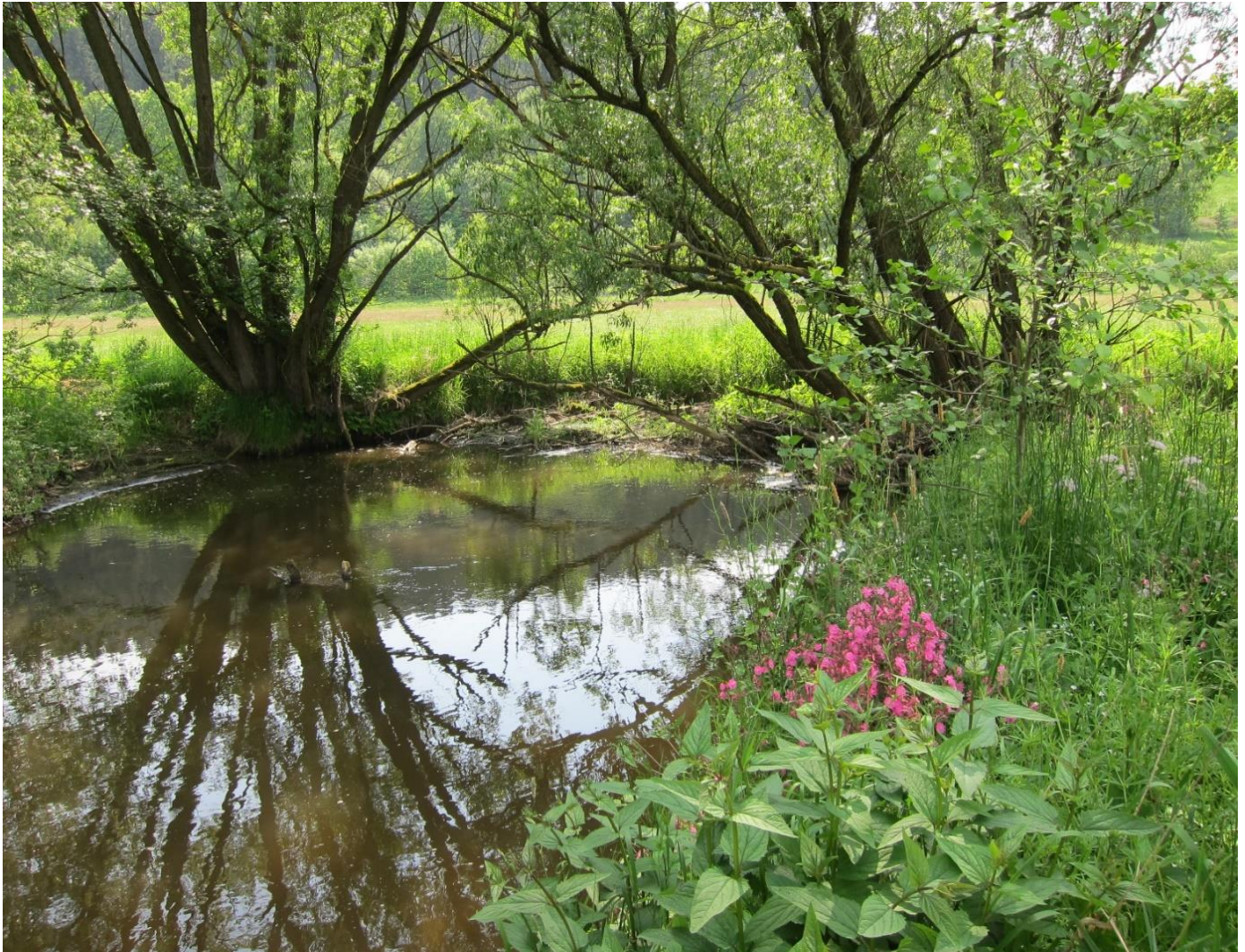


Spurenstoffgehalte in sächsischen Fließgewässern



Aubach bei Lössnitz Dreihansen
Foto: LfULG, Gewässerstrukturkartierung II

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	4
2	ÜBERSICHT DER BETRACHTETEN WIRKSTOFFE.....	4
3	PROBENAHME	5
3.1	PROBENAHMESTANDORTE	5
3.2	METHODISCHES VORGEHEN	6
3.3	TRANSPORT UND LAGERUNG	6
4	ANALYTIK.....	7
4.1	PROBENVORBEREITUNG	7
4.2	MESSUNG.....	8
4.3	QUALITÄTSSICHERUNG	9
5	UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE	10
5.1	ARZNEIMITTEL UND BIOZIDE.....	10
5.2	PFLANZENSCHUTZMITTEL UND INSEKTIZIDE	11
5.3	PERFLUORIERTES TENSIDE.....	12
6	ZUSAMMENFASSUNG	13
	LITERATURVERZEICHNIS	15
	ANHANG 1 – STATISTIK FÜR DIE EINZELNEN MESSSTELLEN.....	16
	ANHANG 2 – GESAMTSTATISTIK ÜBER ALLE MESSUNGEN	20

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Befunde für perfluorierte Tenside über den Bestimmungsgrenzen in Prozent	13
Abbildung 2: Befunde über den Bestimmungsgrenzen in Prozent	14

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wirkstoffe im Projekt	4
Tabelle 2: Probenahmestandorte	5
Tabelle 3: Verfahrenskennndaten	9

