

Endbericht

Gz: Z6 – 80750/1
Projektnummer 80750/1

Phenol-Benzotriazole in Proben der Umweltprobenbank – Screening und Zeitreihen

von

Arne Wick, Björn Jacobs, Thomas A. Ternes
Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz

Bundesanstalt für Gewässerkunde, Am Mainzer Tor 1, 56068 Koblenz

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Januar 2016

Kurzbeschreibung

Phenol-Benzotriazole werden als UV-Stabilisatoren in Kunststoffen und teilweise auch in Kosmetika und Sonnenschutzmitteln eingesetzt. Viele Phenol-Benzotriazole sind stark lipophile Substanzen und besitzen daher ein hohes Sorptions- und Bioakkumulationspotenzial. In dieser Studie wurde erstmalig das Vorkommen von neun Phenol-Benzotriazolen (UV-326, UV-320, UV-329, UV-350, UV-328, UV-327, UV-928, UV-234 und UV-360) in Sedimenten, Schwebstoffen und Biota aus fünf deutschen Flüssen untersucht. Alle neun Substanzen wurden sowohl in Sedimenten als auch in Schwebstoffen nachgewiesen. Das bisher kaum untersuchte Phenol-Benzotriazol UV-360 erwies sich als eine der dominanten Substanzen in Sedimenten und Schwebstoffen und erreichte Maximalkonzentrationen von etwa 60 ng/g Trockengewicht (TG). Fünf Phenol-Benzotriazole (UV-320, UV-350, UV-328, UV-327 und UV-234) wurden auch in Brassenleberproben nachgewiesen. Diese Ergebnisse bestätigten das hohe Bioakkumulationspotenzial bestimmter Phenol-Benzotriazole. Im Gegensatz zu den Sedimenten und Schwebstoffen war UV-360 in den Brassenlebern nicht nachweisbar. Stattdessen erreichte UV-327 in einer Brassenleberprobe die höchste gemessene Konzentration von 65 ng/g TG. Ein retrospektives Zeittrendmonitoring mit Proben der Umweltprobenbank ergab u.a. eine signifikant ansteigende Belastung von Schwebstoffen mit UV-329 im Rhein (Standort Koblenz, Zeitraum 2005 - 2013) und in der Saar (Standort Rehlingen, 2006-2013). Im Gegensatz dazu nahmen die Konzentrationen von UV-320 und UV-350 im Schwebstoff deutlich ab. Ein deutlicher Rückgang der Belastung mit UV-350 wurde auch in den Brassenleberproben vom Standort Koblenz (Zeitraum 1995 bis 2013) beobachtet. Abbauversuche nach OECD 308 wiesen darauf hin, dass die untersuchten Phenol-Benzotriazole in der aquatischen Umwelt fast ausschließlich sorbiert vorliegen und sehr persistent sind.

Abstract

Phenolic Benzotriazoles are widely applied as UV stabilizers in plastics and to some extent also in cosmetics and sun screens. Many phenolic benzotriazoles are highly lipophilic compounds and exhibit a high sorption and bioaccumulation potential. This study describes for the first time the occurrence of nine different phenolic benzotriazoles (UV-326, UV-320, UV-329, UV-350, UV-328, UV-327, UV-928, UV-234 and UV-360) in sediment, suspended particulate matter (SPM) and bream liver samples of five German rivers. All investigated BUVs were detected in sediments and SPM at concentrations in the low ng/g dry weight (dw) range. The so far rarely analyzed compound UV-360 was one of the predominant phenolic benzotriazoles in sediments and SPM, reaching maximum concentrations of about 60 ng/g dw. Five BUVs (UV-320, UV-350, UV-328, UV-327 and UV-234) were also confirmed to bioaccumulate in bream liver. In contrast to sediment and SPM, UV-360 was not detectable and the maximum concentration in bream liver was determined for UV-327 (65 ng/g dw). A retrospective time trend analysis using samples from the German Environmental Specimen Bank revealed increasing contamination levels of UV-329 in SPM from the river Rhine (sampling location Koblenz, time period 2005 to 2013) as well as in SPM from the river Saar (sampling location Rehlingen, time period 2006-2013). In contrast, a considerable decrease of the concentrations of UV-320 and UV-350 was observed. At one site (river Rhine, Koblenz) time trends of BUV concentrations were also investigated in bream liver (1995-2013) and supported a considerably reduced exposure to UV-350. A first assessment of the environmental fate in aquatic systems by degradation experiments according to OECD 308 indicated that phenolic benzotriazoles are highly persistent compounds which are mainly sorbed to sediments and SPM.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	5
Tabellenverzeichnis	7
Abkürzungsverzeichnis	8
Zusammenfassung	9
Summary	11
1 Einleitung	12
1.1 Hintergrund der Studie	12
1.2 Ziele der Studie	13
1.3 Übersicht über die ausgewählten Phenol-Benzotriazole	13
2 Methodenentwicklung (AP 1)	15
2.1 Verwendete Chemikalien und Referenzstandards	15
2.2 Beschreibung der entwickelten Analysemethode	15
2.2.1 Extraktion der Proben	15
2.2.2 Aufreinigung der Extrakte	15
2.2.3 LC-MS/MS Analytik	16
2.3 Schritte der Methodenentwicklung	18
2.3.1 Massenspektrometrie: Ionisierungsmethode	18
2.3.2 Flüssigkeitschromatographie: Auswahl der Trennsäule	19
2.3.3 Extraktionsmethode	20
2.3.4 Aufreinigungsmethoden	20
2.3.4.1 Aufreinigung von Extrakten mittels Silikagel	20
2.3.4.2 Aufreinigung von Biota-Extrakten mittels Gelpermeationschromatographie (GPC)	21
2.4 Validierung der finalen analytischen Methode	23
3 Analyse von Umweltproben (AP 2 und AP 3)	25
3.1 Probenahme	25
3.1.1 Sediment- und Schwebstoffproben	25
3.1.2 Brassenleber- und Dreikantmuschelproben	25
3.2 Ergebnisse der Screening-Untersuchungen (AP 2)	26
3.3 Ergebnisse des Zeittrendmonitorings	30
3.3.1 Zeittrends in Schwebstoffen	33
3.3.2 Zeittrends in Brassenlebern	34
3.3.3 Emissionstrends	36
4 Abbauxperimente	37

4.1	Versuchsdurchführung.....	37
4.2	Ergebnisse des Abbauxperiments	37
5	Schlussfolgerungen.....	39
6	Quellenverzeichnis	40
7	Anhang.....	42

