag für die Durchführung des Arbeitspaketes 1 geleistet werden.

Zusätzliche Untersuchungen der hier vorgeschlagenen Biozide in weiteren Oberflächengewässern, zum Beispiel an Messstellen, die beim Oberflächengewässermonitoring der Bundesländer gemäß WRRL/OGewV beprobt werden, empfiehlt das Umweltbundesamt als unterstützende Maßnahme.

Arbeitspaket 2: Gewässerbelastung durch Regenwassereinleitungen (städtischer Bereich mit Trennkanalisation) einschließlich der Belastung von Schwebstoffen/Sedimenten

Nach Ansicht des Umweltbundesamtes ist dieser Eintragspfad als prioritär für die Ermittlung der Belastungssituation der Gewässer mit Bioziden, vor allen in urbanen Bereichen einzustufen. Dies liegt zum einen daran, dass die Einträge der entsprechenden Stoffe in die Gewässer direkt stattfinden, ohne dass ein Eliminationsprozess vorangeschaltet wird. Zum anderen ist seit Jahren ein zunehmender Einsatz des biozidhaltigen Materialschutzes im Gebäudebereich zu beobachten, der vermuten lässt, dass die Relevanz dieses Eintragspfades von Bioziden in die Umwelt ständig gewachsen ist.

Im Rahmen dieses Bausteins sollten aus Sicht des Umweltbundesamtes die ausgewählten Stoffe (siehe Tabelle 6.2.5) sowohl in Regenwassereinleitungen als auch in den dazugehörigen Gewässern analysiert werden. Nach Meinung des Umweltbundesamtes ist es auch in diesem Arbeitspaket notwendig, im Oberflächengewässer, abhängig von Stoffeigenschaften, neben den Untersuchungen von Wasserproben ebenfalls Untersuchungen von Schwebstoff- bzw. Sedimentproben durchzuführen, um die Verteilung der Stoffe in das Sediment nachvollziehen zu können. Wird das vorgeschlagene Arbeitspaket umgesetzt, kann sowohl ein Überblick über das Ausmaß des Eintrags als auch über das Verhalten der ausgewählten Biozide entlang dieses Eintragspfades gewonnen werden. Das Umweltbundesamt hält hierfür eine Anzahl von mindestens 20 Regenwassereinleitungen für sinnvoll, die anhand einer Reihe von Kriterien (u.a. Größe des angeschlossenen Bebauungsgebietes, Bebauungsart und -alter, Zwischenspeicherung der Regenwassers, Regenwasseranteil im Gewässer) ausgewählt werden sollten. Die Messungen sollten mehrere Regenereignisse umfassen und das Gewässer auch bei Trockenwetter untersucht werden (Details siehe Kapitel 6.2).

Das Umweltbundesamt würde es als unterstützende Maßnahme empfehlen, dass weitere Oberflächengewässer hinsichtlich des Vorkommens der priorisierten Bioziden, zum Beispiel an Messstellen, die beim Oberflächengewässermonitoring der Bundesländer gemäß WRRL/OGewV beprobt werden, analysiert werden.

Arbeitspaket 3: Belastung der Gewässer durch weitere direkte Einträge (insbesondere Antifouling-Wirkstoffe) einschließlich der Belastung von Schwebstoffen/Sedimenten

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes hält das Umweltbundesamt die Erhebung von Daten zum Vorkommen von Antifouling-Wirkstoffen oder Transformationsprodukten für sehr wichtig. Die in Kapitel 2 dargelegten besorgniserregenden Ergebnisse aus dem bundesweiten Wirkstoff-Screening (s. auch UBA 2015a) beruhen lediglich auf einer Einzelmessung und es wurde zudem nur die Wasserphase, nicht aber die Sorption an Schwebstoffen bzw. Sediment betrachtet.

Das Umweltbundesamt hält es für sinnvoll, insbesondere mit den Marinabetreibern bzw. Vereinen in Kontakt zu treten und zu prüfen, ob in den Sportboothäfen, in denen im Wirkstoff-Screening Biozide

nachgewiesen wurden (ca. 30 Marinas), erneut Untersuchungen möglich sind. Hierbei sollten Untersuchungen unmittelbar nach dem Saisonstart im Frühjahr und in die Hauptsaison im Vordergrund stehen. Da in Hafensediment häufig eine Anreicherung von Schadstoffen beobachtet wird, empfiehlt das Umweltbundesamt, abhängig von den Stoffeigenschaften, auch Schwebstoffe oder Sedimente an entsprechender Stelle zu beproben und hinsichtlich der priorisierten Biozide (siehe Tabelle 6.3.5) zu untersuchen (Details siehe Kapitel 6.3).

Die Messung der priorisierten Stoffe in weiteren Oberflächengewässern, zum Beispiel an Messstellen, die beim Oberflächengewässermonitoring der Bundesländer gemäß WRRL/OGewV beprobt werden, hält das Umweltbundesamt als unterstützende Maßnahme für sinnvoll.

Arbeitspaket 4: Belastung von Grundwasser unter und ggf. von Drainagewasser von intensiv genutzten landwirtschaftlichen Flächen mit Gülleausbringung

Da die Qualität des Grundwassers für die Trinkwasserversorgung von immenser Bedeutung ist, sieht das Umweltbundesamt schon aus Vorsorgegründen die Erhebung von Daten zu diesem Eintragspfad als sehr wichtig an. Zusätzlich ist das Umweltbundesamt der Ansicht, dass Drainagewasser von intensiv genutzten landwirtschaftlichen Flächen mit Gülleausbringung untersucht werden sollte. Da es in einigen Regionen üblich ist, oberflächennahes Grundwasser mithilfe eines Drainagesystems in die entsprechenden Gewässer abzuleiten, sollte dieser direkte Eintrag in Oberflächengewässer regional nicht vernachlässigt werden.

Im Rahmen dieses Bausteins sollten mindestens 40 Grundwassermessstellen, die für intensiv genutzte landwirtschaftliche Flächen repräsentativ sind, hinsichtlich der ausgewählten Stoffe (siehe Tabelle 6.4.5) untersucht werden (Details siehe Kapitel 6.4). Ein mögliches Kriterium für die Auswahl der Grundwässer könnte dabei eine erwiesene Nitratbelastung an den Probenahmestellen sein. Des Weiteren könnte man sich bei der Auswahl der Untersuchungsstandorte am Untersuchungsprogramm „Arzneimittel in der Umwelt“ (BLAC 2003) orientieren. Bezüglich der möglichen Belastung von Drainagewässern ist das Umweltbundesamt der Auffassung, dass regional mindestens 10 Proben auf die priorisierten Stoffe hin untersucht werden sollten. Der Zeitpunkt der Probenahme sollte sich dabei an der vorliegenden Bewirtschaftungspraxis der Flächen orientieren.

Die folgenden **weiteren Bausteine** erachtet das Umweltbundesamt ebenfalls als wichtig, um einen umfassenden Überblick über die Belastungssituation der Umwelt mit Bioziden zu erhalten, wenn sie auch als weniger prioritär als die Arbeitspaket 1-4 angesehen werden. Die Reihenfolge dieser Arbeitspakete ist als Listung zu sehen und soll keine Reihung gemäß Priorität vorgeben.

Belastung von Uferfiltrat

Die Untersuchung von Uferfiltraten hinsichtlich der ausgewählten Stoffe (siehe Tabelle 6.5.5) hält das UBA besonders unter dem Aspekt, dass Uferfiltrat für die Trinkwasserversorgung von immenser Bedeutung ist, für sehr relevant. In Frage kommen theoretisch alle Biozide, die (a) sich über die diversen Eintragspfade (Kläranlage, Regenwasser, weitere direkte Einträge) in den entsprechenden Oberflächengewässern sammeln und (b) deren Stoffeigenschaften darauf schließen lassen, dass der Rückhalt in der Bodenpassage nicht ausreichend ist, um einen Eintrag ins Uferfiltrat zu verhindern.

Das Umweltbundesamt empfiehlt, Uferfiltratproben von mindestens 15 Gewässern zu untersuchen. Dabei sollte bei der Auswahl insbesondere auf einen höheren Anteil an Abwasser im Gewässer bzw. einen Verlauf des Gewässers durch vorwiegend urbane Gebiete geachtet werden (Details siehe Kapitel 6.5).

Belastung von Klärschlämmen und ggf. beaufschlagten Böden sowie die Aufnahme in terrestrische Biota

Die Erhebung von Daten zum Vorkommen von ausgewählten Bioziden in Klärschlämmen, in mit Klärschlamm beaufschlagten Böden und in den entsprechenden terrestrischen Organismen wird vom Umweltbundesamt als wichtig erachtet, um das Bild der Belastungssituation der Umwelt mit Bioziden zu vervollständigen. Die Erkenntnisse aus einem früheren Projekt des Umweltbundesamtes (siehe Kapitel 2) weisen darauf hin, dass sich Biozide, die an Klärschlamm sorbieren, durchaus in damit beaufschlagten landwirtschaftlichen Böden und in terrestrischen Organismen anreichern können.

Nach Auffassung des Umweltbundesamtes ist es sinnvoll, mindestens 15 Klärschlammproben auf die priorisierten Stoffe (siehe Tabelle 6.6.5) zu untersuchen. Dabei sollten, wenn möglich, insbesondere kommunale Kläranlagen berücksichtigt werden, die ebenfalls in Arbeitspaket 1 (Gewässerbelastung durch Einträge aus Kläranlagen einschließlich der Belastung von Schwebstoffen/Sedimenten) untersucht werden (Details siehe Kapitel 6.6).

Für die Auswahl von mit Klärschlamm behandelten Böden bedarf es zunächst eine Recherche nach möglichen Flächen, auf denen regelmäßig und langjährig Klärschlamm aufgebracht wurde. Nach Auffassung des Umweltbundesamtes wäre es ideal, mindestens 10 der entsprechenden Böden zu beproben. Dabei sollten zumindest die bekannten Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF) der Bundesländer für eine Untersuchung herangezogen werden. Um die Anreicherung der Stoffe in terrestrischen Organismen abzuschätzen, empfiehlt das Umweltbundesamt die Entnahme und Analyse von Regenwürmern. Weitere Vorschläge für die Durchführung der Untersuchungen sind in Kapitel 6.6 zu finden.

Belastung von mit Gülle beaufschlagten Böden sowie die Aufnahme in terrestrische Biota, ggf. zielgerichtete Untersuchung von einzelnen Güllen

Aufgrund des weiträumigen und häufigen Einsatzes von Gülle als Dünger für landwirtschaftlich genutzte Böden hält das Umweltbundesamt die Erhebung von Biozidrückständen in regelmäßig mit Gülle beaufschlagten Böden und in der zugehörigen terrestrischen Biota für erforderlich, um einen umfassenden Überblick über die Belastungssituation der terrestrischen Umwelt mit Bioziden zu erhalten (ausgewählte Stoffe siehe Tabelle 6.7.5).

Bei der Auswahl der entsprechenden Böden sollten nach Auffassung des Umweltbundesamtes auf jeden Fall die bekannten Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF) der Bundesländer berücksichtigt werden, deren Dünge-Historie bekannt ist. Zusätzlich empfiehlt das Umweltbundesamt, mit Hilfe einer Recherche weitere langjährig mit Gülle gedüngte Bodenflächen ausfindig zu machen, die für eine Beprobung, ggf. auch zeitnah nach der letzten Düngung, genutzt werden könnten. Ideal wäre nach Ansicht des Umweltbundesamtes eine Stichprobengröße von mindestens 30 Böden. Für die Abschätzung der Anreicherung der Stoffe in terrestrischen Organismen, empfiehlt das Umweltbundesamt die Entnahme und Analyse von Regenwürmern (Details siehe Kapitel 6.7).

Da Gülle in Deutschland ein Handelsgut ist, das auch über große Entfernungen transportiert und gemischt wird, kann in der Regel nicht davon ausgegangen werden, dass der Pfad Biozidanwendung → Gülletank → Feld eindeutig nachvollzogen werden kann. Um eine Aussage über die möglichen Belastungen von Güllen mit Bioziden zu erhalten, ist es deshalb nach Meinung des Umweltbundesamtes erforderlich, eine Reihe von Gülleproben zu untersuchen, die von Höfen stammen, die erwiesenermaßen Biozide (z.B. Stalldesinfektionsmittel, Insektizide) angewendet haben. Bei der Auswahl sollte unter anderem auf verschiedene Tierarten und Bewirtschaftungspraxen geachtet werden. Vorschläge im Detail für die Durchführung von Untersuchungen sind ebenfalls in Kapitel 6.7 aufgelistet.

Belastung von aquatischer Biota (limnisches Ökosystem)

Die Anreicherung von Bioziden in aquatischen Organismen findet je nach Stoffeigenschaften statt, wie inzwischen einige Beispiele, z.B. besorgniserregende Rodentizid-Funde in Fischen (siehe Kapitel 1), bestätigt haben. Bei der Erhebung der Belastungssituation der aquatischen Umwelt (limnisches Ökosystem) mit Bioziden darf deshalb dieser Aspekt schon aus Vorsorgegründen nicht vernachlässigt werden. Für ein passives Monitoring mit Fischen ist es nach Auffassung des Umweltbundesamtes sinnvoll, 10 Fische von mindestens 40 verschiedenen Probenahmestellen hinsichtlich der priorisierten Stoffe zu untersuchen (siehe Tabelle 6.8.5). Stellvertretend für die Gruppe der Primärkonsumenten können Muscheln für ein passives als auch aktives Monitoring an den ausgewählten Probenahmestellen untersucht werden. Dabei sollten vorwiegend Biotaprobe aus Gewässern mit einem höheren Anteil an Abwasser bzw. mit einem Verlauf durch vorwiegend urbane Gebiete gewählt werden (Details siehe Kapitel 6.8). Darüber hinaus können die vorhandenen eingelagerten Biota-Proben im Archiv der Umweltprobenbank (UPB) nach Meinung des Umweltbundesamtes eine geeignete Basis für Trenduntersuchungen bilden.

Belastung von Böden im urbanen Raum aufgrund direkter Einträge (z.B. Rodentizide, Ameisenmittel, Holzschutz, Regenwasserversickerung)

Bisher liegen zu diesen lokal begrenzten Einträgen keine Daten zu Biozidbelastungen von Böden vor. Allerdings ist dem Umweltbundesamt bekannt, dass zum einen der biozidhaltige Materialschutz im Gebäudebereich bereits vielfach Stand der Technik ist und die lokale Regenwasserversickerung zudem in vielen Städten explizit gefördert wird. Zum anderen werden viele Schädlingsbekämpfungsmittel, wie Ameisenmittel, weitverbreitet von professionellen und privaten Nutzern rund um Gebäude verwendet. Beide Überlegungen führen zu der Einschätzung des Umweltbundesamtes, dass auch die Erhebung von Daten zum lokalen Vorkommen der eingesetzten Biozide in Böden im urbanen Raum in Betracht gezogen werden sollte.

Das Umweltbundesamt hält es für sinnvoll, diesen Baustein anhand einer Reihe von kleinen, direkt auf die entsprechende Biozidanwendung oder den Eintragspfad zugeschnittenen Projekten anzugehen. Ein Teilaspekt, der von regionaler Bedeutung ist, wäre die Analyse von Böden, über die regelmäßig Regenwasser, das von Fassaden und Dächern stammt, versickert wird, ggf. inklusive des oberflächennahen Grundwassers. Interessant sind in diesem Zusammenhang sowohl die Methode der Flächenversi-

ckerung als auch der Muldenversickerung von Regenwasser, da bei beiden Methoden ein Teil des Gartenbodens betroffen ist. Bei der Auswahl der Böden ist natürlich darauf zu achten, dass die angeschlossenen Gebäude auch Biozide an der Fassade oder auf dem Dach enthalten. Da die verwendeten Biozide bekannt wären, kann die Analyse der Bodenproben auf diese Wirkstoffe und ggf. auf relevante Transformationsprodukte beschränkt werden.