Abkürzungsverzeichnis

BCF	Biokonzentrationsfaktor
BG	Bestimmungsgrenze
BIT	Benzisothiazolinon
CMIT	Chlormethylisothiazolinon
CVUA	Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt
EPA	Environmental Protection Agency (USA)
ETU	Ethylthioharnstoff
FS	Frischsubstanz
GC	Gaschromatograph
LC-MS/MS	Liquid-Chromatographie-Massenspektrometrie/Massenspektrometrie
MIT	Methylisothiazolinon
n	Anzahl
PA	Prüfanweisung
RAK	regulatorisch akzeptable Konzentration
TS	Trockensubstanz
VwV	Verwaltungsvorschrift
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
RAK	regulatorisch akzeptable Konzentration - Stoffkonzentration, unter der von einem Stoff keine negativen Auswirkungen auf die Umwelt ausgehen, wird speziell für PSM verwendet

1 Einleitung

Sehr viele Oberflächenwasserkörper Sachsens befinden sich gemäß Bewertungsmaßstab der Wasser-Rahmenrichtlinie (2. Bewirtschaftungsphase) noch nicht im sogenannten „guten Zustand“. Eine Ursache wird im Eintrag bisher nicht gesetzlich geregelter Stoffe aus Anhang VIII der WRRL (nichterschöpfendes Verzeichnis) gesehen, der sich möglicherweise negativ auf die Entwicklung der Wasserorganismen auswirken kann.

Zu den potentiellen Schadstoffen gehören in diesem Zusammenhang diverse Spurenstoffe aus den Gruppen der Arzneistoffe und Industriechemikalien sowie Pestizidwirkstoffe. Die Konzentration von 20 ausgewählten Wirkstoffen soll im Rahmen dieser Dienstleistung für das Oberflächenwasser charakteristischer Fließgewässermessstellen des Landes Sachsen ermittelt werden.

2 Übersicht der betrachteten Wirkstoffe

Das vorliegende Projekt betrifft die in Tabelle 1 aufgeführten Wirkstoffe (*kursiv zusätzlich in das Programm aufgenommene Verbindungen*)

Tabelle 1: Wirkstoffe im Projekt

Stoffname	CAS-Nr.	Verwendung
Arzneimittel und Biozide		
Amisulprid	71675-85-9	AZM (Psychopharmakon)
Capecitabin	154361-50-9	AZM (Zytostatikum)
Dienogest	65928-58-7	AZM (Kontrazeptivum)
Simvastatin	79902-63-9	AZM (Cholesterinsenker)
Benzisothiazolinon (BIT)	2634-33-5	Biozid
Methylisothiazolinon (MIT)	2682-20-4	Biozid
Chlormethylisothiazolinon (MIT)	26172-55-4	<i>Biozid</i>
Pflanzenschutzmittel und Insektizide		
Chlorantraniliprol	500008-45-7	PSM Insektizid
Mancozeb	8018-01-7	PSM Fungizid
Fluopyram	658066-35-4	PSM Fungizid
Cymoxanil	57966-95-7	PSM Fungizid

Stoffname	CAS-Nr.	Verwendung
Mandipropamid	374726-62-2	PSM Fungizid
Cyantraniliprol	736994-63-1	PSM Insektizid
Fluazinam	79622-59-6	PSM Fungizid
tau-Fluvalinat	102851-06-9	PSM Insektizid
Spinosad	131929-63-0 (Spinosyn A); 131929-60-7 (Spinosyn D)	PSM Insektizid
Beta-Cyfluthrin	68359-37-5	Insektizid, Typ-II-Pyrethroid
Fenoxicarb	79127-80-3, 72490-01-8	Insektizid
Perfluorierte Verbindungen		
Perfluorhexansulfonsäure	432-50-8	div. (oberflächenaktiv)
Perfluorbutansäure	375-22-4	div. (oberflächenaktiv)
Perfluorpentansäure	2706-90-3	div. (oberflächenaktiv)
Perfluoroctansäure	335-67-1	div. (oberflächenaktiv)
Perfluoroctansulfonsäure	1763-23-1 (Säure); 45298-90-6 (Anion)	div. (oberflächenaktiv)

3 Probenahme

3.1 Probenahmestandorte

Die Standorte der Probenahme wurden durch das Sächsische Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie benannt. Es handelt sich um eine Auswahl von 20 Fließgewässermessstellen Sachsens, welche auch einer regelmäßigen Güteüberwachung durch die Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft unterliegen:

Tabelle 2: Probenahmestandorte

Messstelle	Gewässer	Name
OBF00200	Elbe	Schmilka, rechts
OBF01810	Elbe	Niederlommatszsch, links
OBF02810	Elbe	Dommitzsch, links
OBF13510	Ketzerbach	Leuben
OBF26800	Schwarze Elster	Einlauf Senftenberger See

Messstelle	Gewässer	Name
OBF30410	Große Röder	uh. KA Gröditz
OBF45000	Chemnitz	Göritzchain
OBF32300	Freiberger Mulde	Mdg. in Erlin
OBF35350	Zschopau	Pischwitz
OBF37300	Flöha	Mdg. in Flöha
OBF40500	Zwickauer Mulde	Mdg. Sermuth
OBF47600	Vereinigte Mulde	Bad Düben
OBF48451	Schadebach	nördlich Steubeln
OBF50800	Weißer Elster	Schkeuditz
OBF50300	Weißer Elster	uh. Elsterberg
OBF53700	Pleißer	Markkleeberg
OBF55400	Parthe	Herloßsohnstraße
OBF21400	Spree	Zerre
OBF17700	Lausitzer Neiße	uh. Muskau
OBF17601	Welschgraben	Brücke Hirschweg

3.2 Methodisches Vorgehen

Die Probenahme erfolgt in Anlehnung an die Vorschriften der DIN EN ISO 5667-6:2016-12: Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 6: Anleitung zur Probenahme aus Fließgewässern (Deutsche Fassung EN ISO 5667-6:2016).