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Übersicht über das entwickelte Analysenkonzept zur Quantifizierung von Phenol-Benzotriazolen in Biota-, Schwebstoff- und Sedimentproben.....	18
Abbildung 2:	Wiederfindungen [%] von Phenol-Benzotriazolen in Extrakten von Sediment- und Schwebstoffproben und Fischleber bei Verwendung von Elektrospray-Ionisierung (ESI) im Vergleich zur Chemischen Ionisation unter Atmosphärendruck (APCI).....	19
Abbildung 3:	LC-MS/MS Chromatogramm einer Standard-Lösung der Phenol-Benzotriazole (5 ng/mL) bei Verwendung einer Luna-C18(2) HST Säule (50 x 2 mm, 2.5 µm).....	19
Abbildung 4:	Einfluss des verwendeten Extraktionsmittels auf die Wiederfindung [%] von Phenol-Benzotriazolen in Brassenleberproben.....	20
Abbildung 5:	Einfluss des bei der Silika-Aufreinigung eingesetzten Elutionsmittels auf die Wiederfindung [%] von Phenol-Benzotriazolen in einer Standardlösung und auf den Rückhalt von optisch sichtbaren Matrixbestandteilen eines Sedimentextraktes.....	21
Abbildung 6:	Einfluss der GPC-Methode auf die Wiederfindung [%] von Phenol-Benzotriazolen in Brassenleber-Extrakten, die vor und nach der GPC aufdotiert wurden.....	22
Abbildung 7:	Bilder der drei GPC-Fractionen von Brassenleberextrakten und Dreikantmuschelextrakten nach der GPC mit CyH/EtAC (1:1, v/v).....	23
Abbildung 8:	Verhältnis der mit externer Kalibration ($c_{\text{ext. Kali}}$) und dem Standardadditionsverfahren ($c_{\text{St.-Add.}}$) bestimmten nativen Konzentrationen von Phenol-Benzotriazolen in Brassenlebern und Schwebstoffen.....	24
Abbildung 9:	Mittelwerte der Konzentrationen [ng/g TG] in Sedimenten, Schwebstoffen und Brassenleberproben von verschiedenen Probenahmestandorten an deutschen Flüssen.....	27
Abbildung 10:	Mittelwerte der normalisierten Konzentrationen in Sedimenten [ng/g TOC], Schwebstoffen [ng/g TOC], und Brassenleberproben [ng/g LG] von verschiedenen Probenahmestandorten an deutschen Flüssen.....	28
Abbildung 11:	Korrelationsmatrix (nach Pearson) der Phenol-Benzotriazol-Konzentrationen im Sediment.....	29
Abbildung 12:	Zeittrends der Phenol-Benzotriazole in Schwebstoffproben (Rhein, Koblenz; Saar, Rehlingen) und Brassenleberproben (Rhein, Koblenz).....	31
Abbildung 13:	Zeittrend des Lipidgehalts [% Feuchtgewicht, n=2] in den Leberproben von Brassen, die zwischen 1995 und 2013 im Rhein am Standort Koblenz gefangen wurden.....	34
Abbildung 14:	Zeittrends der auf den Lipidgehalt normierten Konzentrationen von UV-350 in Brassenleberproben aus dem Rhein vom Standort Koblenz im Zeitraum 1995 bis 2005 und 2005 bis 2013.....	35

Abbildung 15:	Zeittrend der nicht-normierten Summenkonzentration der untersuchten Phenol-Benzotriazole in Brassenlebern vom Standort Koblenz.....	36
Abbildung 16:	Durchschnittliche Abflüsse des Rheins am Standort Koblenz und der Saar am Standort Rehlingen während des Zeitraums der Trenduntersuchungen im Schwebstoff.	36
Abbildung 17:	Durchschnittliche relative Konzentrationen [% der Ausgangskonzentration c_0] der Phenol-Benzotriazole in Sediment-Wasser Systemen während eines Inkubationszeitraums von 100 d.....	38

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht über die untersuchten Phenol-Benzotriazole.....	13
Tabelle 2:	Verwendete Massenübergänge und optimierte substanzspezifische Parameter der massenspektrometrischen Detektionsmethode.....	17
Tabelle 3:	Bestimmungsgrenzen (BG) und Mittelwerte der Wiederfindungen [%] der untersuchten Phenol-Benzotriazole in Sediment-, Schwebstoff- und Brassenleberproben.....	23
Tabelle 4:	Liste der Sediment-, Schwebstoff-, Brassenleber- und Dreikantmuschelproben aus deutschen Flüssen, die im Rahmen der Screening-Untersuchung analysiert wurden.....	26
Tabelle 5:	Mittelwerte der Konzentrationen [ng/g TG] in Dreikantmuschelproben von zwei verschiedenen Standorten.....	30

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Aceton
AP	Arbeitspaket
APCI	Chemische Ionisierung unter Atmosphärendruck (<i>atmospheric pressure chemical ionization</i>)
BG	Bestimmungsgrenze
CyH	Cyclohexan
EtAc	Ethylacetat
ESI	Elektrospray Ionisierung (<i>electrospray ionization</i>)
GPC	Gelpermeationschromatographie
LC-MS/MS	Flüssigkeitschromatographie-Tandem Massenspektrometrie
LG	Lipidgewicht
PLE	Beschleunigte Lösemittelextraktion (<i>pressurized liquid extraction</i>)
TG	Trockengewicht
TOC	Organischer Kohlenstoffanteil (<i>total organic carbon</i>)
UPB	Umweltprobenbank

Zusammenfassung

Phenol-Benzotriazole werden als UV-Stabilisatoren in Kunststoffen und teilweise auch in Kosmetika und Sonnenschutzmitteln eingesetzt. Viele Phenol-Benzotriazole sind stark lipophile Substanzen und besitzen daher ein hohes Sorptions- und Bioakkumulationspotenzial. In Europa und insbesondere in Deutschland liegen bisher kaum Erkenntnisse zum Vorkommen und zur Persistenz in der Umwelt vor. Ziel dieser Studie war es, die bisher unzureichende Datengrundlage durch die Analyse von Sediment-, Schwebstoff- und Biotaprobe der Umweltprobenbank (UPB) und dem Archiv der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) zu verbessern.

Zunächst wurde eine sensitive analytische Methode für den simultanen Nachweis von neun ausgewählten lipophilen Phenol-Benzotriazolen (UV-326, UV-320, UV-329, UV-350, UV-328, UV-327, UV-928, UV-234 und UV-360) entwickelt. Die Methode beruht auf der Extraktion mittels beschleunigter Lösemittelextraktion, gefolgt von einer Aufreinigung durch Silikagel und Gelpermeationschromatographie und anschließender Detektion mittels LC-MS/MS. Mit dieser Methode konnten alle neun Phenol-Benzotriazole in Sedimenten, Schwebstoffen und Biota bis in den pg/g-Bereich quantifiziert werden.

Im Rahmen eines Übersichtsmonitorings wurden erstmalig alle neun Phenol-Benzotriazole in Schwebstoffen und Sedimenten aus fünf deutschen Flüssen (Rhein, Saar, Mosel, Elbe, Saale) nachgewiesen. Die bisher kaum untersuchte Substanz UV-360 als auch UV-326 erreichten im Sediment die höchsten Konzentrationen (62 ng/g bzw. 44 ng/g Trockengewicht, TG). Ähnliche Konzentrationen wurden auch im Schwebstoff detektiert. Fünf Phenol-Benzotriazole (UV-320, UV-350, UV-328, UV-327 und UV-234) wurden zudem in Brassenlebern und vier (UV-326, UV-328, UV-234, UV-360) auch in Dreikantmuscheln nachgewiesen. Diese Befunde bestätigten das hohe Bioakkumulationspotenzial einiger Phenol-Benzotriazole. Die Brassenlebern waren am höchsten mit UV-320, UV-328 und UV-327 belastet. Die Maximalkonzentration von UV-327 lag bei 65 ng/g TG. Die in Sedimenten und Schwebstoffen dominanten Phenol-Benzotriazole UV-326 und UV-360 waren hingegen nicht in den Brassenlebern nachweisbar. Dies deutet auf eine begrenzte Aufnahme und/oder Metabolisierung dieser Substanzen hin.