Ein zweites, auch für die Umweltrisikobewertung interessantes Projekt wäre aus Sicht des Umweltbundesamtes die Untersuchung von Böden auf Rückstände von örtlichen Biozidanwendungen, wie z.B. nach Ausbringung von Rodentiziden oder Insektiziden oder rund um Holzbauten. Hier wäre es nach Meinung des Umweltbundesamtes aber notwendig, vor der Durchführung des Projektes das Probenahme-Design zu optimieren, da keine Standardprobenahme durchgeführt werden kann. Da die verwendeten Biozide ebenfalls bekannt wären, kann die Analyse der Bodenproben erneut auf diese Wirkstoffe und ggf. auf relevante Transformationsprodukte beschränkt werden.

4 Auswahl der Stoffe (Priorisierung)

Als weitere Hilfestellung für eine zukünftige Umsetzung der in Kapitel 3 beschriebenen Arbeitspakete wurden für jedes Arbeitspaket bis zu 25 relevante Wirkstoffe und Transformationsprodukte ausgewählt, deren Vorkommen in der Umwelt aus Sicht des Umweltbundesamtes prioritär untersucht werden sollte.

Das Umweltbundesamt hat bei der Priorisierung mithilfe des unten näher ausgeführten Verfahrens alle Biozidwirkstoffe berücksichtigt, die nach EU-Biozidrecht genehmigt sind bzw. für die ein erster Bewertungsbericht nach Biozidrecht bis Ende Mai 2016 vorlag. Neben den Wirkstoffen wurden zudem alle relevanten Transformationsprodukte dieser Wirkstoffe in Betracht gezogen, sofern sie eindeutig identifiziert und in der Risikobewertung berücksichtigt wurden. Insgesamt wurden somit 320 Stoffe in das Priorisierungsverfahren einbezogen. Es bleibt aber festzuhalten, dass noch immer eine gewisse Anzahl von Biozidwirkstoffen, insbesondere aus den Bereichen der Desinfektionsmittel und Materialschutzmittel, nicht in der Datenbasis berücksichtigt wurde, da die benötigten Daten (EU-Bewertungsberichte) derzeit noch nicht vorliegen.

Da nach Ansicht des Umweltbundesamtes für die Priorisierung insbesondere organisch-chemische Biozide von Bedeutung sind, wurden 77 Wirkstoffe zu Beginn aus dem vorliegenden Datenpool entfernt und nicht weiter berücksichtigt. Dabei handelte es sich um:

- ▶ Mikroorganismen
- ▶ Begasungsmittel
- ▶ Schnell abreagierende Stoffe (z.B. Formaldehyd oder Ozon)
- ▶ Einfache und natürlich vorkommende Säuren (z.B. Milchsäure).
- ▶ Anorganische Substanzen (z.B. Silber, Iod)

Metallorganische Verbindungen und Metallkomplexe mit organischem Anteil wurden dagegen als relevant für die Auswahl angesehen.

Das Umweltbundesamt hat für die Priorisierung das Konzept zur Identifizierung relevanter Biozidwirkstoffe, das im Forschungsprojekt „Umweltmessprogramm für Biozide“ entwickelt wurde, als Grundlage genommen und geringfügig angepasst, um aktuelle Entwicklungen in der Bewertung von Bioziden zu adressieren. Um die Relevanz eines Stoffes abzuschätzen, werden im verwendeten Priorisierungsschema grundsätzlich drei Bereiche geprüft:

- 1) Voraussichtliche Emissionsmenge;
- 2) Ökotoxikologische Wirkung;
- 3) Eintrag und Verhalten im betroffenen Umweltkompartiment.

Für die Prüfung der einzelnen Bereiche wurden jeweils mehrere Kriterien festgelegt. Je nach Verwendungsbereich und Eigenschaften der Stoffe erhalten diese mehr oder weniger Punkte für jedes Kriterium. Innerhalb eines Bereiches werden die Punkte addiert und anschließend die Ergebnisse der drei Bereiche multipliziert.

Folgende Kriterien fließen bei der Prüfung der Bereiche mit ein:

1. Voraussichtliche Emissionsmenge¹¹
 - ▶ Anzahl emissionsrelevanter Produktarten, in denen der Stoff verwendet wird

¹¹ Da die EU-weit verwendete Tonnage der Biozidwirkstoffe unbekannt ist, wurde die voraussichtliche Emissionsmenge anhand von alternativen Kriterien abgeschätzt, die jedoch nicht zwangsweise die genauen Absatz- und Anwendungsdaten widerspiegeln.

- ▶ Anzahl der Produkte mit dem Wirkstoff im BAuA-Melderegister¹²
 - ▶ EU-Produktions- bzw. Importmenge der im Rahmen von REACH registrierten Stoffe, soweit veröffentlicht¹³
2. Ökotoxikologische Wirkung
- ▶ Höhe der PNEC ¹⁴ für aquatische Organismen
 - ▶ Erfüllung des T-Kriteriums (Toxizität)
 - ▶ Bioakkumulationsverhalten
 - ▶ Verdacht auf endokrine schädigende Eigenschaften¹⁵
3. Eintrag und Verhalten im betroffenen Umweltkompartiment
- ▶ Anzahl der Produktarten, in denen der Stoff verwendet wird und die für ein Arbeitspaket emissionsrelevant sind
 - ▶ Biologische Abbaubarkeit
 - ▶ Erfüllung des P-Kriterium (Persistenz)

Welche Punktzahlen für die einzelnen Kriterien vergeben wurden, kann zusammenfassend dem Anhang 1 entnommen werden.

Das Umweltbundesamt hat anschließend weitere Kriterien festgesetzt, um zu erreichen, dass jeweils eine auf die in Kapitel 3 vorgestellten Arbeitspakete zugeschnittene Liste mit relevanten Stoffen vorgeschlagen werden kann. Diese weiteren Filterkriterien sind hier beispielhaft für das Arbeitspaket 1 „Gewässerbelastung durch Einträge aus Kläranlagen einschließlich der Belastung von Schwebstoffen/Sedimenten“ dargestellt:

- ▶ Verwendung in Produktarten, bei denen eine Emission in die Kläranlage erwartet wird
- ▶ Nicht leicht biologisch abbaubar
- ▶ Halbwertszeit Hydrolyse ≥ 48 Stunden (bei 12°C)
- ▶ Halbwertszeit im Wasser-Sediment System ≥ 48 Stunden (12°C)
- ▶ Verteilungskoeffizient Wasser-organische Substanz im Boden (Koc) < 5000
- ▶ Für das Sediment zusätzlich: Koc ≥ 1000

Die für den Zuschnitt der Stoffauswahl auf die weiteren Arbeitspakete verwendeten weiteren Filterkriterien können ebenfalls dem Anhang 1 entnommen werden.

Somit wurde für alle in Kapitel 3 beschriebenen Arbeitspakete jeweils eine Liste mit relevanten Wirkstoffen und Transformationsprodukten erstellt. Diese hat das Umweltbundesamt detailliert im Sinne einer Experteneinschätzung auf Stichhaltigkeit geprüft und Stoffe von der Liste gestrichen oder auch ergänzt, sofern es unabhängig von dem beschriebenen Priorisierungsverfahren konkrete Hinweise auf eine Relevanz gab. Diese Ergänzungen wurden in den betroffenen Listen gekennzeichnet.

Alle Listen sind unter dem jeweiligen Arbeitspaket im Kapitel 6 aufgeführt. Das Umweltbundesamt sieht diese Stofflisten als Vorschlag an und geht grundsätzlich davon aus, dass die Auswahl der tatsächlichen Analyten bei der konkreten Umsetzung der Empfehlungen erneut spezifisch diskutiert werden kann.

¹² Alle Biozidprodukte, die auf dem deutschen Markt in Verkehr gebracht werden, bedürfen der Registrierung nach Biozid-Meldeverordnung (Link: <http://www.baua.de/de/Chemikaliengesetz-Biozidverfahren/Biozide/Produkt/Meldeverordnung.html>).

¹³ Link zur Datenbank bei der ECHA: <http://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/registered-substances>.

¹⁴ Predicted no effect concentration (vorausgesagte Konzentration eines Stoffes, bis zu der sich keine Auswirkungen auf die Umwelt zeigen).

¹⁵ Bewertung erfolgt nach Übergangskriterien für Stoffe mit endokrin schädigenden Eigenschaften, siehe Biozid-Verordnung, Art. 5.

In der Gesamtschau der Listen fällt auf, dass diese viele Biozidwirkstoffe oder Transformationsprodukte enthalten, die bisher nicht oder kaum bei Untersuchungen berücksichtigt wurden. Beispiel hierfür ist die Gruppe der Isothiazolinone, deren Vertreter Benzisothiazolinon (BIT) und Oclothilone (OIT) als relevant u.a. für den Kläranlagenpfad oder den Regenwasserpfad identifiziert wurden. Die Stoffgruppe der Isothiazolinone ist für unerwünschte Effekte bekannt, wie eine hohe Toxizität für aquatische Organismen. Isothiazolinone werden als Konservierungsmittel gegen Mikroorganismen in bedeutendem Umfang in Reinigungsmitteln, Lacken, Farben und Holzschutzmitteln eingesetzt. Weitere Einsatzgebiete sind die Papierherstellung, die Verwendung in Kühl- und Prozesswasser und in antimikrobiell ausgerüsteten Textilien. Einige Substanzen können zudem bei Menschen durch direkten Kontakt oder über die Luft eine Sensibilisierung der Haut (Kontaktallergene) herbeiführen.

Auf der anderen Seite wird bei der Betrachtung der Stofflisten ersichtlich, dass darin ebenfalls eine Reihe altbekannter Stoffe wieder zu finden ist, die auch als Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe eingesetzt werden und zum Teil schon im Rahmen der OGEV bzw. Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) geregelt werden. Beispiele sind hier Diuron oder Isoproturon, die vom Umweltbundesamt als prioritär für den Kläranlagen- bzw. Regenwasserpfad identifiziert wurden. Allerdings hält das Umweltbundesamt es trotzdem für sehr wichtig, weitere Daten für diese Stoffe insbesondere für die spezifischen Eintragspfade zu erheben, auch um die Relevanz der Einträge, die aus Biozidanwendungen resultieren, im Vergleich zu denen aus dem Einsatz von Pflanzenschutzmitteln einschätzen zu können. Zudem werden viele Stoffe bisher nur in der Wasserphase gemessen, während die Untersuchung der Belastungssituation im Sediment außen vor gelassen wird.

Nach Anwendung der oben dargelegten Priorisierungskriterien wird der Wirkstoff Permethrin in nahezu allen Umweltmedien vom Umweltbundesamt als relevant für eine Erhebung der Umweltbelastung angesehen. Das Umweltbundesamt kommt somit zu der gleichen Schlussfolgerung wie z.B. das Joint Research Centers (JRC). Auch im Bericht des JRC, der im Auftrag der EU Kommission zur Erstellung der ersten Beobachtungsliste im Rahmen der Überarbeitung der Liste der prioritären Stoffe nach WRRL entstand (JRC 2015), wurde Permethrin aufgrund seiner besorgniserregenden Eigenschaften als möglicher Stoffkandidat für die Beobachtungsliste sehr hoch eingeordnet. Der Stoff wurde jedoch nicht in die Beobachtungsliste aufgenommen, da für Oberflächengewässer zu diesem Zeitpunkt bereits vergleichsweise viele Monitoringdaten vorlagen. Aufgrund der Datenlage wurde Permethrin daraufhin jedoch als ein hoch eingestufte Kandidat für die überarbeitete Liste der prioritären Stoffe identifiziert (JRC 2016).

5 Qualitätssicherung und Auswertung

Das Umweltbundesamt hat sich im Rahmen der Erstellung dieser Empfehlung auch mit grundsätzlichen Fragen der Qualitätssicherung und Auswertung auseinander gesetzt. Es wird allerdings empfohlen, diese Fragen spezifisch zugeschnitten auf eine etwaige zukünftige Umsetzung der Empfehlungen erneut zu diskutieren.

Das Umweltbundesamt hat den in Kapitel 6 vorgeschlagenen Probenumfang und die Häufigkeit der Probenahme für jedes Arbeitspaket dahingehend minimiert, dass dennoch eine Repräsentativität der Ergebnisse gegeben scheint. Als Basis für seine Überlegungen hat das Umweltbundesamt dabei die Ergebnisse des Sondermessprogramms „Arzneimittel in der Umwelt“¹⁶ herangezogen. Bei einigen Arbeitspaketen ist die Standortwahl vermutlich mit einem größerem Rechercheaufwand verbunden, wie z.B. bei den klärschlamm- und güllebehandelten Böden. Diesen Aspekt hat das Umweltbundesamt in den Vorschlägen berücksichtigt.

Um die Wahrscheinlichkeit abzusenken, dass aufgrund der Festsetzung von Filterkriterien im Priorisierungskonzept Stoffe als prioritär eingestuft werden, obwohl sie unter realistischen Bedingungen in der Umwelt nicht nachweisbar sein werden, hat das Umweltbundesamt alle Stofflisten, die gemäß Priorisierungskonzept entstanden, einer detaillierten Expertenprüfung auf Stichhaltigkeit unterzogen.

Die Empfehlungen für Messstandorte bzw. Zeitpunkte wurden so gewählt, dass möglichst verhindert wird, dass durch die Wahl von unwissentlich ungeeigneten Messstandorten bzw. Zeitpunkten, ggf. für einige ausgewählte Stoffe fälschlicherweise der Eindruck entsteht, die Substanzen seien in der Umwelt nicht nachweisbar, obwohl sie es unter Umständen bei Auswahl anderer Zeitpunkte oder Standorte wären. So wird z.B. generell in den Empfehlungen in Kapitel 6 das Hauptaugenmerk der Untersuchungen auf den urbanen Raum oder auf intensiv landwirtschaftlich genutzte Böden gerichtet. Auch die Möglichkeit, dass unwissentlich nur sogenannte „hot-spots“ gemessen werden, die kein realistisches Bild der Situation in Deutschland liefern, sollte möglichst verhindert werden. Deshalb empfiehlt das Umweltbundesamt z.B. die Untersuchung von Kläranlagen in mindestens zwei verschiedenen Größenklassen.

Bezüglich der Auswertung der gewonnenen Erkenntnisse aus den einzelnen Bausteinen hält das Umweltbundesamt die Bildung einer Arbeitsgruppe für empfehlenswert, so wie dies etwa im Rahmen des Sondermessprogramms „Arzneimittel in der Umwelt“ gehandhabt wurde. Die Aufgabe dieser Arbeitsgruppe sollte die Interpretation der Daten und die Erstellung eines Abschlussberichtes sein. Das Umweltbundesamt bietet an, die Erfassung der Messdaten in einer Datenbank zu organisieren, um anschließend die reibungslose Auswertung zu ermöglichen.

¹⁶ Link zum Abschlussbericht: <http://www.blac.de/servlet/is/2146/P-2b.pdf>

6 Detailvorschläge für die Durchführung von Messungen

6.1 Arbeitspaket 1: Gewässerbelastung durch Einträge aus Kläranlagen einschließlich der Belastung von Schwebstoffen/Sedimenten

6.1.1 Probenaufkommen

Wie viele Messstellen sind notwendig?