Die Proben werden als Stichprobe mittels Schöpfer entnommen. Über einen Teleskopstiel wurden Entnahmen aus der fließenden Welle in angemessenem Abstand zur Gewässeroberfläche gewährleistet. Das Oberflächenwasser wurde vor Ort in dunkelbraune, mit Säure gespülte Polyethylen-Flaschen abgefüllt. Gleichzeitig erfolgt zu jeder Probenahme die Bestimmung der vor-Ort-Parameter Wasser- und Lufttemperatur, pH-Wert, Sauerstoffgehalt und Leitfähigkeit.

3.3 Transport und Lagerung

Die Proben werden unmittelbar gekühlt bei 4°C in das Labor transportiert. Dort erfolgt eine sofortige Aufarbeitung oder ein Einfrieren bei - 30 °C.

4 Analytik

4.1 Probenvorbereitung

Die Aufarbeitung zur Erzielung niedriger Bestimmungsgrenzen erfolgt mittels Festphasenextraktion in zwei Varianten oder großvolumiger Direktinjektion. Die bevorzugte Methode ist Variante 1.

Variante 1 Festphasenextraktion mit Oasis Prime HLB

- Für die Festphasenanreicherung werden 500 ml Probe bevorzugt direkt aus der Probenahmeflasche eingesetzt. Diese wird zur genauen Bestimmung des Volumens vor und nach der Entnahme gewogen. Zur Umrechnung wird bei Trink- und Oberflächenwässern eine Dichte von 1,00 angenommen.
- Die Probe wird mit Na₂EDTA versetzt zu einer Endkonzentration von 1 g/l.
- Der pH-Wert wird auf 5,5 eingestellt (8 % H₂SO₄, 1 N NaOH).
- Zugabe interner Standards (je Probe und angepasst der Analysengruppe)
 - 10 ng Sulfapyridin ¹³C,
 - 10 ng Trimethoprim D9,
 - 10 ng Bromuron,
 - 10 ng Atrazin D5,
 - 10 ng Chlorpyrifos D10,
 - 10 ng Dimethoat D6,
 - 10 ng isotopenmarkierte perfluorierte Tenside.
- Probe gut durchmischen.
- Festphasenkartuschen auf den Vakuumblock aufsetzen. Die Konditionierung entfällt bei der Oasis Prime HLB.
- Probe tropfenweise durchsaugen (5 ml/min), auf Dichtheit achten. Teflonschläuche verwenden.
- Die Säule darf zwischendurch nicht trockenlaufen.
- Vorratsgefäße, Schläuche und Kartusche mit 4 ml Reinstwasser waschen.
- Kartusche im N₂ Strom bei 30 °C trocknen (40 min).
- Mit 5 ml ACN/MeOH (70/30, V/V) in ein PP-Röhrchen eluieren (1 min einwirken lassen).
- Mit 2 ml Methanol in das gleiche PP-Röhrchen eluieren (1 min einwirken lassen).
- 30 – 60 sec Vakuum anlegen, um das Lösungsmittel vollständig zu entfernen.
- Im Stickstoff-Strom bei 40 °C einengen bis (fast) zur Trockne.
- Mit Reinstwasser/ACN (95/5, V/V) auf 0,5 ml auffüllen, kräftig schütteln und zentrifugieren.
- Die Messlösung in ein braunes 1,5 ml Plastikvial überführen

Variante 2 Festphasenextraktion mit Isolute ENV

- Für die Festphasenanreicherung werden 500 ml Probe bevorzugt direkt aus der Probenahmeflasche eingesetzt. Diese wird zur genauen Bestimmung des Volumens vor und nach der Entnahme gewogen. Zur Umrechnung wird bei Trink- und Oberflächenwässern eine Dichte von 1,00 angenommen.
- Die Probe wird mit Na₂EDTA versetzt zu einer Endkonzentration von 1 g/l.
- Der pH-Wert wird auf 3,0 eingestellt (8 % H₂SO₄, 1 N NaOH).
- Folgende interne Standards zugeben:
 - 10 ng Sulfapyridin ¹³C,
 - 10 ng Trimethoprim D9,
 - 10 ng Bromuron,
 - 10 ng Atrazin D5,
 - 10 ng Chlorpyrifos D10,
 - 10 ng Dimethoat D6,
 - 10 ng isotopenmarkierte PFT.
- Probe gut durchmischen.
- Festphasenkartuschen auf den Vakuumblock aufsetzen.
- 3 x 4 ml Methanol zur Konditionierung tropfenweise durch die Festphasenkartusche saugen.
- 2 x 4 ml Reinstwasser zur Equilibrierung tropfenweise durch die Festphasenkartusche saugen. Kartusche nicht trockenlaufen lassen.
- Probe tropfenweise durchsaugen (5 ml/min), auf Dichtheit achten, Teflonschläuche verwenden.
- Die Säule darf zwischendurch nicht trockenlaufen.
- Vorratsgefäße, Schläuche und Kartusche mit 4 ml Reinstwasser waschen.
- Kartusche im Stickstoff-Strom bei 30 °C trocknen (40 min).
- Mit 4 ml MeOH in ein PP-Röhrchen eluieren (1 min einwirken lassen).
- Mit 1 ml Methanol in das gleiche PP-Röhrchen eluieren (1 min einwirken lassen).
- 30 – 60 sec Vakuum anlegen, um das Lösungsmittel vollständig zu entfernen.
- Im Stickstoff-Strom bei 50 °C einengen bis (fast) zur Trockne.
- Mit Reinstwasser/ACN (95/5, V/V) auf 1 ml auffüllen, kräftig schütteln und zentrifugieren.
- Messlösung in ein braunes 1,5 ml Plastikvial überführen, fertig für HPLC-MS/MS.