Für die Flüsse Rhein (Standort Koblenz) und Saar (Standort Rehlingen) wurde zudem ein retrospektives Zeittrendmonitoring mit Schwebstoffproben der Umweltprobenbank durchgeführt. Die Analysen ergaben für beide Standorte einen signifikanten Anstieg der auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierten Konzentrationen von UV-329 im Schwebstoff im Zeitraum 2005/2006 bis 2013. Außerdem wurde im Rhein am Standort Koblenz ein signifikanter Anstieg der Belastung mit UV-234 und in der Saar am Standort Rehlingen ein signifikanter Anstieg der Belastung mit UV-928 beobachtet. Einen Rückgang der Belastungen an mindestens einem der beiden Standorte wurde für UV-320, UV-350, UV-328 und UV-327 festgestellt. UV-360 war die einzige Substanz, deren Konzentration im Schwebstoff an beiden Standorten konstant blieb. Der an beiden Standorten deutlich zunehmende Trend von UV-329 ist ein erster Hinweis, dass auch die Emissionen und damit ggf. auch die Verbrauchsmengen dieser Substanz in den letzten 10 Jahren zugenommen haben. Im Gegensatz dazu deuten die sehr stark abnehmenden Trends von UV-350 und UV-320 auf einen Rückgang der Emissionen dieser Substanzen hin. In Ergänzung zur Analyse der Schwebstoffproben wurde auch ein Zeittrendmonitoring mit Brassenleberproben aus dem Rhein vom Standort Koblenz durchgeführt (Zeitraum 1995-2013). Die Ergebnisse zeigten einen deutlichen Rückgang der auf den Lipidgehalt normierten Konzentrationen von UV-350 und wiesen somit ebenfalls auf eine starke Abnahme der Exposition mit UV-350 hin. Auch die Summen der normierten Konzentrationen aller fünf in den Brassenleberproben nachgewiesenen Phenol-Benzotriazole gingen während der letzten 20 Jahre zurück. Aufgrund des parallel angestiegenen Lipidgehalts der Brassenleber blieben allerdings die nicht-

normalisierten Konzentrationen und somit die effektiven Belastung der Brassen mit Phenol-Benzotriazolen konstant.

Laborabbauversuche mit Sediment-Wasser Systemen nach OECD 308 ergaben eine nahezu vollständige Sorption und keinen signifikanten Abbau während einer Inkubationszeit von 100 Tagen. Diese ersten Labordaten deuten darauf hin, dass Phenol-Benzotriazole sehr persistente Substanzen darstellen, die auch in der aquatischen Umwelt nicht oder nur sehr langsam abgebaut werden.

Summary

Phenolic benzotriazoles are used as UV stabilizers in plastics and to some extent also in cosmetics and sun screens. Many phenolic benzotriazoles are highly lipophilic compounds with a high sorption and bioaccumulation potential. For Europe and especially for Germany, information on their occurrence and persistence in the environment is scarce. One of the main aims of this study was to improve the data by analyzing sediment, suspended particulate matter (SPM) and biota from the German Environmental Specimen Bank (ESB) as well as the archive of the Federal Institute of Hydrology (BfG).

Therefore, a sensitive analytical method for the simultaneous quantification of nine selected phenolic benzotriazoles (UV-326, UV-320, UV-329, UV-350, UV-328, UV-327, UV-928, UV-234 and UV-360) was developed. The method is based on extraction by pressurized liquid extraction (PLE), followed by a clean-up using silica gel and gel permeation chromatography (GPC) and detection via LC-MS/MS. Using this method, all target compounds could be quantified down to the low ng/g range in sediments, SPM and biota.

In a first monitoring campaign all phenolic benzotriazoles were detected for the first time in sediments and SPM from five German rivers (Rhine, Saar, Mosel, Elbe, Saale). The so far rarely assessed UV stabilizer UV-360 as well as UV-326 were detected in sediments at maximum concentrations of 62 and 44 ng/g dry weigh (dw), respectively. Similar concentrations were detected in SPM. Five phenolic benzotriazoles (UV-320, UV-350, UV-328, UV-327 and UV-234) were also found in bream liver and four (UV-326, UV-328, UV-234, UV-360) in zebra mussels. This confirmed the high bioaccumulation potential of certain phenolic benzotriazoles. Concentrations in bream liver samples were highest for UV-320, UV-328 and UV-327. The maximum concentration of 65 ng/g dw was detected for UV-327. In contrast, UV-326 and UV-360, which appeared to be the predominant compounds in sediment and SPM, were not detected in bream liver samples. This indicated a limited uptake and/or a metabolization of these UV stabilizers.

In addition, a retrospective time trend monitoring with samples from the German Environmental Specimen Bank was conducted with SPM from the river Rhine (sampling location Koblenz) and from the river Saar (sampling location Rehlingen). For both sampling locations the results revealed a significant increase of the total organic carbon normalized concentrations of UV-329 between 2005/2006 and 2013. Moreover, a significant increase of contamination levels of UV-234 and UV-928 was observed in SPM from the river Rhine and the river Saar, respectively. In contrast, a considerable decrease of concentrations at least at one of the sampling locations was determined for UV-320, UV-350, UV-328 and UV-327.

Only the concentrations of UV-360 remained fairly constant in SPM from both sampling locations. The strong increasing trends observed for UV-329 indicated that also emissions and consumption of UV-329 might have increased during the last 10 years. In contrast, the decreasing trends of UV-320 and UV-350 suggested that emissions of these UV stabilizers considerably declined within this period. Time trend monitoring with bream liver samples from the river Rhine at the sampling location Koblenz (period 1995 to 2013) revealed a significant decrease of the lipid-normalized concentration of UV-350 and thus further confirmed reduced exposure to UV-350. The sum of lipid-normalized concentrations of all phenolic benzotriazoles also decreased during the last 20 years. However, due to the parallel increase of the lipid content of bream liver, the non-normalized concentrations representing the actual contamination level remained constant.

Sediment-water systems according to OECD 308 revealed an almost complete sorption and no significant degradation during an incubation period of up to 100 d. This first assessment of the environmental fate indicated that phenolic benzotriazoles are rather persistent compounds, which are not or only very slowly degraded in the aquatic environment.

1 Einleitung

1.1 Hintergrund der Studie

Phenol-Benzotriazole werden in vielen Kunststoffen, Farben und Beschichtungen als UV-Stabilisatoren eingesetzt. Sie stellen äußerst effektive UV-Absorber da und verbessern die Materialbeständigkeit (Himmelsbach et al., 2009). Einige Phenol-Benzotriazole wie UV-326, UV-329 und UV-360 finden darüber hinaus auch Anwendung als UV-Absorber in Sonnenschutzmitteln und Kosmetika (European Commission, 2006). Die Verbrauchsmengen von Phenol-Benzotriazolen in Europa lagen 1996 bei etwa 1000 Tonnen pro Jahr (Crawford, 1999). Aktuellere Zahlen sind derzeit öffentlich nicht verfügbar. Einige Phenol-Benzotriazole wie UV-328, UV-234 und UV-329 sind allerdings von der OECD als sogenannte „*High Production Volume Chemicals*“ (HPVC) eingestuft. Viele Phenol-Benzotriazole sind stark lipophile Substanzen (vorhergesagte $\log K_{ow}$ -Werte >6) und besitzen daher ein hohes Sorptions- und Bioakkumulationspotenzial. Laborstudien mit Karpfen nach OECD 305C ergaben für UV-320, UV-327, UV-328 und UV-350 Biokonzentrationsfaktoren (BCFs) im Bereich von 1900-12000, 900-7600, 740-3681 und 20000-34000 (ECHA, 2013). Für UV-327 wurde basierend auf den in Glattschweinswalen (*Neophocaena phocaenoides*) detektierten Konzentrationen ein Biokonzentrationsfaktor von etwa 33000 ermittelt (Nakata et al., 2010).