- ▶ mind. 40 Kläranlagenstandorte (Beprobung Kläranlage und Gewässer)

Wie oft und in welchen Abständen soll gemessen werden?

- ▶ mind. 4 mal pro Jahr (Frühling, Sommer, Herbst, Winter) (Beprobung Kläranlage und Gewässer)
- ▶ der Abstand zwischen den saisonalen Probenahmen sollte im Idealfall 3 Monate betragen
- ▶ gegebenenfalls zusätzlich auch verschiedene Wetterereignisse berücksichtigen (längere Trockenzeit, Starkregenereignisse), v.a. sinnvoll, wenn ein Mischkanalisations-System vorliegt

6.1.2 Probenahmestellen

Wie trifft man die Auswahl der Untersuchungsstandorte?

- ▶ Die Kläranlagenstandorte sollen anhand der folgenden Punkte ausgewählt werden:
 - Kommunale Kläranlage
 - Größenklasse (mind. 3 verschiedene; <10.000 Einwohner, >10.000 bis 100.000 EW, >100.000 EW)
 - Ausbaustufe (mindestens Ausbaustufen 3 und 4)
 - Kanalisationssystem (Trenn-, Mischkanalisation)
 - Möglichst hoher Abwasseranteil im Gewässer
 - Bezüglich Gewässer: bevorzugt urbane Gebiete wählen, möglichst geringer Beitrag industrieller Abwässer

An welchen Stellen sollen die Proben genommen werden?

- ▶ Pro Standort:
 - Kläranlagenzulauf
 - Kläranlagenablauf
 - Gewässer vor Einleitung des gereinigten Abwassers
 - Gewässer nach Einleitung des gereinigten Abwassers (bei völliger Durchmischung)
 - Schwebstoffe (oder Sediment) vor Einleitung
 - Schwebstoffe (oder Sediment) nach Einleitung (bei völliger Durchmischung)

Wie sollten die Proben entnommen werden?

- ▶ in der Kläranlage eine abflussproportionale Wochenmischprobe (Mo-So) aus 24 Stunden-Mischproben herstellen (z.B. zusammengesetzt aus Proben aus 5-30 Intervallen, die mit einem automatischen Probenehmer entnommen wurden)
- ▶ idealerweise auch im Oberflächengewässer eine abflussproportionale Wochenmischprobe entnehmen
- ▶ Wasserphasen durch geeignete Filter filtrieren
- ▶ Für Frachtberechnungen sollten, wenn möglich, gleichzeitig Abflussdaten erhoben werden (Kläranlage, Gewässer).
- ▶ Schwebstoffe mit Hilfe von Sedimentfallen entnehmen (oder Entnahme von oberflächennahem Sediment)

- ▶ gemäß OGeV ist für Sedimentanalysen die Fraktion < 63 µm zu verwenden

Probenahmemethoden angelehnt an:

- ▶ DIN 38402-11:2009 Probenahme von Abwasser,
- ▶ DIN ISO 5667-14:2013 Anleitung zur Qualitätssicherung bei der Entnahme und Handhabung von Wasserproben
- ▶ DIN EN ISO 5667-1:2007 Teil 1, Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken
- ▶ DIN 38402-15:2010 Teil 15, Probenahme aus Fließgewässern
- ▶ DIN EN ISO 5667-3:2013 Teil 3, Konservierung und Handhabung von Wasserproben
- ▶ Eine Verfahrensrichtlinie für die Probenahme mit Schwebstofffallen ist im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes entwickelt worden.
(www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/SOP_Schwebstoffe.pdf)
- ▶ WRRL-Leitfaden zum Sediment- und Biotamonitoring (Guidance on chemical monitoring of sediment and biota, EC 2010)
- ▶ LAWA (2016) LAWA-AO Rahmenkonzeption Monitoring Teil B, Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen Arbeitspapier IV.4 Empfehlung für Schwebstoff- und Sedimentuntersuchungen an Überblicksmessstellen nach dem Kabinettsentwurf der Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern vom 16. Dezember 2015.

6.1.3 Analytische Voraussetzungen

Geeignete Analysenmethoden

- ▶ Anforderungen an Verfahren und Labore sind z.B. in der OGeV beschrieben
- ▶ GC-MS- oder HPLC-MS-Methoden entsprechend der Stoffeigenschaften;
- ▶ Ggf. können Analysenmethoden aus dem EU-Bewertungsbericht der jeweiligen Substanz verwendet werden
- ▶ Weitere Beispiele für Analysenmethoden in DBU- Bericht: „Entwicklung eines Bilanzierungsinstrumentes für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer“ (DBU 2014¹⁷)

Verfügbarkeit von isotoopenmarkierten Referenzsubstanzen als Standards

- ▶ Referenzsubstanzen von CIL, Inc. (www.isotope.com/cil/products/searchproducts.cfm; in Deutschland erhältlich via LGC Standards GmbH, Wesel)
- ▶ Dr. Ehrenstorfer (<http://www.lgcstandards.com/DE/de/>)
- ▶ PESTANAL-Standards von Sigma-Aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-standards.html>)
- ▶ Standards von Toronto Research Chemicals, in Deutschland erhältlich über BIOZOL Diagnostica Vertrieb GmbH (<http://www.biozol.de>), Eching
- ▶ v.a. Biozide, die auch als PSM verwendet werden, sind als markierte Referenzsubstanzen erhältlich
- ▶ Alternative: Nutzung geeigneter isotoopenmarkierter Substanzen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften, ansonsten externe Kalibrierung mit unmarkierten Standards

6.1.4 Möglicherweise relevante Messprogramme

- ▶ Oberflächengewässermonitoring der Bundesländer gemäß WRRL/OGeV

¹⁷ Abschlussbericht: <https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-29630-01.pdf>

- ▶ Nutzung der Proben, die im Rahmen der Selbstüberwachung der Kläranlagenbetreiber erhoben werden
- ▶ Erweitertes Monitoringvorhaben zur zweiten Bestandsaufnahme der Emissionen, Einleitungen und Verluste prioritärer Stoffe für die Flussgebietseinheiten in Deutschland (finanziert durch die Bundesländer, ab 2016) (Bund/Länder Ad-hoc Arbeitsgruppe 2016) ¹⁸
- ▶ BLAC-Sondermessprogramm Arzneimittel in der Umwelt (2003) ¹⁹
- ▶ Umweltprobenbank des Bundes (Schwebstoffproben)

6.1.5 Priorisierte Stoffe

Tabelle 1: Priorisierte Stoffe für Arbeitspaket 1. Die Stoffe in den grau hinterlegten Zeilen sind sowohl für die Wasserphase als auch für das Sediment priorisiert worden, Stoffe in grünen Zeilen sind hauptsächlich in der Wasserphase relevant. TP = Transformationsprodukt; n.b. = nicht bekannt.

Stoff	CAS-Nr.	Produktart ²⁰ nach BiozidVO	Qualitätskennwert ²¹ in µg/L bzw. µg/kg ww	
			Art	Wert
Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid (ADBAC/BKC) ^{a)}	68424-85-1 68391-01-5 85409-22-9	1, 2, 3, 4, 8, 10, 11, 12, 22	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,415 3570
2-Aminobenzimidazol (2-AB, TP von Carbendazim)	934-32-7	7, 9, 10	PNEC _{Wasser}	0,15* [§]
1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on (BIT)	2634-33-5	2, 6, 9, 11, 12, 13	PNEC _{Wasser}	1,1 [§]
Brodifacoum ^{b)}	56073-10-0	14	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,04 n.b.
Carbendazim ^{c)}	10605-21-7	7, 9, 10	JD-UQN ZHK-UQN PNEC _{Wasser}	0,2 0,7 0,15 [§]
Diethyltoluamid (DEET)	134-62-3	19	PNEC _{Wasser}	4,3
Diclosan (DCPP)	3380-30-1	1, 2, 4	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,93 192
Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC) ^{a)}	68424-95-3 7173-51-5	1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	1 3560

¹⁸ Link zum Abschlussbericht der ersten Bestandsaufnahme: <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/bestandsaufnahme-der-emissionen-einleitungen>

¹⁹ Abschlussbericht: <http://www.blac.de/servlet/is/2146/P-2b.pdf>

²⁰ Produktarten in denen der jeweilige Biozid-Wirkstoff eingesetzt wird; Beschreibung s. Anhang 2

²¹ Qualitätskennwerte sind: Umweltqualitätsnormen (UQN), die in den Anlagen 6 und 8 der OGewV (2016) als Jahresdurchschnittswert (JD-UQN) oder als Zulässige Höchstkonzentration (ZHK-UQN) ausgewiesen sind oder die PNEC für Wasser (PNEC_{Wasser}) und für Schwebstoffe/Sediment (PNEC_{Sediment}) aus dem Biozidvollzug.

Difethialon ^{b)}	104653-34-1	14	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,0044 44
Diuron ^{e)g)}	330-54-1	7, 10	JD-UQN ZHK-UQN	0,2 1,8
Imazalil ^{g)}	35554-44-0	3	PNEC _{Wasser}	1,1 [§]
Imidacloprid ^{c)}	138261-41-3	18	JD-UQN ZHK-UQN PNEC _{Wasser}	0,002 0,1 0,0048
Isoproturon ^{e)g)}	34123-59-6	7, 10	JD-UQN ZHK-UQN	0,3 1
Methyl-Diclosan (TP von Diclosan)		1, 2, 4	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,93* 202
Methyl-Triclosan (TP von Triclosan) ^{h)}	4640-01-1	1 [§]	PNEC _{Wasser}	0,05*
Octhilinon (Octylisothiazolinon, OIT)	26530-20-1	6, 7, 8, 9, 10, 11, 13	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,0136 [§] 0,03 [§]
Permethrin ^{f)}	52645-53-1	8, 9, 18	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,000094 0,00289
Permethrinsäure (DCVA, cis/trans, TP diverser Pyrethroide, z.B. Permethrin, Cypermethrin, Cyfluthrin)	55701-05-8	8, 18	PNEC _{Wasser}	15
Prallethrin	103065-19-6	18	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,0062 n.b.
Propiconazol ^{c)}	60207-90-1	7, 8, 9	JD-UQN PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	1 6,8 54
2-Pyridin-Sulfonsäure (PSA, TP von Na-/Cu-/Zn-Pyrrithion) ⁱ⁾	15103-48-7	2, 6, 7, 9, 10, 13, 21	PNEC _{Meerwasser}	5,46
Tebuconazol	107534-96-3	7, 8, 10	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	1 550
Terbutryn ^{e)g)}	886-50-0	7, 9, 10	JD-UQN ZHK-UQN	0,065 0,34
Thiabendazol	148-79-8	7, 8, 9, 10	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	1,2 30
1,2,4-Triazol (TP von u.a. Propiconazol)	288-88-0	7, 8, 9	PNEC _{Wasser}	6,8*
Triclosan ^{c)h)}	3380-34-5	1 [§]	JD-UQN ZHK-UQN PNEC _{Wasser}	0,02 0,2 0,05

- a) Aufgrund starker Sorption an Klärschlamm und leichter Abbaubarkeit im Wasser nicht in der Priorisierungsliste enthalten, aber es sind sehr viele Produkte auf dem Markt, so dass dennoch ein kontinuierlicher Eintrag in Umwelt zu erwarten ist.
- b) PBT Substanz mit starker Sorption an Klärschlamm, deshalb nicht in der Priorisierungsliste enthalten, aber in Voruntersuchung wurde der Wirkstoff in Fischen nachgewiesen, so dass Einträge in Oberflächengewässer stattgefunden haben müssen
- c) In Anlage 6 der OGewV, 2016 enthalten
- d) DEET ist leicht abbaubar, deshalb nicht in der Priorisierungsliste enthalten, dennoch wurde es bereits in Kläranlagen in relevanten Konzentrationen nachgewiesen
- e) In Anlage 8 der OGewV, 2016 enthalten, prioritärer Stoff nach WRRL
- f) PBT Substanz mit hohem Sorptionsverhalten, deshalb nicht in der Priorisierungsliste enthalten, aber Anwendung lässt Einträge über Kläranlage vermuten; Stoff wurde zudem in Oberflächengewässern gefunden.
- g) Bisher liegen für diese Stoffe keine vollständigen EU-Bewertungsberichte vor; von Einträgen in die Umwelt ist aufgrund der Anwendungen und den Ergebnissen von Einzelmessungen auszugehen.
- h) Für Triclosan wurde inzwischen für alle Produktarten eine Nichtgenehmigung erteilt. Dennoch darf eine Reihe von Produkten noch innerhalb der Abverkaufsfrist vertrieben werden. Zudem wurde Triclosan früher viel in behandelten Waren eingesetzt, aus diesen Anwendungen können weiterhin Einträge möglich sein.
- i) Gilt als leicht abbaubar, aber es sind sehr viele Produkte auf dem Markt, so dass ein kontinuierlicher Eintrag in Umwelt zu erwarten ist. Der Metabolit PSA wurde auch für das Sediment ausgewählt, da dessen Akkumulation in Mikro- und Mesokosmenstudien beobachtet wurde.
- .
- *Für diese Stoffe wurden keine eigenen PNEC-Werte abgeleitet, da die Transformationsprodukte als gleich oder weniger toxisch im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen beurteilt wurden. Aus diesem Grund wurde vorläufig die PNEC der Ausgangssubstanz in dieser Tabelle angegeben.
- § Die angegebenen Werte sind nur vorläufig, da der Bewertungsbericht noch nicht finalisiert wurde.

6.2 **Arbeitspaket 2: Gewässerbelastung durch Regenwassereinleitungen (städtischer Bereich mit Trennkanalisation) einschließlich der Belastung von Schwebstoffen/Sedimenten**

6.2.1 **Probenaufkommen**

Wie viele Messstellen sind notwendig?

- ▶ mind. 10 Regenwasserkanäle, die direkt in das Gewässer entwässern (Beprobung Regenwasserkanal und Gewässer)
- ▶ zusätzlich mind. 10 Regenwasserkanäle, die in Auffangbecken zwischengespeichert werden (Beprobung Auffangbecken und Gewässer)

Wie oft und in welchen Abständen sollte gemessen werden?

- ▶ mind. 6 abflussrelevante Regenereignisse, möglichst mit unterschiedlichen Intensitäten (Beprobung Regenwasserkanal/Auffangbecken und Gewässer)
- ▶ die Probenahmen sollten vorzugsweise im Frühjahr oder Herbst stattfinden
- ▶ Beprobung des Gewässers auch mind. 1 mal während einer längeren Trockenzeit

6.2.2 **Probenahmestellen**

Wie trifft man die Auswahl der Untersuchungsstandorte?

- ▶ Die Regenwasserkanäle sollen anhand folgender Kriterien ausgewählt werden:
 - Größe des angeschlossenen Bebauungsgebietes
 - Bauart (z.B. Altbau)
 - Baualter
 - Zwischenspeicherung des Regenwassers
 - Regenwasseranteil im Gewässer

An welchen Stellen sollen die Proben genommen werden?

- ▶ Pro Standort:
 - Regenwasserabfluss an Einleitungsstelle (Direkteinleiter bzw. im Sammelbecken)
 - Gewässer vor Einmündung des Regenwasserkanals
 - Gewässer nach Einmündung des Regenwasserkanals und völliger Durchmischung
 - Schwebstoffe (oder Sediment) vor Einmündung
 - Schwebstoffe (oder Sediment) nach Einmündung (bei völliger Durchmischung)

Wie sollen die Proben entnommen werden?