4.2 Messung

Die Messung erfolgt mit der HPLC-MS/MS „AB SCIEX API 5500TM“. In der Routine werden zur Identifizierung 2 MRM-Übergänge und die Retentionszeit verwendet. Unempfindliche oder gestörte MRM-Übergänge können bei der Quantifizierung unberücksichtigt bleiben. Die Regel ist jedoch, dass beide MRM-Übergänge quantifiziert und über den Mittelwert sowie die internen Standards und stoffspezifischer Wiederfindungen das Ergebnis berechnet wird. Störungen können weitestgehend durch mehrere MRM-Übergänge erkannt werden. Um Matrixbestandteile zu entfernen, ist eine Säule mit hoher Retention für polare Analyten zu verwenden. Die Ergebnisse werden in ng/l oder µg/l mit zwei signifikanten Stellen angegeben.

4.3 Qualitätssicherung

Zu jeder Messserie wird ein Blindwert mitgeführt (500 ml Leitungswasser). Bei jeder Messserie wird eine Probe mit den betreffenden Analyten aufgestockt.

Die Konzentration wird den Empfindlichkeiten der Analyten angepasst und sollte ca. 10fach über den Bestimmungsgrenzen liegen. Tabelle 3 enthält die Verfahrenskennndaten.

Tabelle 3: Verfahrenskennndaten

Stoffname	BG [µg/l]	Analysenmethode	Messunsicherheit [Prozent]
Amisulprid	0,001	Variante 1, HPLC-MS/MS	35
Capecitabin	0,005	Variante 1, HPLC-MS/MS	30
Dienogest	0,010	Variante 1, GC-MS/MS	30
Simvastatin	0,010	Variante 1, HPLC-MS/MS	30
Benzisothiazolinon (BIT)	0,010	Variante 1, HPLC-MS/MS	15
Methylisothiazolinon (MIT)	2	Variante 1, HPLC-MS/MS	15
Chlorantraniliprol	0,005	Variante 1, HPLC-MS/MS	30
Fluopyram	0,001	Variante 1, HPLC-MS/MS	30
Cymoxanil	0,005	Variante 1, HPLC-MS/MS	30
Mandipropamid	0,001	Variante 1, HPLC-MS/MS	30
Cyantraniliprol	0,003	Variante 1, HPLC-MS/MS	30
Fluazinam	0,001	Variante 1, HPLC-MS/MS	30
tau-Fluvalinat	0,010	Variante 1, GC-MS/MS	30
Spinosad	0,005	Variante 1, HPLC-MS/MS	30
Beta-Cyfluthrin	0,010	Variante 1, HPLC-MS/MS	30
Fenoxycarb	0,002	Variante 1, HPLC-MS/MS	30
Mancozeb	0,200	als ETU, HPLC-MS/MS	35
Perfluorhexansulfonsäure	0,004	DIN 38407 F42, HPLC-MS/MS	15
Perfluorbutansäure	0,020	DIN 38407 F42, HPLC-MS/MS	15
Perfluorpentansäure	0,020	DIN 38407 F42, HPLC-MS/MS	15
Perfluoroctansäure	0,008	DIN 38407 F42, HPLC-MS/MS	15
Perfluoroctansulfonsäure	0,006	DIN 38407 F42, HPLC-MS/MS	15

5 Untersuchungsergebnisse

Die Untersuchungsergebnisse und die Statistik über alle Messungen sind in den Anhängen 1 und 2 aufgeführt.

5.1 Arzneimittel und Biozide

Amisulprid

Amisulprid (Handelsname: Solian bzw. Deniban) ist ein Dopamin-Rezeptor-Antagonist, das als Racemat zur Behandlung der akuten und chronischen Schizophrenie eingesetzt wird (Wiki). Es wird überwiegend unverändert über die Nieren ausgeschieden (ROSENZWEIG et al. 2002). Entsprechend wurden bei außerdem guter Empfindlichkeit des Verfahrens in 89 % der Proben von sächsischen Fließgewässern Gehalte über der BG von 0,001 µg/l nachgewiesen. Die Konzentrationen liegen zwischen < 0,001 und 0,23 µg/l bei einem Mittelwert von 0,032 µg/l und einem Median von 0,02 µg/l. Auch in verschiedenen Kläranlagenabläufen, Oberflächengewässern und Grundwässern im hessischen Ried wurde Amisulprid im Bereich von mehreren hundert ng/l gefunden (BERTHOLD, et al 2016). Die ermittelten Konzentrationen im Ablauf der kommunalen Kläranlagen dieser Modellregion lagen im Bereich von 0,1 µg/L - 1,1 µg/L für Amisulprid (DWA 2017).

Capecitabin

Capecitabin ist ein zytostatisch wirkender Arzneistoff. Es wird sehr gut resorbiert und im Körper weiter zum Fluorouracil metabolisiert, d. h. es ist selbst nicht zytostatisch aktiv. Vom resorbierten Anteil werden zu 60 % inaktive Metaboliten ausgeschieden und nur 3 % unverändertes Capecitabin (UBA 2009). Trotz der vergleichsweise hohen Einsatzmenge von über 3,5 Tonnen pro Jahr (UBA 2009) wurde in sächsischen Oberflächengewässern kein Capecitabin über der BG von 0,005 µg/l nachgewiesen.