Bisher gibt es nur wenige Informationen über die toxikologische Relevanz von Phenol-Benzotriazolen. Langzeitstudien mit Ratten (OECD TG 452) führten bei Aufnahme von wenigen mg/kg x d zu verschiedenen negativen Effekten wie z.B. histopathologischen Veränderungen in der Leber (Hirata-Koizumi et al., 2008). Bisherige Untersuchungen ergaben keine Anzeichen für eine östrogene oder androgene Wirkung von Phenol-Benzotriazolen (Kawamura et al., 2003; Fent et al., 2014). Ebenso zeigte sich keine akut toxische Wirkung auf Crustaceen (*Daphnia pulex*) (Kim et al., 2011a). Allerdings wurde festgestellt, dass UV-P und UV-326 eine Aktivierung des Aryl Hydrocarbon Rezeptors (AH-Rezeptor) in Eleuthero-Embryonen von Zebrafischen (Fent et al., 2014) als auch von humanen AH-Rezeptoren (Nagayoshi et al., 2015) bewirken können.

Gegenwärtig gibt es Bestrebungen, einige der lipophilen Phenol-Benzotriazole im Rahmen der Europäischen Chemikalienverordnung REACH (1907/2006) als „besonders besorgniserregende Stoffe“ (*substances of very high concern*, SHCV) zu identifizieren und in die REACH-Kandidatenliste aufzunehmen. Ziel ist eine anschließende gesetzliche Regelung dieser Stoffe in Europa (Zulassung, ggf. Beschränkung). Bisher wurden bereits UV-328 und UV-320 als persistent, bioakkumulierend und toxisch (PBT) sowie sehr persistent und sehr bioakkumulierend (vPvB) bewertet und in die Kandidatenliste aufgenommen (ECHA, 2015). Der Identifizierungsprozess wird allerdings durch die lückenhafte Datengrundlage hinsichtlich der Persistenz, des Bioakkumulationspotenzials und der Toxizität von Phenol-Benzotriazolen erschwert. Monitoring-Ergebnisse könnten zusätzliche Hinweise auf Persistenz und Bioakkumulation geben und zur Unterstützung der Argumentation genutzt werden. Bisher liegen jedoch nur wenige Monitoringdaten vor. Mit Ausnahme einiger sporadischer Messungen im Rahmen nationaler Monitoring-Studien in Schweden (Brorström-Lundén et al., 2011) und Norwegen (Thomas et al., 2014) sowie wenige spanische Forschungsarbeiten sind bisher nur Studien aus Asien und den USA bekannt. In Deutschland sind bisher gar keine publizierten Daten bekannt.

Entsprechend ihrer hohen Lipophilie wurden Phenol-Benzotriazole bisher insbesondere in Klärschlamm (Zhang et al., 2011; Liu et al., 2012; Ruan et al., 2012; Casado et al., 2013), Sedimenten (Nakata et al., 2009; Kameda et al., 2011; Zhang et al., 2011; Carpinteiro et al., 2012) sowie verschiedenen Organismen (Nakata et al., 2009; Kim et al., 2011b; Nakata et al., 2012) detektiert. Die Konzentrationen in Sediment lagen zumeist im niedrigen bis mittleren ng/g-Bereich. In den Biota-proben erreichten die Konzentrationen mehrere hundert ng/g Lipidgewicht. UV-328 war oftmals das dominante Phenol-Benzotriazol mit den höchsten detektierten Konzentrationen. Allerdings wurden in den meisten Studien nur einige wenige Phenol-Benzotriazole (UV-P, UV-326, UV-327, UV-328,

UV-320 und UV-329) analysiert (Montesdeoca-Esponda et al., 2013). Dagegen gibt es kaum Informationen zum Vorkommen von UV-350 und den höher molekularen und sehr lipophilen UV-Stabilisatoren UV-234, UV-928 und UV-360. Zum Vorkommen von UV-928 in Sedimenten und von UV-350 und UV-928 in Biota liegen vermutlich überhaupt keine Daten vor. Auch Informationen hinsichtlich der Belastung von Schwebstoffen sind derzeit nicht verfügbar.

1.2 Ziele der Studie

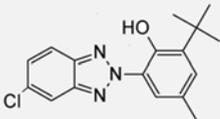
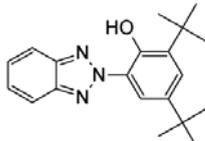
Das erste Projektziel war die Entwicklung einer sensitiven analytischen Methode, mit der neun ausgewählte lipophile Phenol-Benzotriazole sowohl in Sediment- und Schwebstoffproben als auch in Biotaprobe (Brassenleber und Dreikantmuschel) quantifiziert werden können (**Methodenentwicklung, AP 1**). Mit dieser Methode sollte zunächst das Vorkommen der Phenol-Benzotriazole in Sedimenten, Schwebstoffen, Brassenlebern und Dreikantmuscheln verschiedener Standorte größerer deutscher Flüsse untersucht werden (**Screening-Untersuchung, AP 2**). Ziel war es, einen Überblick über die Bedeutung der Phenol-Benzotriazole als Umweltkontaminanten deutscher Flüsse zu erhalten. Darüber hinaus sollten basierend auf den Ergebnissen von AP 2 zwei Matrizes und zwei Standorte für ein anschließendes **retrospektives Zeittrendmonitoring (AP 3)** ausgewählt werden. Ziel von AP 3 war es, durch die Untersuchungen von Proben aus dem Archiv der Umweltprobenbank die zukünftige Relevanz der verschiedenen Phenol-Benzotriazole einschätzen zu können. Ergänzend zum Monitoring wurden **Laborabbauversuche (AP 4)** zur Untersuchung der Persistenz der Substanzen durchgeführt.

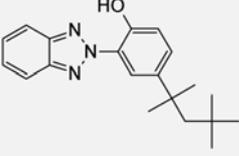
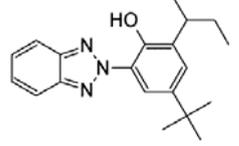
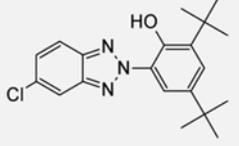
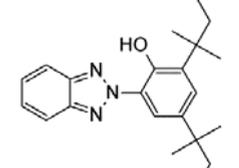
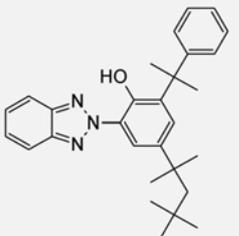
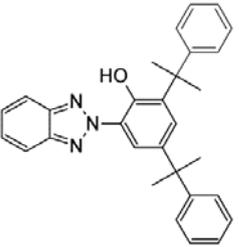
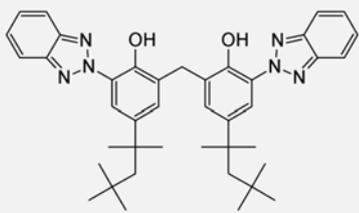
Insgesamt sollen die Ergebnisse die Datengrundlage zum Vorkommen und zur Persistenz von Phenol-Benzotriazolen erweitern und damit auch die Möglichkeiten der Bewertung hinsichtlich ihrer Einstufung als „besonders besorgniserregende Stoffe“ verbessern.

