

Erste österreichische Fallstudie zu Antifoulingwirkstoffen in der Umwelt



MINISTERIUM
FÜR EIN
LEBENSWERTES
ÖSTERREICH



Lond + Wien



LAND
OBERÖSTERREICH



Vorarlberg
unser Land

LAND  KÄRNTEN

 BURGENLAND



ERSTE ÖSTERREICHISCHE FALLSTUDIE ZU ANTIFOULINGWIRKSTOFFEN IN DER UMWELT

Ingrid Hauzenberger
Cristina Trimbacher
Stefan Weiß



MINISTERIUM
FÜR EIN
LEBENSWERTES
ÖSTERREICH



LAND  KÄRNTEN



REPORT
REP-0530

Wien, 2015

Projektleitung

Ingrid Hauzenberger

AutorInnen

Ingrid Hauzenberger
Cristina Trimbacher
Stefan Weiß

Projektmitarbeiter

Manfred Clara
Franko Humer

Analytik

Sandra Kulcsar
Michael Roll
Martina Tietze
Stefan Weiß

Probenahmen

Gert Arnold & Sven-Erik Janc & Herbert Pauer, MA 45 – Wiener Gewässer, Gewässeraufsicht
Roswitha Fresner & Gernot Winkler, Amt der Kärntner Landesregierung – Kärntner Institut für Seenforschung
Albert Marth & Christian Skarits, Amt der Burgenländischen Landesregierung,
Abt. 9 – Hauptreferat Gewässeraufsicht
Manfred Höfler, Amt der OÖ Landesregierung, Abteilung Oberflächengewässerwirtschaft – Gewässerschutz
Gerhard Hutter, Harald Urthaler & Lucia Walser, Amt der Vorarlberger Landesregierung – Institut für Umwelt
und Lebensmittelsicherheit, Umweltinstitut – Gewässergüte
Martin Kralik, Umweltbundesamt

Lektorat

Maria Deweis

Satz/Layout

Manuela Kaitna

Umschlagphoto

© Maria Deweis

Besonderen Dank gilt den beteiligten Bundesländern und dem BMLFUW,
die die Probenahmen auf eigene Kosten durchgeführt haben.

Dank auch an Dr. Michael Feibicke und Dr. Burkhard Waterman für die kostenlose Bereitstellung
und Zusendung der analytischen Standards der DCOIT Metaboliten NNOA und NNOMA.

Weitere Informationen zu Umweltbundesamt-Publikationen unter: <http://www.umweltbundesamt.at/>

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

Das Umweltbundesamt druckt seine Publikationen auf klimafreundlichem Papier

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2015

Alle Rechte vorbehalten

ISBN 978-3-99004-341-7

INHALT

	ZUSAMMENFASSUNG	5
1	EINLEITUNG	7
1.1	Hintergrund	7
1.2	Markterhebung	8
1.3	Auswahl und Beschreibung der Wirkstoffe	9
2	MATERIAL UND METHODEN	13
2.1	Messstellenauswahl und Probenahme	13
2.2	Probenahmestellen	14
2.2.1	Burgenland	14
2.2.2	Bundesmessstellen	18
2.2.3	Kärnten	21
2.2.4	Oberösterreich	24
2.2.5	Vorarlberg	26
2.2.6	Wien	28
2.3	Chemische Analytik	30
3	ERGEBNISSE	31
3.1	Wasserproben	31
3.2	Sediment	32
4	DISKUSSION UND AUSBLICK	34
5	ANHANG: ERGEBNISTABELLEN	40
6	LITERATURVERZEICHNIS	42

ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieses Forschungsvorhabens war die Erstellung von österreichischen Monitoringdaten zur Erhebung des Kontaminationspotenzials ausgewählter Antifoulingwirkstoffe in der Umwelt. Die Messstellenauswahl erfolgte bei Yachthäfen, Schifffahrtshäfen und Werften – also einem realistischen Worst-Case-Szenario – mit Ausnahme von zwei „Hintergrundstandorten“ ohne Bootsliegeplätze. Die Probenahmen erfolgten im Frühjahr und Herbst vor und nach Ende der Bootssaison.

Erstmals wurden in österreichischen Marinas (Sportboothäfen/Werften) die Antifoulingwirkstoffe Cybutryn, DCOIT, Tolyfluanid und Dichlofluanid – die beiden letzteren indirekt durch die Detektion ihrer Metaboliten N,N-DMS (N,N-dimethylsulfamid), DMST (N,N-dimethyl-N'-(4-methylphenyl)sulfamid) und DMSA (N,N-dimethyl-N'-phenylsulfamid) – nachgewiesen. Rückstände von Dithiocarbamat, zu denen auch Zineb gehört, wurden nicht gefunden. Alle nachgewiesenen Wirkstoffe wurden oder werden auch in anderen Materialschutzanwendungen verwendet, sodass die Belastung im Gewässer unter Berücksichtigung aller Eintragswege zu beurteilen ist.

Messstellen an den Fließgewässern Donau und March waren deutlich weniger belastet als an Binnengewässern.

Am häufigsten wurde N,N-DMS im Wasser mit Konzentrationen zwischen 0,01 µg/L und 0,16 µg/L detektiert. Für einen Standort konnte eine einmalige Überschreitung der Umweltqualitätsnorm für Cybutryn für den jährlichen Durchschnitt (0,0025 µg/L nach RL 2013/39/EU) im Herbst gezeigt werden, der Wert lag jedoch unter der zulässigen Höchstkonzentration von 0,016 µg/L. Cybutryn war auch der am häufigsten nachgewiesene Wirkstoff im Sediment. Die gemessenen Konzentrationen überschritten den spezifischen Qualitätsstandard für Sediment.

Messungen mit niedrigeren Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (auch von Hintergrundstandorten) wären empfehlenswert, um das Gefährdungspotenzial von Cybutryn besser abschätzen zu können. Aufgrund der ähnlich hohen Toxizität und Persistenz empfiehlt es sich auch, den Metaboliten GS 26575 mit zu erfassen.

Des Weiteren bestätigt diese Studie, dass vor allem persistente Metaboliten und Wirkstoffe häufiger nachgewiesen werden und sich in Ökosystemen anreichern können. Daher ist der Einsatz von wirksamen kurzlebigen Bioziden zu bevorzugen. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Notwendigkeit des Einsatzes von Antifouling in Binnengewässern kritisch zu prüfen ist.

***Antifoulingwirkstoffe
in Marinas
nachgewiesen***

Messergebnisse

***weitere
Untersuchungen
notwendig***

***kurzlebige Biozide
einsetzen***

1 EINLEITUNG

Biozidhaltige Antifoulings unterliegen den Bestimmungen der Biozidprodukte Verordnung (EU) Nr. 528/2012 (BPV) i.d.g.F. und ergänzend dem Bundesgesetz zur Durchführung der Biozidprodukte Verordnung (Biozidproduktegesetz; BGBl I Nr. 105/2013).

Antifoulings gehören zur Produktart 21 der BPV und sind Produkte zur Bekämpfung des Wachstums und der Ansiedlung von bewuchsbildenden Organismen – Mikroben und höhere Pflanzen- und Tierarten – an Wasserfahrzeugen, Ausrüstung für die Aquakultur und anderen im Wasser eingesetzten Bauten.

Antifoulings zählen zu den Biozidprodukten

Antifoulings verhindern den Aufwuchs (Fouling) durch Einzeller, Algen und kleine Tiere (z. B. Seepocken oder Muscheln) auf Schiffsrümpfen. Sie sind Antifoulingfarben beigemischt, aus denen sie sich auswaschen, wodurch der Aufwuchs gehemmt wird. Antifoulinganstriche sind in der Regel jährlich aufzufrischen. Eine besonders große Menge an Wirkstoffen gelangt ins Wasser, wenn frisch gestrichene Bootskörper zu Wasser gelassen werden (UBA DESSAU 2008). Dadurch können aquatische Ökosysteme geschädigt werden.

Daher erfolgt eine in der EU harmonisierte Bewertung der Umwelt- und Gesundheitsrisiken nach den Grundsätzen der BPV. Darüber hinaus formuliert die Verordnung auch Leitsätze zur ordnungsgemäßen Produktverwendung. Dadurch soll der Einsatz von Biozidprodukten auf das notwendige Mindestmaß begrenzt werden. Diese Leitlinie folgt der Nachhaltigkeitsstrategie, da Biozide potenziell gefährlich für Mensch und Umwelt sein können. Es sind auch Maßnahmen zu setzen, um der Öffentlichkeit geeignete Informationen einerseits über Nutzen und Risiken von Bioziden und andererseits über die Möglichkeiten eines reduzierten Einsatzes von Biozidprodukten zur Verfügung zu stellen. Private AnwenderInnen wie Sport- und Freizeitschiffer können Antifoulinganstriche frei im Handel kaufen.

Bewertung von Antifoulings

In der BPV ist auch das Monitoring als Maßnahme zum nachhaltigen Einsatz von Biozidprodukten verankert. Dieses Forschungsvorhaben wurden vom BMLFUW initiiert.

1.1 Hintergrund

Nach den stufenweisen globalen Beschränkungen und Verboten von Tributylzinn (TBT) bis 2007 kam es zu einem Anstieg des Verbrauchs – und damit der Umweltkonzentrationen – von alternativen kupferhaltigen und/oder organischen Antifoulingwirkstoffen. Da manche aquatische Organismen (wie z. B. Algen) gegenüber Kupfer tolerant sind, werden Antifoulingfarben mit zusätzlichen „booster“ Bioziden, wie z. B. Cybutryn oder Dichlofluamid, versetzt (DAFFORN et al. 2011). Diese „booster biocides“ verbessern die Wirksamkeit und erhöhen die Toxizität von Antifoulingfarben. Da die alternativen Wirkstoffe zu TBT ebenfalls toxische Eigenschaften aufweisen, führten Untersuchungsergebnisse (z. B. von Cybutryn und Diuron) zu einer Reihe von nationalen regulatorischen Maßnahmen in einigen europäischen Ländern (PRICE & READMAN 2013).

„booster“ Biozide ersetzen TBT

In Österreich existierten bis dato keine Ergebnisse zur Antifouling-Belastung von TBT-„Ersatzwirkstoffen“ – außer wenn diese Stoffe als prioritäre Stoffe oder als

Pestizide geregelt sind. Da die Konzentrationen unbekannt waren, konnte die Belastung und das Risiko der als Ersatz für TBT in Verwendung stehenden Wirkstoffe nicht abgeschätzt werden.

Seit 2006 waren in Österreich ursprünglich 46 (alte) Wirkstoffe¹ für die Verwendung in Antifoulings erlaubt, da sie zur harmonisierten Bewertung auf EU-Ebene angemeldet wurden (VO (EG) Nr. 2032/2003).

**Unionsliste
für geprüfte
Antifoulingwirkstoffe**

Die VO (EU) Nr. 1062/2014 enthält die Durchführungsbestimmungen zur systematischen Prüfung aller alten bioziden Wirkstoffe. Die für Antifouling zulässigen Wirkstoffe, die noch in Bewertung sind, sind in Anhang II dieser Verordnung gelistet. Gemäß Biozidprodukte Verordnung (BPV) erfolgt die Bewertung von Biozidprodukten in zwei Stufen: Zuerst wird die Wirkstoff/Produktartkombination auf EU-Ebene harmonisiert geprüft (Stufe eins). Die Europäische Kommission nimmt positiv bewertete Wirkstoffe in die Unionsliste genehmigter Wirkstoffe auf. Ist die Bewertung dieser Wirkstoffe abgeschlossen, müssen zum Zeitpunkt der Wirkstoffgenehmigung Biozidprodukt-Anträge gestellt werden (Stufe zwei). Die Liste² wird von Europäischen Chemikalien Agentur (ECHA) geführt und ständig aktualisiert.

Derzeit enthält die Unionsliste (Stand 20. März 2015) drei Einträge für die Produktart 21 (Antifoulings): DCOIT (4,5-Dichloro-2-octyl-2H-isothiazol-3-one; VO (EU) Nr. 437/2014), Zineb (VO (EU) Nr. 92/2014) und Tralopyril (VO (EU) Nr. 1091/2014).

1.2 Markterhebung

**Stichproben-
erfassungen**

Inspektionen von Antifoulingprodukten der Chemikalieninspektoren der Bundesländer fanden gemäß § 16(1) des BiozidprodukteG in den Jahren 2004, 2011, 2012 und 2013 statt. Die Stichproben umfassten 51 Biozidprodukte mit folgenden 13 bioziden Wirkstoffen: Kupferoxid, Dichlofluanid, Kupferthiocyanat, Zinkoxid, Kupfer, Cybutryn, Pyriithionzink, Trikresylphosphat, Chlorthalonil, Pyriithionkupfer, Diuron, Tolyfluanid und Zineb. Der Großteil der Biozidprodukte wurde 2004 erfasst, darunter auch einige Wirkstoffe, die seit September 2006 in Österreich nicht mehr vermarktungsfähig sind. Die meisten Produkte enthielten Kombinationen von organischen bioziden Wirkstoffen und Kupferverbindungen.

**Informationslücke
bei eingesetzten
Wirkstoffmengen**

In Österreich gibt es keine Informationen zur Mengenabschätzung und zum flächendeckenden Einsatz von Antifoulingwirkstoffen. Daten aus der Schweiz, die mittels Stakeholder-Befragung erhoben wurden (BRUKHADT & DIETSCHWEILER 2013), zeigten die weite Verbreitung von kupferbasierten Wirkstoffen (Kupfer, Kupferoxid). Von mittlerer Bedeutung schätzen die Autoren Kupfer-Thiocyanat, Dichlofluanid und Tolyfluanid ein. Eine geringe Rolle spielen laut der Umfrage Kupfer- und Zinkpyriithion. Keine Bedeutung wurde den Wirkstoffen Chlorthalonil, DCOIT, Cybutryn und Zineb beigemessen. Der Gesamtverbrauch an Wirkstoffen in der Schweiz wurde mit 12,8 Tonnen für das Referenzjahr 2011 geschätzt (davon 6 bis 8 Tonnen Kupferoxid).

¹ Wirkstoffe, die vor dem 14. Mai 2000 in Verkehr gebracht worden sind

² <http://echa.europa.eu/de/regulations/biocidal-products-regulation/approval-of-active-substances/list-of-approved-active-substances> , 2015-03-12

1.3 Auswahl und Beschreibung der Wirkstoffe

Neue biozide Wirkstoffe wie Tralopyril oder Metedomidin wurden aufgrund der erst bevorstehenden Markteinführung nicht in die nähere Auswahl der zu untersuchenden Wirkstoffe genommen.

Das Arbeitsprogramm zur systematischen Prüfung aller Wirkstoffe, die am 14. Mai 2000 bereits als Wirkstoffe von Biozid-Produkten auf dem Markt waren, enthält nunmehr 8 alte Wirkstoffe (VO (EG) Nr. 1062/2014, siehe Tabelle 1). DCOIT (4,5-Dichlor-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-on) und Zineb (Zinc ethylenebis(dithiocarbamate)(polymeric) sind bereits in die Unionliste der zugelassenen Wirkstoffe aufgenommen. Diese zehn Wirkstoffe dürfen in Antifoulingprodukten in Österreich zurzeit verwendet werden.

**10 Wirkstoffe
rechtmäßig in
Verwendung**

Tabelle 1: Wirkstoffe im EU-Prüfprogramm.

Wirkstoff	IUPAC Name	CAS Nummer
Cybutryn	N'-tert-butyl-N-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamin	28159-98-0
Tolyfluanid	N-[[dichloro(fluoro)methyl]sulfanyl]-N',N'-dimethyl-N-(4-methylphenyl)-sulfuric diamide	731-27-1
Dichlofluanid	N-dichlorofluoromethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenylsulfamid	1085-98-9
Pyrithionzink	Bis(2-pyridinthiolat-1-oxid) Zink	13463-41-7
Pyrithionkupfer	Bis-(2-pyridinthiol-1-oxid)-Kupfer	14915-37-8
Kupfer	Kupfer	7440-50-8
Kupferthiocyanat	Kupfer(1+)thiocyanat	1111-67-7
Dikupferoxid	Kupfer(1+)oxidkupfer	1317-39-1

Eine Literaturrecherche ergab positive Funde dieser Antifoulingwirkstoffe in Oberflächengewässern (z. B. COMBER et al. 2002, ARAI et al. 2009, LAMBERT et al. 2006, JACOBY & PFROMMER 2000).

Obwohl Kupferverbindungen den höchsten Anteil an verwendeten Antifouling ausmachen (BRUKHADT & DIETSCHWEILER 2013) und eine breite Anwendung aufgrund der Stichprobe der Überwachungstätigkeit der Chemikalien-Inspektoren anzunehmen ist, wurden Kupfer und Kupferverbindungen (sowie Zink) nicht zur Messung vorgeschlagen. Kupfer und Zink werden regelmäßig im Rahmen der Gewässerzustandsüberwachungsverordnung (GZÜV) 2006 i.d.g.F. gemessen. Deren Einträge auf Antifouling zurückzuführen ist in Anbetracht der hohen Frachten, die täglich über die Gewässer eingebracht werden (geogen, über Straßen, Oberflächenabfluss, Erosion, Abwasser, Deposition), schwierig.

Daher wurde der Fokus auf folgende organische Antifouling gelegt, die im österreichischen Handel gesetzeskonform vertreten sind: DCOIT, Zineb, Dichlofluanid, Tolyfluanid und Cybutryn (Tabelle 2).