Dienogest

Dienogest ist ein Wirkstoff aus der Gruppe der Gestagene, der in Fixkombination mit einem Östrogen zur oralen hormonalen Empfängnisverhütung verwendet wird. Es gehörte 2009 mit ca. 1.200 kg/a zu den am häufigsten eingesetzten Sexualhormonen. Nach seiner Anwendung wird der überwiegende Teil ausgeschieden und gelangt über den Urin in die aquatische Umwelt (UBA 2011). In sächsischen Oberflächengewässern wurde Dienogest in Konzentrationen zwischen < 0,01 und 0,11 µg/l gefunden.

Simvastatin

Simvastatin ist ein Arzneistoff aus der Gruppe der Statine (Cholesterinsenker), der neben Atorvastatin als Leitparameter für deren Anwesenheit im Oberflächenwasser gesehen werden kann. Im Rahmen einer Bestandsaufnahme durch das LANUV (2014) wurden 12 Oberflächenwasserproben untersucht, sie wiesen kein Simvastatin über der BG von 0,025 µg/l auf. Auch in sächsischen Oberflächengewässern wurde Simvastatin nicht in Konzentrationen über der BG von 0,01 µg/l gefunden.

Isothiazolinone

Aus der Gruppe der Isothiazolinone wurde Benzisothiazolinon (BIT), Methylisothiazolinon (MIT) und Chlor-methylisothiazolinon (CMIT) betrachtet. Diese Verbindungen haben mikrobiozide und fungizide Wirkung und werden als Konservierungsmittel oftmals als Mischung in diversen Produkten eingesetzt (Kosmetika, Dispersionsfarben, Lacke, Klebstoffe, Waschmittel, Treibstoffe, Papierherstellung). In der Vergangenheit

sind sie auf Grund ihrer allergenen Wirkung zunehmend in den Fokus gerückt. In sächsischen Oberflächengewässern wurde kein BIT über der BG von 0,01 µg/l, kein MIT über der BG von 2 µg/l und kein CMIT über der BG von 0,03 µg/l nachgewiesen.

5.2 Pflanzenschutzmittel und Insektizide

Chlorantraniliprol

Chlorantraniliprol ist ein synthetisches Insektizid aus der Wirkstoffgruppe der Ryanodin-Rezeptor-Modulatoren, das insbesondere gegen beißende und saugende Schädlinge wie Apfelwickler und Kartoffelkäfer wirkt. In den sächsischen Fließgewässern wurde es nicht in Konzentrationen über 0,005 µg/l gefunden.

Mancozeb

Mancozeb ist ein Dithiocarbamat mit fungizider Wirkung, das vielfältig im Pflanzenbau eingesetzt wird. In sächsischen Fließgewässern wurde es nicht in Konzentrationen über 0,2 µg/l gefunden. Die aus dem PSM-Vollzug abgeleiteten regulatorisch akzeptable Konzentration (RAK, UBA 2017) beträgt 0,219 µg/l.

Fluopyram

Fluopyram ist eine chemische Verbindung aus der Gruppe der Pyridinylethylbenzamide und gehört zur Klasse der SDH-Hemmer (Hemmung des Komplex II der Atmungskette). Es wird zur Saatgutbeizung sowie gegen Pilzkrankheiten bei Sonderkulturen eingesetzt (Wiki). In den sächsischen Oberflächengewässern wurden in 17 % der Fälle Konzentrationen über der BG von 0,001 µg/l nachgewiesen. Die vorgefundenen Gehalte bis maximal 0,017 µg/l liegen weit entfernt von der aus dem PSM-Vollzug abgeleiteten regulatorisch akzeptablen Konzentration (RAK, UBA 2017) von 5,12 µg/l. An ausgewählten niederländischen Rhein-Messstellen wurde Fluopyram regelmäßig in Konzentrationen von 0,01 bis 0,02 µg/l (BG 0,01 µg/l) nachgewiesen (RIWA 2016).

Cymoxanil

In den sächsischen Fließgewässern wurde es nicht in Konzentrationen über 0,005 µg/l gefunden. Die aus dem PSM-Vollzug abgeleitete regulatorisch akzeptable Konzentration (RAK, UBA 2017) beträgt 4,4 µg/l.

Mandipropamid

In den sächsischen Fließgewässern wurde es nur in zwei Fällen in Konzentrationen über 0,001 µg/l gefunden. Die aus dem PSM-Vollzug abgeleitete regulatorisch akzeptable Konzentration (RAK, UBA 2017) beträgt 7,6 µg/l.

Cyantraniliprol

In den sächsischen Fließgewässern wurde es nicht in Konzentrationen über 0,003 µg/l gefunden. Die aus dem PSM-Vollzug abgeleitete regulatorisch akzeptable Konzentration (RAK, UBA 2017) beträgt 1 µg/l.

Fluazinam

Fluazinam ist eine chemische Verbindung aus der Gruppe der 2,6-Dinitroaniline, die durch Unterbrechen der oxidativen Phosphorylierung wirkt. Es wird als Fusariumbeize sowie gegen die Kraut- und Knollenfäule verwendet.

In sächsischen Oberflächengewässern wurde Fluazinam bei einer BG von 0,001 µg/l in 10 Fällen nachgewiesen mit Konzentrationen i. d. R. unter 0,01 µg/l.

Die Konzentrationen liegen deutlich unter der dem PSM-Vollzug abgeleiteten regulatorisch akzeptablen Konzentration (RAK, UBA 2017) von 0,26 µg/l.

Ein Monitoring an vier Gewässern des Landes Niedersachsen im Jahr 2013 erbrachte keinen Befund über der BG von 0,005 µg/l (NLWKN 2014).

tau-Fluvalinat

In sächsischen Oberflächengewässern wurde tau-Fluvalinat bei einer BG von 0,01 µg/l nur in vier Fällen mit Konzentrationen bis 0,016 µg/l nachgewiesen. Die aus dem PSM-Vollzug abgeleitete regulatorisch akzeptable Konzentration (RAK, UBA 2017) beträgt 0,033 µg/l.