1.3 Übersicht über die ausgewählten Phenol-Benzotriazole

In Tabelle 1 sind die in der vorliegenden Studie untersuchten neun Phenol-Benzotriazole aufgeführt. Im Folgenden werden für die Bezeichnung der Substanzen immer die entsprechenden Abkürzungen verwendet. Die untersuchten Phenol-Benzotriazole zeichnen sich alle durch eine hohe Lipophilie aus. Die auf der Basis von KOWWIN v1.68 geschätzten log Kow-Werte liegen im Bereich von 5.6 (UV-326) bis 12.5 (UV-360).

Tabelle 1: Übersicht über die untersuchten Phenol-Benzotriazole

Chemische Struktur	IUPAC Name	Abkürzung	CAS-Nr.	Summenformel	log K _{ow}
	2-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)-4-methylphenol	UV-326	3896-11-5	C ₁₇ H ₁₈ ClN ₃ O	5.6
	2-(benzotriazol-2-yl)-4,6-ditert-butylphenol	UV-320	3846-71-7	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O	6.8

Chemische Struktur	IUPAC Name	Abkürzung	CAS-Nr.	Summenformel	log K _{ow}
	2-(benzotriazol-2-yl)-4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenol	UV-329	3147-75-9	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O	6.2
	2-(benzotriazol-2-yl)-6-butan-2-yl-4-tert-butylphenol	UV-350	36437-37-3	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O	6.3
	2,4-ditert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phenol	UV-327	3864-99-1	C ₂₀ H ₂₄ ClN ₃ O	6.9
	2-(benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(2-methylbutan-2-yl)phenol	UV-328	25973-55-1	C ₂₂ H ₂₉ N ₃ O	7.3
	2-(benzotriazol-2-yl)-6-(2-phenylpropan-2-yl)-4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenol	UV-928	73936-91-1	C ₂₉ H ₃₅ N ₃ O	8.8
	2-(benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(2-phenylpropan-2-yl)phenol	UV-234	70321-86-7	C ₃₀ H ₂₉ N ₃ O	7.7
	2-(benzotriazol-2-yl)-6-[[3-(benzotriazol-2-yl)-2-hydroxy-5-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenyl]methyl]-4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenol	UV-360	103597-45-1	C ₄₁ H ₅₀ N ₆ O ₂	12.5

2 Methodenentwicklung (AP 1)

2.1 Verwendete Chemikalien und Referenzstandards

Die Standards der neun zu untersuchenden Phenol-Benzotriazole wurden von den drei folgenden Lieferanten bezogen:

- ▶ Chemos GmbH (Regenstauf): UV-234, UV-329, UV-350 und UV-360
- ▶ BOC Science (Shirely, USA): UV-320, UV-327 und UV-928
- ▶ Sigma-Aldrich (Schnelldorf): UV-326 und UV-328

Die angegebene Reinheit der Standards betrug >97%. Je nach Löslichkeit wurden die Phenol-Benzotriazole in reinem Methanol oder einer Mischung aus Methanol und Dichlormethan (50/50, v/v) im Ultraschallbad gelöst und Stammlösungen mit einer Konzentration von 1 mg/mL ($\pm 0,5\%$) angesetzt. Alle Lösungen der Phenol-Benzotriazole wurden in Braunglasflaschen und bei -20°C (Stammlösungen) oder $+4^{\circ}\text{C}$ (Verdünnungen) gelagert.

2.2 Beschreibung der entwickelten Analysemethode

Basierend auf Literaturinformationen (Nakata et al., 2009; Kim et al., 2011c; Ruan et al., 2012) und den in Abschnitt 2.3 erläuterten Optimierungsversuchen wurde die im Folgenden im Detail erläuterte analytische Methode zur Quantifizierung von Phenol-Benzotriazolen in Sediment-, Schwebstoff- und Biotaprobe entwickelt.

2.2.1 Extraktion der Proben

Die Extraktion der gefriergetrockneten Proben erfolgte mittels beschleunigter Lösungsmittel-extraktion (PLE, *pressurized liquid extraction*) mit einem Dionex ASE 200 System (Sunnyvale, CA, USA). Je nach Verfügbarkeit des Probenmaterials wurden 0.4 bis 0.75 g der Biotaprobe (Dreikantmuschel, Brassenleber) und 1 bis 2 g der Sediment- und Schwebstoffproben in Extraktionszellen (22 mL Zellvolumen) eingewogen. Vor der Einwaage des Probenmaterials wurden die Zellen etwa zur Hälfte mit Seesand gefüllt. Im Falle von Dotierungsversuchen erfolgte im Anschluss an die Einwaage eine Zugabe eines Standardmix der Phenol-Benzotriazole. Dabei wurden die Biotaprobe mit 33.3 ng/g TG und die Sediment- und Schwebstoffproben mit 12.5 ng/g TG der einzelnen Phenol-Benzotriazole aufdotiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels der Dotierlösung wurden die Zellen mit Seesand aufgefüllt. Die Extraktion erfolgte mit einer Mischung aus n-Hexan und Aceton, wobei für Biotaprobe ein Mischungsverhältnis von 10/90 (v/v) und für Sediment- und Schwebstoffproben ein Mischungsverhältnis von 50/50 (v/v) eingesetzt wurde. Die weiteren PLE-Bedingungen waren wie folgt: *prefill* Methode; Equilibrierungsphase, 5 min; statische Phase, 10 min; Spülvolumen 120%; Spülzeit, 300 s; Anzahl der statischen Zyklen, 3; Temperatur, 100°C ; Druck, 100 bar. Anschließend wurden die Extrakte mit einem Verdampfungssystem (Syncore Q-101, Büchi Labortechnik GmbH, Essen) zur Trockene eingeeengt und für das nachfolgende Silica-Clean-up in etwa 1 mL n-Hexan/Aceton (90/10; v/v) wieder aufgenommen.

2.2.2 Aufreinigung der Extrakte

Silica-Clean-up: Für die Aufreinigung der PLE-Extrakte wurden mit Silicagel gepackte Glassäulen (1g, 6 mL) von Chromabond (Macherey-Nagel, Düren) eingesetzt. Vor der Aufgabe der Extrakte wurden die Säulen im Ofen für mindestens 3 h auf 90°C erwärmt und anschließend mit 3 x 2 mL n-Hexan/Aceton (90/10; v/v) konditioniert. Die PLE-Extrakte wurden quantitativ auf die Säulen überführt, mit 5 x 2 mL n-Hexan/Aceton (90/10; v/v) eluiert und die Eluate im Stickstoffstrom zur Trockene eingeeengt. Die Rückstände der Proben von Sediment- und Schwebstoffen wurden anschließend für die nachfolgende LC-MS/MS Messung in 2 mL Methanol aufgenommen. Die Rückstände der

Biotaprobe wurden hingegen für die weitergehende Aufreinigung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in 5 mL Cyclohexan/Ethylacetat (50/50; v/v) gelöst.

Gelpermeationschromatographie (GPC): Nach der Aufreinigung mit Silicagel erfolgte mit den Biotaprobe noch eine weitere Aufreinigung mittels GPC zur Abtrennung makromolekularer Biomoleküle wie Lipide, Proteine, DNA und Saccharide. Das verwendete GPC-System bestand aus einer Knauer HPLC (Knauer Smartline, Berlin) mit einem Smartline Autosampler 3950, Smartline Manager 5050 (Gegasser) und einer Smartline Pumpe 1000. Für die Chromatographie wurde eine mit Bio Beads S-X3 Material gefüllte GPC Säule von LCTech (Dorfen) mit einer Bettlänge von 320 mm verwendet. Eine Mischung aus Cyclohexan und Ethylacetat (50/50; v/v) wurde als mobile Phase eingesetzt (Fluss: 4.8 mL/min, Laufzeit: 60 min, Säulentemperatur: 22 °C, Injektionsvolumen: 2 mL). Die zwischen 16 und 32 min eluierende Fraktion wurde mit einem Fraktionssammler (Fraction-Collector C-660, Büchi) aufgefangen, mit dem Verdampfungssystem Syncore Q-101 zur Trockene eingengt und anschließend für die nachfolgende LC-MS/MS Messung in 2 mL Methanol rückgelöst.