**ausgewählte
Wirkstoffe**

Cybutryn (Handelsname auch Irgarol) ist nur als Antifoulingwirkstoff in der EU in Verwendung (Produktart 21). Ursprünglich war der Einsatz auch für die Produktarten 7 (Beschichtungsschutzmittel), 9 (Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien) und 10 (Schutzmittel für Baumaterialien) vorgesehen (VO (EG) Nr. 1451/2007). Der Wirkstoff wird nicht als Pflanzenschutzmittel

**Anwendung
von Cybutryn**

Umweltqualitätsnorm nach RL 2013/39/EU	<p>eingesetzt (EU Pesticides Database³). In der EU Biozid-Bewertung sind für Cybutryn folgende Gefahrenklassen vorgeschlagen: Sens. Haut 1, Aquatik chronisch 1 (NIEDERLANDE 2014). Die rechtsverbindlichen Umweltqualitätsnormen für Binnenoberflächengewässer sind mit 0,0025 µg/L für den jährlichen Durchschnitt (JD-UQN) und mit 0,016 µg/L für die zulässige Höchstkonzentration (ZHK-UQN) gemäß RL 2013/39/EU festgelegt. Im Dossier zur Festlegung der Umweltqualitätsnorm ist auch ein spezifischer Qualitätsstandard für benthische Organismen von 0,18 µg/kg TM (Trockenmasse) angeführt (SCHWEDEN 2011). In der EU Biozid-Bewertung wurde der PNEC (predicted no effect concentration) für Oberflächengewässer mit 0,002 µg/L festgelegt (NIEDERLANDE 2014). Dieser PNEC wird ebenfalls für den Metaboliten GS 26575 (2-Amino-4-tert-butylamino-6-methylthio-s-triazin) vorgeschlagen. Für Sedimentbewohner liegt der PNEC bei 0,04 µg/kg TM für Cybutryn und GS 26575 (NIEDERLANDE 2014) und ist somit niedriger als der Wert des spezifischen Qualitätsstandards. Der Metabolit GS 26575 ist auch ein Abbauprodukt von Terbutryn. Zurzeit ist kein analytischer Standard kommerziell für GS 26575 verfügbar.</p>
Predicted no effect concentration (PNEC)	<p>Der PNEC ist ein Schwellenwert für Umwelteffekte, der aus Toxizitätswerten für die in einem Umweltmedium lebenden Organismen abgeleitet wird. Unterhalb der PNEC-Konzentration treten wahrscheinlich keine negativen Effekte in dem jeweiligen Ökosystem auf.</p>
Toxizität von Cybutryn und GS 26575	<p>Cybutryn und der Metabolit GS 26575 sind potenziell persistent/sehr persistent in der Umwelt. Es konnten keine verlässlichen Abbauraten im Sediment/Wassersystem experimentell ermittelt werden. Aufgrund der hohen Toxizität des Wirkstoffes und seines Hauptmetaboliten erfüllt Cybutryn zwei der PBT (persistent, bioakkumulativ, toxisch) Kriterien nach Anhang XIII der REACH-Verordnung (VO (EU) Nr. 252/2011) und ist somit ein Substitutionskandidat nach der BPV. Die Adsorptionskonstante (Koc) liegt zwischen 472 L/kg und 1.367 L/kg (NIEDERLANDE 2014).</p>
Anwendung und Toxizität von DCOIT	<p>DCOIT ist neben seiner Verwendung als Antifoulingwirkstoff auch in den Produktarten 7 (Beschichtungsschutzmittel), 8 (Holzschutzmittel), 9 (Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien), 10 (Schutzmittel für Baumaterialien) und 11 (Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen) in Verwendung (VO (EU) Nr. 1062/2014, Eintrag in die Unionsliste⁴). Der Wirkstoff wird nicht in Pflanzenschutzmitteln eingesetzt (EU Pesticides Database⁴). Für DCOIT gibt es keine Umweltqualitätsnormen. In der EU Biozid-Bewertung sind für DCOIT folgende Gefahrenklassen vorgeschlagen: Akute Tox. 4 (oral), Akute Tox. 4 (dermal), Akute Tox. 1 (Inhalation), Skin korr. 1C, STOT einm. 3, Sens. Haut 1A, Aquatik chronisch 1 (NORWEGEN 2014).</p>
rascher Abbau von DCOIT in Laborstudien	<p>In der Umwelt baut sich DCOIT rasch zu Metaboliten ab, die zwei- bis fünffach weniger giftig sind als der Wirkstoff. In Abbausimulationsstudien in Wasser, Sediment und Boden wurden DT50-Werte (Degradation time oder Halbwertszeit) von 16,5 Stunden, 4 Stunden und 4,7 Tagen ermittelt. Relevante Metaboliten, die über 10 % auftraten sind: N-(n-octyl) malonamic acid (NNOMA), N-(n-octyl) oxamic acid (NNOOA), N-(n-octyl) acetamide (NNOA) und 2-Chloro-2-(n-octyl) carbamoyl-1-ethene sulfonic acid. Analytische Standards für diese Metaboliten</p>

³ http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=homepage&language=EN, 2015-03-12

⁴ <http://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/biocidal-active-substances>, 2015-03-12

sind kommerziell nicht verfügbar. DCOIT und seine Abbauprodukte weisen eine hohe Bindungskapazität zu Sediment auf. Die experimentell ermittelten Adsorptionskonstanten für aquatisches Sediment bewegen sich zwischen 17,232 L/kg und 28,320 L/kg (NORWEGEN 2014).

Dichlofluanid ist neben seiner Verwendung als Antifoulingwirkstoff auch in Produktart 7 als Beschichtungsmittel und in Produktart 8 als Holzschutzmittel in Verwendung (VO (EU) Nr. 1062/2014, Einträge in die Unionsliste⁵). Dichlofluanid wird seit 2003 nicht mehr als Pflanzenschutzmittelwirkstoff eingesetzt (EU Pesticides Database⁶). Der Entwurf zur Festlegung von Umweltqualitätsnormen wurde nicht fertiggestellt (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2012). Dichlofluanid ist harmonisiert mit Sens. Haut 1, Augen reiz. 2, Akute Tox. 4, Aquatik akut 1 (M = 10) nach der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 eingestuft.

Dichlofluanid hydrolysiert bei neutralem pH-Wert schnell zu seinem Metaboliten DMSA (N,N-dimethyl-N'-phenylsulfamid). In Wasser/Sediment-Systemen wurde ein DT50 von 1, 2 und 3 Stunden experimentell ermittelt. DMSA verbleibt vor allem in der Wasserphase (Adsorptionskonstante Koc 53 L/kg), für Bodensimulationstest im Labor wurde eine Halbwertszeit von 58 bis 97 Tagen ermittelt. DMSA baut sich weiter zu N,N-dimethylsulfamid (N,N-DMS) ab. N,N-DMS ist auch ein Abbauprodukt von Tolyfluanid (FINNLAND 2014). Der PNEC (predicted no effect concentration) für DMSA für Oberflächengewässer wurde mit 194 µg/L festgelegt (GROßBRITANNIEN 2006).

Tolyfluanid ist ebenso wie Dichlofluanid als Antifoulingwirkstoff, Beschichtungsmittel und als Holzschutzmittel in Verwendung (VO (EU) Nr. 1062/2014, Einträge in die Unionsliste⁵). Tolyfluanid wurde 2010 vom Anhang I der Pflanzenschutzmittelrichtlinie gestrichen und somit ist der Einsatz als Pflanzenschutzmittelwirkstoff seit spätestens 2011 verboten (EU Pesticides Database⁶). Der Entwurf zur Festlegung von Umweltqualitätsnormen für Oberflächengewässer wurde nicht fertiggestellt (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2012). Die Verwendung von Tolyfluanid als Antifouling in Binnengewässern wird nicht weiter bei Biozid-Produktanträgen unterstützt (FINNLAND 2010).

Tolyfluanid ist harmonisiert mit Hautreiz. 2 Sens. Haut 1, Augenreiz. 2, STOT (Spezifische Zielorgan-Toxizität) einm. 3, Aquatik akut 1 (M = 10) nach der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 eingestuft. Tolyfluanid hydrolysiert sehr schnell unter neutralem und alkalischem pH-Wert zu N,N-dimethyl-N'-(4-methylphenyl)sulfamid (DMST) und N,N-dimethylsulfamid (N,N-DMS); beide Metaboliten sind hydrolytisch stabil. In Wasser/Sediment-Systemen baut sich der Wirkstoff mit DT50_{Abbau}-Werten < 1 Tag rasch zu DMST (DT50_{Abbau} < 18–81 Tage) und weiter zu N,N-DMS ab. N,N-DMS ist hoch persistent in Wasser und Sediment mit DT50-Werten von 967 bis > 1.000 Tagen. Der Wirkstoff und DMST sind sehr giftig für Wasserorganismen, wobei der Wirkstoff um ein vielfaches giftiger als die Metaboliten ist. Folgende PNEC-Werte für das aquatische Kompartiment wurden in der EU Biozid-Bewertung festgelegt: PNEC: 0,265 µg/L für Tolyfluanid (read-across von Dichlofluanid), 0,14 mg/l für DMST und 10 mg/l für N,N-DMS. Die Adsorptionskonstanten (Koc-Werte) für Tolyfluanid, DMST und N,N-DMS betragen 2.220, 76 und 0 L/kg. (FINNLAND 2009).

Verwendungen und Toxizität von Dichlofluanid

Abbauverhalten von Dichlofluanid

Verwendung von Tolyfluanid

Abbauverhalten und Toxizität von Tolyfluanid

⁵ <http://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/biocidal-active-substances>, 2015-03-12

⁶ http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=homepage&language=EN, 2015-03-12

Verwendung und Toxizität von Zineb

Zineb wird als Biozid nur in Antifoulingfarben verwendet. Ab dem Jahr 2016 sind Zineb-haltige Biozidprodukte antragspflichtig (Eintrag in die Unionsliste⁷). Seit 2002 ist der Einsatz als Pflanzenschutzmittelwirkstoff verboten (EU Pesticides Database⁸). Für Zineb sind keine Umweltqualitätsnormen festgelegt. Der EU-Bewertungsbericht schlägt folgende Gefahrenklassen vor: Entz. Festst. 1, Repr. 2, Sens. Haut 1, Aquatik akut 1, Aquatik chron. 1 (M = 10) (IRLAND 2013).

Abbauverhalten von Zineb

Zineb baut sich in aquatischen Systemen sehr rasch ab (DT50-Werte < 1 Tag). In der Hydrolysestudie und in Wasser/Sediment-Studien wurden die Metaboliten 5,6-dihydro-3H-imidazo(2,1-C)-1,2,4-dithiazole-3-thione (DIDT), Imidazolidine-2-thione (ETU) und Ethylenurea (EU) identifiziert, wobei sich ETU und EU deutlich langsamer als der Wirkstoff abbauen. DT50-Werte konnten jedoch keine ermittelt werden (IRLAND 2013). Der PNEC Aquatik für Zineb ist 0,219 µg/l, für ETU 21,6 µg/l. Im Sediment liegen die PNEC-Werte für ETU bei 0,0229 mg/kg TM (Trockenmasse) und für EU bei 0,544 mg/kg TM (IRLAND 2013). ETU und EU sind auch Metaboliten von Maneb, Mancozeb und Metiram, die auch als Pflanzenschutzmittelwirkstoffe eingesetzt werden (EU Pesticides Database⁸). Für Monitoringzwecke wird ausschließlich die Analyse von ETU vorgeschlagen (IRLAND 2013).

Diuron als Antifouling nicht mehr zugelassen

Obwohl Diuron weltweit als Antifouling häufig eingesetzt wird (KONSTANTINOOU & ALBANIS 2004, LAMBERT et al. 2006), ist der Einsatz in der EU seit September 2006 als Antifoulingwirkstoff nicht mehr zulässig (VO (EU) Nr. 1062/2014). Diuron ist als Pflanzenschutzmittelwirkstoff und als Biozid in den Produktarten 7 (Beschichtungsmittel) und 10 (Schutzmittel für Baumaterialien) nach VO (EU) Nr. 1062/2014 zulässig. Da die Miterfassung methodisch ohne größeren Mehraufwand möglich war, wurde Diuron ebenfalls gemessen

gemessene Wirkstoffe und Metaboliten

Folgende Wirkstoffe und Metaboliten wurden zur Messung in Oberflächengewässern ausgewählt (siehe Tabelle 2): Cybutryn (der Metabolit GS 26575 (2-amino-4-tert-butylamino-6-methylthio-s-triazine) wurde nicht gemessen, da kein analytischer Standard für diese Substanz kommerziell erhältlich war); DCOIT mit NNOMA und NNOA; Dichlofluanid mit DMSA (und N,N-DMS); Tolyfluanid mit DMST und N,N-DMS; ETU (Zineb wurde aufgrund der raschen Hydrolyse nicht bestimmt) und Diuron.

Tabelle 2:
Ausgewählte Wirkstoffe und ihre Verwendung.

* ... Dossier nicht fertiggestellt
BPV ... Biozidprodukte Verordnung
JD-UQN ... Umweltqualitätsnormen für den jährlichen Durchschnitt
ZHK-UQN ... Umweltqualitätsnormen für die zulässige Höchstkonzentration
PSM ... Pflanzenschutzmittel

Wirkstoff/Metabolit	Produktart nach BPV	JD-UQN	ZHK-UQN
Cybutryn	21	0,0025 µg/L	0,016 µg/L
DCOIT	21, 7, 8, 9	-	-
NNOMA	-	-	-
NNOA	-	-	-
Dichlofluanid	21, 7, 8	-*	-*
DMSA	-	-	-
Tolyfluanid	21, 7, 8	-*	-*
DMST	-	-	-
N,N-DMS	-	-	-
ETU	Zineb: 21	-	-
Diuron	7, 10 (und als PSM)	0,2 µg/L	1,8 µg/L

⁷ <http://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/biocidal-active-substances>, 2015-03-12

⁸ http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=homepage&language=EN, 2015-03-12

2 MATERIAL UND METHODEN

2.1 Messstellenauswahl und Probenahme

Die Auswahl der Messstellen erfolgte durch die Bundesländer sowie durch das BMLFUW in Absprache mit dem Umweltbundesamt, wobei bei der Auswahl der Standorte aufgrund ihrer Belastung und Lage am ehesten davon ausgegangen werden konnte, Positivbefunde an Antifoulingwirkstoffen zu erhalten. Bevorzugte Probenahmestellen sollten Yachthäfen, Schifffahrtshäfen, Bootsverleihplätze oder in der Nähe von Reedereien sein. Die Messstellenauswahl stellte also ein realistisches Worst-Case-Szenario dar, mit Ausnahme der beiden Messstellen des Bundes, die „Hintergrundstandorte“ ohne Bootsliegeplätze waren.

Die Probenahme von Wasser und Sediment wurde von den beteiligten Bundesländern durchgeführt. Die Probenahme an Messstellen des Bundes erfolgte durch das Umweltbundesamt. Es wurden je zwei Probenahmestellen ausgewählt, welche zweimal – einmal zu Beginn der Bootssaison April/Mai und einmal am Ende der Bootssaison September/Oktober – beprobt wurden. Eine Untersuchung von Antifoulingwirkstoffen zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten in einem Jahr basierte auf der Überlegung, dass evtl. Unterschiede der Biozid-Konzentrationen durch die Bootsaktivität gemessen werden könnten sowie möglichst unterschiedliche hydrologische Situationen erfasst würden.

Probenahme zu Beginn und Ende der Bootssaison

Die Probenahmen wurden in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 5667-1 protokolliert. Bei der Sediment-Probenahme wurden die obersten Sedimentschichten mittels Kernstecher (Corer) oder Schaufel an mindestens 6 Stellen beprobt und zu einer Mischprobe vereinigt.

Um die Zuordnung der Konzentrationen zu den Freisetzungquellen (z. B. Holzschutz, Schutzmittel in Mauerwerk) zu spezifizieren, wurde eine Augenscheinahme und Abschätzung der Situation während der Probenahme durchgeführt.

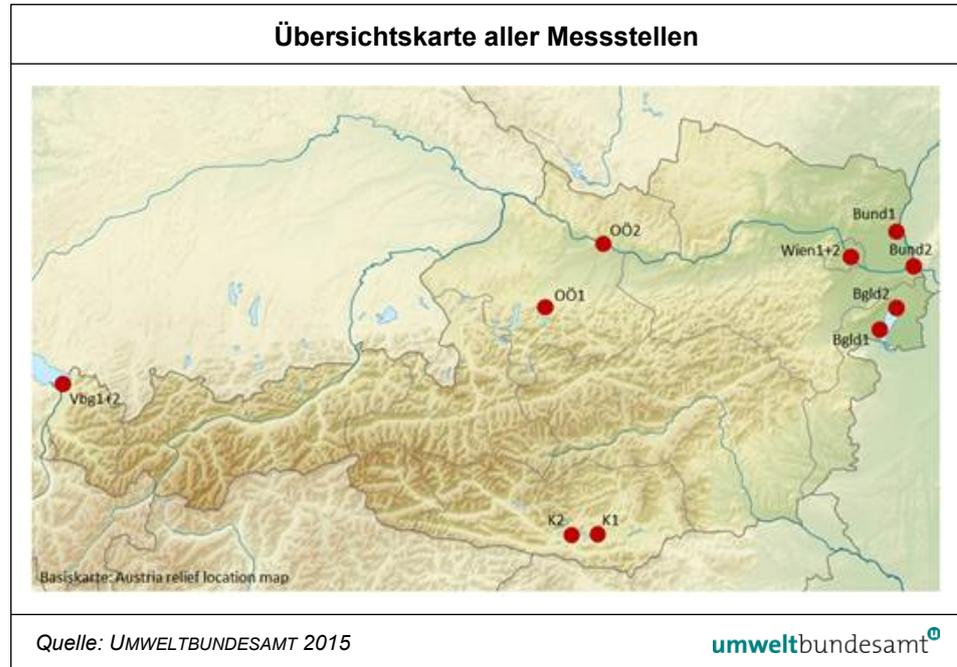
Lokalaugenschein

Tabelle 3: Ausgewählte Messstellen und Datum der Probenahmen zu Beginn und Ende der Bootssaison (Frühjahr/Herbst).