Spinosad

Spinosyn A und B wurden in sächsischen Fließgewässern nicht in Konzentrationen über der BG von 0,005 µg/l gefunden. Die aus dem PSM-Vollzug abgeleitete regulatorisch akzeptable Konzentration (RAK, UBA 2017) beträgt 0,062 µg/l.

Beta-Cyfluthrin

Beta-Cyfluthrin wurde in sächsischen Fließgewässern nicht in Konzentrationen über der BG von 0,01 µg/l gefunden. Hier gibt es bei der Nachweisbarkeit eine Diskrepanz zu der aus dem PSM-Vollzug abgeleiteten regulatorisch akzeptablen Konzentration (RAK, UBA 2017) von 0,000105 µg/l.

Fenoxicarb

Fenoxicarb wurde in sächsischen Fließgewässern nicht in Konzentrationen über der BG von 0,002 µg/l gefunden.

5.3 Perfluorierte Tenside

Perfluorierte Tenside sind organische Verbindungen, bei denen an mindestens einem Kohlenstoffatom die Wasserstoffatome am Kohlenstoffgerüst vollständig durch Fluoratome ersetzt worden sind. Laut OECD gibt es mindestens 4730 verschiedene Verbindungen. Sie haben keine natürlichen Quellen, werden aber wegen ihrer besonderen physikalisch-chemischen Eigenschaften industriell hergestellt und in einer Vielzahl von Produkten verwendet. Viele perfluorierte Tenside reichern sich in der Umwelt sowie im menschlichen und tierischen Gewebe an. Einige von ihnen stehen im Verdacht, krebserregend zu sein. Zudem gelten sie als in der Natur nicht abbaubar und werden daher als langlebige organische Schadstoffe eingestuft.

Folgende Verbindungen wurden in sächsischen Oberflächengewässern untersucht:

- Perfluorhexansulfonsäure,
- Perfluorbutansäure,
- Perfluorpentansäure,
- Perfluoroctansäure,
- Perfluoroctansulfonsäure.

Die im Rahmen des Projektes vorgesehenen Verbindungen Perfluorhexansulfonsäure, Perfluorbutansäure und Perfluorpentansäure wurden vereinzelt nachgewiesen mit Konzentrationen bis 0,008 µg/l (Per-

fluoro-hexansulfonsäure), 0,060 µg/l (Perfluorbutansäure) und 0,024 µg/l (Perfluorpentansäure). Die zusätzlich untersuchte PFOA wurde nicht mit Konzentrationen über der BG von 0,008 µg/l detektiert. Am häufigsten mit Konzentrationen bis 15 µg/l (BG 0,006 µg/l) war PFOS nachweisbar.

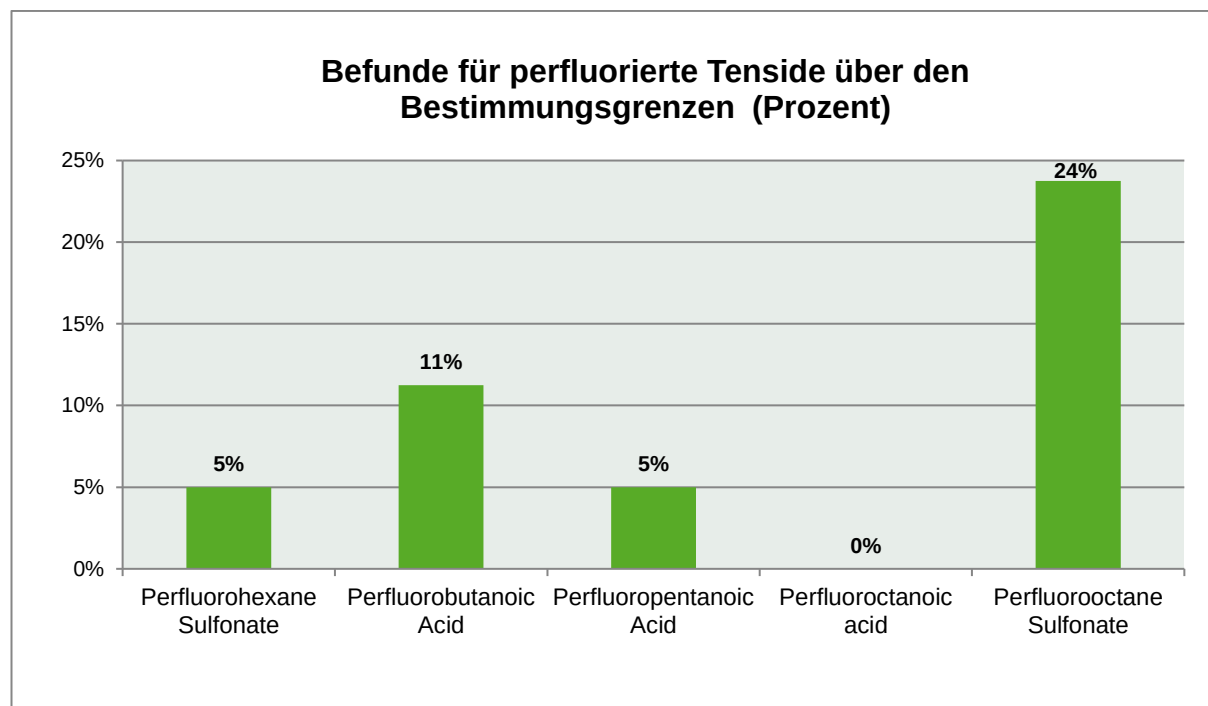


Abbildung 1: Befunde für perfluorierte Tenside über den Bestimmungsgrenzen in Prozent

6 Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes wurde an 20 charakteristischen Fließgewässermessstellen des Landes Sachsen die Konzentration von 24 ausgewählten organischen Spurenstoffen ermittelt.