2.2.3 LC-MS/MS Analytik

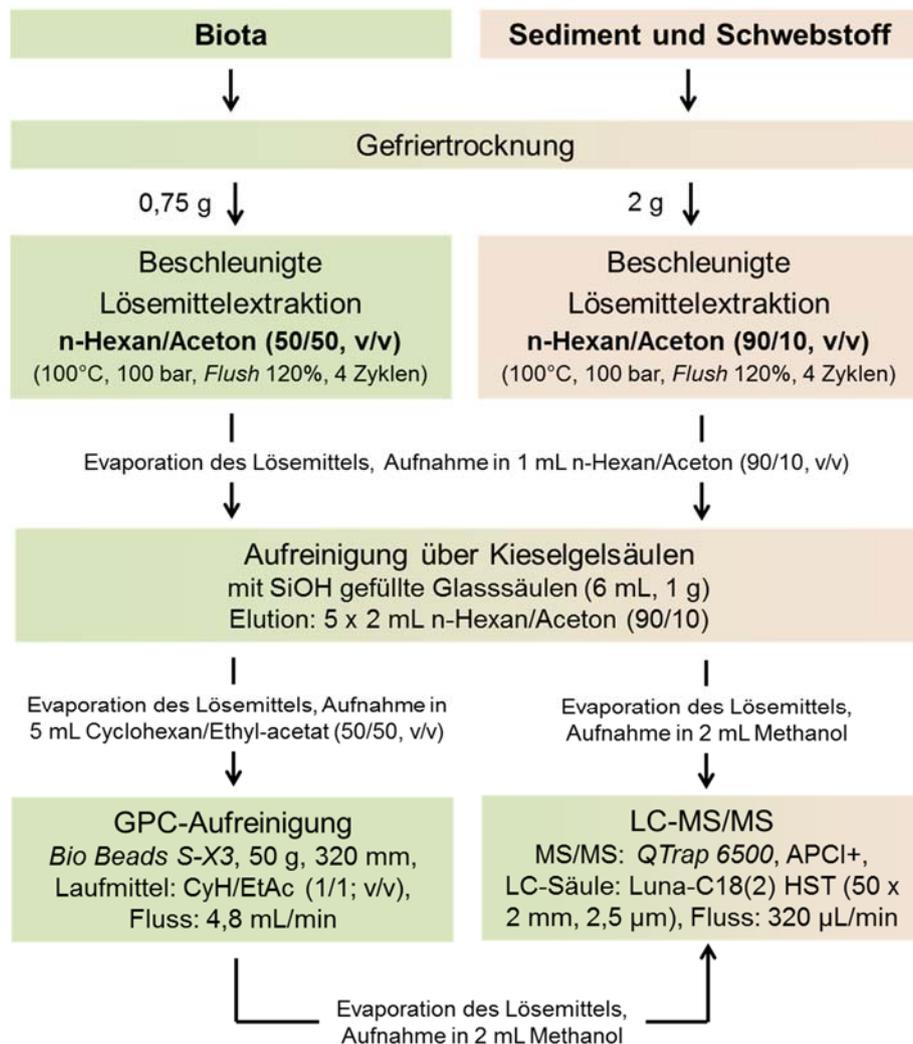
Die Detektion der Phenol-Benzotriazole erfolgte mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, Agilent 1260 Serie, Agilent Technologies, Waldbronn) gekoppelt an Tandem-Massenspektrometrie (SCIEX QTrap 5500 und 6500, Applied Biosystems, Darmstadt). Zur chromatographischen Trennung wurde eine Luna-C18(2) HST Säule (50 x 2 mm, 2,5 µm) von Phenomenex (Aschaffenburg) bei einem Fluss von 320 µL/min verwendet. Reinstwasser und Methanol, die jeweils mit 10 mM Ammoniumformiat und 0.1% Ameisensäure versetzt waren, wurden als Laufmittel A bzw. B verwendet. Folgender binärer Laufmittelgradient wurde verwendet: Start des Laufs mit 20% B für 2 min, Anstieg auf 75% B innerhalb von 1 min, weiterer Anstieg auf 88% B innerhalb von 1 min, 10 min isokratisch mit 88% B, Anstieg auf 100% B innerhalb von 1 min, 5 min isokratisch bei 100% B, Rückkehr zu 20% B innerhalb von 0.1 min, 4.9 min isokratische Equilibrierungsphase bei 20% B. Das Injektionsvolumen betrug 20 µL und die Säulenoftemperatur wurde auf 40°C gesetzt. Das Eluat der ersten 5.5 und der letzten 4 min wurde nicht in das MS, sondern per Schaltventil in den Abfall geleitet, um das MS vor Verunreinigungen zu schützen. Die Messung erfolgte mittels chemischer Ionisierung unter Atmosphärendruck (*atmospheric pressure chemical ionization*, APCI). Die Einstellungen der APCI-Quelle wurden wie folgt optimiert: *collision gas*, medium; *curtain gas*, 40 psi; *nebulizer current*, 3 µA; *ion source gas 1*, 65 psi und *ion source gas 2*, 45 psi; Quellentemperatur, 380°C; *entrance potential*, 10 V. Für jede Substanz wurden zwei Massenübergänge (MRM) zur Quantifizierung (Übergang 1) und zur Bestätigung (Übergang 2) der Identität ausgewählt. Die substanzspezifischen massenspektrometrischen Parameter *declustering potential* (DP), *collision energy* (CE) und *cell exit potential* (CXP) wurden für jede Substanz durch die Direktinjektion von Standardlösungen optimiert und sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Quantifizierung erfolgte über eine externe Kalibration (14 Kalibrationspunkte) im Bereich von 0 bis 100 µg/L. Da keine isotopenmarkierte Standards der Phenol-Benzotriazole zur Kompensation potentieller Matrixeffekte erhältlich waren, wurden die Ergebnisse regelmäßig auch durch die Anwendung des Standardadditionsverfahrens überprüft. Außerdem wurden zur Überprüfung der Richtigkeit und Präzision der gesamten analytischen Methode Aufstockungsexperimente durchgeführt. Dazu wurden pro Matrix mindestens drei verschiedene Proben vor der Extraktion mit 12.5 ng/g TG (Sediment- und Schwebstoffproben) bzw. 33.3 ng/g TG (Brassenleberproben) der Analyten aufdotiert. Die Bestimmungsgrenzen wurden auf der Basis des Signal-Rauschverhältnisses nativer Proben ermittelt. Das S/N-Verhältnis des zur Quantifizierung benutzten Massenübergangs (Übergang 1) musste mindestens 10 und das des zur Bestätigung der Identität der Substanz verwendeten Übergangs mindestens 3 sein.