Bundesland	Probenahmestelle	1. Probenahme	2. Probenahme
Burgenland	Neusiedlersee, Rust, Yachthafen bei der Liegewiese	28.05.2014	06.10.2014
Burgenland	Neusiedlersee, Neusiedl am See, Yachthafen West	28.05.2014	06.10.2014
Wien	Alte Donau, Laberlweg ggü. Schinaki-Wirt, Nordsteg	26.05.2014	15.09.2014
Wien	Donau Waterworld, 300 m stromauf Reichsbrücke	26.05.2014	15.09.2014
Bundesmessenstelle	Angern an der March	06.05.2014	25.09.2014
Bundesmessenstelle	Donau, Wolfsthal	06.05.2014	25.09.2014
Oberösterreich	Traunsee, Hafen Gmunden	13.05.2014	09.10.2014
Oberösterreich	Donau, Linz, Stadthafen, Hafenbecken 2	13.05.2014	09.10.2014
Vorarlberg	Bodensee, MBSV Rheindelta, W2	23.04.2014	29.09.2014
Vorarlberg	Bodensee, Auhafen Hard, W1	23.04.2014	29.09.2014
Kärnten	Wörthersee, Loretto KSVL, Klagenfurt am Wörthersee	28.04.2014	29.09.2014
Kärnten	Wörthersee, Werft Schmalzl, Velden am Wörthersee	28.04.2014	29.09.2014

Wie in Tabelle 3 und Abbildung 1 ersichtlich, wurden 9 Messstellen an Seen und Binnengewässern und 3 Messstellen an Fließgewässern ausgewählt. Zur Charakterisierung der Seen und Flüsse wird auf den österreichischen Seenatlas (BMLFUW 2009) und auf die hydromorphologischen Leitbilder großer Flüsse (WIMMER et al. 2012) verwiesen.

Abbildung 1:
Übersichtskarte aller
Messstellen.



2.2 Probenahmestellen

2.2.1 Burgenland

Neusiedlersee, Rust, Yachthafen bei der Liegewiese

Koordinaten: Rechtswert 16,967713°, Hochwert 48,800946°

	1. Probenahme: 28.05.2014	2. Probenahme 06.10.2014
Wassertemperatur [°C]	22,1	15,3
pH-Wert	8,5	8,4
Elektr. Leitfähigkeit [µS/cm]	2.020	1.949
Sauerstoffgehalt [mg/l]	5,1	6,1
Wasser	Farbe leicht grau, Trübung schwach	Farbe hellbraun, Trübung schwach
Sediment	Farbe grau, Geruch faulig, Art Silt-Ton	Farbe grau, Geruch faulig, Art Silt-Ton
Probenahmegerät	Kernrohr	Kernrohr

Bemerkungen: Der Hafengebiet wurde in den letzten fünf Jahren nicht ausgebaggert, die Steganlagen sind augenscheinlich auch ca. fünf Jahre nicht gestrichen worden.

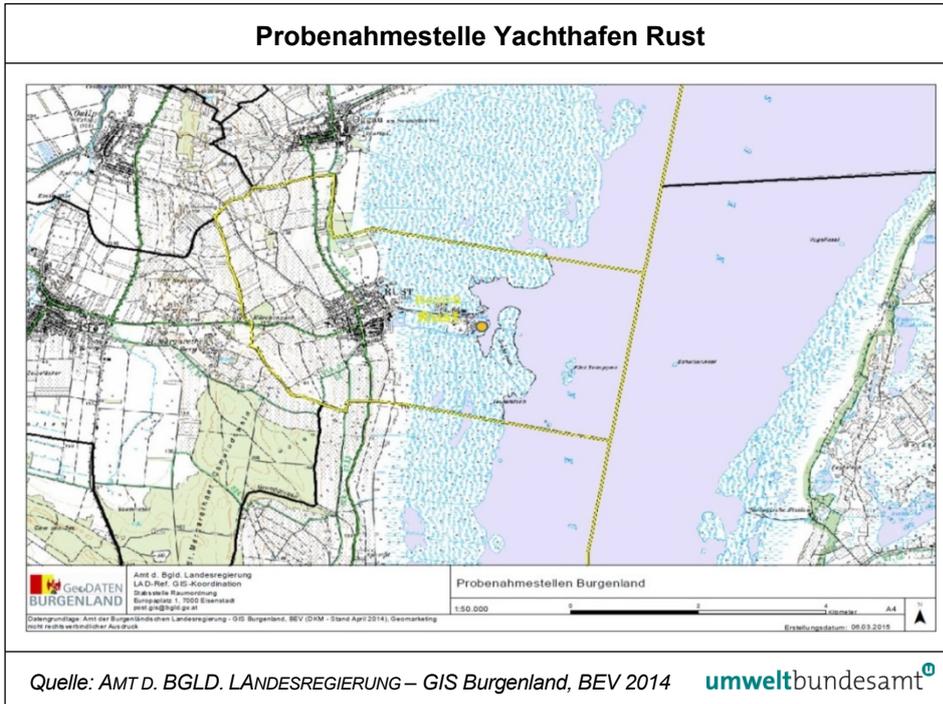


Abbildung 2:
 Probenahmestelle
 Yachthafen Rust
 im Österreichischen
 Kartenbild.

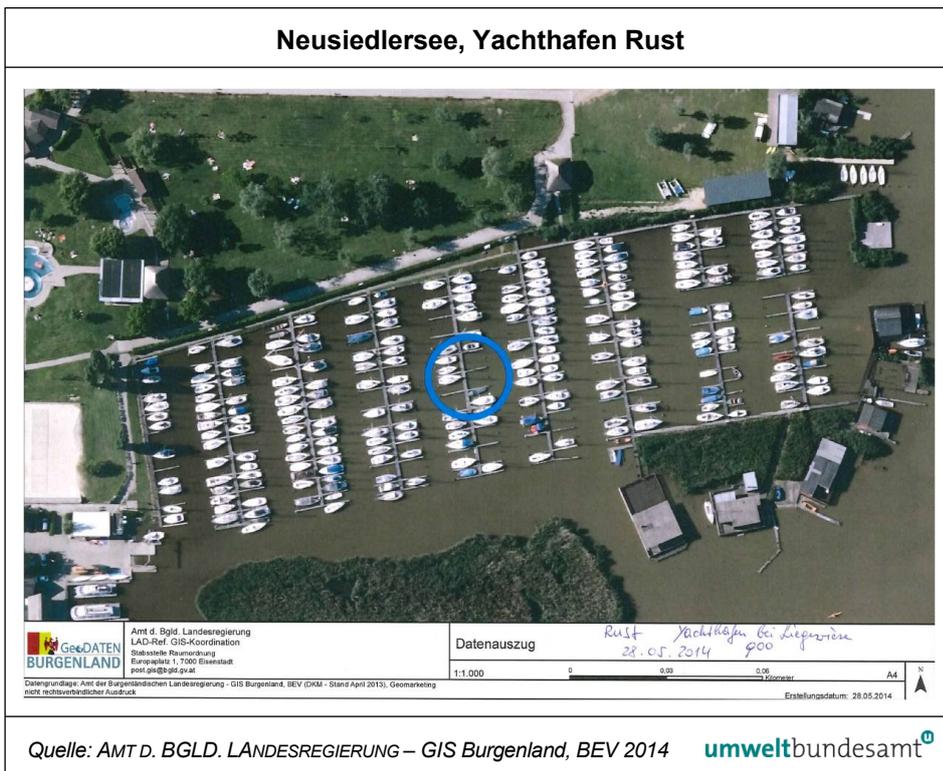


Abbildung 3:
 Orthophoto
 Neusiedlersee,
 Yachthafen Rust.

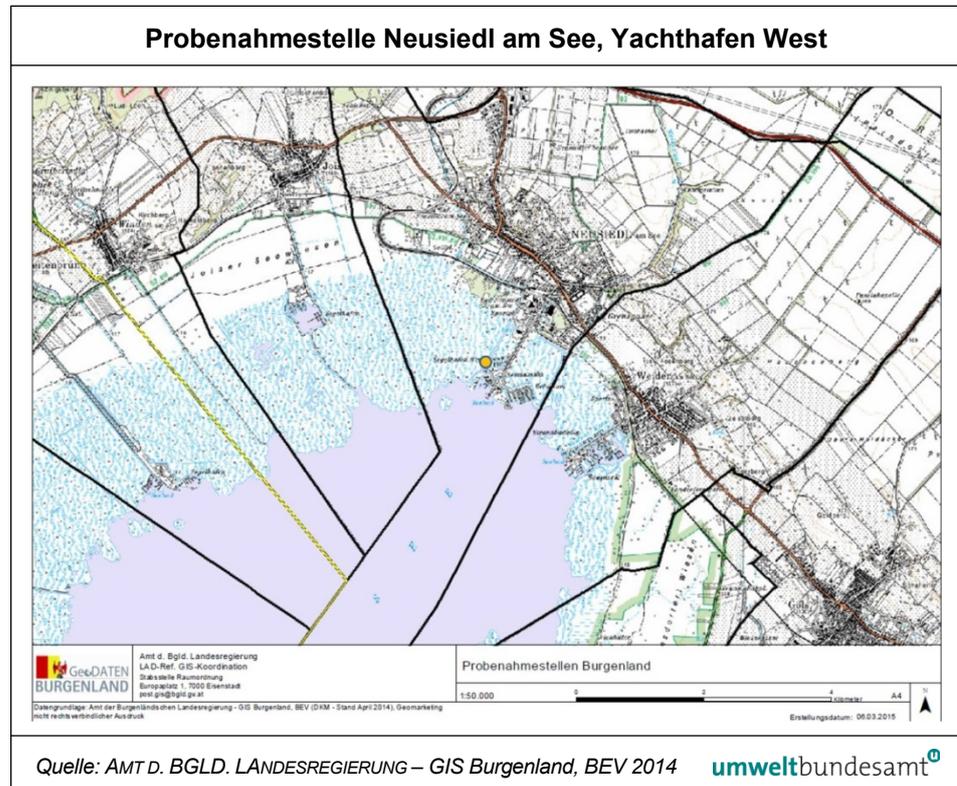
Neusiedlersee, Neusiedl am See, Yachthafen West

Koordinaten: Rechtswert 16,833866°, Hochwert 47,932825°

	1. Probenahme: 28.05.2014	2. Probenahme 06.10.2014
Wassertemperatur [°C]	21,5	15,3
pH-Wert	8,7	8,4
Elektr. Leitfähigkeit [µS/cm]	1.922	1.681
Sauerstoffgehalt [mg/l]	6,2	4,78
Wasser	Farbe leicht grau, Trübung schwach	Farbe hellbraun, Trübung schwach
Sediment	Farbe grau, Geruch faulig, Art Silt-Ton	Farbe grau, Geruch faulig, Art Silt-Ton
Probenahmegerät	Kernrohr	Kernrohr

Bemerkungen: Der Hafenbereich wurde in den letzten zehn Jahren nicht ausgebaggert, die Steganlagen sind augenscheinlich ca. 5–7 Jahre nicht gestrichen worden.

Abbildung 4:
Probenahmestelle
Neusiedl am See,
Yachthafen West im
Österreichischen
Kartenbild.



Neusiedl am See, Yachthafen West

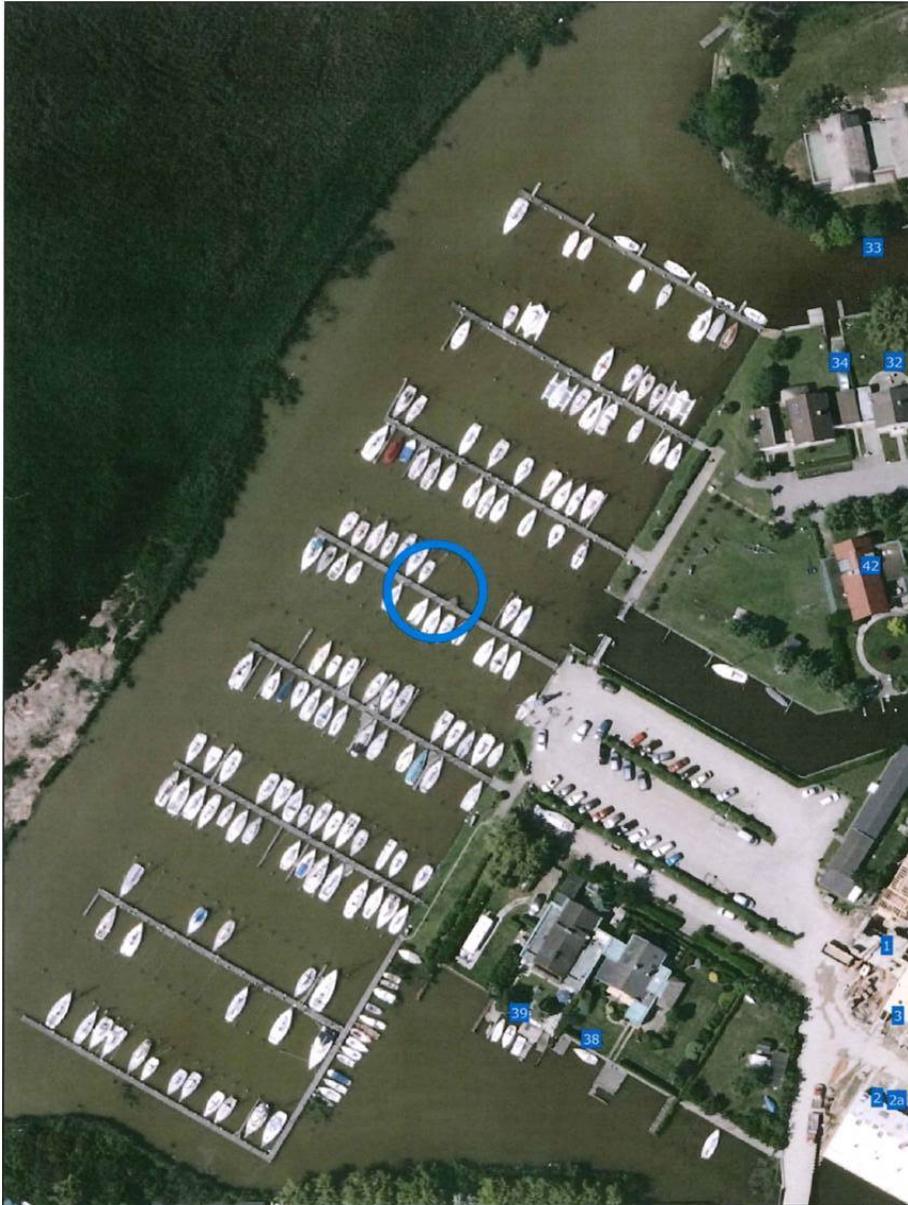


Abbildung 5:
Orthophoto Neusiedl am
See, Yachthafen West.