Zur Untersuchung kamen Arzneimittel, Biozide, Fungizide, Insektizide und perfluorierte Tenside mit Unterschieden im Abbauverhalten und der analytischen Nachweisbarkeit. Abbildung 2 zeigt, dass Amisulprid und Dienogest mit $\geq 50\%$ die am häufigsten nachgewiesenen Wirkstoffe sind, gefolgt von Perfluorooctansulfonat (24 %) und Fluopyram (21 %).

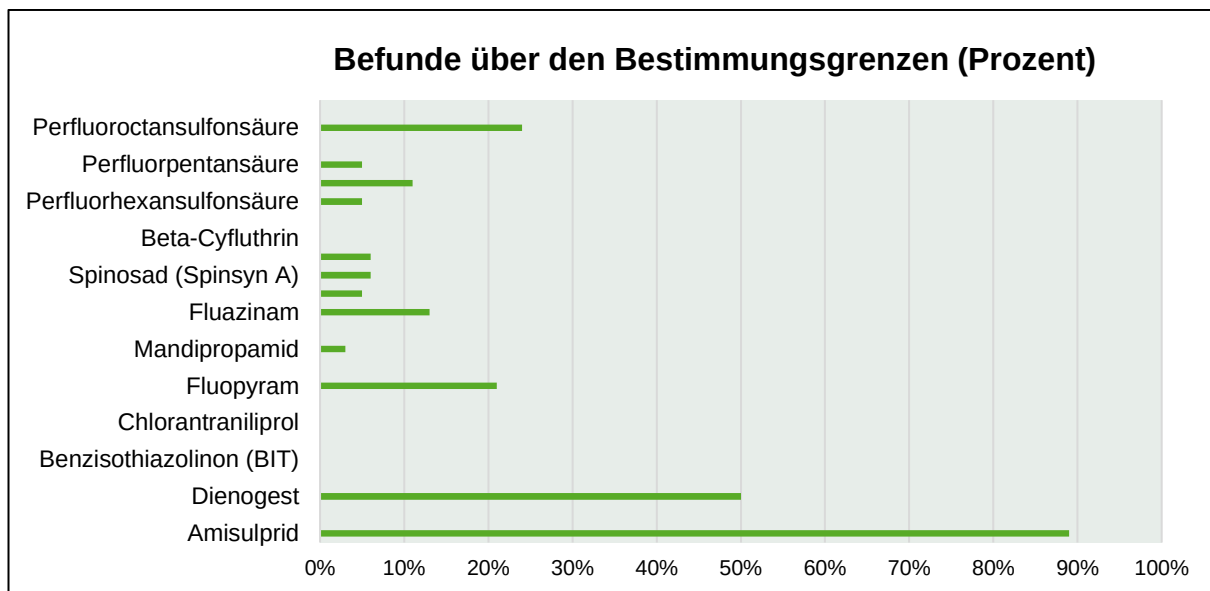


Abbildung 2: Befunde über den Bestimmungsgrenzen in Prozent

Nur in Einzelfällen detektiert wurden die Wirkstoffe:

- Mandipropamid,
- Fluazinam,
- tau-Fluvalinat,
- Spinosad (Spinosyn A und D),
- Perfluorhexansulfonsäure,
- Perfluorbutansäure,
- Perfluorpentansäure.

Nicht nachgewiesen mit Gehalten über der BG des Verfahrens wurden:

- Capecitabin,
- Simvastatin,
- Benzisothiazolinon (BIT),
- Methylisothiazolinon (MIT),
- Chlorantraniliprol,
- Mancozeb,
- Cymoxanil,
- Cyantraniliprol,
- Beta-Cyfluthrin,
- Fenoxycarb,
- Perfluoroctansäure.

Literaturverzeichnis

- BERTHOLD, KLUGER, SEEL (2016): Kläranlageneinleitungen in oberirdische Gewässer und dadurch bedingte Spurenstoffeinträge in das Grundwasser im Hessischen Ried, Projektbericht des HLNUG für die Arbeitsgruppe beim RP Darmstadt
- BAUMANN, M., WEIß, K., SCHÜSSLER, W. KOPF, W., MALETZKI, D., POLLEICHTNER, CH., SCHUDOMA, D.: Zur Sonderstellung von Antibiotika bei der Gewässerbelastung durch Arzneimittel (Mitt Umweltchem Ökotox 2016 Nr. 4
- DIN EN ISO 5667-6:2016-12: Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 6: Anleitung zur Probenahme aus Fließgewässern (Deutsche Fassung EN ISO 5667-6:2016)
- DWA: Anthropogene Spurenstoffe, Krankheitserreger und Antibiotikaresistenzen im Wasserkreislauf – Relevanz, Monitoring und Eliminierung. DWA-Themen, Hennef 2017
- LANDESAMT FÜR NATUR, UMWELT UND VERBRAUCHERSCHUTZ NORDRHEIN-WESTFALEN (LANUV): ECHO-Stoffbericht Statine (Cholesterinsenker) 2014
- MAUS, CH., ANTAKYALI, D.: Machbarkeitsstudie zur Mikroschadstoffelimination auf der Abwasserreinigungsanlage Wesseling-Rodderweg. Grontmij GmbH, Köln, 2015
- MAUS, CH., ANTE, S.: Machbarkeitsstudie zur Mikroschadstoffelimination auf der Kläranlage Münster-Geist, Grontmij GmbH, Münster, 2016
- NLWKN Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz: Orientierende Untersuchungen niedersächsischer Oberflächengewässer auf aktuell in Deutschland zugelassener Pflanzenschutzmittel und auf Stoffe der sog. Metaboliten-Liste, Hildesheim, 2014
- RIWA RHEIN: Jahresbericht 2016
- ROSENZWEIG, P., CANAL, M., PATAT, A., BERGOUGNAN, L., ZIELENIUK, I., BIANCHETTI, G.: A review of the pharmacokinetics, tolerability and pharmacodynamics of amisulpride in healthy volunteers. Hum Psychopharmacol 2002 Jan;17(1):1 - 13.
- UMWELTBUNDESAMT UBA (2009): Umweltrisikobewertung von Zytostatika, Texte 06/2009
- UMWELTBUNDESAMT UBA (2011): Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln, Texte 66/2011
- UMWELTBUNDESAMT UBA (2017): Regulatorisch akzeptable Konzentration für ausgewählte Pflanzenschutzmittelwirkstoffe (UBA-RAK-Liste). Stand: 15.03.2017