- ▶ Ereignisbasierte Probenahme am Direkteinleiter mit automatischem Probennehmer
- ▶ Spätestens 1 Tag nach Regenereignis Probenahme aus Regenwasserauffangbecken
- ▶ Probenahme des regenwasserbeeinflussten Gewässers während oder im direkten Anschluss an das Niederschlagsereignis
- ▶ Für Frachtberechnungen sollten, wenn möglich, gleichzeitig Abflussdaten erhoben werden (Direkteinleiter, Gewässer).
- ▶ Wasserphase durch geeignete Filter filtrieren
- ▶ Schwebfracht mit Hilfe von Sedimentfallen entnehmen (oder Entnahme von oberflächennahem Sediment)
- ▶ gemäß OGewV ist für Sedimentanalysen die Fraktion < 63 µm zu verwenden

Probenahmemethoden angelehnt an:

- ▶ WRRL-Leitfaden zum Oberflächengewässer-Monitoring (Guidance on surface water chemical monitoring, EC 2009)
- ▶ DIN EN ISO 5667-1:2007 Teil 1, Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken
- ▶ DIN 38402-15:2010 Teil 15, Probenahme aus Fließgewässern
- ▶ DIN EN ISO 5667-3:2013 Teil 3, Konservierung und Handhabung von Wasserproben
- ▶ Eine Verfahrensrichtlinie für die Probenahme mit Schwebstofffallen ist im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes entwickelt worden.
(www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/SOP_Schwebstoffe.pdf)
- ▶ WRRL-Leitfaden zum Sediment- und Biotamonitoring (Guidance on chemical monitoring of sediment and biota, EC 2010)
- ▶ LAWA (2016) LAWA-AO Rahmenkonzeption Monitoring Teil B, Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen Arbeitspapier IV.4 Empfehlung für Schwebstoff- und Sedimentuntersuchungen an Überblicksmessstellen nach dem Kabinettsentwurf der Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern vom 16. Dezember 2015.

6.2.3 Analytische Voraussetzungen

Geeignete Analysemethoden

- ▶ GC-MS- oder HPLC-MS-Methoden entsprechend der Stoffeigenschaften;
- ▶ Anforderungen an Verfahren und Labore sind in der OGWV beschrieben
- ▶ Ggf. können Analysemethoden aus dem EU-Bewertungsbericht der jeweiligen Substanz verwendet werden
- ▶ Analysemethoden aus dem Projekt: „Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins“ des Kompetenzzentrums Wasser Berlin (Wicke et al., 2015)

Verfügbarkeit von isotope-markierten Referenzsubstanzen als Standards

- ▶ Referenzsubstanzen von CIL, Inc. (www.isotope.com/cil/products/searchproducts.cfm; in Deutschland erhältlich via LGC Standards GmbH, Wesel)
- ▶ Dr. Ehrenstorfer (<http://www.lgcstandards.com/DE/de/>)
- ▶ PESTANAL-Standards von Sigma-Aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-standards.html>)
- ▶ Standards von Toronto Research Chemicals, in Deutschland erhältlich über BIOZOL Diagnostica Vertrieb GmbH (<http://www.biozol.de>), Eching
- ▶ V.a. Biozide, die auch als PSM verwendet werden, sind als markierte Referenzsubstanzen erhältlich
- ▶ Alternative: Nutzung geeigneter isotope-markierter Substanzen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften, ansonsten externe Kalibrierung mit unmarkierten Standards

6.2.4 Möglicherweise relevante Messprogramme

- ▶ Oberflächengewässermonitoring der Bundesländer gemäß WRRL/OGWV
- ▶ Umweltprobenbank des Bundes (Schwebstoffproben)
- ▶ Projekt: „Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins“ des Kompetenzzentrums Wasser Berlin. (Wicke et al., 2015) ²²

²² Link zum Abschlussbericht: http://www.kompetenz-wasser.de/index.php?id=568&type=0&jumpurl=fileadmin%2Fuser_upload%2Fpdf%2Fforschung%2FOgRe%2FAbschlussbericht_OgRe_final_rev2.pdf

6.2.5 Priorisierte Stoffe

Tabelle 2: Priorisierte Stoffe für Arbeitspaket 2. Die Stoffe in den grau hinterlegten Zeilen sind sowohl für die Wasserphase als auch für das Sediment priorisiert worden, Stoffe in grünen Zeilen sind hauptsächlich in der Wasserphase relevant. TP = Transformationsprodukt; n.b. = nicht bekannt.

Stoff	CAS-Nr.	Produktart ²³ nach BiozidVO	Qualitätskennwert ²⁴ in	
			µg/L bzw. µg/kg ww Art	Wert
Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid (ADBAC/BKC) ^{c)}	68424-85-1	1, 2, 3, 4, 8, 10, 11, 12, 22	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,415
	68391-01-5			3570
	85409-22-9			
2-Aminobenzimidazol (2-AB, TP von Carbendazim)	934-32-7	7, 9, 10	PNEC _{Wasser}	0,15* [§]
1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on (BIT)	2634-33-5	2, 6, 9, 11, 12, 13	PNEC _{Wasser}	1,1
Brodifacoum	56073-10-0	14	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,04 n.b.
Bromadiolon	28772-56-7	14	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,017 830
Carbendazim ^{a)}	10605-21-7	7, 9, 10	JD-UQN	0,2
			ZHK-UQN	0,7
			PNEC _{Wasser}	0,15 [§]
2-Chloro-2-(n-octylcarbamoyl)-1-ethen-sulfonsäure (TP von DCOIT)		7, 8, 9, 10, 11, 21	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,034* 410*
Cypermethrin	52315-07-8	8, 18	JD-UQN	0,00008
			ZHK-UQN	0,0006
			PNEC _{Wasser}	0,04
			PNEC _{Sediment}	50
Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC) ^{c)}	68424-95-3/7173-51-5	1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12	PNEC _{Wasser}	1
			PNEC _{Sediment}	3560
Difenacoum	56073-07-5	14	PNEC _{Wasser}	0,06
			PNEC _{Sediment}	2510
Difethialon	104653-34-1	14	PNEC _{Wasser}	0,0044
			PNEC _{Sediment}	44
Diuron ^{b)d)}	330-54-1	7, 10	JD-UQN	0,2
			ZHK-UQN	1,8

²³ Produktarten in denen der jeweilige Biozid-Wirkstoff eingesetzt wird; Beschreibung s. Anhang 2

²⁴ Qualitätskennwerte sind: Umweltqualitätsnormen (UQN), die in den Anlagen 6 und 8 der OGeV (2016) als Jahresdurchschnittswert (JD-UQN) oder als Zulässige Höchstkonzentration (ZHK-UQN) ausgewiesen sind oder die PNEC für Wasser (PNEC_{Wasser}) und für Schwebstoffe/Sediment (PNEC_{Sediment})

Flocoumafen	90035-08-8	14	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,07 0,02
Isoproturon ^{b)d)}	34123-59-6	7, 10	JD-UQN ZHK-UQN	0,3 1
Octhilinon (Octylisothiazolinon, OIT)	26530-20-1	6, 7, 8, 9, 10, 11, 13	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,0136 [§] 0,03 [§]
Permethrin	52645-53-1	8, 9, 18	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,000094 0,00289
Permethrinsäure (DCVA, cis/trans, TP diverser Pyrethroide, z.B. Permethrin, Cypermethrin, Cyfluthrin)	55701-05-8 59042-49-8 59042-50-1	8, 18	PNEC _{Wasser}	15
d-Phenotrin	26046-85-5	18	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,047 129
Propiconazol ^{a)}	60207-90-1	7, 8, 9	JD-UQN PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	1 6,8 54
Tebuconazol	107534-96-3	7, 8, 10	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	1 550
Terbutryn ^{b)d)}	886-50-0	7, 9, 10	JD-UQN ZHK-UQN	0,065 0,34
1,2,4-Triazol (TP u.a. von Propiconazol)	288-88-0	7, 8, 9	PNEC _{Wasser}	6,8*

^{a)} In Anlage 6 der OGEV, 2016 enthalten

^{b)} In Anlage 8 der OGEV, 2016 enthalten, prioritärer Stoff nach WRRL

^{c)} Aufgrund leichter Abbaubarkeit im Wasser nicht in der Priorisierungsliste enthalten, aber es sind sehr viele Produkte auf dem Markt, so dass ein kontinuierlicher Eintrag in Umwelt zu erwarten ist.

^{d)} Bisher liegen für diese Stoffe keine vollständigen EU-Bewertungsberichte vor; von Einträgen in die Umwelt ist aufgrund der Anwendungen und den Ergebnissen von Einzelmessungen auszugehen.

*Für diese Stoffe wurden keine eigenen PNEC-Werte abgeleitet, da die Transformationsprodukte als gleich oder weniger toxisch im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen beurteilt wurden. Aus diesem Grund wurde vorläufig die PNEC der Ausgangssubstanz in dieser Tabelle angegeben.

[§] Die angegebenen Werte sind nur vorläufig, da der Bewertungsbericht noch nicht finalisiert wurde.

6.3 Arbeitspaket 3: Belastung der Gewässer durch weitere direkte Einträge (insbesondere Antifouling–Wirkstoffe) einschließlich der Belastung von Schwebstoffen/Sedimenten

6.3.1 Probenaufkommen

Wie viele Messstellen sind notwendig?

- ▶ Mind. 30 Marinas (in Anlehnung an die Ergebnisse des UBA-Forschungsvorhabens „Sicherung der Verlässlichkeit der Antifouling-Expositionsschätzung im Rahmen des EU-Biozid-Zulassungsverfahrens auf Basis der aktuellen Situation in deutschen Binnengewässern für die Verwendungsphase im Bereich Sportboothäfen“²⁵)

Wie oft im Jahr und in welchen Abständen soll gemessen werden?

- ▶ Gewässer: mindestens 4 mal pro Jahr, Unmittelbar nach dem Saisonstart im Frühjahr, in der Hauptsaison im Sommer, am Ende der Saison im Herbst und ohne Saison im Winter; ideal wäre ein Jahresgang mit 12 Messpunkten
- ▶ Sediment (oder Schwebstoffe): 2 mal pro Jahr: im Frühjahr und im Herbst

6.3.2 Probenahmestellen

Wie trifft man die Auswahl der Untersuchungsstandorte?

- ▶ Unterscheidung in Marinas an Küsten- und an Binnengewässern, unter Berücksichtigung folgende Aspekte:
 - Offene und geschlossene Marina
 - Marinas mit kleinen bis großen Wasservolumen
 - Marinas mit wenigen bis vielen Liegeplätzen
 - Strömungsreiche bis strömungsarme Marinas
- ▶ UBA-Empfehlung: wenn möglich erneute Beprobung der Marinas mit Biozidfunden, die im oben genannten UBA-Forschungsvorhaben untersucht wurden.

An welchen Stellen sollten die Proben genommen werden?

- ▶ Pro Standort:
 - Oberflächengewässerprobe in der Marina
 - Sediment (oder Schwebstoffe) in der Marina

Wie sollen die Proben entnommen werden?

- ▶ Wasserphase durch geeignete Filter filtrieren
- ▶ Entnahme von oberflächennahem Sediment (oder Schwebstoffe mit Hilfe von Sedimentfallen entnehmen)
- ▶ gemäß OGewV ist für Sedimentanalysen die Fraktion < 63 µm zu verwenden

²⁵ Link zum Abschlussbericht: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_68_2015_sicherung_der_verlaesslichkeit_der_antifouling_0.pdf

Probenahmemethoden angelehnt an:

- ▶ WRRL-Leitfaden zum Oberflächengewässer-Monitoring (Guidance on surface water chemical monitoring, EC 2009);
- ▶ DIN EN ISO 5667-1:2007 Teil 1, Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken;
- ▶ DIN 38402-15:2010 Teil 15, Probenahme aus Fließgewässern
- ▶ DIN EN ISO 5667-3:2013 Teil 3, Konservierung und Handhabung von Wasserproben
- ▶ Eine Verfahrensrichtlinie für die Probenahme mit Schwebstofffallen ist im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes entwickelt worden.
www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/SOP_Schwebstoffe.pdf
- ▶ WRRL-Leitfaden zum Sediment- und Biotamonitoring (Guidance on chemical monitoring of sediment and biota, EC 2010)
- ▶ LAWA (2016) LAWA-AO Rahmenkonzeption Monitoring Teil B, Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen Arbeitspapier IV.4 Empfehlung für Schwebstoff- und Sedimentuntersuchungen an Überblicksmessstellen nach dem Kabinettsentwurf der Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern vom 16. Dezember 2015.

6.3.3 Analytische Voraussetzungen

Geeignete Analysemethoden

- ▶ Anforderungen an Verfahren und Labore sind in der OGEV beschrieben
- ▶ GC-MS- oder HPLC-MS-Methoden entsprechend der Stoffeigenschaften: z.B. Wick et al. (2010): HPLC-MS-Multimethode für Biozidwirkstoffe (z.B. für Cybutryn und DCOIT)
- ▶ Giráldez et al. (2013): Methode auf Basis der „stir bar sorptive extraction“; z.B. für Dichlofluanid, DCOIT und Cybutryn)
- ▶ Ggf. können Analysemethoden aus dem EU-Bewertungsbericht der jeweiligen Substanz verwendet werden
- ▶ Analysemethoden aus dem UBA-Forschungsvorhaben „Sicherung der Verlässlichkeit der Antifouling- Expositionsschätzung im Rahmen des EU-Biozid-Zulassungsverfahrens auf Basis der aktuellen Situation in deutschen Binnengewässern für die Verwendungsphase im Bereich Sportboothäfen“
- ▶ Analysemethoden aus dem Vorhaben „Erste österreichische Fallstudie zu Antifoulingwirkstoffen in der Umwelt“ (Umweltbundesamt Österreich, Hautzenberger et al., 2015) ²⁶

Verfügbarkeit von isotoopenmarkierten Referenzsubstanzen als Standards

- ▶ Referenzsubstanzen von CIL, Inc. (www.isotope.com/cil/products/searchproducts.cfm; in Deutschland erhältlich via LGC Standards GmbH, Wesel)
- ▶ Dr. Ehrenstorfer (<http://www.lgcstandards.com/DE/de/>)
- ▶ PESTANAL-Standards von Sigma-Aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-standards.html>)
- ▶ Standards von Toronto Research Chemicals, in Deutschland erhältlich über BIOZOL Diagnostica Vertrieb GmbH (<http://www.biozol.de>), Eching
- ▶ Alternative: Nutzung geeigneter isotoopenmarkierter Substanzen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften, ansonsten externe Kalibrierung mit unmarkierten Standards

²⁶ Link zum Abschlussbericht: http://www.umweltbundesamt.at/aktuell/presse/lastnews/news2015/news_150713/

6.3.4 Möglicherweise relevante Messprogramme

- ▶ Oberflächengewässermonitoring der Bundesländer gemäß WRRL/OGewV
- ▶ UBA-Forschungsvorhaben „Sicherung der Verlässlichkeit der Antifouling-Expositionsschätzung im Rahmen des EU-Biozid-Zulassungsverfahrens auf Basis der aktuellen Situation in deutschen Binnengewässern für die Verwendungsphase im Bereich Sportboothäfen“
- ▶ Vorhaben „Erste österreichische Fallstudie zu Antifoulingwirkstoffen in der Umwelt“ (Umweltbundesamt Österreich, Hautzenberger et al., 2015)
- ▶ Umweltprobenbank des Bundes (Schwebstoffproben)

6.3.5 Priorisierte Stoffe

Tabelle 3: Priorisierte Stoffe für Arbeitspaket 3. Die Stoffe in den grau hinterlegten Zeilen sind sowohl für die Wasserphase als auch für das Sediment priorisiert worden, Stoffe in grünen Zeilen sind hauptsächlich in der Wasserphase relevant. TP = Transformationsprodukt; n.b. = nicht bekannt.