	Amt d. Bgld. Landesregierung LAD-Ref. GIS-Koordination Stabsstelle Raumordnung Europaplatz 1, 7000 Eisenstadt post.gis@bgld.gv.at	Datenauszug		<i>Neusiedl am See</i>		<i>Yachthafen West</i>		
		1:1.000		28.05.2014 10:30		0 0,02 0,04 Kilometer		A4
Datengrundlage: Amt der Burgenländischen Landesregierung - GIS Burgenland, BEV (DKM - Stand April 2013), Geomarketing nicht rechtsverbindlicher Ausdruck				Erstellungsdatum: 28.05.2014				

Quelle: AMT D. BGLD. LANDESREGIERUNG – GIS Burgenland, BEV 2014 

2.2.2 Bundesmessstellen

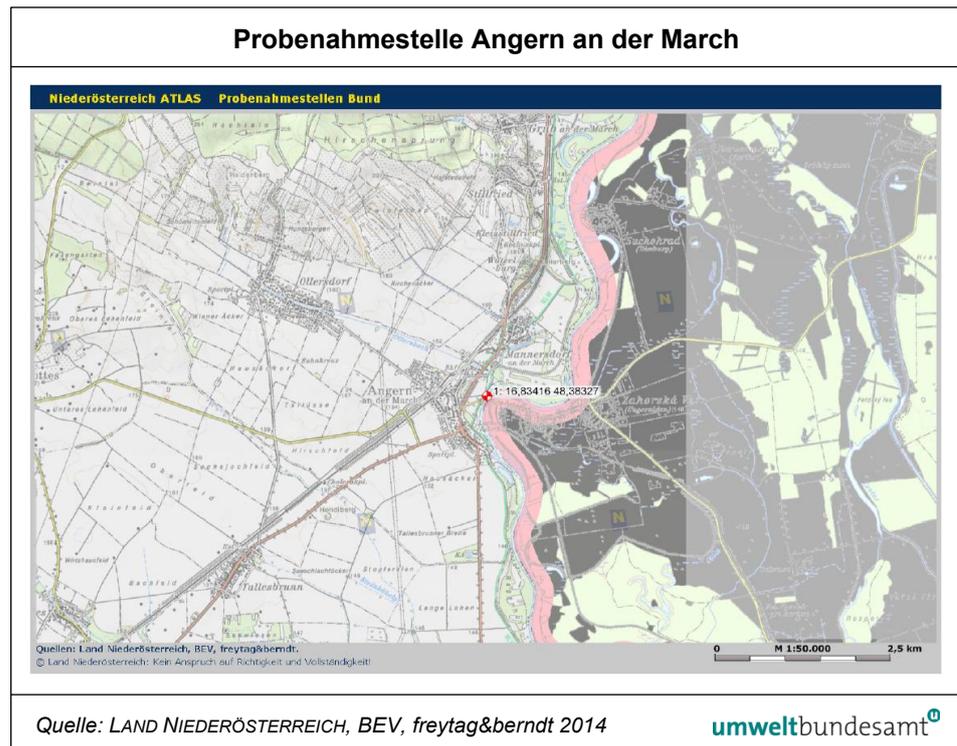
Angern an der March

Koordinaten: Rechtswert 16,83416°, Hochwert 48°38327°

	1. Probenahme: 06.05.2014	2. Probenahme 25.09.2014
Wassertemperatur [°C]	16,8	15,8
pH-Wert	8,4	7,9
Elektr. Leitfähigkeit [µS/cm]	561	108
Sauerstoffgehalt [mg/l]	--	--
Wasser	Färbung keine, Geruch keiner, Trübung schwach	keine weiteren Angaben
Sediment	Dunkel braun-schwarz siltiges organisch reiches Feinsediment, teilweise sandig	Dunkel braun-schwarz siltig-sandig organisch reiches Feinsediment beim letzten Hochwasser am Ufer über Steinen und im Gras abgelagert
Probenahmegerät	Schaufel	Schaufel

Bemerkungen: keine

Abbildung 6:
Probenahmestelle
Angern an der March im
Österreichischen
Kartenbild.



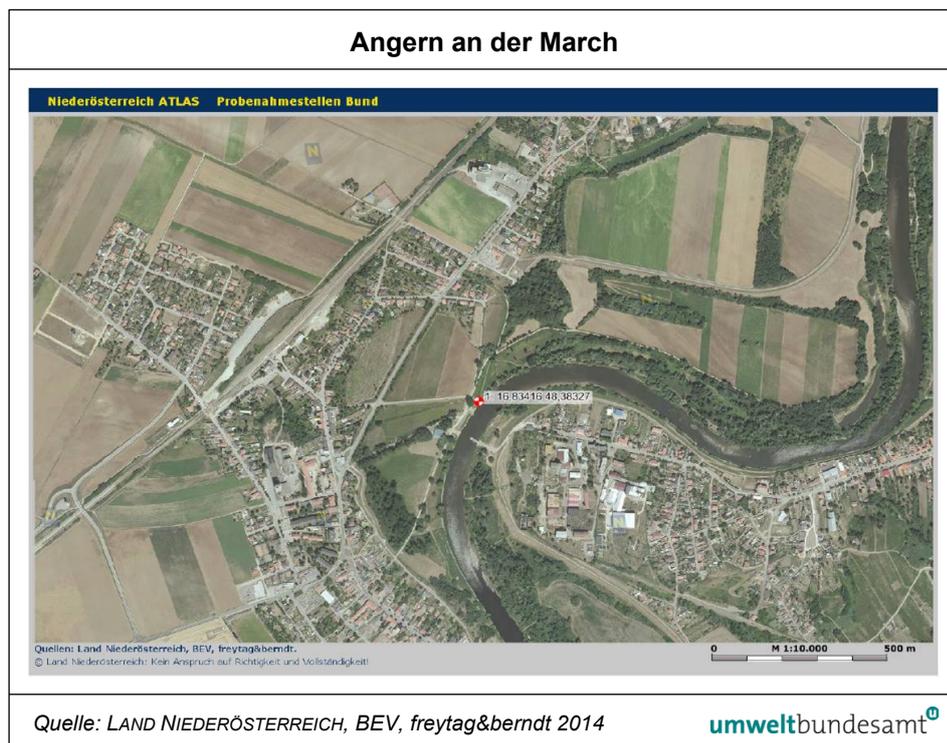


Abbildung 7:
Orthophoto Angern
an der March.

Donau, Wolfsthal

Koordinaten: Rechtswert 16,97397°, Hochwert 48,17088°

	1. Probenahme: 06.05.2014	2. Probenahme 25.09.2014
Wassertemperatur [°C]	15,3	15,3
pH-Wert	7,8	8,3
Elektr. Leitfähigkeit [µS/cm]	--	395
Sauerstoffgehalt [mg/l]	--	--
Wasser	Färbung keine, Geruch keiner, Trübung schwach	keine weiteren Angaben
Sediment	Farbe mittel grau-braun, Geruch keiner, Art Sand-Siltit	mittel grau-braunes sandig-siltiges Sediment
Probenahmegerät	Schaufel	Schaufel

Bemerkungen: keine

Abbildung 8:
Probenahmestelle
Donau, Wolfsthal im
Österreichischen
Kartenbild.

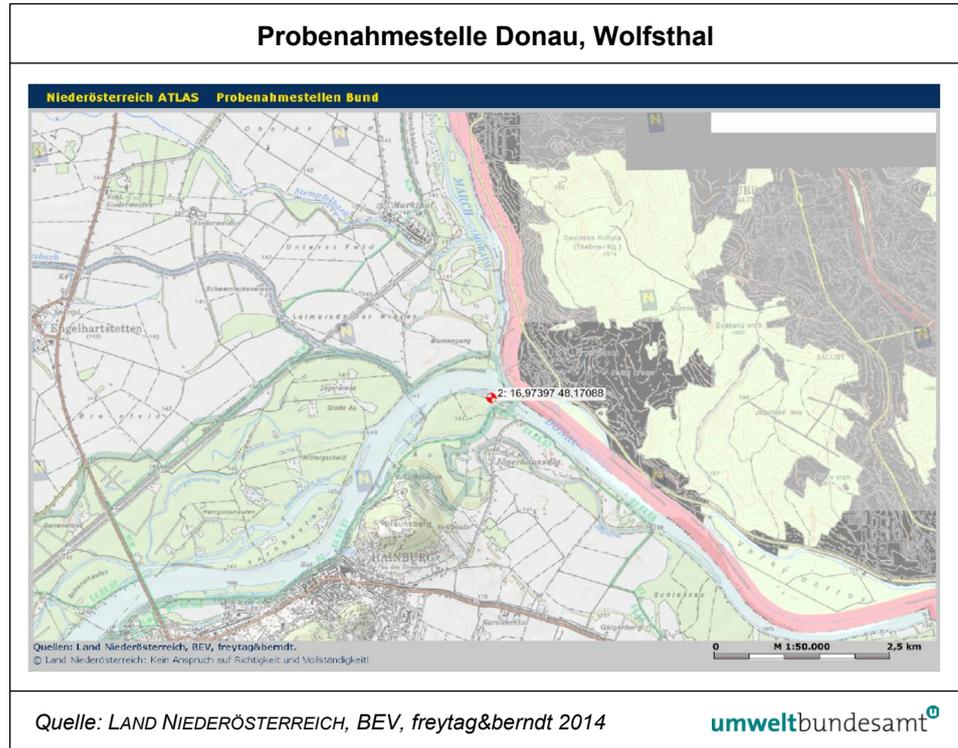
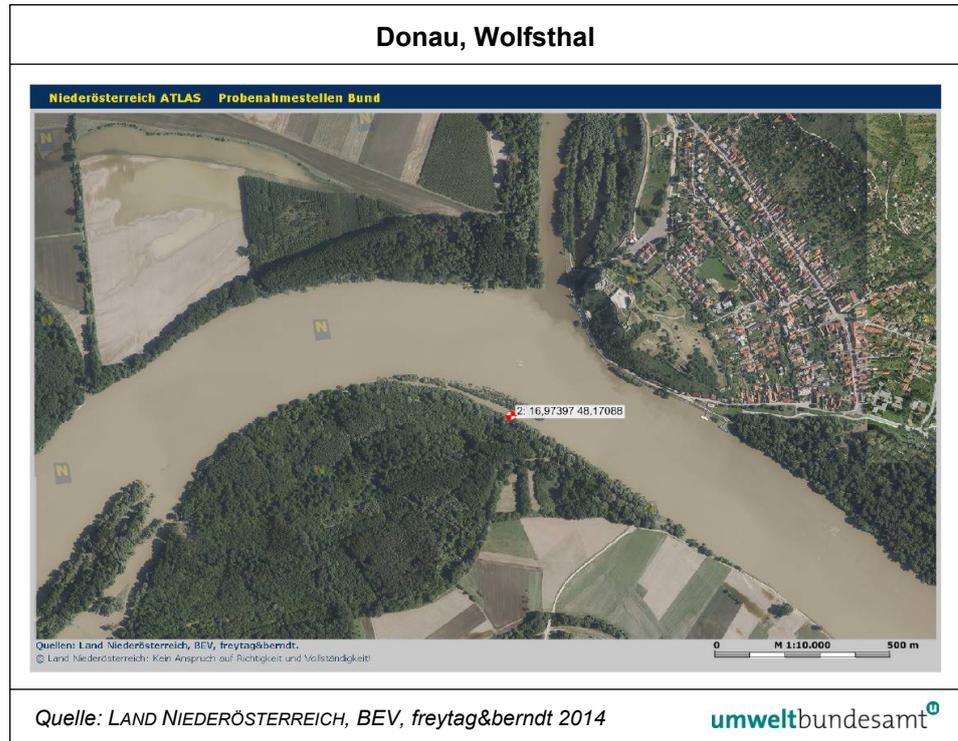


Abbildung 9:
Orthophoto Donau,
Wolfsthal.



2.2.3 Kärnten

Wörthersee, Loretto KSVL, Klagenfurt am Wörthersee

Koordinaten: Rechtswert 14,251854° Hochwert 46,617435°

	1. Probenahme: 28.04.2014	2. Probenahme 29.09.2014
Wassertemperatur [°C]	15	24
pH-Wert	8,5	8,4
Elektr. Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	312	270
Sauerstoffgehalt [mg/l]	12,4	10,85
Wasser	keine weiteren Angaben	keine weiteren Angaben
Sediment	Art hellbraun bis graues Feinsediment (Schluff)	schluffig-schlammiges bis feinsandiges Sediment, hell- bis mittelgrau
Probenahmegerät	Kernrohr	Kernrohr

Bemerkungen: Bootsstege werden nicht gestrichen; Segelboote werden zu 90 % im Winterlager mit meist „VC17m International“ bestrichen.

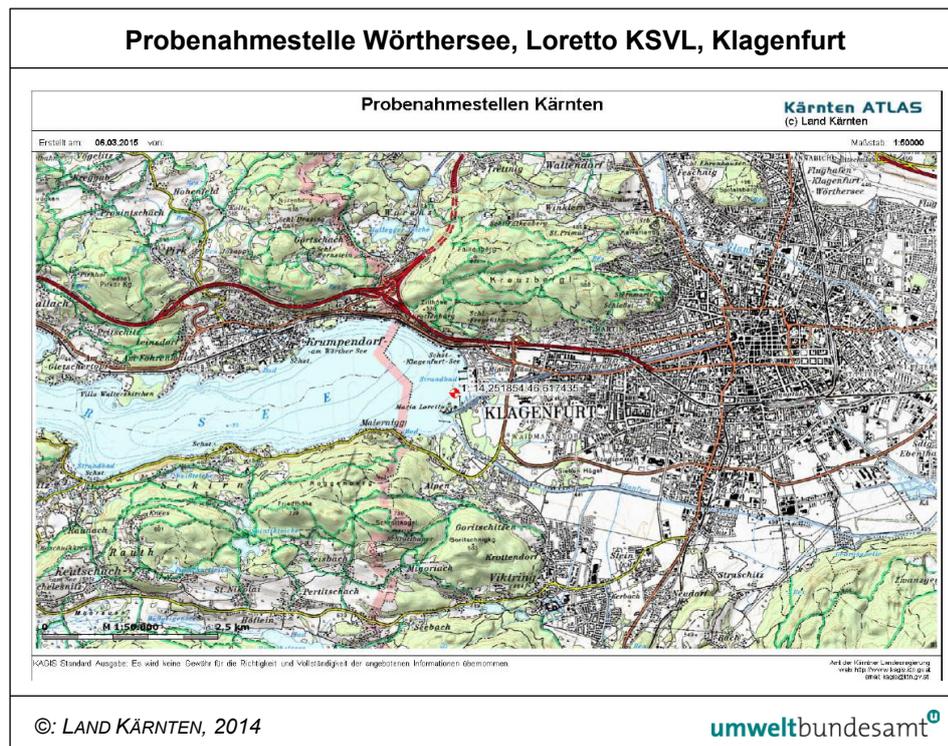
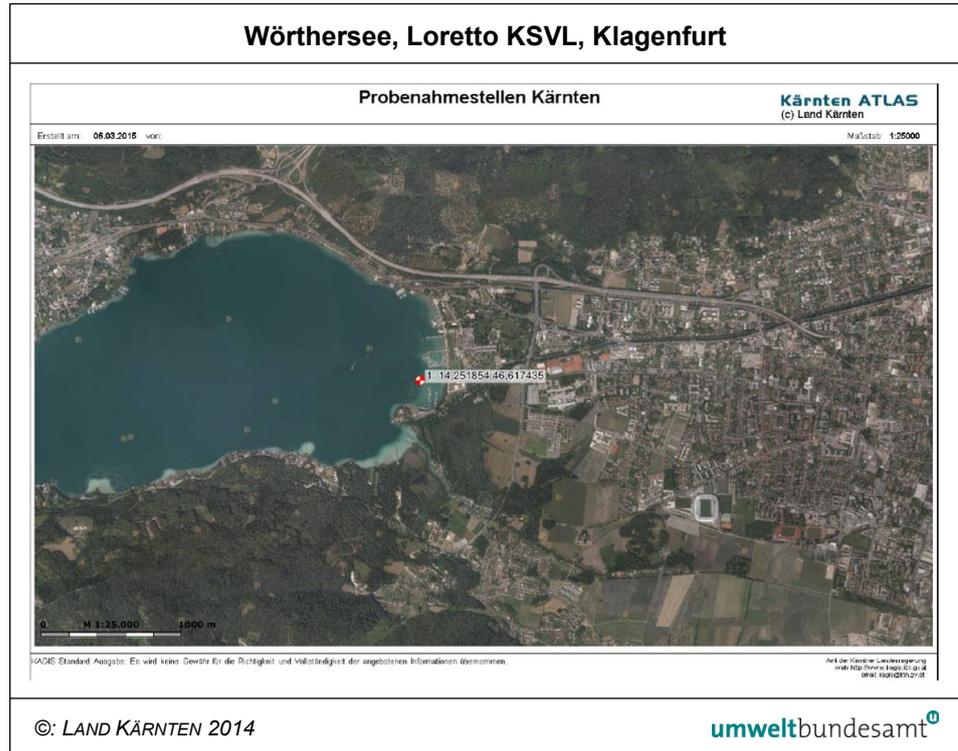


Abbildung 10:
Probenahmestelle
Wörthersee, Loretto
KSVL, Klagenfurt am
Wörthersee im
Österreichischen
Kartenbild.

Abbildung 11:
Orthophoto Wörthersee,
Loretto KSVL,
Klagenfurt am
Wörthersee.



Wörthersee, Werft Schmalzl, Velden am Wörthersee

Koordinaten: Rechtswert 14,048505°, Hochwert 46,610472°

	1. Probenahme: 28.04.2014	2. Probenahme 29.09.2014
Wassertemperatur [°C]	15	19,1
pH-Wert	8,4	8,6
Elektr. Leitfähigkeit [µS/cm]	319	279
Sauerstoffgehalt [mg/l]	11,9	10,9
Wasser	keine weiteren Angaben	keine weiteren Angaben
Sediment	mittelbraun bis schwarz reduziertes Feinsediment (Schluff)	feinsandig, schlammig, schwarz bis dunkelgrau
Probenahmegerät	Kernrohr	Kernrohr

Bemerkungen: Bootsstege werden nicht gestrichen; Segelboote werden zu 90 % im Winterlager mit meist „VC17m International“ bestrichen.



Abbildung 12:
Probenahmestelle
Wörthersee, Werft
Schmalzl, Velden
am Wörthersee im
Österreichischen
Kartenbild.