Tabelle 2: Verwendete Massenübergänge und optimierte substanzspezifische Parameter der massenspektrometrischen Detektionsmethode

Substanz	MG [u]	MRM 1 [m/z]	MRM 1 [m/z]	DP [V]	CE [eV] (MRM1/MRM2)	CXP [V] (MRM1/MRM2)
UV-326	316.2	316.2/260.2	316.2/107.1	50	30/35	15/19
UV-320	323.2	324.2/268.2	324.2/212.2	90	30/38	12/12
UV-329	323.2	324.2/212.2	324.2/57.1	50	34/49	10/10
UV-350	323.2	324.2/268.2	324.2/212.2	60	29/35	10/10
UV-328	351.2	352.2/282.2	352.2/212.2	60	33/43	12/12
UV-327	357.2 (³⁵ Cl)	358.2/302.2	358.2/246.2	60	30/40	13/13
UV-928	441.3	442.3/364.3	442.3/252.2	70	37/46	15/15
UV-234	447.2	448.2/370.2	448.2/119.2	50	28/44	15/15
UV-360	658.4	659.4/336.2	659.4/224.1	30	35/50	20/20

MG: Molekulargewicht (monoisotopische), DP: declustering potential, CE: collision energy, CXP: cell exit potential

Abbildung 1: Übersicht über das entwickelte Analysenkonzept zur Quantifizierung von Phenol-Benzotriazolen in Biota-, Schwebstoff- und Sedimentproben.

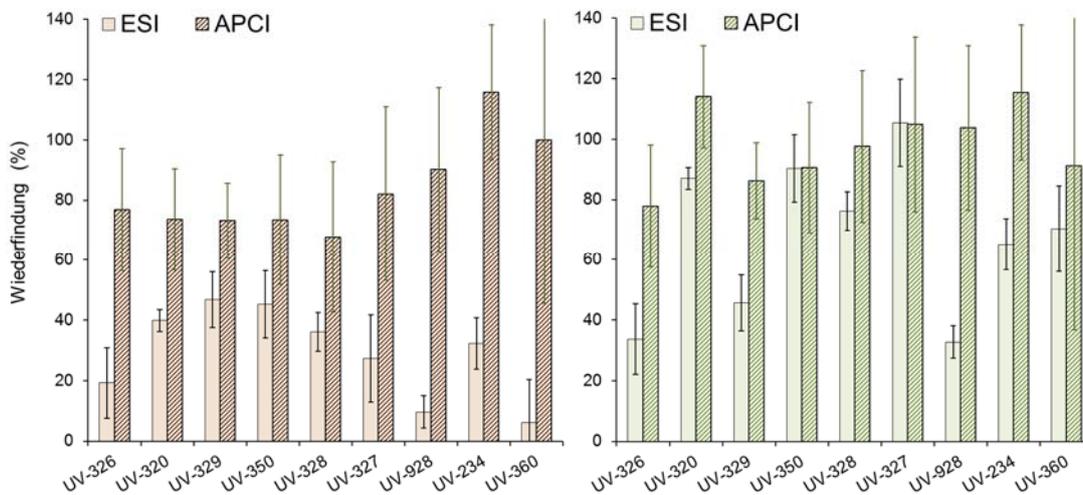


2.3 Schritte der Methodenentwicklung

2.3.1 Massenspektrometrie: Ionisierungsmethode

Ein Vergleich der Ionisierung mit Elektrospray (ESI) und chemischer Ionisierung unter Atmosphärendruck (APCI) ergab eine um den Faktor 2.5 (UV-326) bis 20 (UV-360) höhere Sensitivität bei Verwendung von ESI. Im Gegensatz dazu traten bei ESI höhere Matrixeffekte auf, die zu deutlich geringeren Wiederfindungen führten (Abbildung 2). Beispielsweise lagen bei den ESI-Messungen die Wiederfindungen für UV-928 in Sediment- und Schwebstoffextrakten bei nur etwa 10%, während durch die Verwendung von APCI die Wiederfindung auf 90% erhöht werden konnte. Eine allgemein geringere Ionensuppression bei APCI wurde auch in weiteren Studien z.B. für Hormone (Schlüsener et al., 2005) und Biozide (Wick et al., 2010) festgestellt. Da für die Phenol-Benzotriazole keine isotopenmarkierten Surrogatstandards zur Kompensation von Matrixeffekten verfügbar waren, wurde bei den Messungen der Proben nur noch APCI zur Ionisation verwendet. Dadurch wurden sowohl für Biota- als auch für Sediment- und Schwebstoffproben zumeist akzeptable Wiederfindungen im Bereich von 75 bis 120% erreicht (siehe auch Abschnitt 2.4).

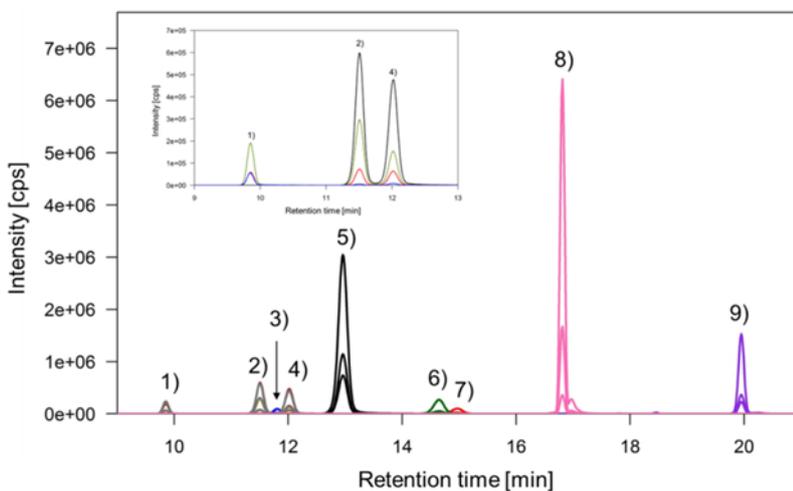
Abbildung 2: Wiederfindungen [%] von Phenol-Benzotriazolen in Extrakten von Sediment- und Schwebstoffproben (links, n=6) und Fischleber (rechts, n=3) bei Verwendung von Elektrospray-Ionisierung (ESI) im Vergleich zur Chemischen Ionisation unter Atmosphärendruck (APCI). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen.



2.3.2 Flüssigkeitschromatographie: Auswahl der Trennsäule

Zur chromatographischen Trennung wurden die folgenden Säulen mit Umkehrphasen von Phenomenex (Aschaffenburg) getestet: Hydro-RP (150 x 3 mm, 4 µm), Polar-RP (150 x 3 mm, 4 µm), Luna-C18(2) (150 x 2 mm, 3 µm) und Luna-C18(2) HST (50 x 2 mm, 2.5 µm). Als Laufmittel A und B wurden Reinstwasser und Methanol verwendet, die jeweils mit 10 mM Ammoniumformiat und 0,1% Ameisensäure versetzt waren. Verschiedene Laufmittelgradienten kamen zum Einsatz. Nur mit der Luna-C18(2) HST Säule konnten auch die Strukturisomere UV-329, UV-320 und UV-350 ausreichend getrennt und die Laufzeit unter 30 min gehalten werden (Abbildung 3).