Stoff	CAS-Nr.	Produktart ²⁷ nach BiozidVO	Qualitätskennwert ²⁸ in	
			Art	Wert
2-Chloro-2-(n-octylcarbamoyl)-1-Ethensulfonsäure (TP von DCOIT)		7, 8, 9, 10, 11, 21	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,034* 410*
CL322,250 (TP von Tralopyril)		21	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	6,9 1720
Cybutryn (Irgarol) ^{a)}	28159-98-0	21	JD-UQN ZHK-UQN PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,0025 0,016 0,002 9,57×10 ⁻⁴
N,N-Dimethylsulfamid (DMS, TP von Tolyfluamid)	3984-14-3	7, 8, 21	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	10000 80
N,N-Dimethyl-N'-Phenylsulfamid (DMSA, TP von Dichlofluamid)	4710-17-2	7, 8, 21	PNEC _{Wasser}	194
Dimethyltolylsulfamid (DMST, TP von Tolyfluamid)	66840-71-9	7, 8, 21	PNEC _{Wasser}	140
Ethylenthioharnstoff (ETU, TP von Zineb)	96-45-7	21	PNEC _{Wasser}	21,6

²⁷ Produktarten in denen der jeweilige Biozid-Wirkstoff eingesetzt wird; Beschreibung s. Anhang 2

²⁸ Qualitätskennwerte sind: Umweltqualitätsnormen (UQN), die in den Anlagen 6 und 8 der OGewV (2016) als Jahresdurchschnittswert (JD-UQN) oder als Zulässige Höchstkonzentration (ZHK-UQN) ausgewiesen sind oder die PNEC für Wasser (PNEC_{Wasser}) und für Schwebstoffe/Sediment (PNEC_{Sediment}) aus dem Biozidvollzug

GS 26575 (TP von Cybutryn) ^{a)}		21	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,002* 9,57×10 ⁻⁴ *
Medetomidin	86347-14-0	21	PNEC _{Wasser} PNEC _{Sediment}	0,002 0,10
2-Pyridin-Sulfonsäure (PSA, TP von Cu/Zinc/Na-Pyrithion) ^{b)}	15103-48-7	2, 6, 7, 9, 10, 13, 21	PNEC _{Meerwasser}	5,5
Tralopyril	122454-29-9	21	PNEC _{wasser} PNEC _{sediment}	0,017 6,9

^{a)} Für Cybutryn wurde inzwischen für alle Produktarten eine Nichtgenehmigung erteilt. Dennoch darf eine Reihe von Produkten noch innerhalb der Abverkaufsfrist vertrieben werden. Zudem wurde Cybutryn früher viel in behandelten Waren eingesetzt, aus diesen Anwendungen können weiterhin Einträge möglich sein.

^{b)} Der Metabolit PSA wurde auch für das Sediment ausgewählt, da dessen Akkumulation in Mikro- und Mesokosmenstudien beobachtet wurde.

* Für diese Stoffe wurden keine eigenen PNEC-Werte abgeleitet, da die Transformationsprodukte als gleich oder weniger toxisch im Vergleich zu der Ausgangssubstanz beurteilt wurden. Aus diesem Grund wurde vorläufig die PNEC der Ausgangssubstanz in dieser Tabelle angegeben.

6.4 **Arbeitspaket 4: Belastung von Grundwasser unter und ggf. von Drainagewasser von intensiv genutzten landwirtschaftlichen Flächen mit Gülleausbringung**

6.4.1 **Probenaufkommen**

Wie viele Messstellen sind notwendig?

- ▶ Mind. 40 Grundwassermessstellen
- ▶ Mind. 10 Drainagewasserstellen, wenn relevant

Wie oft im Jahr und in welchen Abständen sollte gemessen werden?

- ▶ Grundwässer: mind. 4 mal im Jahr (Orientierung an der Bewirtschaftungspraxis der Flächen und an den Jahreszeiten)
- ▶ Drainagewässer: mind. 4 mal im Jahr (Orientierung an der Bewirtschaftungspraxis der Flächen (Gülleaufbringung) und an Regenereignissen)

6.4.2 **Probenahmestellen**

Wie trifft man die Auswahl der Untersuchungsstandorte?

- ▶ Intensiv landwirtschaftlich genutzte Fläche mit Gülleapplikation
- ▶ Grundwassermessstelle befindet sich auf oder neben intensiv landwirtschaftlich genutzten Flächen (bevorzugterweise oberflächennahes Grundwasser beproben)
- ▶ Abdeckung verschiedener Grundwasser-Einzugsgebiete
- ▶ Drainierte intensiv landwirtschaftlich genutzte Flächen mit Gülleapplikation
- ▶ Empfohlen werden Messstellen, bei denen eine erhöhte Nitratbelastung bekannt ist (s. UBA 2014a²⁹) oder die Tierarzneimittelfunde im UBA-Projekt „Antibiotika und Antiparasitika im Grundwasser unter Standorten mit hoher Viehbesatzdichte“ (UBA 2014b)³⁰ aufwiesen

An welchen Stellen sollen die Proben genommen werden?

- ▶ Entnahme der Probe aus Grundwassermessstelle
- ▶ Entnahme der Drainagewasserprobe aus Entwässerungsgraben, gegebenenfalls aus Sammlersystem oder im Kontrollschacht des Drainagesystems

Wie sollen die Proben entnommen werden?

- ▶ Wasserphase durch geeignete Filter filtrieren

Probenahmemethoden angelehnt an:

- ▶ DIN EN ISO 5667-1 :2007 Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken
- ▶ DIN 38402-13:1985 Probenahme aus Grundwasserleitern
- ▶ DIN EN ISO 5667-3:2013 Konservierung und Handhabung von Wasserproben

²⁹ Link zum Bericht: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/wawi_teil_02_2014_web_korr_25.7.2014_2.pdf

³⁰ Link zum Abschlussbericht: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/publikationen/texte_27_2014_antibiotika_und_antiparasitika_im_grundwasser_unter_standorten_mit_hoher_viehbesatzdichte_final.pdf

- ▶ DIN ISO 5667-14:2013 Anleitung zur Qualitätssicherung bei der Entnahme und Handhabung von Wasserproben

6.4.3 Analytische Voraussetzungen

Geeignete Analysenmethoden

- ▶ GC-MS- oder HPLC-MS-Methoden entsprechend der Stoffeigenschaften
- ▶ Anforderungen an Verfahren und Labore sind in der OGeWV beschrieben
- ▶ Ggf. können Analysenmethoden aus dem EU-Bewertungsbericht der jeweiligen Substanz verwendet werden

Verfügbarkeit von isotoopenmarkierten Referenzsubstanzen als Standards

- ▶ Referenzsubstanzen von CIL, Inc. (www.isotope.com/cil/products/searchproducts.cfm; in Deutschland erhältlich via LGC Standards GmbH, Wesel)
- ▶ Dr. Ehrenstorfer (<http://www.lgcstandards.com/DE/de/>)
- ▶ PESTANAL-Standards von Sigma-Aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-standards.html>)
- ▶ Standards von Toronto Research Chemicals, in Deutschland erhältlich über BIOZOL Diagnostica Vertrieb GmbH (<http://www.biozol.de>), Eching
- ▶ V.a. Biozide, die auch als PSM verwendet werden, sind als markierte Referenzsubstanzen erhältlich.
- ▶ Alternative: Nutzung geeigneter isotoopenmarkierter Substanzen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften, ansonsten externe Kalibrierung mit unmarkierten Standards

6.4.4 Möglicherweise relevante Messprogramme

- ▶ Überwachung des chemischen Zustandes des Grundwassers nach Grundwasserverordnung (GrwV 2010)
- ▶ BLAC-Sondermessprogramm Arzneimittel in der Umwelt (BLAC 2003) ³¹
- ▶ UBA-Projekt „Antibiotika und Antiparasitika im Grundwasser unter Standorten mit hoher Viehbesatzdichte“ (UBA 2014b)

6.4.5 Priorisierte Stoffe

Tabelle 4: Priorisierte Stoffe für Arbeitspaket 4. TP = Transformationsprodukt.

Stoff	CAS-Nr.	Produktart ³² nach BiozidVO	Qualitätskennwert ³³ in µg/L
Azamethiphos	35575-96-3	18	0,1
Clothianidin (auch TP von Thiamethoxam)	210880-92-5	8, 18	0,1

³¹ Link zum Abschlussbericht: <http://www.blac.de/servlet/is/2146/P-2b.pdf>

³² Produktarten in denen der jeweilige Biozid-Wirkstoff eingesetzt wird; Beschreibung s. Anhang 2

³³ Qualitätskennwert ist hier der Vorsorgegrenzwert von 0,1 µg/L nach der Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung – GrwV)

4-Fluoro-3-Phenoxybenzoesäure (FPB-Säure, TP von Cyfluthrin)	77279-89-1	18	0,1
Imazalil ^{a)}	35554-44-0	3	0,1
Imidacloprid	138261-41-3	18	0,1
NOA 407475 (TP von Thiamethoxam)		8, 18	0,1
NOA 459602 (TP von Thiamethoxam)		8, 18	0,1
Permethrinsäure (DCVA, cis/trans, TP diverser Pyrethroide, z.B. Per- methrin, Cypermethrin, Cyfluthrin)	55701-05-8 59042-49-8 59042-50-1	8, 18	0,1
Prallethrin	103065-19-6	18	0,1
Thiamethoxam	153719-23-4	8, 18	0,1

^{a)} Imazalil sorbiert zwar recht stark an Böden, desorbiert aber auch schnell wieder, weshalb von einem möglichen Eintrag ins Grundwasser ausgegangen werden kann

6.5 Belastung von Uferfiltrat

6.5.1 Probenaufkommen

Wie viele Messstellen sind notwendig?

- ▶ Mind. 15 Gewässer (mehrere Brunnen pro Gewässer)

Wie oft im Jahr und in welchen Abständen sollte gemessen werden?

- ▶ Mind. 4 mal im Jahr (Frühling, Sommer, Herbst, Winter)
- ▶ Möglichst zusätzliche Beprobung während oder nach extremen hydrologischen Ereignissen (längere Trockenzeit, Hochwasser)

6.5.2 Probenahmestellen

Wie trifft man die Auswahl der Untersuchungsstandorte?

- ▶ Urban geprägte Gewässer oder Gewässer mit einem erhöhten Abwasseranteil, die für die Trinkwassergewinnung genutzt werden
- ▶ Wenn möglich Gewässer, die in Arbeitspaket 1 oder 2 untersucht werden, berücksichtigen

An welchen Stellen sollen die Proben genommen werden?

- ▶ Entnahme der Probe aus Uferfiltratbrunnen
- ▶ Möglichst geringe durchschnittliche Verweilzeit im Untergrund sowie geringes Mischungsverhältnis mit Grundwasser (soweit bekannt)
- ▶ Wenn möglich Erfassung von Verweilzeiten im Untergrund sowie etwaige Mischungsverhältnisse mit Grundwasser

Wie sollen die Proben entnommen werden?

- ▶ Wasserphase durch geeignete Filter filtrieren

Probenahmemethoden angelehnt an:

- ▶ DIN EN ISO 5667-1: 2007 Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken
- ▶ DIN 38402-13:1985 Probenahme aus Grundwasserleitern
- ▶ DIN EN ISO 5667-3:2013 Konservierung und Handhabung von Wasserproben
- ▶ DIN ISO 5667-14:2013 Anleitung zur Qualitätssicherung bei der Entnahme und Handhabung von Wasserproben

6.5.3 Analytische Voraussetzungen

Geeignete Analysemethoden

- ▶ GC-MS- oder HPLC-MS-Methoden entsprechend der Stoffeigenschaften;
- ▶ Anforderungen an Verfahren und Labore sind in der OGWV beschrieben
- ▶ Ggf. können Analysemethoden aus dem EU-Bewertungsbericht der jeweiligen Substanz verwendet werden

Verfügbarkeit von isotope-markierten Referenzsubstanzen als Standards

- ▶ Referenzsubstanzen von CIL, Inc. (www.isotope.com/cil/products/searchproducts.cfm; in Deutschland erhältlich via LGC Standards GmbH, Wesel)
- ▶ Dr. Ehrenstorfer (<http://www.lgcstandards.com/DE/de/>)
- ▶ PESTANAL-Standards von Sigma-Aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-standards.html>)

- ▶ Standards von Toronto Research Chemicals, in Deutschland erhältlich über BIOZOL Diagnostica Vertrieb GmbH (<http://www.biozol.de>), Eching
- ▶ V.a. Biozide, die auch als PSM verwendet werden, sind als markierte Referenzsubstanzen erhältlich.
- ▶ Alternative: Nutzung geeigneter isopenmarkierter Substanzen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften, ansonsten externe Kalibrierung mit unmarkierten Standards

6.5.4 Möglicherweise relevante Messprogramme

- ▶ Überwachung des chemischen Zustandes des Grundwassers nach der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2011) und Grundwasserverordnung (GrwV 2010)
- ▶ BLAC-Sondermessprogramm Arzneimittel in der Umwelt (BLAC 2003)³⁴

6.5.5 Priorisierte Stoffe

Tabelle 5: Priorisierte Stoffe für Uferfiltrat. TP = Transformationsprodukt.

Stoff	CAS-Nr.	Produktart ³⁵ nach BiozidVO	Qualitätskennwert ³⁶ in µg/L
2-Aminobenzimidazol (2-AB, TP von Carbendazim)	934-32-7	7, 9, 10	0,1
1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on (BIT)	2634-33-5	2, 6, 9, 11, 12, 13	0,1
Carbendazim ^{a)}	10605-21-7	7, 9, 10	0,1
Cybutryn (Irgarol) ^{b)}	28159-98-0	21	0,1
Diclosan (DCPP)	3380-30-1	1, 2, 4	0,1
GS 26575 (TP von Cybutryn) ^{b)}		21	0,1
Imidacloprid ^{a)}	138261-41-3	18	0,1
Methyl-Diclosan (TP von Diclosan)		1, 2, 4	0,1
Octhilinon (Octylisothiazolinon, OIT)	26530-20-1	6, 7, 8, 9, 10, 11, 13	0,1
Permethrinsäure (DCVA, cis/trans, TP diverser	55701-05-8 59042-49-8 59042-50-1	8, 18	0,1

³⁴ Link zum Abschlussbericht: <http://www.blac.de/servlet/is/2146/P-2b.pdf>

³⁵ Produktarten in denen der jeweilige Biozid-Wirkstoff eingesetzt wird; Beschreibung s. Anhang 2

³⁶ Qualitätskennwert ist hier der Vorsorgegrenzwert von 0,1 µg/L nach der Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung – GrwV)

Pyrethroide, z.B. Permethrin, Cypermethrin, Cyfluthrin)			
Prallethrin	103065-19-6	18	0,1
Propiconazol ^{a)}	60207-90-1	7, 8, 9	0,1
2-Pyridin-Sulphonsäure (PSA, TP von Na-/Cu-/Zn-Pyrithion) ^{c)}	15103-48-7	2, 6, 7, 9, 10, 13, 21	0,1
Tebuconazol	107534-96-3	7, 8, 10	0,1
1,2,4-Triazol (TP von u.a. Propiconazol)	288-88-0	7, 8, 9	0,1
Triclosan ^{a)d)}	3380-34-5	1 [§]	0,1

^{a)} In Anlage 6 der OGeV, 2016 enthalten

^{b)} Für Cybutryn wurde inzwischen für alle Produktarten eine Nichtgenehmigung erteilt. Dennoch darf eine Reihe von Produkten noch innerhalb der Abverkaufsfrist vertrieben werden. Zudem wurde Cybutryn früher viel in behandelten Waren eingesetzt, aus diesen Anwendungen können weiterhin Einträge möglich sein.