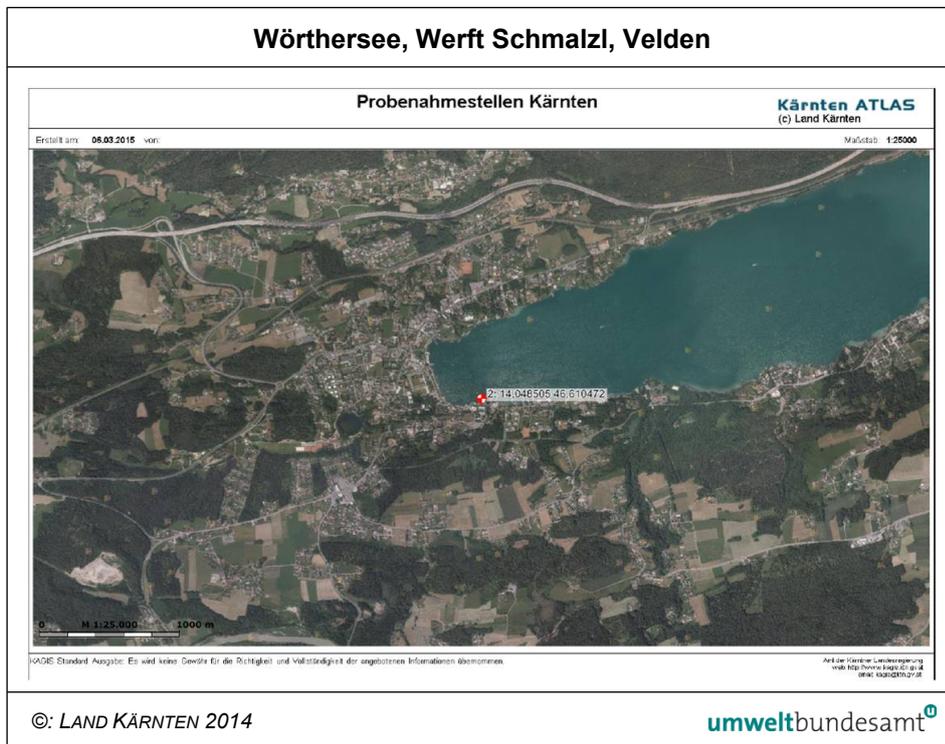


Abbildung 13:
Orthophoto Wörthersee,
Werft Schmalzl,
Velden.

2.2.4 Oberösterreich

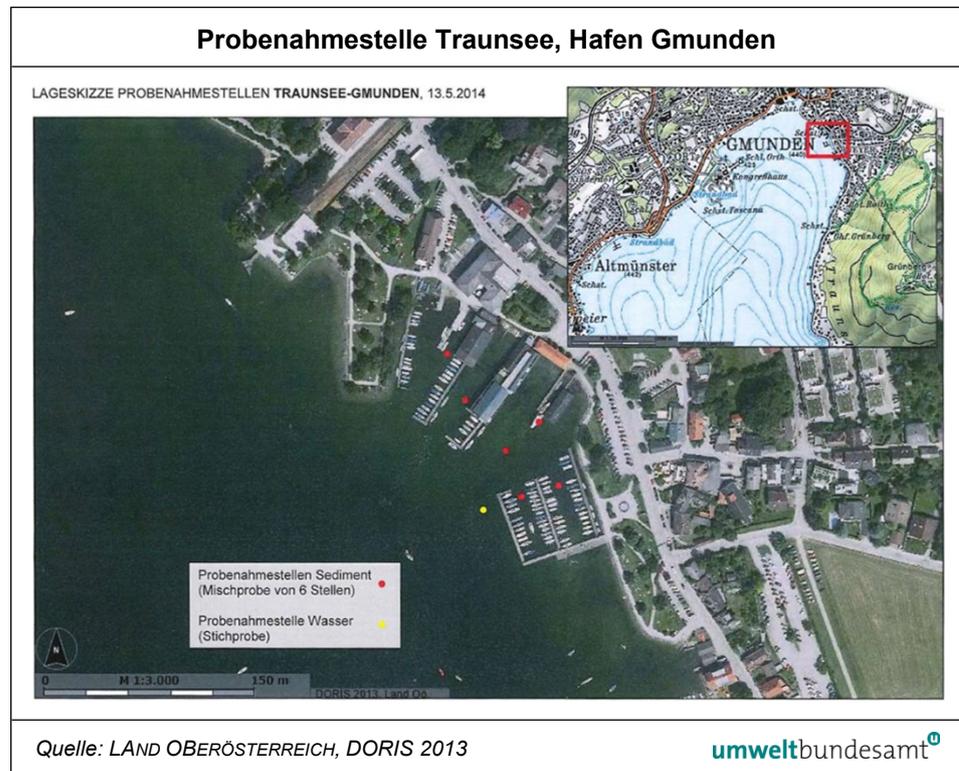
Traunsee, Hafen Gmunden

Koordinaten: Rechtswert 13,805812°, Hochwert 47,913960°

	1. Probenahme: 13.05.2014	2. Probenahme 09.10.2014
Wassertemperatur [°C]	12,0	--
pH-Wert	8,3	--
Elektr. Leitfähigkeit [µS/cm]	295	--
Sauerstoffgehalt [mg/l]	9,9	--
Wasser	farblos, Geruch unauffällig, Trübung klar	farblos, Geruch unauffällig, Trübung klar
Sediment	Art Silt-Ton	Art Sand-Silt
Probenahmegerät	Kernrohr	Kernrohr

Bemerkungen: keine

Abbildung 14:
Probenahmestelle
Traunsee,
Hafen Gmunden im
Österreichischen
Kartenbild und
Orthophoto.



Donau, Linz, Stadthafen, Hafenbecken 2

Koordinaten: Rechtswert 14,318233°, Hochwert 48,313367°

	1. Probenahme: 13.05.2014	2. Probenahme 09.10.2014
Wassertemperatur [°C]	15,3	--
pH-Wert	7,9	--
Elektr. Leitfähigkeit [µS/cm]	418	--
Sauerstoffgehalt [mg/l]	8,4	--
Wasser	farblos, Geruch unauffällig, Trübung leicht bräunlich	farblos, Geruch unauffällig, Trübung leicht bräunlich
Sediment	Art Silt-Ton	Art Silt-Ton
Probenahmegerät	Kernrohr	Kernrohr

Bemerkungen: keine



Abbildung 15:
Probenahmestelle
Donau, Linz, Stadthafen,
Hafenbecken 2 im
Österreichischen
Kartenbild und
Orthophoto.

2.2.5 Vorarlberg

Bodensee, MBSV Rheindelta, W2

Koordinaten: Rechtswert 9,66262189°, Hochwert 47,49196790°

	1. Probenahme: 23.04.2014	2. Probenahme 29.09.2014
Wassertemperatur [°C]	17,0	18,1
pH-Wert	8,2	7,6
Elektr. Leitfähigkeit [µS/cm]	353	285
Sauerstoffgehalt [mg/l]	9,4	6,8
Wasser	Färbung leicht grün, Geruch unauffällig/geruchlos, Trübung schwach	farblos, Geruch unauffällig/geruchlos, keine Trübung, klar
Sediment	Geruch algig-fischig bzw. erdig, Art Sand-Silt	Art Sand-Silt
Probenahmegerät	Kernrohr	Kernrohr

Bemerkungen: Bootsstege werden nicht gestrichen; jährliche Reinigung mit Hochdruckreiniger

Bodensee, Auhafen Hard, W1

Koordinaten: Rechtswert 9,68922077° Hochwert 47,50130432°

	1. Probenahme: 23.04.2014	2. Probenahme 29.09.2014
Wassertemperatur [°C]	14,5	17,4
pH-Wert	7,9	8,0
Elektr. Leitfähigkeit [µS/cm]	434	329
Sauerstoffgehalt [mg/l]	7,6	8,5
Wasser	Färbung leicht grün, Geruch unauffällig/geruchlos, Trübung schwach	farblos, Geruch unauffällig/geruchlos, keine Trübung, klar
Sediment	Geruch algig-fischig bzw. erdig, Art Sand-Silt	Art Silt-Ton
Probenahmegerät	Kernrohr	Kernrohr

Bemerkungen: Bootsstege werden nicht gestrichen

Probenahmestellen Bodensee, MBSV Rheindelta und Auhafen Hard

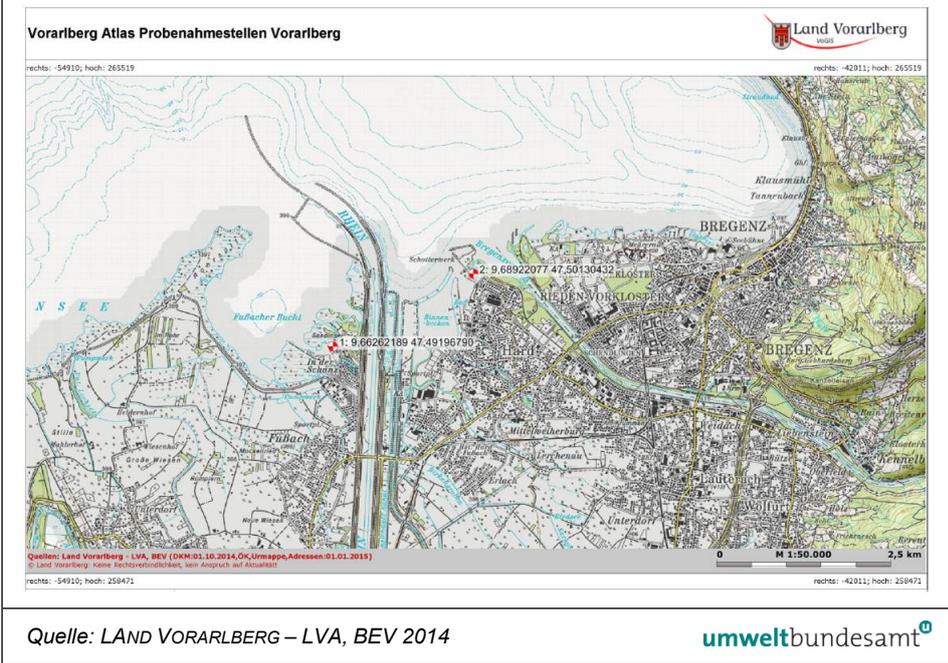


Abbildung 16:
Probenahmestellen
Bodensee,
MBSV Rheindelta und
Auhafen Hard im
Österreichischen
Kartenbild.

Bodensee, MBSV Rheindelta und Auhafen Hard

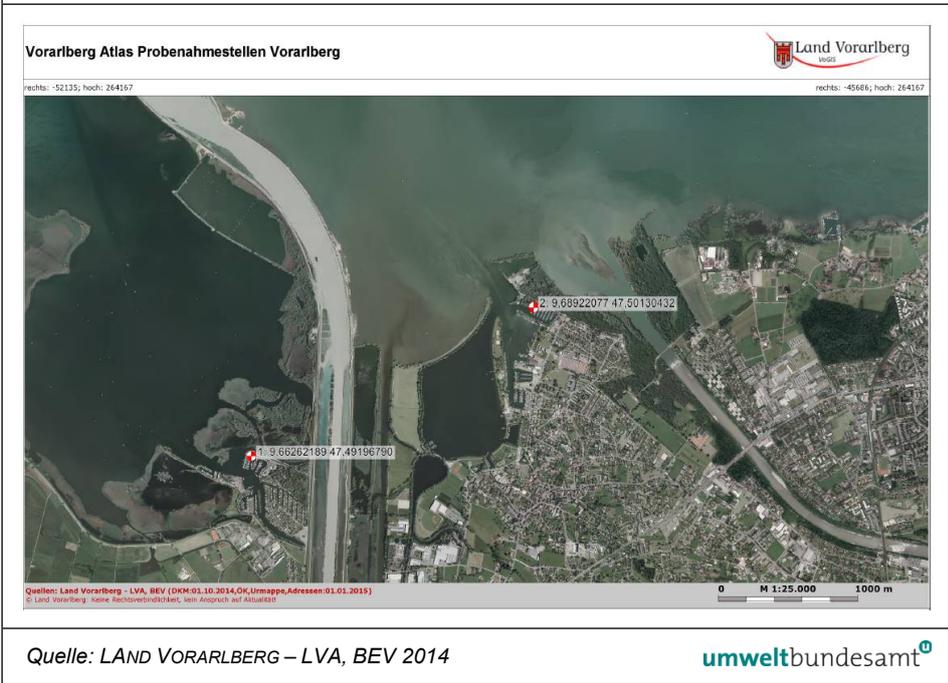


Abbildung 17:
Orthophoto Bodensee,
MBSV Rheindelta,
Auhafen Hard.

2.2.6 Wien

Alte Donau, Laberlweg ggü. Schinaki-Wirt, Nordsteg

Koordinaten: Rechtswert 16,42528°, Hochwert 48,22972°

	1. Probenahme: 26.05.2014	2. Probenahme 15.09.2014
Wassertemperatur [°C]	21,8	18
pH-Wert	8,4	8,2
Elektr. Leitfähigkeit [µS/cm]	310	350
Sauerstoffgehalt [mg/l]	10,0	9,4
Wasser	Farbe leicht grün-gelb, Geruch unauffällig, leicht trüb	Farbe braun-grün, Geruch unauffällig, leicht trüb
Sediment	Farbe stark grau-schwarz, Geruch fischig, Art Silt-Ton	Art Silt-Ton
Probenahmegerät	Kernrohr	Kernrohr

Bemerkungen: keine

Donau Waterworld, 300 m stromaufwärts Reichsbrücke

Koordinaten: Rechtswert 16,42528°, Hochwert 48,22972°

	1. Probenahme: 26.05.2014	2. Probenahme 15.09.2014
Wassertemperatur [°C]	17,2	15
pH-Wert	8,1	8,2
Elektr. Leitfähigkeit [µS/cm]	280	360
Sauerstoffgehalt [mg/l]	10,4	10,3
Wasser	Farbe leicht grün-gelb, Geruch unauffällig, Trübung mäßig	Farbe braun-grün, Geruch unauffällig, trüb
Sediment	Farbe stark grau-schwarz, Geruch fischig, Art Silt-Ton	Art Silt-Ton
Probenahmegerät	Kernrohr	Kernrohr

Bemerkungen: keine

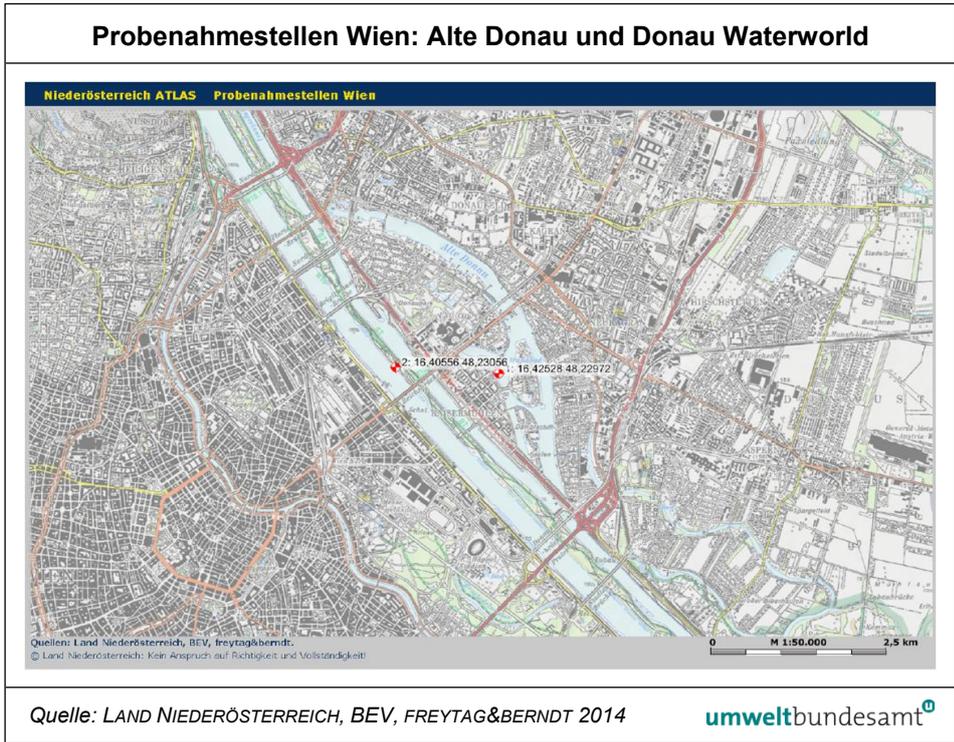


Abbildung 18:
Probenahmestellen Wien:
Alte Donau, Laberweg
ggü. Schinaki-Wirt,
Nordsteg und
Donau Waterworld,
300 m stromauf
Reichsbrücke im
Österreichischen
Kartenbild.



Abbildung 19:
Orthophoto Alte Donau,
Laberweg ggü.
Schinaki-Wirt, Nordsteg
und Donau Waterworld,
300 m stromauf
Reichsbrücke.

2.3 Chemische Analytik

Analyse der Wasserproben

Die Wasserproben wurden mit einer isotopenmarkierten Surrogatstandardlösung versetzt und mittels Direktinjektion in ein Flüssigchromatographie-Tandemmassenspektrometrie-System (LC-MS/MS) analysiert. Im positiven Ionisierungsmodus wurden die Analyten auf einer Kinetex C8-Säule mit einem Lösungsmittelgradienten chromatographisch getrennt, im negativen Modus erfolgte die Trennung auf einer Eclipse Plus C18-Säule. Die Identifizierung erfolgte über zwei substanzspezifische MRM-(multiple reaction monitoring) Übergänge, die Quantifizierung über eine externe Kalibrierung.

Aufbereitung der Sedimentproben

Die Extraktion der Sedimentproben erfolgte nach einer modifizierten QuEChERS-Methode (FUHRMANN et al. 2014). Dabei wird die lyophilisierte Probe mit einer isotopenmarkierten Surrogatmischung und Wasser versetzt, mittels saurem Acetonitril extrahiert, und der Extrakt wird mit QuEChERS-Salzen gereinigt. Die Messung erfolgt analog zu den Wasserproben. Zur Qualitätssicherung wurden zwei Sedimentproben zusätzlich mit einem Standard dotiert, um Wiederfindungsraten für alle Substanzen zu bestimmen. Bei Wiederfindungsraten < 85 % wurden gefundene Gehalte mit der Wiederfindung korrigiert. Die Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) sind in Tabelle 4 angeführt. Die geschätzte Messunsicherheit liegt für Wasserproben bei 15 %, für Sediment bei 25 %.