Anhang 1 – Statistik für die einzelnen Messstellen

[illegible]

MKZ Messstellen- kennzahl			OBF00200	OBF01810	OBF02810	OBF13510	OBF26800	OBF30410	OBF45000	OBF52300	OBF53530	OBF57300	OBF40500	OBF47600	OBF48451	OBF50800	OBF50300	OBF53700	OBF55400	OBF21400	OBF17700	OBF17601
Chlorantrani- liprole	0,005	Mittelwert	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003
		Maximalwert	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
			< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Mancozeb	0,2	Mittelwert	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
		Maximalwert	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
			< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Fluopyram	0,001	Mittelwert	0,001	0,001	0,001	0,006	0,001	0,003	0,003	0,003	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,004	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
		Maximalwert	0,001	0,001	0,002	0,017	0,003	0,005	0,008	0,004	0,005	0,002	0,004	0,003	0,002	0,009	0,005	0,003	0,001	0,001	0,002	0,002
Cymoxanil	0,005	Mittelwert	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
		Maximalwert	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
			< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Mandipropa- mid	0,001	Mittelwert	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,006	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
		Maximalwert	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,022	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
			< BG	< BG	< BG	< BG	< BG		< BG	< BG		< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Cyantrani- liprole	0,003	Mittelwert	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
		Maximalwert	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
			< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Fluazinam	0,001	Mittelwert	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,005	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,002	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001
		Maximalwert	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,017	0,004	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,006	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
			< BG			< BG	< BG	< BG				< BG	< BG		< BG		< BG		< BG	< BG	< BG	< BG
tau Fluvalinat	0,01	Mittelwert	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,007	0,005	0,007	0,005	0,008	0,007	0,005	0,005	0,005	0,005
		Maximalwert	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,012	0,005	0,012	0,005	0,016	0,014	0,005	0,005	0,005	0,005
			< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG		< BG		< BG				< BG	< BG	< BG	< BG

[illegible]

Anhang 2 – Gesamtstatistik über alle Messungen

Wirkstoffe	Mittelwert [µg/L]	Median [µg/L]	90er Perzentil [µg/L]	Minimum [µg/L]	Maximum [µg/L]	erstes Quartil Q1 [µg/L]	drittes Quartil Q2 [µg/L]	Anzahl >BG	Anzahl <BG >NG	Anzahl >NG	Anzahl gesamt	% >BG
Amisulprid	0,032	0,020	0,063	< 0,001	0,230	0,011	0,042	71	2	73	1	89 %
Capecitabin	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,002	< 0,005	< 0,005	0	1	0	1	0 %
Dienogest	0,029	0,009	0,069	< 0,01	0,109	0,005	0,053	40	0	40	1	50 %
Simvastatin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0	1	0	1	0 %
Benzisothiazolinon (BIT)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,006	< 0,01	< 0,01	0	1	1	1	0 %
Methylisothiazolinon (MIT)	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	0	0	0	1	0 %
Chlorantranilprole	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,002	< 0,005	< 0,005	0	1	1	1	0 %
Mancozeb	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0	0	0	1	0 %
Fluopyram	0,002	0,001	0,004	< 0,001	0,017	0,001	0,002	17	7	24	1	21 %
Cymoxanil	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0	1	0	1	0 %
Mandipropamid	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,001	0,022	< 0,001	< 0,001	2	1	0	1	3 %
Cyantranilprole	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	0	0	0	1	0 %
Fluazinam	< 0,001	< 0,001	0,001	< 0,001	0,017	< 0,001	< 0,001	10	10	20	1	13 %
tau-Fluvalinat	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,016	< 0,01	< 0,01	0	0	0	1	5 %
Spinosad (Spinosyn A)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	5	3	0	1	6 %
Spinosad (Spinosyn D)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	5	1	0	1	6 %
Beta-Cyfluthrin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0	0	0	1	0 %
Fenoxycarb	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0	0	0	1	0 %
Perfluorohexane Sulfonate	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,008	< 0,004	< 0,004	4	0	4	1	5 %
Perfluorobutanoic Acid	< 0,02	< 0,02	0,020	< 0,02	0,060	< 0,02	< 0,02	9	0	9	1	11 %
Perfluoropentanoic Acid	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,024	< 0,02	< 0,02	4	1	0	1	5 %
Perfluorooctanoic Acid	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	0,007	< 0,008	< 0,008	0	1	0	1	0 %
Perfluorooctane Sulfonate	< 0,006	< 0,006	0,007	< 0,006	0,015	< 0,006	< 0,006	19	0	19	1	24 %
Chlormethylisothiazolinon (MIT)	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0	0	0	1	0 %