^{c)} Gilt als leicht abbaubar, aber es sind sehr viele Produkte auf dem Markt, so dass ein kontinuierlicher Eintrag in Umwelt zu erwarten ist.

^{d)} Für Triclosan wurde inzwischen für alle Produktarten eine Nichtgenehmigung erteilt. Dennoch darf eine Reihe von Produkten noch innerhalb der Abverkaufsfrist vertrieben werden. Zudem wurde Triclosan früher viel in behandelten Waren eingesetzt, aus diesen Anwendungen können weiterhin Einträge möglich sein.

*Für diese Stoffe wurden keine eigenen PNEC-Werte abgeleitet, da die Transformationsprodukte als gleich oder weniger toxisch im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen beurteilt wurden. Aus diesem Grund wurde vorläufig die PNEC der Ausgangssubstanz in dieser Tabelle angegeben.

[§] Die angegebenen Werte sind nur vorläufig, da der Bewertungsbericht noch nicht finalisiert wurde.

6.6 Belastung von Klärschlämmen und ggf. beaufschlagten Böden sowie die Aufnahme in terrestrische Biota

6.6.1 Probenaufkommen

Wie viele Messstellen sind notwendig?

- ▶ mind. 15 Kläranlagenstandorte
- ▶ mind. 10 Böden, auf denen regelmäßig Klärschlamm ausgebracht wurde (Boden + terrestrische Biota), Verwendung bekannter Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF)

Wie oft und in welchen Abständen soll gemessen werden?

- ▶ Klärschlammbeprobung:
 - mind. 4 mal pro Jahr (Frühling, Sommer, Herbst, Winter) soll jeweils eine Mischprobe des Klärschlammes gewonnen werden
- ▶ Proben von Boden und terrestrischer Biota
 - Entnahme der Bodenproben und Proben der terrestrischen Biota sollte sich an der Bewirtschaftungspraxis der Flächen orientieren
 - mind. 2 mal im Jahr (Frühling, Herbst)

6.6.2 Probenahmestellen

Wie trifft man die Auswahl der Untersuchungsstandorte?

- ▶ Die Kläranlagenstandorte sollten anhand der folgenden Punkte ausgewählt werden:
 - Kommunale Kläranlage
 - Größenklasse (mind. 3 verschiedene; <10.000 Einwohner, >10.000 bis 100.000 EW, >100.000 EW)
 - Ausbaustufe (mindestens Ausbaustufen 3 und 4)
 - Kanalisationssystem (Trenn-, Mischkanalisation)
 - wenn möglich sollte dieses Arbeitspaket mit dem Arbeitspaket 1 verknüpft werden
- ▶ Die Böden sollten regelmäßig und langjährig mit Klärschlamm beaufschlagt worden sein

An welchen Stellen sollen die Proben genommen werden?

- Klärschlamm aus dem Nachklärbecken, wenn möglich Kläranlagenstandorte aus Arbeitspaket 1 nutzen
- ▶ Bodenproben und terrestrische Biota zentral auf der mit Klärschlamm beaufschlagten Fläche (repräsentative Mischprobe des Oberbodens)
- ▶ wenn möglich zusätzlich den Klärschlamm beproben, der auf der zu beprobenden landwirtschaftlich genutzten Fläche ausgebracht werden soll

Wie sollen die Proben entnommen werden?

Probenahmemethode angelehnt an:

- ▶ Gemäß Klärschlammverordnung (AbfKlärV) ist eine Mischprobe von fünf Klärschlammproben, die im Abstand mehrerer Tage zu entnehmen sind, zu verwenden
- ▶ DIN EN ISO 5667-13: 2011 Anleitung zur Probenahme von Schlämmen; ein wichtiger Aspekt ist die sofortige Stabilisierung der Schlammprobe nach der Probenahme (Kühlen bei 4°C oder Einfrieren; alternativ Gefriertrocknung)
- ▶ Boden: DIN ISO 10381-1:2003 Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen
- ▶ Boden: DIN ISO 10381-2: 2003 Teil 2: Anleitung für Probenahmeverfahren
- ▶ Für die Umweltprobenbank des Bundes wurde eine Verfahrensrichtlinie für die Bodenprobenahme entwickelt.

(https://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/SOP_Boden.pdf)

- ▶ Verfahrensrichtlinien für die Probenahme von terrestrischer Biota entwickelt für die Umweltprobenbank (https://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/Regenwurm.pdf)
- ▶ VDI 4230-2: 2008 Passives Biomonitoring mit Regenwürmern als Akkumulationsindikator

6.6.3 Analytische Voraussetzungen

Geeignete Analysemethoden

- ▶ GC-MS- oder HPLC-MS-Methoden entsprechend der Eigenschaften der Zielverbindungen
- ▶ Verwendung von frischen Schlammproben wird bevorzugt
- ▶ Weitere Beispiele für Analysemethoden in DBU-Bericht: „Entwicklung eines Bilanzierungsinstrumentes für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer“ (DBU 2014³⁷)
- ▶ Methoden zur Bodenanalyse in Literatur beschrieben, z.B. Chitescu et al. (2012): HPLC-MS Screening-methode für Fungizide in Bodenproben
- ▶ Hernández et al. (2013): gleichzeitige Bestimmung von neun Antikoagulantien-Rodentiziden in Boden mittels HPLC-MS
- ▶ Flores-Ramírez et al. (2012): Analysemethoden für Fipronil und seine Abbauprodukte in Bodenproben
- ▶ Ggf. können Analysemethoden aus dem EU-Bewertungsbericht der jeweiligen Substanz verwendet werden

Verfügbarkeit von isotoopenmarkierten Referenzsubstanzen als Standards

- ▶ Referenzsubstanzen von CIL, Inc. (www.isotope.com/cil/products/searchproducts.cfm; in Deutschland erhältlich via LGC Standards GmbH, Wesel)
- ▶ Dr. Ehrenstorfer (<http://www.lgcstandards.com/DE/de/>)
- ▶ PESTANAL-Standards von Sigma-Aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-standards.html>)
- ▶ Standards von Toronto Research Chemicals, in Deutschland erhältlich über BIOZOL Diagnostica Vertrieb GmbH (<http://www.biozol.de>), Eching
- ▶ V.a. Biozide, die auch als PSM verwendet werden, sind als markierte Referenzsubstanzen erhältlich
- ▶ Alternative: Nutzung geeigneter isotoopenmarkierter Substanzen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften, ansonsten externe Kalibrierung mit unmarkierten Standards

6.6.4 Möglicherweise relevante Messprogramme

- ▶ Verschiedene Bundesländer betreiben Monitoringprogramme für Klärschlamm, z.B. Nordrhein-Westfalen, Bayern, Baden-Württemberg
- ▶ Erweitertes Monitoringvorhaben zur zweiten Bestandsaufnahme der Emissionen, Einleitungen und Verluste prioritärer Stoffe für die Flussgebietseinheiten in Deutschland (finanziert durch die Bundesländer, ab 2016) (Bund/Länder Ad-hoc Arbeitsgruppe 2016)³⁸
- ▶ Bodenmonitoringprogramme der Bundesländer (Bodendauerbeobachtungsflächen)
- ▶ Umweltprobenbank des Bundes (Bodenproben, Regenwurm)

³⁷ Abschlussbericht: <https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-29630-01.pdf>

³⁸ Link zum Abschlussbericht der ersten Bestandsaufnahme: <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/bestandsaufnahme-der-emissionen-einleitungen>

6.6.5 Priorisierte Stoffe

Tabelle 6: Priorisierte Stoffe für Klärschlämme auf Böden. Die Stoffe in den grau hinterlegten Zeilen sind sowohl für die Böden/Klärschlämme als auch für die terrestrische Biota priorisiert worden. Stoffe in grünen Zeilen werden nur für Böden/Klärschlämme als relevant erachtet. TP = Transformationsprodukt, n.b. = nicht bekannt.

Stoff	CAS-Nr.	Produktart ³⁹ nach BiozidVO	Qualitätskennwert ⁴⁰ in µg/kg ww	
			Art	Wert
Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid (ADBAC/BKC) ^{a)}	68424-85-1	1, 2, 3, 4, 8, 10, 11, 12, 22	PNEC _{Boden}	700
	68391-01-5			
	85409-22-9			
Brodifacoum	56073-10-0	14	PNEC _{Boden}	880
Bromadiolon	28772-56-7	14	PNEC _{Boden}	8
2-Chloro-2-(n-octylcarbamoyl)-1-ethen-sulfonsäure (TP von DCOIT)		7, 8, 9, 10, 11, 21	PNEC _{Boden}	62*
Cyfluthrin	68359-37-5	18	PNEC _{Boden}	2800
Cypermethrin	52315-07-8	8, 18	PNEC _{Boden}	100
Cyproconazol ^{c)}	94361-06-5	8	PNEC _{Boden}	20
Deltamethrin	52918-63-5	18	PNEC _{Boden}	n.b.
4,5-Dichloro-2-octyl-2H-isothiazol-3-on (DCOIT)	64359-81-5	7, 8, 9, 10, 11, 21	PNEC _{Boden}	62
Diclosan (DCPP)	3380-30-1	1, 2, 4	PNEC _{Boden}	102
Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC) ^{a)}	68424-95-3	1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12	PNEC _{Boden}	281
	7173-51-5			
Difenacoum	56073-07-5	14	PNEC _{Boden}	55
Difethialon	104653-34-1	14	PNEC _{Boden}	890
Imazalil	35554-44-0	3	PNEC _{Boden}	950 [§]
Methyl-Diclosan (TP von Diclosan)		1, 2, 4	PNEC _{Boden}	114

³⁹ Produktarten in denen der jeweilige Biozid-Wirkstoff eingesetzt wird; Beschreibung s. Anhang 2

⁴⁰ Qualitätskennwerte sind die PNEC für Boden aus dem Biozidvollzug

Permethrin	52645-53-1	8, 9, 18	PNEC _{Boden}	87,6
Polyhexamethylenbiguanidhydrochlorid (PHMB)	27083-27-8	1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 11	PNEC _{Boden}	225
Prallethrin	103065-19-6	18	PNEC _{Boden}	113
Triclosan ^{b)}	3380-34-5	1	PNEC _{Boden}	115
Na- und Zink-Pyrithion	3811-73-2 13463-41-7	2, 6, 7, 9, 10, 21	PNEC _{Boden}	150 [#]

^{a)} Aufgrund leichter Abbaubarkeit nicht in der Priorisierungsliste enthalten, aber es sind sehr viele Produkte auf dem Markt, so dass ein kontinuierlicher Eintrag in Umwelt zu erwarten ist, zudem sorbieren die Stoffe sehr stark.

^{b)} Für Triclosan wurde inzwischen für alle Produktarten eine Nichtgenehmigung erteilt. Dennoch darf eine Reihe von Produkten noch innerhalb der Abverkaufsfrist vertrieben werden. Zudem wurde Triclosan früher viel in behandelten Waren eingesetzt, aus diesen Anwendungen können weiterhin Einträge möglich sein.

^{c)} Nicht in Priorisierungsliste enthalten, aber bereits in vorhergehenden Studien in Klärschlämmen detektiert.

*Für diese Stoffe wurden keine eigenen PNEC-Werte abgeleitet, da die Transformationsprodukte als gleich oder weniger toxisch im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen beurteilt wurden. Aus diesem Grund wurde vorläufig die PNEC der Ausgangssubstanz in dieser Tabelle angegeben.

§ Die angegebenen Werte sind nur vorläufig, da der Bewertungsbericht noch nicht finalisiert wurde.

Dieser Wert gilt für Pyrithion.

6.7 Belastung von mit Gülle beaufschlagten Böden sowie die Aufnahme in terrestrische Biota, ggf. zielgerichtete Untersuchung von einzelnen Güllen

6.7.1 Probenaufkommen

Wie viele Messstellen sind notwendig?

- ▶ mind. 30 Böden, auf denen regelmäßig Gülle ausgebracht wurde (Boden + terrestrische Biota), Verwendung bekannter BDF
- ▶ ggf. einzelne Gülleproben bei erwiesenem Biozideinsatz

Wie oft und in welchen Abständen soll gemessen werden?

- ▶ Proben von Boden und terrestrischer Biota
 - Entnahme der Bodenproben und Proben der terrestrischen Biota sollte sich an der Bewirtschaftungspraxis der Flächen orientieren
 - mind. 2 mal im Jahr (Frühling, Herbst)
- ▶ Güllebeprobung abhängig von der Biozidanwendung

6.7.2 Probenahmestellen

Wie trifft man die Auswahl der Untersuchungsstandorte?

- ▶ Die Böden sollten regelmäßig und langjährig mit Gülle beaufschlagt worden sein.
- ▶ Gülle: verschiedene Tierarten, unterschiedliche Bewirtschaftungssysteme, nachweisliche Anwendung eines Biozids, ggf. Art der Biozidanwendung (z.B. Sprühanwendung)
- ▶ Bei Auswahl der Böden die aktuellen und vergangenen Anwendungen von Pflanzenschutzmitteln berücksichtigen und ggf. dokumentieren.

An welchen Stellen sollen die Proben genommen werden?

- ▶ Bodenproben und terrestrische Biota zentral auf der mit Gülle beauftragten Fläche (repräsentative Mischprobe des Oberbodens)
- ▶ Gülle aus dem gut durchmischten Gülletank

Wie sollen die Proben entnommen werden?