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Tabelle 4:
Analytische
Nachweis- und
Bestimmungsgrenzen.

Wirkstoffe (Metaboliten)	Sediment (µg/kg TM)		Wasser (µg/L)	
	NG	BG	NG	BG
Diuron	0,25	0,5	0,002	0,004
Ethylenthioharnstoff	1	2,0	0,025	0,05
Cybutryn	0,25	0,5	0,007	0,014
NNOA	1	2,0	0,005	0,01
NNOMA	-	-	0,025	0,05
DCOIT	0,25	0,5	0,005	0,01
N,N-DMS	1	2,0	0,01	0,02
DMST	0,25	0,5	0,0025	0,005
Dichlofluanid	2,5	5,0	0,025	0,05
Tolyfluanid	2,5	5,0	0,025	0,05
DMSA	1	2,0	0,025	0,05

3 ERGEBNISSE

3.1 Wasserproben

Beim ersten Durchgang im April/Mai 2014 konnten Antifoulingwirkstoffe bei fünf der ausgewählten Messstellen nachgewiesen werden (siehe Abbildung 20). Bei den gemessenen Wirkstoffen/Metaboliten handelte es sich um DCOIT, N,N-DMS, DMST und DMSA (Metaboliten von Dichlofluanid und Tolyfluanid).

**Probenahme
Frühjahr – vor
Bootssaison**

Der Wirkstoff DCOIT wurde unter der Bestimmungsgrenze (BG) von 0,01 µg/L bei der Messstelle MBSV Reindelta detektiert. Die Bestimmungsgrenze ist die analytische Grenze, unterhalb derer die Stoffkonzentration nicht mehr mit ausreichender Sicherheit bestimmt werden kann. Daher wurden Konzentrationen < BG mit dem Wert der halben Bestimmungsgrenze in Abbildung 20 dargestellt.

Die Metaboliten von DCOIT, NNOMA und NNOA konnten ebenso wie der Metabolit von Zineb, ETU an keiner Messstelle nachgewiesen werden.

Tolyfluanid und Dichlofluanid wurden in keiner Probe, ihr Metabolit N,N-DMS jedoch mit Werten unter der Bestimmungsgrenze (0,02 µg/L – Alte Donau und Bodensee, Auhafen Hard), mit 0,022 µg/L (Bodensee MBSV Reindelta), mit 0,057 µg/L (Neusiedlersee Yachthafen West) und mit 0,16 µg/L (Neusiedlersee, Yachthafen Rust) nachgewiesen.

Drei Messstellen zeigten Positivfunde von DMST (Abbauprodukt von Tolyfluanid) mit 0,0052 µg/L beim Neusiedlersee Yachthafen Rust und < BG von 0,005 µg/L beim Bodensee MBSV Rheindelta und Neusiedlersee Yachthafen West. DMSA (Abbauprodukt von Dichlofluanid) wurde im Frühjahr nur bei der Messstelle Neusiedlersee Yachthafen Rust mit 0,11 µg/L nachgewiesen.

Beim zweiten Durchgang der Probenahme im September/Okttober waren bei sieben der zwölf Messstellen Positivfunde von N,N-DMS, DMST, DMSA und Cybutryn zu verzeichnen (siehe Abbildung 20).

**Probenahme
Herbst – Ende
der Bootssaison**

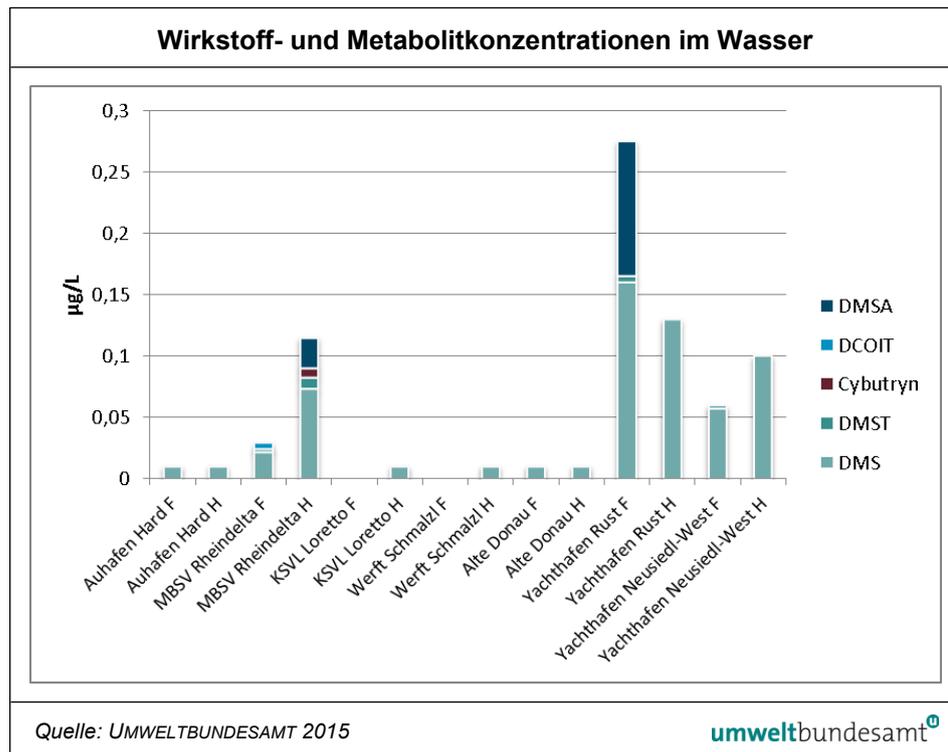
Bei den zwei Messstellen (Wörthersee KSVL Loretto und Werft Schmalzl), die im Frühjahr keine Nachweise zeigten, lagen die Werte von N,N-DMS < BG von 0,02 µg/L. Auch am Bodensee (Auhafen Hard) und an der Alten Donau wurden N,N-DMS unter der BG gemessen. Die Werte bei den Messstellen MBSV Rheindelta, Neusiedlersee Yachthafen Rust und West betragen 0,073, 0,13 und 0,1 µg/L.

Die Positivfunde von DMST und DMSA wurde nur an einer Messstelle (MBSV Rheindelta) im Herbst mit 0,01 µg/L und < BG von 0,05 µg/L gemessen. Cybutryn konnte an dieser Messstelle ebenfalls < BG von 0,014 µg/L detektiert werden.

Die Messstellen Donau Waterworld (Sporthafen), Donau Linz Hafenbecken 2, Donau Wolfsthal, March Angern und Traunsee Hafen Gmunden zeigten keine Positivfunde der Wirkstoffe und Abbauprodukte in der Wasserphase auf.

**Messstellen ohne
Positivfunde**

Abbildung 20:
Positivfunde im
Vergleich Frühjahr (F)
und Herbst (H)
(Werte > NG aber
< BG wurden mit
BG/2 angegeben).



Miterfassung von Diuron

Diuron wurde an folgenden Messstellen nachgewiesen: Bodensee Auhafen (Herbst < BG von 0,004 µg/L), MBSV Rheindelta (Frühjahr < BG, Herbst 0,009 µg/L), March Angern (Frühjahr < BG, Herbst 0,0058 µg/L), Alte Donau Laberweg (Frühjahr 0,057 µg/L, Herbst < BG), Neusiedler See Yachthafen Rust (Frühjahr 0,004 µg/L, Herbst < BG). Kein Messergebnis liegt über der Umweltqualitätsnorm von 0,2 µg/L für den jährlichen Durchschnitt und der zulässigen Höchstkonzentration von 1,8 µg/L (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2005).

3.2 Sediment

Cybutryn am häufigsten detektiert

Im Sediment konnten zwei der ausgewählten Antifoulingwirkstoffe an 9 von 12 Messstellen nachgewiesen werden. Cybutryn war mit Abstand der am häufigsten gemessene Wirkstoff mit einer maximalen Konzentration von 3,8 µg/kg Trockenmasse (TM). Abbildung 21 zeigt eine Übersicht der gemessenen Konzentrationen für beide Beprobungszeiträume.

Bei der ersten Beprobung im Frühjahr lagen die Cybutryn-Werte bei 1,4 µg/kg TM (Bodensee, Auhafen Hard), 1,6 µg/kg TM (Bodensee, MBSV Rheindelta), 3,8 µg/kg TM (Wörthersee, Werft Schmalzl), 1,3 µg/kg TM (Traunsee, Hafen Gmunden), 0,62 µg/kg TM (Alte Donau, Laberweg), 0,69 µg/kg TM (Neusiedler See, Yachthafen Rust) und < Bestimmungsgrenze (BG) von 0,5 µg/kg TM (Neusiedler See Yachthafen Neusiedl-West).

Unterschiede der beiden Probenahmen wenig ausgeprägt

Bei der zweiten Probenahme im Herbst wiesen bis auf die Alte Donau alle genannten Messstellen Positivfunde mit folgenden Konzentrationen auf: 1,6 µg/kg TM (Bodensee, Auhafen Hard), 1,4 µg/kg TM (Bodensee, MBSV Rheindelta),

1,6 µg/kg TM (Wörthersee, Werft Schmalzl), 1,1 µg/kg TM (Traunsee, Hafen Gmunden), 0,72 µg/kg TM (Neusiedler See, Yachthafen Rust) und < BG von 0,5 µg/kg TM (Yachthafen Neusiedl-West sowie Wörthersee, KSVL Loretto).

Nur eine Messstelle (Donau, Hafenbecken Linz) wies DCOIT-Gehalte von > 0,25 µg/kg TM auf, eine exakte Bestimmung war aufgrund der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/kg nicht möglich.

Für die Messstellen Donau Wolfsthal, March Angern und Donau Waterworld konnte keine Belastung des Sediments über den Nachweisgrenzen für die ausgewählten Wirkstoffe/Metaboliten festgestellt werden.

Detektion von DCOIT

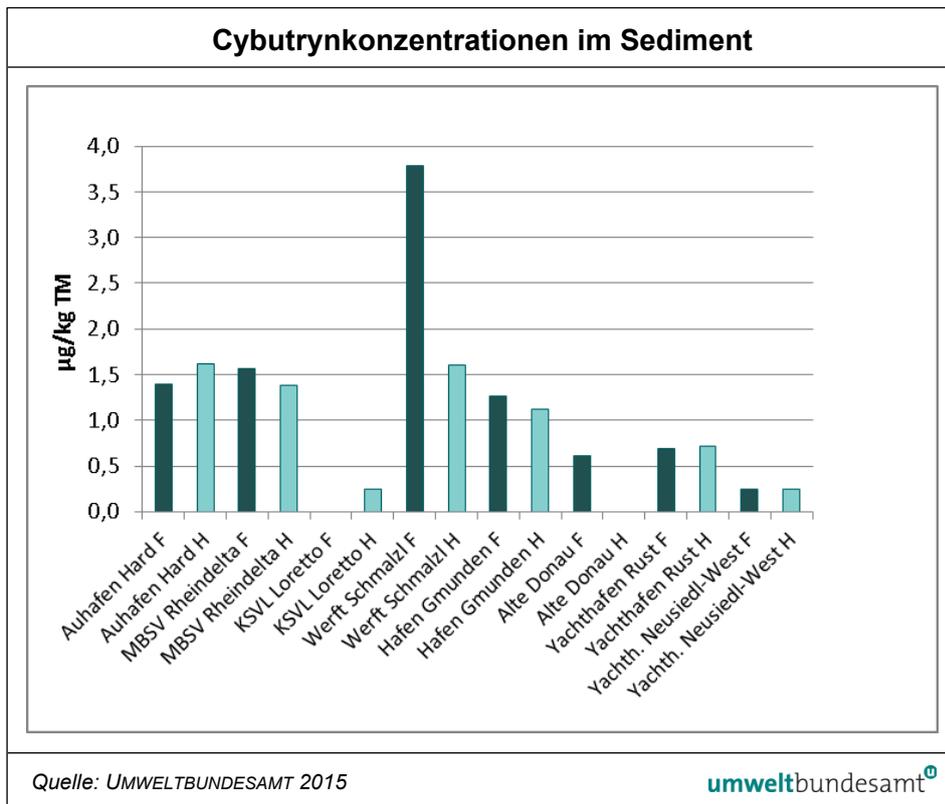


Abbildung 21: Positivfunde von Cybutryn im Sediment, Vergleich Frühjahr (F) und Herbst (H) (Werte > NG aber < BG wurden mit BG/2 angegeben).

Diuron wurde wie in Kapitel 3.1 miterfasst und an 8 Messstellen im Sediment nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen wurden im Yachthafen Rust am Neusiedler See mit 1,4 und 1,5 µg/kg TM im Frühjahr und Herbst gemessen. Der Yachthafen Neusiedl-West wies Werte von 0,79 und 0,84 µg/kg TM auf. Am Bodensee lagen die Werte bei 1,3 und 1 µg/kg im Frühjahr und bei 0,87 und 0,91 µg/kg TM im Herbst für die beiden Probenahmestellen HBSV Rheindelta und Auhafen Hard. Die Alte Donau Laberweg erreichte nur im Frühjahr einen Wert von 0,84 µg/kg. Unter der BG von 0,5 µg/kg TM wurde der Wirkstoff am Wörthersee Werft Schmalzl und in March Angern in beiden Beprobungszeiträumen gefunden. Am Traunsee, Hafen Gmunden stiegen die Werte von < BG im Frühjahr auf 0,65 µg/kg TM im Herbst an.

Ergebnisse Diuron

4 DISKUSSION UND AUSBLICK

erstmaliger Nachweis von „booster“ Bioziden in Marinas

Erstmals wurden in österreichischen Sportboothäfen/Werften die Antifoulingwirkstoffe Cybutryn, DCOIT, Tolyfluanid und Dichlofluanid, die beiden letzteren indirekt durch die Detektion ihrer Metaboliten N,N-DMS, DMST und DMSA, nachgewiesen. Die Werte für Cybutryn im Wasser und in den Sedimenten lagen über der JD-UQN und dem spezifische Qualitätsstandard für Sediment.

Das Profil der nachgewiesenen Wirkstoffe in Wasser und Sediment zeigte deutliche Unterschiede: Während der Metabolit N,N-DMS (Abbauprodukt von Tolyfluanid und Dichlofluanid) mit maximal 0,16 µg/L an 7 von 10 Häfen/Werften (Messstellen) am häufigsten in der Wasserphase nachgewiesen wurde, war dies für Sedimentproben der Wirkstoff Cybutryn an acht Messstellen (Maximalwert von 3,8 µg/kg TM). Dieses Ergebnis stimmt gut mit den beschriebenen Adsorptionskonstanten in Kapitel 1.3 überein, die für eine grobe Abschätzung des Verteilungsverhaltens in der Umwelt herangezogen werden können.

Einträge auch aus anderen Quellen möglich

Insgesamt ist das Wissen über Biozid-Einträge (Ausmaß, Eintragspfade) in Gewässer noch sehr gering (KAHLE & NÖH 2009). Daher können Einträge aus anderen lokalen oder diffusen Quellen für den Metaboliten N,N-DMS nicht ausgeschlossen werden. Tolyfluanid und Dichlofluanid werden noch als Beschichtungsmittel und als Holzschutzmittel eingesetzt, wobei Dichlofluanid als Wirkstoff in Österreich für Holzschutz zurzeit nicht zulässig ist, da kein Antrag auf Zulassung eines Biozidproduktes trotz Zulassungspflicht gestellt wurde.

Der Lokalausgang der ProbenehmerInnen ergab für den Neusiedler See, dass die Steganlagen etwa die letzten 5 Jahre nicht gestrichen worden sind. Auch Angaben zum Bodensee, der die zweithöchste N,N-DMS Belastung aufwies, schließt eine lokale Quelle von Bootsstegen eher aus, da diese nicht gestrichen werden (jährliche Reinigung mit Hochdruckreiniger).

N,N-DMS am häufigsten im Wasser nachgewiesen

Für die anderen Messstellen mit Positivfunden (unter der Bestimmungsgrenze), wurden keine näheren Angaben gemacht. Die Messungen von Tolyfluanid in der March im Jahr 2008 lagen unter der Nachweisgrenze von 0,03 µg/L (H₂O-Fachdatenbank⁹). Im Grundwasser wurde N,N-DMS an 265 Standorten über dem Schwellenwert von 0,1 µg/L gemessen, 8 % der Messstellen wurden als gefährdet eingestuft (PHILIPPITSCH & GRATH 2014). Mögliche Ursache könnte die ehemals weit verbreitete Anwendung im Obstbau sein. In Deutschland wurde N,N-DMS in Oberflächengewässern mit 0,05 bis 0,1 µg/L und im Grundwasser mit 0,1 bis 1,0 µg/L nachgewiesen (SCHMIDT et al. 2008). Die häufige Wiederfindung von N,N-DMS im Vergleich zu anderen ausgewählten Wirkstoffen und Metaboliten kann auch auf die hohe Persistenz (siehe Kapitel 1.3) zurückgeführt werden. N,N-DMS ist ein Vorläufer des krebserregenden Stoffes N-Nitrosodimethylamin (NDMA), der während der Ozonierung bei der Trinkwasseraufbereitung entstehen kann.