Probenahmemethode angelehnt an:

- ▶ Boden: DIN ISO 10381-1:2003 Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen
- ▶ Boden: DIN ISO 10381-2: 2003 Teil 2: Anleitung für Probenahmeverfahren
- ▶ Im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes wurde eine Verfahrensrichtlinie für die Bodenprobenahme entwickelt (https://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/SOP_Boden.pdf)
- ▶ Verfahrensrichtlinien für die Probenahme von terrestrischer Biota entwickelt für die Umweltprobenbank (https://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/Regenwurm.pdf)
- ▶ VDI 4230-2: 2008 Passives Biomonitoring mit Regenwürmern als Akkumulationsindikator
- ▶ EMA/CVMP/ERA/430327/2009: Guideline on determining the fate of veterinary medicinal products in manure (2010)
- ▶ UBA-Projekt: "Development of a test protocol to study the transformation of veterinary pharmaceuticals and biocides in liquid manure" (UBA 2015b) ⁴¹

⁴¹ Link zum Abschlussbericht: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_78_2015_development_of_a_test_protocol_to_study_the_transformation.pdf

6.7.3 Analytische Voraussetzungen

Geeignete Analysemethoden

- ▶ GC-MS- oder HPLC-MS-Methoden entsprechend der Eigenschaften der Zielverbindungen;
- ▶ Verwendung von frischen Gülleproben bevorzugt
- ▶ Methoden zur Bodenanalyse in Literatur beschrieben, z.B. Chitescu et al. (2012): HPLC-MS Screening-methode für Fungizide in Bodenproben
- ▶ Hernández et al. (2013): gleichzeitige Bestimmung von neun Antikoagulant-Rodentiziden in Boden mittels HPLC-MS
- ▶ Flores-Ramírez et al. (2012): Analysemethoden für Fipronil und seine Abbauprodukte in Bodenproben
- ▶ Ggf. können Analysemethoden aus dem EU-Bewertungsbericht der jeweiligen Substanz verwendet werden

Verfügbarkeit von isotopenmarkierten Referenzsubstanzen als Standards

- ▶ Referenzsubstanzen von CIL, Inc. (www.isotope.com/cil/products/searchproducts.cfm; in Deutschland erhältlich via LGC Standards GmbH, Wesel)
- ▶ Dr. Ehrenstorfer (<http://www.lgcstandards.com/DE/de/>)
- ▶ PESTANAL-Standards von Sigma-Aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-standards.html>)
- ▶ Standards von Toronto Research Chemicals, in Deutschland erhältlich über BIOZOL Diagnostica Vertrieb GmbH (<http://www.biozol.de>), Eching
- ▶ V.a. Biozide, die auch als PSM verwendet werden, sind als markierte Referenzsubstanzen erhältlich
- ▶ Alternative: Nutzung geeigneter isotopenmarkierter Substanzen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften, ansonsten externe Kalibrierung mit unmarkierten Standards

6.7.4 Möglicherweise relevante Messprogramme

- ▶ Bodenmonitoringprogramme der Bundesländer (BDF)
- ▶ Umweltprobenbank des Bundes (Bodenproben, Regenwurm)

6.7.5 Priorisierte Stoffe

Tabelle 7: Priorisierte Stoffe für Gülle/Boden/terrestrische Biota. Die Stoffe in den grau hinterlegten Zeilen sind sowohl für die Böden als auch für die terrestrische Biota priorisiert worden, Stoffe in grünen Zeilen werden nur für Böden als relevant erachtet. TP = Transformationsprodukt, n.b. = nicht bekannt.

Stoff	CAS-Nr.	Produktart ⁴² nach BiozidVO	Qualitätskennwert ⁴³ in µg/kg ww	
			Art	Wert
Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid (ADBAC/BKC) ^{a)}	68424-85-1	1, 2, 3, 4, 8, 10, 11, 12, 22	PNEC _{Boden}	700
	68391-01-5			
	85409-22-9			
Cyfluthrin	68359-37-5	18	PNEC _{Boden}	2800
λ-Cyhalothrin	91465-08-6	18	PNEC _{Boden}	2,9
Cypermethrin	52315-07-8	8, 18	PNEC _{Boden}	100
Permethrinsäure (DCVA, cis/trans, TP diverser Pyrethroide, z.B. Permethrin, Cypermethrin, Cyfluthrin)	55701-05-8	18	PNEC _{Boden}	4600
	59042-49-8			
	59042-50-1			
Deltamethrin	52918-63-5	18	PNEC _{Boden}	n.b.
Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC) ^{a)}	68424-95-3	1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12	PNEC _{Boden}	281
	7173-51-5			
Diflubenzuron	35367-38-5	18	PNEC _{Boden}	0,33
Hexaflumuron	86479-06-3	18	PNEC _{Boden}	0,03
Imazalil	35554-44-0	3	PNEC _{Boden}	950 [§]
Permethrin	52645-53-1	8, 9, 18	PNEC _{Boden}	87,6
Prallethrin	103065-19-6	18	PNEC _{Boden}	113
Pyriproxyfen	95737-68-1	18	PNEC _{Boden}	1,1

^{a)} Aufgrund leichter Abbaubarkeit nicht in der Priorisierungsliste enthalten, aber es sind sehr viele Produkte auf dem Markt, so dass ein kontinuierlicher Eintrag in Umwelt zu erwarten ist, zudem sorbieren die Stoffe sehr stark.

[§] Die angegebenen Werte sind nur vorläufig, da der Bewertungsbericht noch nicht finalisiert wurde.

⁴² Produktarten in denen der jeweilige Biozid-Wirkstoff eingesetzt wird; Beschreibung s. Anhang 2

⁴³ Qualitätskennwerte sind die PNEC für Boden aus dem Biozidvollzug

6.8 Belastung von aquatischer Biota (limnisches Ökosystem)

6.8.1 Probenaufkommen

- ▶ Für Screening-Untersuchungen können Fische, Weichtiere oder andere Wirbellose verwendet werden
- ▶ passives Monitoring durch Entnahme der Organismen
- ▶ aktives Monitoring, indem die Organismen (z.B. Süßwassermollusken) über einen definierten Zeitraum exponiert werden
- ▶ Untersuchung von mindestens 40 Probenahmestellen
- ▶ Verwendung archivierter Proben der Umweltprobenbank für Trenduntersuchungen

Anzahl der Individuen und Stichprobengröße

- ▶ Fischproben: mind. 10 Individuen einer definierten Größenklasse je Gewässer (vorzugsweise standorttreue Arten)
- ▶ Muscheln: mind. 100 Individuen (Dreikantmuscheln); bei Nichtvorkommen von Dreikantmuscheln Verwendung anderer einheimischer Arten (z.B. Teichmuscheln)

Wie oft und in welchen Abständen soll gemessen werden?

- ▶ Fischmonitoring: mindestens 1 mal im Jahr, nach der Laichzeit im Herbst
- ▶ Muschelmonitoring: im Frühjahr und Herbst Ausbringung in die Gewässer für ca. 6 Monate

6.8.2 Probenahmestellen

Wie trifft man die Auswahl der Untersuchungsstandorte?

- ▶ Gewässer, mit Verlauf durch urbane Gebiete oder stark abwasserbeeinflusste Gewässer

An welchen Stellen sollen die Proben genommen werden?

- ▶ Fließgewässer und Seen (abhängig von der Verfügbarkeit geeigneter Biota-Proben und der konkreten Fragestellung bzw. Analytenauswahl)

Wie sollen die Proben entnommen werden?

- ▶ WRRL-Leitfäden zum Biotamonitoring (Guidance on chemical monitoring of sediment and biota, EC 2010; Guidance on biota monitoring, EC 2014)
- ▶ Verfahrensrichtlinien für die Probenahme von Brassern (*Abramis brama*) und Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) sind für die Umweltprobenbank des Bundes entwickelt worden
http://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/SOP_Brassen.pdf (Brassen);
http://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/Dreikantmuschel.pdf (Dreikantmuscheln)
- ▶ LAWA (2011) LAWA-AO Rahmenkonzeption Monitoring Teil B, Arbeitspapier IV.3 Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen gemäß RL 2008/105/EG

6.8.3 Analytische Voraussetzungen

Geeignete Analysemethoden

- ▶ GC-MS- oder HPLC-MS-Methoden entsprechend der Eigenschaften der Zielverbindungen
- ▶ spezifische Methoden sind für einige Biozidwirkstoffe verfügbar (z.B. Triclosan und das Transformationsprodukt Methyltriclosan in Fischen, Rüdell et al. 2013)
- ▶ Ggf. können Analysemethoden aus dem EU-Bewertungsbericht der jeweiligen Substanz verwendet werden

Verfügbarkeit von isotoopenmarkierten Referenzsubstanzen als Standards

- ▶ Referenzsubstanzen von CIL, Inc. (www.isotope.com/cil/products/searchproducts.cfm; in Deutschland erhältlich via LGC Standards GmbH, Wesel)
- ▶ Dr. Ehrenstorfer (<http://www.lgcstandards.com/DE/de/>)
- ▶ PESTANAL-Standards von Sigma-Aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-standards.html>)
- ▶ Standards von Toronto Research Chemicals, in Deutschland erhältlich über BIOZOL Diagnostica Vertrieb GmbH (<http://www.biozol.de>), Eching
- ▶ V.a. Biozide, die auch als PSM verwendet werden, sind als markierte Referenzsubstanzen erhältlich
- ▶ Alternative: Nutzung geeigneter isotoopenmarkierter Substanzen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften, ansonsten externe Kalibrierung mit unmarkierten Standards

6.8.4 Möglicherweise relevante Messprogramme

- ▶ Oberflächengewässermonitoring der Bundesländer gemäß WRRL/OGewV
- ▶ Biota-Monitoring der Bundesländer gemäß WRRL/OGewV (z.B. Fischmonitoring und Muschelschadstoffmonitoring in Bayern)
- ▶ Umweltprobenbank des Bundes unter Berücksichtigung urban geprägter Standorte (jährliche Probenahme von Brassen und Dreikantmuscheln)

6.8.5 Priorisierte Stoffe

Tabelle 8: Priorisierte Stoffe für aquatische Biota. TP = Transformationsprodukt.

Stoff	CAS-Nr.	Produktart ⁴⁴ nach BiozidVO
Bifenthrin ^{a)}	82657-04-3	8
Brodifacoum ^{b)}	56073-10-0	14
Carbendazim ^{c)}	10605-21-7	7, 8, 10
λ-Cyhalothrin	91465-08-6	18
Cypermethrin	52315-07-8	8, 18
Deltamethrin	52918-63-5	18
Difenacoum	56073-07-5	14
Difethialon ^{b)}	104653-34-1	14
Etofenprox ^{d)}	80844-07-1	8, 18
Flocoumafen	90035-08-8	14

⁴⁴ Produktarten in denen der jeweilige Biozid-Wirkstoff eingesetzt wird; Beschreibung s. Anhang 2

Imazalil	35554-44-0	3
Methyl-Diclosan (TP von Diclosan)	-	1, 2, 4
Methyl-Triclosan (TP von Triclosan) ^{e)}	4640-01-1	1
Permethrin	52645-53-1	8, 9, 18
d-Phenothrin ^{f)}	26046-85-5	18
Prallethrin	103065-19-6	18
Pyriproxifen	95737-68-1	18
Triclosan ^{e)}	3380-34-5	1

^{a)} Vielfach eingesetztes Insektizid aus der Gruppe der Pyrethroide. Bei dem Stoff handelt es sich um einen potentiellen PBT-Stoff, zudem besteht der Verdacht auf endokrin schädigende Eigenschaften.

^{b)} PBT-Substanz, wurde bereits in Voruntersuchung in Fischen nachgewiesen, so dass von Einträgen in Oberflächengewässer ausgegangen wird.

^{c)} In Anlage 6 der OGeV, 2016 enthalten; der Stoff ist persistent in Wasser und zudem besteht der Verdacht auf endokrin schädigende Eigenschaften

^{d)} Der Stoff wird als bioakkumulierend eingestuft und wurde bereits in Oberflächengewässern nachgewiesen.

^{e)} Für Triclosan wurde inzwischen für alle Produktarten eine Nichtgenehmigung erteilt. Dennoch darf eine Reihe von Produkten noch innerhalb der Abverkaufsfrist vertrieben werden. Zudem wurde Triclosan früher viel in behandelten Waren eingesetzt, aus diesen Anwendungen können weiterhin Einträge möglich sein.

^{f)} Vielfach eingesetztes Insektizid aus der Gruppe der Pyrethroide; gilt als potentieller PBT-Stoff.

*Für diese Stoffe wurden keine eigenen PNEC-Werte abgeleitet, da die Transformationsprodukte als gleich oder weniger toxisch im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen beurteilt wurden. Aus diesem Grund wurde vorläufig die PNEC der Ausgangssubstanz in dieser Tabelle angegeben.

[§] Die angegebenen Werte sind nur vorläufig, da der Bewertungsbericht noch nicht finalisiert wurde.

Quellenverzeichnis

AbfklärV (1992): Klärschlammverordnung.

Albanis, TA, Lambropoulou DA, Sakkas VA, Konstantinou IK (2002): Antifouling paint booster biocide contamination in Greek marine sediments. *Chemosphere*, 48, S. 475-485.

Balzer F, Zühlke, S, Hannappel, S (2016): Titel. Antibiotics in groundwater under locations with high livestock density in Germany. *Water Science and Technology: Water Supply*. In press.

BLAC (2003) / Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit: Arzneimittel in der Umwelt - Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Hamburg.

Bunke D, Moritz S, Brack W, Lopéz Herraéz D, Munthe J, Brorström-Lunden E, Sleeuwaert F, Guy E, Posthuma L, Depledge M, Kümmerer K, van Wezel A (2016): Pollutants 2030: Predictions based on developments in society. In: SETAC Europe 26th Annual Meeting; 23.-26.05.2016; Nantes, Frankreich. Abstract-Nr. 560.

Bester, K (2005): Fate of triclosan and triclosan-methyl in sewage treatment plants and surface waters, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 49, S. 9-17.

JRC - Joint Research Centre (2015): Development of the first Watch List under the Environmental Quality Standards Directive. Report EUR 27142 EN.

JRC - Joint Research Centre (2016): Second Review of the Priority Substances list under the Water Framework Directive: Monitoring-based exercise. Draft Report.

Chitescu CL, Oosterink E, de Jong J, Stolker AA (2012): Ultrasonic or accelerated solvent extraction followed by U-HPLC-high mass accuracy MS for screening of pharmaceuticals and fungicides in soil and plant samples. *Talanta*, 88, S. 653-662.

DBU (2014) / Lambert, B., Sacher, F., Fuchs, S.: Entwicklung eines Bilanzierungsinstrumentes für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer. Deutsche Bundesstiftung Umwelt und die Länder, Abschlussbericht, AZ-29630-01 (<https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-29630-01.pdf>)

Engelmann U (2016): Biozid-Wirkstoffe in kommunalen Abwassereinleitungen in Sachsen. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall, 63, 5, S. 388-402.

FAZ – Frankfurter Allgemeine Zeitung, 26.06.2016: Die Mücken sind los. <http://www.faz.net/aktuell/wissen/medizin-ernaehrung/nach-regenfluten-in-deutschland-droht-stechmueckenplage-14308084.html>

Flores-Remírez R, Batres-Esquivel LE, Díaz-Barriga Martínez F, López-Acosta I, Ortiz-Pérez MD (2012): Development and validation of an analytical method to determine Fipronil and its degradation products in soil samples. *Bull Environ Contam Toxicol*, 89, 4, S. 744-750.

Hannachi A, Elarbaoui S, Khazri A, Sellami B, Rastelli E, D'Agostino F, Beyrem H, Mahmoudi E, Corinaldesi C, Danovaro R (2016): Impact of the biocide Irgarol on meiofauna and prokaryotes from the sediments of the Bizerte lagoon—an experimental study. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 8, S. 7712-7721.

Hernández AM, Bernal J, Bernal JL, Martín MT, Caminero C, Nozal MJ (2013a): Simultaneous determination of nine anticoagulant rodenticides in soil and water by LC-ESI-MS. *J Sep Sci.*, 36, 16, S. 2593-2601.

Hernández AM, Bernal J, Bernal JL, Martín MT, Caminero C, Nozal MJ (2013b): Analysis of anticoagulant rodenticide residues in *Microtus arvalis* tissues by liquid chromatography with diode array, fluorescence and mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography B*, 925, S. 76–85.

Koivisto S, Koivisto E, Koivisto P, Välttilä V, Liivomaa I, Hanski IK, Korkolainen T, Vuorisalo T (2016): Biocidal use of anticoagulant rodenticides results in the secondary exposure of non-target animals. In: SETAC Europe 26th Annual Meeting; 23.-26.05.2016; Nantes, Frankreich. Abstract-Nr. 99.

Kupper T, Plagellat C, Brändli RC, de Alencastro LF, Grandjean D, Tarradellas J (2006): Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment. *Water Res.* 40, S. 2603-2612.

LAWA (2016) / Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser: Mikroschadstoffe in Gewässern.

LfULG - Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (2014): Emissionsbericht Abwasser, 5. Bestandsaufnahme 2011/2012. Dresden.

Lindström A, Buerge IJ, Poiger T, Bergqvist PA, Müller MD, Buser HR (2002): Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 36, S. 2322-2329.

OGewV (2011), Novellierung (2015): Oberflächengewässerverordnung, Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer.

OGewV (2016): Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern.

- Rüdel H, Böhmer W, Müller M, Fliedner A, Ricking M, Teubner D, Schröter-Kermani C (2013): Retro-spective study of triclosan and methyl-triclosan residues in fish and suspended particulate matter: Results from the German Environmental Specimen Bank. *Chemosphere*, 91, S. 1517-1524.
- TrinkwV (2001), Novellierung (2015): Trinkwasserverordnung, Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch.
- UBA (2005) / Hillenbrand T, Toussaint D, Böhm E, Fuchs S, Scherer U, Rudolphi A, Hoffmann M, Kreißig J, Kotz C (2005): Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden - Analyse der Emissionspfade und möglicher Emissionsminderungsmaßnahmen. UBA Texte 19-05, Umweltbundesamt, Dessau.
- UBA (2014a) / Arle J, Blondzik K, Claussen U, Duffek A, Heidemeier J, Hilliges F, Hoffmann A, Koch D, Leujak W, Mohaupt V, Naumann S, Richter S, Ringeltaube P, Schilling P, Schroeter-Kermani C, Ullrich A, Wellnitz J, Wolter R: Wasserwirtschaft in Deutschland. Teil 2: Gewässergüte. Umweltbundesamt, Dessau.
- UBA (2014b) / Hannappel S, Groeneweg J, Zühlke S: Antibiotika und Antiparasitika im Grundwasser unter Standorten mit hoher Viehbesatzdichte. UBA Texte 27/2014, Umweltbundesamt, Dessau.
- UBA (2014c) / Feibicke M, Schwanemann T, Setzer S: Wie viel Antifouling vertragen unsere Gewässer? Umwelt-Risiken durch Sportboote in Deutschland. UBA Hintergrundpapier Oktober 2014, Umweltbundesamt, Dessau.
- UBA (2015a) / Watermann B, Daehne D, Fürle C, Thomsen A: Sicherung der Verlässlichkeit der Antifouling-Expositionsschätzung im Rahmen des EU-Biozid-Zulassungsverfahrens auf Basis der aktuellen Situation in deutschen Binnengewässern für die Verwendungsphase im Bereich Sportboothafen. UBA Texte 68/2015, Umweltbundesamt, Dessau.
- UBA (2015b) / Hennecke D, Atorf C, Bickert C, Herrchen M, Hommen U, Klein M, Weinfurtner K, Heusner E, Knacker T, Junker T, Römbke J, Merrettig-Bruns U (2015): Development of a test protocol to study the transformation of veterinary pharmaceuticals and biocides in liquid manure. UBA Texte 78/2015, Umweltbundesamt, Dessau.
- UBA (2016a) / Bund/Länder Ad-hoc Arbeitsgruppe „Koordination der Emissionen, Einleitungen und Verluste nach Art. 5 der RL 2008/105/EG (prioritäre Stoffe)“ (2016): Bestandsaufnahme der Emissionen, Einleitungen und Verluste nach Art. 5 der RL 2008/105/EG bzw. § 4 Abs. 2 OGeV in Deutschland. UBA Texte 12/2016, Umweltbundesamt, Dessau.
- UBA (2016b) / Krueger N, Schwerd R, Hofbauer W: Verbesserung der Umwelteigenschaften von Wärmedämmverbundsystemen (WDVS) – Evaluierung der Einsatzmöglichkeiten biozidfreier Komponenten und Beschichtungen. UBA Texte 17/2016, Umweltbundesamt, Dessau.
- Umweltbundesamt Österreich / Hautzenberger I, Trimbacher C, Weiß S (2015): Erste österreichische Fallstudie zu Antifoulingwirkstoffen in der Umwelt. Report 0530, Umweltbundesamt, Wien.
- Wick A, Fink G, Ternes TA (2010): Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A.*, 1217, 14, S. 2088-2103.
- Wicke D, Matzinger A, Rouault P (2015): Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins. Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Abschlussbericht (Projekt-Nr. 11409UEPII/2), Berlin.
- WRRL (2000): Richtlinie 2000/60/EG, Wasserrahmenrichtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik.

Anhang 1: Priorisierungskonzept

Pro Arbeitspaket wird für jeden Stoff die in Tabelle 9 beschriebene Bewertung durchgeführt.

Tabelle 9: Priorisierungskonzept für das Monitoring von Bioziden.

Schritt 1: Voraussichtliche Emissionsmenge ⁴⁵	
Anzahl emissionsrelevanter Produktarten (PT⁴⁶), in denen der Stoff verwendet wird	
▶ Emissionsrelevante PT: 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 18, 19, 21	
▶ Je PT 1 Punkt	
▶ Maximal 3 Punkte	
Anzahl der Produkte mit dem Wirkstoff im BAuA-Melderegister⁴⁷	
▶ ≤10	→ 0 Punkte
▶ 11-100	→ 1 Punkt
▶ 101-1000	→ 2 Punkte
▶ >1000	→ 3 Punkte
EU-Produktions- bzw. Importmenge der im Rahmen von REACH registrierten Stoffe, soweit veröffentlicht⁴⁸	
▶ Nicht LPV/HPV (<10 Tonnen pro Jahr)	→ 0 Punkte
▶ LPV (10-1000 Tonnen pro Jahr)	→ 2 Punkte
▶ HPV (>1000 Tonnen pro Jahr)	→ 3 Punkte
▶ Unbekannt	→ 1 Punkt
Punktzahl Emissionen: Summe aller Punkte der 3 Kriterien	
Schritt 2: Ökotoxikologische Wirkung	
Höhe der PNEC für aquatische Organismen [µg/L]	
▶ Unbekannt	→ 1 Punkt
▶ <0,01	→ 4 Punkte
▶ ≤0,1	→ 3 Punkte
▶ ≤1	→ 2 Punkte
▶ ≤10	→ 1 Punkt
▶ >10	→ 0 Punkte
Erfüllung des T-Kriterium (Toxizität)⁴⁹	
▶ Unbekannt	→ 1 Punkt
▶ Ja	→ 3 Punkte
▶ Potenziell	→ 2 Punkte
▶ Nein	→ 0 Punkte
Bioakkumulationsverhalten	
Anhand des Biokonzentrationsfaktors (BCF)	
▶ Unbekannt	→ 1 Punkt
▶ ≤100	→ 0 Punkte
▶ >100	→ 1 Punkt
▶ >2000	→ 2 Punkte

⁴⁵ Für Metabolite werden hier dieselben Eintragungen wie bei der Ausgangssubstanz vorgenommen.

⁴⁶ Beschreibung siehe Anhang 2

⁴⁷ Alle Biozidprodukte, die auf dem deutschen Markt in Verkehr gebracht werden, bedürfen der Registrierung nach Biozid-Meldeverordnung (Link: <http://www.baua.de/de/Chemikaliengesetz-Biozidverfahren/Biozide/Produkt/Meldeverordnung.html>)

⁴⁸ Link zur Datenbank der ECHA: <http://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/registered-substances>

⁴⁹ Kriterien sind definiert in Anhang XIII der REACH-Verordnung (Verordnung (EG) 1907/2006); ist eine Ausgangssubstanz als T eingestuft worden, wird der Metabolit als „potenziell“ T angesehen, auch wenn keine spezifischen Daten vorliegen.

▶ >5000	→ 3 Punkte
Verdacht auf endokrin schädigende Eigenschaften⁵⁰	
▶ Unbekannt	→ 1 Punkt
▶ Ja oder potenziell	→ 2 Punkte
▶ Nein	→ 0 Punkte
Punktzahl Wirkung: Summe aller Punkte der 4 Kriterien	
Schritt 3: Eintrag und Verhalten im betroffenen Umweltkompartiment	
Anzahl der Produktarten (PT⁵¹), in denen der Stoff verwendet wird und die für ein Arbeitspaket emissionsrelevant sind⁵²	
▶ Für relevante PT siehe arbeitspaketspezifische Parameter	
▶ Je PT 1 Punkt	
▶ Maximal 3 Punkte	
Biologische Abbaubarkeit⁵³	
▶ Unbekannt	→ 1 Punkt
▶ Leicht biologisch abbaubar	→ 0 Punkte
▶ Nicht leicht biologisch abbaubar	→ 2 Punkte
Erfüllung des P-Kriterium (Persistenz)⁵⁴	
▶ Nein	→ 0 Punkte
▶ Potenziell	→ 1 Punkt
▶ P	→ 2 Punkte
▶ vP	→ 3 Punkte
Punktzahl Eintrag/Verhalten im Umweltkompartiment: Summe aller Punkte der 3 Kriterien	
Priorität ergibt sich aus dem Produkt der jeweiligen Punktzahlen für Emission, Wirkung und Eintrag/Verhalten im Umweltkompartiment	

⁵⁰ Bewertung erfolgt nach Übergangskriterien für Stoffe mit endokrin schädigenden Eigenschaften, siehe Biozid-Verordnung, Art. 5

⁵¹ Beschreibung siehe Anhang 2

⁵² Für Metabolite werden hier dieselben Eintragungen wie bei der Ausgangssubstanz vorgenommen.

⁵³ Ist ein Metabolit als P eingestuft worden, wird bei der Biologischen Abbaubarkeit von „Nicht leicht abbaubar“ ausgegangen, auch wenn kein spezifischer Test vorliegt.

⁵⁴ Kriterien sind definiert in Anhang XIII der REACH-Verordnung

Anhand von arbeitspaketspezifischen Parametern werden die relevanten Stoffe für ein Arbeitspaket aus dem gesamten Stoffpool gefiltert.

Arbeitspaketspezifische Parameter
<p>AP 1: Kläranlage – Oberflächengewässer</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ Relevante PT*: 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 14, 18, 19 ▶ Nicht leicht biologisch abbaubar ▶ Halbwertszeit Hydrolyse ≥ 48 Stunden (12°C) ▶ Halbwertszeit im Wasser-Sediment System ≥ 48 Stunden (12°C) ▶ Koc[#] < 5000 <p>Für das Sediment zusätzlich</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ Koc[#] ≥ 1000
<p>AP 2: Regenwasser – Oberflächengewässer</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ Relevante PT*: 2, 6, 7, 8, 9, 10, 14, 18 ▶ Nicht leicht biologisch abbaubar ▶ Halbwertszeit Hydrolyse ≥ 48 Stunden (12°C) ▶ Halbwertszeit im Wasser-Sediment System ≥ 48 Stunden (12°C) <p>Für das Sediment zusätzlich</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ Koc[#] ≥ 1000
<p>AP 3: direkte Einträge Oberflächengewässer</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ Relevante PT*: 21 ▶ Nicht leicht biologisch abbaubar ▶ Halbwertszeit Hydrolyse ≥ 48 Stunden (12°C) ▶ Halbwertszeit im Wasser-Sediment System ≥ 48 Stunden (12°C) <p>Für das Sediment zusätzlich</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ Koc[#] ≥ 1000
<p>AP 4: Grundwasser unter landwirtschaftlichen Flächen</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ Relevante PT*: 3, 18 ▶ Nicht leicht biologisch abbaubar ▶ GUS[§] ≥ 2.8 (falls GUS nicht berechenbar, Wert von 3.0 annehmen)
<p>Uferfiltrat</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ Relevante PT*: 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 18, 19, 21 ▶ Nicht leicht biologisch abbaubar ▶ Halbwertszeit Hydrolyse ≥ 48 Stunden (12°C) ▶ Halbwertszeit im Wasser-Sediment System ≥ 48 Stunden (12°C) ▶ Koc[#] < 5000
<p>Klärschlämme – Böden, terrestrische Biota</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ Relevante PT*: 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 14, 18, 19 ▶ Nicht leicht biologisch abbaubar ▶ Halbwertszeit Hydrolyse ≥ 48 Stunden (12°C) ▶ Koc[#] ≥ 1000 <p>Für terrestrische Biota statt Koc ≥ 1000</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ BCF (Fisch) ≥ 500 ▶ Risiko für Secondary Poisoning (terrestrisch)
<p>Gülle beaufschlagte Böden, terrestrische Biota</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ Relevante PT*: 3, 18 ▶ Nicht leicht biologisch abbaubar ▶ Halbwertszeit Hydrolyse ≥ 48 Stunden (12°C) ▶ Koc[#] ≥ 1000 <p>Für terrestrische Biota statt Koc ≥ 1000</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ BCF (Fisch) ≥ 500 ▶ Risiko für Secondary Poisoning (terrestrisch)

Aquatische Biota

- ▶ Relevante PT*: 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 18, 19, 21
- ▶ Nicht leicht biologisch abbaubar
- ▶ Halbwertszeit Hydrolyse ≥ 48 Stunden (12°C)
- ▶ BCF (Fisch) ≥ 500
- ▶ Risiko für Secondary Poisoning (aquatisch)

Direkte Einträge Böden

- ▶ Relevante PT*: 2, 6, 7, 8, 9, 10, 14, 18, 21
- ▶ Nicht leicht biologisch abbaubar
- ▶ Halbwertszeit Hydrolyse ≥ 48 Stunden (12°C)
- ▶ $Koc^{\#} \geq 1000$

Für terrestrische Biota statt $Koc \geq 1000$

- ▶ BCF (Fisch) ≥ 500
- ▶ Risiko für Secondary Poisoning (terrestrisch)

#Koc Verteilungskoeffizient Wasser-organische Substanz;

* siehe Anhang 2;

[§] GUS: Groundwater Ubiquity Score; $GUS = \log(\text{Halbwertszeit im Boden, } 12^{\circ}\text{C}) \times (4 - \log(KOC))$

Anhang 2: Biozid-Produktarten

Tabelle 10: Übersicht über die 4 Hauptgruppen (HG) und die 22 Produktarten (PT) laut Biozidverordnung EU 528/2012

Nr.	Beschreibung
HG 1	Desinfektionsmittel
PA 1	Menschliche Hygiene
PA 2	Desinfektionsmittel und Algenbekämpfungsmittel, die nicht für eine direkte Anwendung bei Menschen und Tieren bestimmt sind
PA 3	Hygiene im Veterinärbereich
PA 4	Lebens- und Futtermittelbereich
PA 5	Trinkwasser
HG 2	Schutzmittel
PA 6	Schutzmittel für Produkte während der Lagerung
PA 7	Beschichtungsschutzmittel
PA 8	Holzschutzmittel
PA 9	Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien
PA 10	Schutzmittel für Baumaterialien
PA 11	Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen
PA 12	Schleimbekämpfungsmittel
PA 13	Schutzmittel für Bearbeitungs- und Schneidflüssigkeiten
HG 3	Schädlingsbekämpfungsmittel
PA 14	Rodentizide
PA 15	Avizide [§]
PA 16	Bekämpfungsmittel gegen Mollusken und Würmer und Produkte gegen andere Wirbellose
PA 17	Fischbekämpfungsmittel [§]
PA 18	Insektizide, Akarizide und Produkte gegen andere Arthropoden
PA 19	Repellentien und Lockmittel
PA 20	Produkte gegen sonstige Wirbeltiere [§]
HG 4	Sonstige Biozidprodukte
PA 21	Antifouling-Produkte
PA 22	Flüssigkeiten für Einbalsamierung und Taxidermie

[§] Diese Produktarten können gemäß § 4 der Biozid-Zulassungsverordnung (ChemBiozidZulV) in Deutschland nicht zugelassen werden