Der PNEC von N,N-DMS liegt bei 10 mg/L (FINNLAND 2009). Daher kann davon ausgegangen werden, dass keine unannehmbaren Auswirkungen auf aquatische Organismen unter dieser Konzentration zu erwarten sind. Bei kontinuierlichem

⁹ H₂O-Fachdatenbank: Erhebung der Wassergüte in Österreich gemäß Wassergüte-Erhebungsverordnung BGBl. Nr. 338/1991 i.d.g.F. (gültig bis Dezember 2006) bzw. Gewässerzustandsüberwachungsverordnung BGBl. Nr. 479/2006 i.d.g.F.; BMLFUW, Sektion IV; Ämter der Landesregierungen

Eintrag ist jedoch eine weitere Anreicherung dieser Verbindung zu erwarten. N,N-DMS wurde in keiner Sedimentprobe nachgewiesen.

DMST (ein Metabolit von Tolyfluanid und möglicher Vorläufermetabolit von N,N-DMS) war im Bodensee und Neusiedlersee in geringeren Konzentrationen wie N,N-DMS nur in der Wasserphase mit Werten von 0,01 und 0,0052 µg/L (in drei von zehn Häfen/Werften) nachweisbar. Im Wasser und Sediment war Tolyfluanid nicht nachweisbar. Der Einsatz von Tolyfluanid in Binnengewässern wird laut Industrieangaben nicht weiter geplant (siehe Kapitel 1.3).

In einer Vergleichsstudie aus Deutschland aus dem Jahr 2013 wurden 34 Marinas in Binnengewässern beprobt, dabei wurde DMST in 16 Wasserproben (erste Zwischenergebnisse) über der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/L nachgewiesen. Tolyfluanid und Dichlofluanid waren nicht über den Bestimmungsgrenzen nachweisbar (M. Feibicke, E-Mail vom 27. März 2014).

Der lokale oder diffuse Eintrag/Einsatz von Dichlofluanid ist durch den Nachweis des Metaboliten DMSA an jeweils einer Messstelle am Bodensee (< BG von 0,05 µg/L) und Neusiedlersee (maximaler Wert von 0,11 µg/L) belegt. DMSA wurde in deutschen Binnengewässern in Hafenbereichen insgesamt an 24 von 34 Standorten über der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/L gemessen. In marinen Wasserproben von drei Häfen in Griechenland vor und während der Bootssaison erreichte DMSA maximale Werte bis 0,036 µg/L, wobei die meisten Positivfunde im August 2013 gemessen wurden. Dichlofluanid war in den Wasserproben nicht detektierbar (HAMWIJK et al. 2005). Die maximal gemessene Konzentration von DMSA dieser Studie liegt über den Werten aus Griechenland. Österreichische Vergleichswerte in der H₂O-Fachdatenbank liegen für diese Verbindung nicht vor. Positivfunde in den Sedimentproben gab es keine. Dichlofluanid wurde weder in der Wasserphase noch im Sediment an den ausgewählten Messstellen nachgewiesen.

Die gemessene Konzentration liegt unter dem PNEC für DMSA für Oberflächengewässer von 194 µg/L (GROßBRITANNIEN 2006).

Der Nachweis von Dichlofluanid in Gewässern mit Bootsaktivität wird kontroversiell gesehen. Zwar gibt es etliche Literaturhinweise zu Positivfunden von Dichlofluanid, ein Review aus dem Jahr 2010 nennt als Gründe jedoch auch falsch positiv Messungen durch eine zu unspezifische Nachweismethode. (THOMAS & BROOKS 2010).

DCOIT wurde nur einmal unter der Bestimmungsgrenze (BG) von 0,01 µg/L im Frühjahr am Bodensee (MBSV Rheindelta) in der Wasserphase gemessen. Diese Messstelle wies mit 6 nachgewiesenen Wirkstoffen/Metaboliten die höchste Anzahl an Positivfunden auf. Im Sediment war DCOIT im Herbst im Hafenbecken in Linz (Donau) < BG von 0,5 µg/kg TM als einziger positiver Fund bei dieser Messstelle detektierbar. DCOIT wird jedoch als Schutzmittel auch in anderen Produktarten eingesetzt (siehe Kapitel 1.3), daher können andere mögliche Quellen nicht völlig ausgeschlossen werden. Monitoringstudien mit DCOIT sind nicht sehr häufig in der Literatur dokumentiert (THOMAS & BROOKS 2010). Für DCOIT sind endokrine Effekte auf Transmitterstoffe im Gehirn und auf reprotoxische Endpunkte in Fischen in der Literatur beschrieben (CHEN et al. 2014). Aufgrund des raschen Abbaus von DCOIT im Wasser wäre der Nachweis der DCOIT-Metaboliten NNOMA und NNOA zu erwarten gewesen.

indirekter Nachweis von Tolyfluanid

Positivfunde an 2 Messstellen von DSMA

DCOIT in Wasser und Sedimentprobe

Vergleichswerte für DCOIT für heimische Gewässer liegen nicht vor (H₂O-Fachdatenbank). In 34 beprobten Marinas in deutschen Binnengewässern konnte DCOIT nicht über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden (M. Feibicke, E-Mail vom 27. März 2014).

**Überschreitung der
Cybutryn JD-UQN
nach RL 2013/39/EU**

Cybutryn wurde nur einmal unter der Bestimmungsgrenze von 0,014 µg/L im Herbst am Bodensee (MBSV Rheindelta) in der Wasserprobe gefunden. Dieser Wert liegt über dem jährlichen Durchschnitt der Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) von 0,0025 µg/L, jedoch unter der zulässigen Höchstkonzentration von 0,016 µg/L (ZHK-UQN). Laut Richtlinie 2008/105/EG ist die als Jahresdurchschnittswert ausgedrückte Umweltqualitätsnorm so festgelegt, dass sie einen angemessenen Schutz der aquatischen Umwelt und der menschlichen Gesundheit vor den Folgen von Langzeitexposition bietet, während die zulässigen Höchstkonzentrationen vor den Folgen von Kurzzeitexposition schützen. Auch wenn ein Vergleich von Einzelmessungen mit der JD-UQN nicht zulässig ist, deutet die Messung darauf hin, dass ein potenzielles Risiko der Zielverfehlung bestehen könnte. Dies wird durch die Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen bestätigt. Zudem ist auf die angewandte analytische Methode zu verweisen, deren Nachweisgrenze deutlich über der JD-UQN lag. Zur Abklärung sind weitere Untersuchungen mit ausreichend sensitiven Methoden erforderlich.

Für Deutschland (50 Standorte, Nordsee, Ostsee und Binnengewässer) war die JD-UQN an 35 der 50 gemessenen Standorte bei einer einmaligen Probenahme überschritten, Werte > 0,016 µg/L traten an 5 Standorten mit einem Spitzenwert von 0,11 µg/L in einem Binnensportboothafen auf (FEIBICKE et al. 2014).

Es ist nicht auszuschließen, dass bei einer niedrigeren Nachweisgrenze in Anlehnung an die deutschen Ergebnisse mehr Positivfunde detektiert worden wären. Das Ziel des Projektes war jedoch, bei zwei Probenahmen (vor und nach der Schifffahrtssaison) mit zwei analytischen Methoden kostengünstig einen Überblick über in österreichischen Binnengewässern vorhandene Konzentrationen von möglichst vielen bioziden Wirkstoffen und Abbauprodukten zu bekommen. Eine niedrigere Nachweisgrenze hätte zusätzlichen Mehraufwand bedeutet.

**Vergleichswerte
Bodensee**

Im Vergleich zu Cybutryn-Daten vom Bodensee, die aus dem Jahr 1996 stammen, liegen die Werte in etwa bei den Ergebnissen vom Yachthafen Lindau (< 0,002 µg/L bis 0,010 µg/L). Hohe Konzentrationen bis 0,112 µg/L und 0,064 µg/L wurden im Yachthafen Meichle & Mohr/Gohren und im Yachthafen Lindau-Zech gemessen (WATERMANN et al. 1999). Die Hintergrundbelastung von Sediment wurde mittels einer Profillinie zwischen Fischbach und Uttwil mit fünf Proben ermittelt. Cybutryn war in keiner der Sedimentkerne (Datierung 1986 bis 1999) nachweisbar (NG 1 µg/kg TM). Weitere österreichische Vergleichswerte in der H₂O-Fachdatenbank liegen nicht vor.

**internationale
Vergleichswerte**

Gemessene Cybutryn-Konzentrationen in internationalen (marinen) Häfen zeigen eine große Variation auf, die höchsten Konzentrationen wurden an Antifouling-Farbparkeln gemessen (THOMAS & BROOKS 2010). In der Literatur sind Werte für Süßwasser zwischen n.n. (nicht nachweisbar) bis 0,145 µg/L im Genfer See (Jahre 1994 bis 1995, 1999), 0,010–0,260 µg/L in einem Fließgewässer in Portugal (Jahr 1999) und 0,0016–0,042 µg/L für Flussmündungen in den Niederlanden (Jahre 1996, 1996 bis 1997) beschrieben (KONSTANTINOU & ALBANIS 2004).

Positivfunde waren zu Ende der Bootssaison in zwei Studien in Großbritannien häufiger (LAMBERT et al. 2006, VOULVOULIS et al. 2000). In der Studie aus dem Jahr 2006, die die Belastung von Cybutryn und dem Metaboliten GS 26575 in

Oberflächengewässern (22 Messstellen, 3 Probenahmen) mit einer hohen Freizeitbootsdichte ermittelte, waren die Cybutryn-Werte mit bis zu 2,43 µg/L extrem hoch. Auch der Metabolit GS 26575 war zu Ende der Bootssaison an 19 Messstellen mit bis zu 0,139 µg/L nachweisbar.

In deutschen Binnengewässerhäfen war GS 26575 in 14 der 34 beprobten Marinas nachweisbar (M. Feibicke, E-Mail vom 27. März 2014). Der Metabolit weist ein ähnliches Wirksamkeits- und Toxizitätsprofil (auch endokrine Wirkungen) auf wie Cybutryn (NIEDERLANDE 2014).

Für die gemessenen Wirkstoffe/Metaboliten war kein klarer Trend für einen Anstieg zu Ende der Bootssaison im Wasser erkennbar. Zwar stiegen die Anzahl und Höhe der Positivfunde am Bodensee MBSV Rheindelta im Herbst an, am Neusiedler See Yachthafen Rust sanken jedoch die Konzentrationen und Detektionen. Aufgrund der kleinen Stichprobe ist daher eine Aussage nicht möglich.

Cybutryn war (bis auf Diuron) der am häufigsten gemessene Wirkstoff im Sediment. Die gemessenen Werte liegen alle über dem spezifischen, nicht rechtsverbindlichen Qualitätsstandard für benthische Organismen von 0,18 µg/kg TM (SCHWEDEN 2011).

Für Sedimentbewohner liegt der PNEC für Cybutryn und GS 26575 bei 0,04 µg/kg TM (NIEDERLANDE 2014). Da der Metabolit GS 26575 nicht gemessen wurde, ist davon auszugehen, dass die Belastung noch höher sein könnte. Adverse Effekte für das Kompartiment Sediment können nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund der Persistenz (Langlebigkeit) von Cybutryn und GS 26575 ist bei kontinuierlichem Eintrag/Freisetzung mit einer weiteren Anreicherung zu rechnen.

kein klarer Trend bei den beiden Probenahmen

Überschreitung der Cybutryn-Qualitätsnorm für Sediment

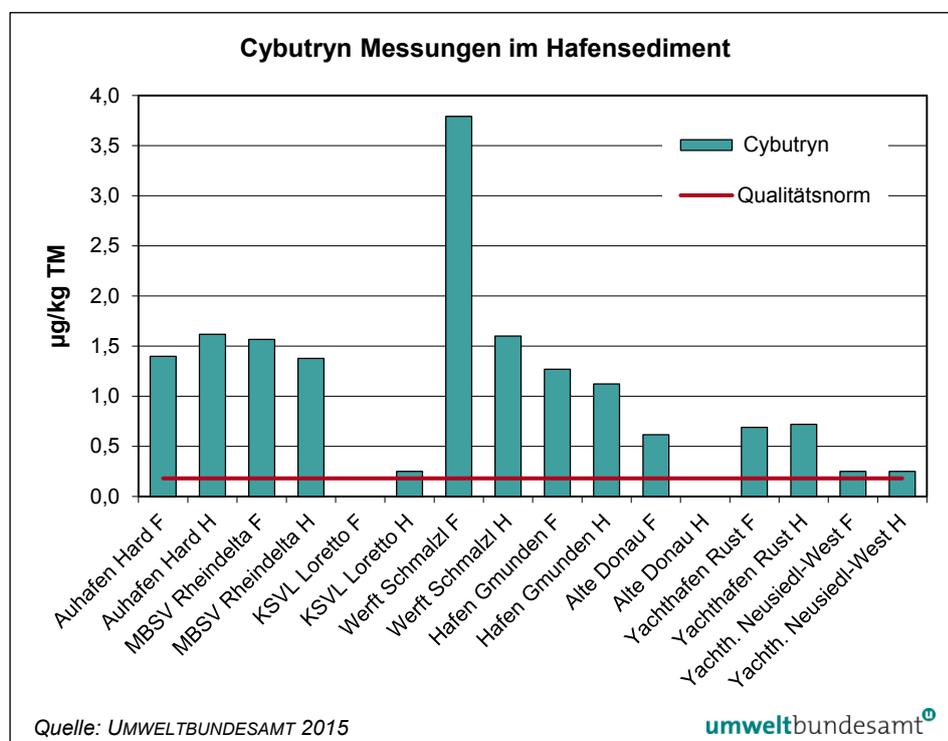


Abbildung 22: Cybutryn Messungen im Hafensediment von 8 Messstellen im Vergleich zum spezifischen Qualitätsstandard für Sedimentbewohner.

Sedimentmessungen vor und nach Ende der Bootssaison in Großbritannien zeigten keinen ausgeprägten Trend an 15 Messstellen im Blackwater Ästuar. Die Werte lagen zwischen n.n. und 222,3 ppb (VOULVOULIS et al. 2000). Auch in der vorliegenden Untersuchung war kein klarer Trend erkennbar. Im Sediment vom Genfer See war Cybutryn mit 2,5–8,0 µg/kg nachweisbar (KONSTANTINOU & ALBANIS 2004).

Einträge von Cybutryn können aber nicht nur auf die Verwendung als Antifouling zurückzuführen sein, sondern auch aus historischen Verwendungen als Schutzmittel für andere Materialien stammen (siehe Kapitel 1.3). Aktuell ist jedoch nur die Verwendung als Antifouling gesetzlich zulässig.

kein Nachweis von Zineb

ETU (Metabolit von Zineb) wurde in keiner Probe detektiert. Wie in Kapitel 1.2 angeführt, befand sich Zineb im österreichischen Handel, zur Verbreitung und spezifischen Anwendung gibt es aber keine detaillierteren Informationen.

Obwohl in der Vergangenheit ein missbräuchlicher Gebrauch oder eine Freisetzung von Diuron als Antifoulingwirkstoff nicht ausgeschlossen werden können, ist eher davon auszugehen, dass andere Quellen zu den gemessenen Werten beitragen. Dafür spricht auch, dass Diuron am Standort Angern an der March (kein Sportboothafen) nachgewiesen wurde.

Belastung der Messstellen im Vergleich

Messstellen an den Fließgewässern Donau und March waren deutlich weniger belastet. So z. B. zeigte der Sportboothafen Waterworld, ebenso wie die Messstellen ohne stehenden Bootsbesatz (Wolfsthal und Angern), keine Funde für die ausgewählten Wirkstoffe mit den vorliegenden analytischen Methoden. Auch die Wasserproben vom Hafenbecken Linz an der Donau und vom Traunsee Hafen Gmunden wiesen keine Rückstände auf. Im Hafenbecken Linz war eine Sedimentprobe mit DCOIT belastet. Sediment vom Hafen Gmunden wies Rückstände von Cybutryn zu beiden Probenahme-Zeitpunkten auf. Beide Messstellen am Wörthersee zeigten eine geringe Wasserbelastung mit N,N-DMS, die Sedimentproben wiesen jedoch in der Werft Schmalzl im Vergleich zum spezifischen Qualitätsstandard hohe Werte von Cybutryn auf.

An der Alten Donau wurde im Frühjahr und Herbst N,N-DMS nachgewiesen, eine Sedimentprobe enthielt Cybutryn. Am Neusiedlersee waren die Wasserproben mit N,N-DMS, DMST und im Yachthafen Rust auch mit DMSA belastet, das Sediment enthielt Cybutryn-Rückstände. Die Wasserproben von beiden Bodensee-Messstellen enthielten N,N-DMS, nur im MBSV Rheindelta waren auch DMST, DCOIT und DMSA nachweisbar. Cybutryn befand sich in allen Sedimentproben vom Bodensee. Die Messstelle MBSV Rheindelta wies die meisten Positivfunde nach dem Yachthafen Rust auf. Bootsdichte und Größe der Marinas (Schiffsliegeplätze) wurden jedoch nicht ermittelt.

Alle nachgewiesenen Wirkstoffe wurden oder werden auch in anderen Materialschutzanwendungen verwendet, sodass die Belastung im Gewässer unter Berücksichtigung aller Eintragswege zu beurteilen wäre.

Empfehlungen

Wie Untersuchungen des deutschen Umweltbundesamtes zeigten, können freigesetzte Antifoulingwirkstoffe aus den meist offenen Sportboothäfen in direkt angrenzende Wasserkörper von Seen und Flussabschnitten gelangen, bei reduzierter Fließgeschwindigkeit können sich diese Wirkstoffe auch außerhalb der Marinas anreichern (FEIBICKE et al. 2014). Dies trifft besonders für häufig als Bootsanstrichmittel eingesetzte Kupfer- und Zinkverbindungen zu, die in dieser Studie nicht miterfasst wurden. Weiterführende Untersuchungen mit Vergleichs-

proben außerhalb von Marinas wären dazu zielführend. Im deutschen Forschungsvorhaben zu Antifoulingwirkstoffen in Sportboothäfen wurden die Effektschwellenwerte für Kupfer an 6 Standorten und für Zink an 9 der untersuchten 50 Standorte überschritten (FEIBICKE et al. 2014).

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass Cybutryn den spezifischen Qualitätsstandard für Sediment überschreitet. Zwar wurde für eine Wasserprobe auch die Überschreitung der JD-UQN nach RL 2013/39/EU nachgewiesen, der Wert lag aber nicht über der ZHD-UQN. Messungen mit niedrigeren Nachweis- und Bestimmungsgrenzen auch von Hintergrundstandorten wären empfehlenswert, um das Gefährdungspotenzial von Cybutryn besser abschätzen zu können. Aufgrund der ähnlichen hohen Toxizität und Persistenz empfiehlt es sich auch, den Metaboliten GS 26575 mit zu erfassen.

Gefährdungspotenzial von Cybutryn besser abschätzen

Mit der bevorstehenden Zulassungspflicht für Antifoulingprodukte wird das Risiko für Mensch und Umwelt weiter reduziert, z. B. auch durch geeignete Risikominimierungsmaßnahmen. Dennoch sollte die Notwendigkeit des Einsatzes von Antifouling in Binnengewässern geprüft werden. Forschung und Entwicklung zu biozidfreien Alternativen führten in den letzten Jahren zu einem Angebot an biozidfreien Beschichtungen, die auch von nicht professionellen Anwendern eingesetzt werden können.

Diese Studie belegt, dass vor allem persistente Metaboliten und Wirkstoffe häufiger nachgewiesen werden und sich in Ökosystemen anreichern können. Daher ist der Einsatz von wirksamen kurzlebigen Bioziden zu bevorzugen.

biozidfreie Alternativen

5 ANHANG: ERGEBNISTABELLEN

Tabelle 5: Messergebnisse Wasser, Probenahmen im Frühjahr sind an 1. Stelle gelistet (weiß), Probenahme Herbst an 2. Stelle (türkis); Werte in µg/L.

Messstellen	ETU	N,N-DMS	NNOA	DMST	Diuron	Cybutryn	DCOIT	Tolyfluanid	Dichlofluanid	DMSA	NNOMA
Nachweisgrenze	0,025	0,01	0,005	0,0025	0,002	0,007	0,005	0,025	0,025	0,025	0,025
Bestimmungsgrenze	0,05	0,02	0,01	0,005	0,004	0,014	0,01	0,05	0,05	0,050	0,050
Auhafen Hard	n.n.	<	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Auhafen Hard	n.n.	<	n.n.	n.n.	<	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
1. MBSV Rheindelta	n.n.	0,022	n.n.	<	<	n.n.	<	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
MBSV Rheindelta	n.n.	0,073	n.n.	0,010	0,0090	<	n.n.	n.n.	n.n.	<	n.n.
Wörthersee, KSVL Loretto	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Wörthersee, KSVL Loretto	n.n.	<	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Wörthersee, Werft Schmalzl	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Wörthersee, Werft Schmalzl	n.n.	<	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Donau, Wolfsthal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Donau, Wolfsthal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
March, Angern	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
March, Angern	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,0058	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Traunsee, Hafen Gmunden	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Traunsee, Hafen Gmunden	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Linz, Hafenbecken	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Linz, Hafenbecken	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Alte Donau, Labelweg, Nordsteg	n.n.	<	n.n.	n.n.	0,057	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Alte Donau, Labelweg	n.n.	<	n.n.	n.n.	<	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Donau, Waterworld	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Donauinsel, Waterworld	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Neusiedler See, Yachthafen Rust	n.n.	0,16	n.n.	0,0052	0,0044	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,11	n.n.
Neusiedler See, Yachthafen Rust	n.n.	0,13	n.n.	n.n.	<	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Neusiedler See, Yachthafen Neusiedl-West	n.n.	0,057	n.n.	<	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Neusiedler See, Yachthafen Neusiedl-West	n.n.	0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. nicht nachweisbar; < unter BG

Tabelle 6: Messergebnisse Sediment, Probenahmen im Frühjahr sind an 1. Stelle gelistet (weiß), Probenahme Herbst an 2. Stelle (türkis); Werte in µg/kg TM.

Messstellen	ETU	N,N-DMS	NNOA	DMST	Diuron	Cybutryn	DCOIT	Tolyfluanid	Dichlofluanid	DMSA
Nachweisgrenze	1,0	1,0	1,0	0,25	0,25	0,25	0,25	2,5	2,5	1,0
Bestimmungsgrenze	2,0	2,0	2,0	0,5	0,5	0,5	0,5	5,0	5,0	2,0
Auhafen Hard	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,0	1,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Auhafen Hard	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,91	1,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
HBSV Rheindelta	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,3	1,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
MBSV Rheindelta Steg	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,87	1,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Wörthersee, KSVL Loretto	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Wörthersee, KSVL Loretto	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Wörthersee, Werft Schmalzl	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<	3,8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Wörthersee, Werft Schmalzl	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<	1,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Donau, Wolfsthal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Donau, Wolfsthal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
March, Angern	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
March, Angern	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Traunsee, Hafen Gmunden	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<	1,3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Traunsee, Hafen Gmunden	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,65	1,1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Linz, Hafengebäcke	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Linz, Hafengebäcke	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<	n.n.	n.n.	n.n.
Alte Donau, Labelweg, Nordsteg	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,84	0,62	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Alte Donau, Labelweg	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Donauinsel Waterworld,	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Donauinsel, Waterworld	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Neusiedler See, Rust, Yachthafen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,4	0,69	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Neusiedler See, Rust, Yachthafen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,5	0,72	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Neusiedler See, Neusiedl, Yachthafen West	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,79	<	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Neusiedler See, Neusiedl, Yachthafen West	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,84	<	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.. nicht nachweisbar

6 LITERATURVERZEICHNIS

- ARAI, T.; HARINO, H.; OHJI, M. & LANGSTON, W. (Eds.) (2009): Ecotoxicology of Antifouling Bio-cides. Springer Verlag.
- BMLFUW – Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2009): Natürliche und künstliche Seen Österreichs größer als 50 ha. Stand 2009. Ministerium für ein lebenswertes Österreich. http://wisa.bmlfuw.gv.at/wasserkarten/sonstige_themen/seenatlas_oesterreich.html
- BRUKHADT M., & DIETSCHWEILER C. (2013): Mengenabschätzung von Bioziden in Schutzmitteln in der Schweiz. Bundesamt für Umwelt BAFU. Referenz-Nr. REF-1011-03300. Bern, Schweiz.
- CHEN, L.; YE, R.; XU, Y.; GAO, Z.; AU, D.W.T. & QIAN, P.Y. (2014): Comparative safety of the antifouling compound butenolide and 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (DCOIT) to the marinemedaka (*Oryzias melastigma*). Aquatic Toxicology.
- COMBER, S.D.; GARDNER, M.J. & BOXALL, A.B. (2002): Survey of four marine antifoulant constituents (copper, zinc, diuron and Irgarol 1051) in two UK estuaries. J Environ Monit. 4(3) 2002; pp. 417–25.
- DAFFORN, K.A.; LEWIS, J.A. & JOHNSTON, E.L. (2011): Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation. Marine Pollution Bulletin 62, 2011: 453–465.
- EUROPÄISCHE KOMMISSION (2005): Diuron Environmental Quality Standards (EQS). Substance Data Sheet. Priority Substance No. 13. Diuron, Brüssel, 15 January 2005.
- EUROPÄISCHE KOMMISSION (2010): Dichlofluanid Dossier (draft). http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:99p5JV-LBQsJ:www.reseau.eaufrance.fr/webfm_send/1247+&cd=1&hl=de&ct=cink&gl=at
- EUROPÄISCHE KOMMISSION (2012): Commission Staff Working Paper. Technical Background. Report from the Commission to the European Parliament and the Council on the outcome of the review of Annex X to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council on priority substances in the field of water policy, Brüssel. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52011SC1544>
- FEIBICKE, M.; SCHWANEMANN, T. & SETZER, S. (2014): Wie viel Antifouling vertragen unsere Gewässer? Umwelt-Risiken durch Sportboote in Deutschland. Umweltbundesamt Dessau, Oktober 2014.
- FUHRMANN, A.; GANS, O.; WEISS, S.; HABERHAUER, G. & GERZABEK, M.H. (2014): Determination of Bentazone, Chloridazon and Terbutylazine and some of their Metabolites in Complex Environmental Matrices by Liquid Chromatography–Electrospray Ionization–Tandem Mass Spectrometry using a modified QuEChERS Method. An Optimization and Validation Study. Water, Air, & Soil Pollution 225(5): 1944.
- HAMWIJK, C.; SCHOUTEN, A.; FOEKEMA, E.M.; RAVENSBERG, J.C.; COLLOMBON, M.T.; SCHMIDT, K. & KUGLER, M. (2005): Monitoring of the booster biocide dichlofluanid in water and marine sediment of Greek marinas. Chemosphere. 2005 Sep;60(9): 1316–24.
- JACOBY, U. & PFROMMER, W. (2000): Antifoulings für den Bodensee. Bodensee-Stiftung, Wasserschutz durch Umwelttechnik. Bodensee-Segler-Verband, Hard. [http://www.mein-bodensee.com/uploads/media/Anitfouling-Ratgeber_01.PDF \[2014-05-28\]](http://www.mein-bodensee.com/uploads/media/Anitfouling-Ratgeber_01.PDF [2014-05-28])

- KAHLE, M. & NÖH, I. (2009): Biozide in Gewässern. Eintragspfade und Informationen zur Belastungssituation und deren Auswirkungen. UBA Texte 09/09 ISSN 1862-4804. Umweltbundesamt Dessau.
- KONSTANTINOOU, I.K. & ALBANIS, T.A. (2004): Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: A Review. *Environment International*, Volume 30, Issue 2, April 2004; pp. 235–248.
- LAMBERT, S.J.; THOMAS, K.V. & DAVY, A.J. (2006): Assessment of the risk posed by the antifouling booster Irgarol 1051 and diuron to freshwater macrophytes. *Chemosphere*, 63, 2006: 734–743.
- PHILIPPITSCH, R. & GRATH, L. (2014): Wassergüte in Österreich. Jahresbericht 2013. Überwachung des Gewässerzustands gemäß GZÜV (BGBl. II Nr. 479/2006 i.d.F. BGBl. II Nr. 465/2010). BMLFUW.
- PRICE, A.R.G. & READMAN, J.W. (2013): Booster biocide antifoulants: is history repeating itself Chapter 12. In: *Late lessons from early warnings: science, precaution, innovation. Part B – Emerging lessons from ecosystems. The European Environment Agency. Publications office of the European Union, Luxembourg. Part 12: 297–310.*
- SCHMIDT, C.K. & BRAUCH, H.-J. (2008): N,N-Dimethylsulfamide as Precursor for N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Formation upon Ozonation and its Fate During Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 42: 6340–6346.
- THOMAS, K.V. & BROOKS, S. (2010): The environmental fate and effects of antifouling paint bio-cides, *Biofouling. The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, Volume 26, Issue 1, 2010, Pages 73–88.
- UBA DESSAU (2008): Vom Ersatzstoff zum Problemfall? Der Antifouling-Wirkstoff Irgarol. Umweltbundesamt, August 2008.
- VOULVOULIS, N.; SCRIMSHAW, M.D. & LESTER, J.N. (2000): Occurrence of Four Biocides Utilized in Antifouling Paints, as Alternatives to Organotin Compounds, in Waters and Sediments of a Commercial Estuary in the UK. *Marine Pollution Bulletin* 40, 11, 938–946
- WATERMANN, B.; TRELEANO, R. & ROOS, E. (1999): Untersuchungen zur Belastung der Yachthäfen am Bodensee mit Antifoulingbioziden. Bodensee Stiftung.
- WIMMER, R.; WINTERSBERGER, H. & PARTHL, G.A. (2012): Hydromorphologische Leitbilder, Band 3: Große Flüsse. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft – Abt. VII /1, Februar 2012.

Rechtsnormen und Leitlinien

- Biozidproduktegesetz (BGBl. I Nr. 105/2013): Bundesgesetz zur Durchführung der Biozidprodukteverordnung.
- Biozidprodukte Verordnung (BVP; VO (EU) Nr. 528/2012): Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates vom 22. Mai 2012 über die Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten.
- FINNLAND (2009): Assessment Report Tolyfluanid. Product-type 8 (Wood preservatives). Directive 98/8/EC concerning the placing biocidal, products on the market. Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. 25 March 2009.
- FINNLAND (2010): Tolyfluanid dossier. Draft 26.03.2010.
- Gewässerzustandsüberwachungsverordnung (GZÜV; BGBl. II Nr. 479/2006): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Überwachung des Zustandes von Gewässern.
- GROßBRITANNIEN (2006): Evaluation of active substances. Assessment Report, Dichlofluanid. Product type 8 (Wood preservation). Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market. Inclusion of active substances in Annex I to Directive 98/8/EC. November 2006.
- IRELAND (2013): Assessment Report Zineb. Product-Type 21 (Antifouling products). Evaluation of active substances. Regulation (EU) n°528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products. December 2013.
- NIEDERLANDE (2014): Draft Assessment Report Cybutryne. Product-Type 21 (Antifouling products). Evaluation of active substances. Regulation (EU) n°528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products.
- NORWEGEN (2014): Evaluation of active substances. Assessment Report, 4,5-Dichloro-2-octyl-2H-isothiazol-3-one (DCOIT). Product type 21 (Antifouling products). Regulation (EU) n°528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products. March 2014.
http://dissemination.echa.europa.eu/Biocides/ActiveSubstances/0022-21/0022-21_Assessment_Report.pdf
- ÖNORM EN ISO 5667-1: 2007 04 01: Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 1: Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken (ISO 5667-1:2006)
- RL 2008/105/EG: Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG.
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/ALL/?uri=CELEX:32008L0105>
- RL 2013/39/EU: Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik.
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:226:0001:0017:DE:PDF>

- SWEDEN (2011): Cybutryne EQS dossier 2011. Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive).
- VO (EG) Nr. 2032/2003: Verordnung der Kommission vom 4. November 2003 über die zweite Phase des Zehn-Jahres-Arbeitsprogramms gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1896/2000.
- VO (EG) Nr. 1451/2007: Verordnung der Kommission vom 4. Dezember 2007 über die zweite Phase des Zehn-Jahres-Arbeitsprogramms gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten.
- VO (EG) Nr. 1272/2008: Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006.
- VO (EU) Nr. 252/2011: Verordnung der Kommission vom 15. März 2011 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) hinsichtlich Anhang I.
- VO (EU) Nr. 92/2014: Durchführungsverordnung der Kommission vom 31. Januar 2014 über die Zulassung von Zineb als alter Wirkstoff zur Verwendung in Biozidprodukten des Produkttyps 21.
- VO (EU) Nr. 437/2014: Durchführungsverordnung der Kommission vom 29. April 2014 über die Zulassung von 4,5-Dichlor-2-octyl-2H-isothiazol-3-on als alter Wirkstoff zur Verwendung in Biozidprodukten der Produktart 21 Text von Bedeutung für den EWR.
- VO (EU) Nr. 1062/2014: Verordnung der Kommission vom 4. August 2014 über das Arbeitsprogramm zur systematischen Prüfung aller in Biozidprodukten enthaltenen alten Wirkstoffe gemäß der Verordnung (EU) Nr. 528/2012 des Europäischen Parlaments und des Rates.
- VO (EU) Nr. 1091/2014: Verordnung der Kommission vom 16. Oktober 2014 zur Genehmigung von Tralopyril als neuen Wirkstoff zur Verwendung in Biozidprodukten der Produktart 21.
- Wassergüte-Erhebungsverordnung (WGEV, BGBl. Nr. 338/1991 i.d.g.F.): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die Erhebung der Wassergüte in Österreich. (seit 22. Dezember 2006 ersetzt durch die Gewässerzustandsüberwachungsverordnung – GZÜV).

Umweltbundesamt GmbH

Spittelauer Lände 5
1090 Wien/Österreich

Tel.: +43-(0)1-313 04

Fax: +43-(0)1-313 04/5400

office@umweltbundesamt.at

www.umweltbundesamt.at

Das Umweltbundesamt hat erstmals aktuelle Monitoringdaten zum Auftreten von Antifouling-Wirkstoffen in österreichischen Oberflächengewässern untersucht. Die Probenahmen erfolgten zu Beginn und Ende der Bootssaison 2014. Die ausgewählten Messstellen bei Yachthäfen, Schifffahrtshäfen und Werften repräsentieren ein realistisches Worst-Case-Szenario.

Vier biozide Wirkstoffe, die als Ersatz für Tributylzinn in Verwendung sind, wurden erfasst: Cybutryn, DCOIT, Tolyfluanid und Dichlofluanid – die beiden Letzteren indirekt durch die Detektion ihrer Metaboliten. Diese Studie zeigt, dass vor allem persistente Metaboliten und Wirkstoffe häufiger nachgewiesen werden und sich in Ökosystemen anreichern können.