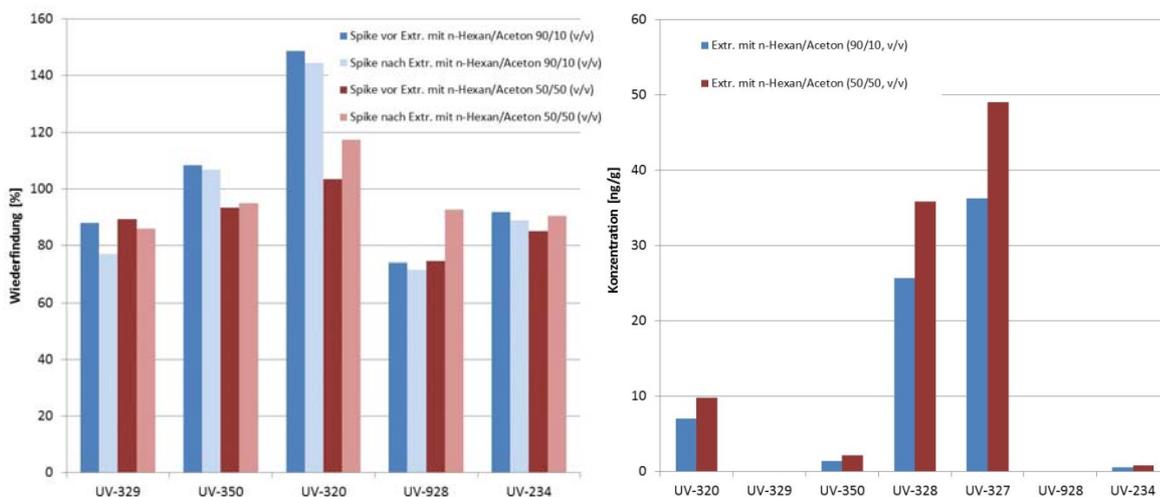
Abbildung 3: LC-MS/MS Chromatogramm einer Standard-Lösung der Phenol-Benzotriazole (5 ng/mL) bei Verwendung einer Luna-C18(2) HST Säule (50 x 2 mm, 2.5 µm) von Phenomenex (Aschaffenburg) und einem Fluss von 320 µL/min. Reinstwasser und Methanol, die jeweils mit 10 mM Ammoniumformiat und 0.1% Ameisensäure versetzt waren, wurden als Laufmittel A bzw. B verwendet. (1) UV-329, 2) UV-350, 3) UV-326, 4) UV-320, 5) UV-234, 6) UV-328, 7) UV-327, 8) UV-928, 9) UV-360).



2.3.3 Extraktionsmethode

Aufgrund der limitierten Menge des verfügbaren Probenmaterials waren keine umfangreichen Extraktionstests möglich. In Anlehnung an die bisher in der Literatur beschriebenen Methoden (Ruan et al., 2012) wurden zur Optimierung der beschleunigten Lösemittlextraktion zwei verschiedene Extraktionsmittelgemische untersucht: n-Hexan/Aceton (90/10; v/v) und n-Hexan/Aceton (50/50; v/v). Für die Schwebstoff- und Sedimentproben wurden keine Unterschiede hinsichtlich des Extraktionserfolgs festgestellt und n-Hexan/Aceton (90/10; v/v) als finales Extraktionsmittel ausgewählt. Auch für die Biotaprobe (Brassenleber) waren die Wiederfindungen von Proben, die vor und nach der Extraktion aufdotiert wurden bei beiden Extraktionsmitteln vergleichbar (Abbildung 4, links). Daraus lässt sich schließen, dass bei der Extraktion keine Verluste der dotierten Konzentrationen auftraten. Allerdings wurden bei einem höheren Acetonanteil von 50% in den Biotaprobe geringfügig höhere native Hintergrundkonzentrationen ermittelt (Abbildung 4, rechts). Deshalb wurden im Folgenden alle Biotaprobe mit n-Hexan/Aceton im Verhältnis 50/50 (v/v) extrahiert.

Abbildung 4: Einfluss des verwendeten Extraktionsmittels auf die Wiederfindung [%] von Phenol-Benzotriazolen in Brassenleberproben. Links: Vergleich der mittleren Wiederfindungen (n=2) in Proben, die vor und nach der Extraktion aufdotiert wurden. Für UV-327 und UV-328 konnten aufgrund der relativ hohen nativen Hintergrundkonzentration im Verhältnis zur Dotierkonzentration von 8 ng/g TG keine Wiederfindungen bestimmt werden. UV-360 und UV-326 waren in der Dotierlösung noch nicht vorhanden. Rechts: Vergleich der nativen mittleren Hintergrundkonzentration (n=2).

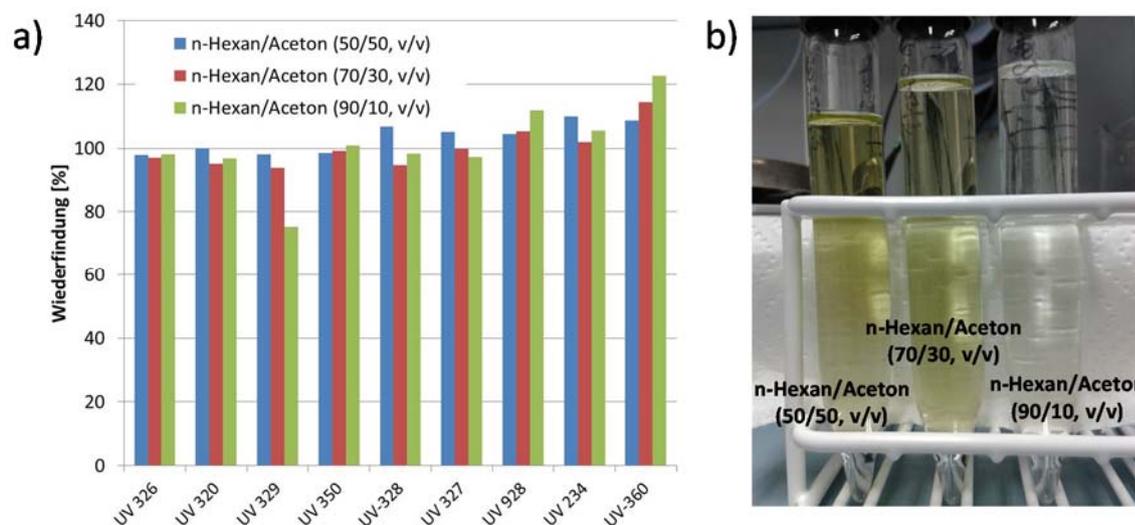


2.3.4 Aufreinigungsmethoden

2.3.4.1 Aufreinigung von Extrakten mittels Silikagel

Nach der beschleunigten Lösemittlextraktion wurden alle Extrakte mittels Silicagel aufgereinigt. Dazu wurden mit Silicagel gepackte Glassäulen (1 g, 6 mL) von Chromabond (Macherey-Nagel, Düren) verwendet und der Einfluss von drei verschiedenen Elutionsmitteln auf die Wiederfindungen der Phenol-Benzotriazole untersucht. Alle zur Elution verwendeten n-Hexan/Aceton-Gemische führten bei einer Aufgabe von 10 mL zur vollständigen Wiederfindung der Phenol-Benzotriazole (Abbildung 5a). Um möglichst viele Matrixbestandteile zurückzuhalten, wurde für die finale Methode auf das n-Hexan/Aceton-Gemisch mit dem niedrigsten Acetonanteil von 10% zurückgegriffen. Mit diesem Elutionsmittel wurden alle untersuchten Phenol-Benzotriazole vollständig eluiert und dabei gleichzeitig die optisch sichtbaren Matrixbestandteile abgetrennt (Abbildung 5b).

Abbildung 5: Einfluss des bei der Silika-Aufreinigung eingesetzten Elutionsmittels auf die Wiederfindung [%] von Phenol-Benzotriazolen in einer Standardlösung (10 ng/mL, n=1) und auf den Rückhalt von optisch sichtbaren Matrixbestandteilen eines Sedimentextraktes (rechts).

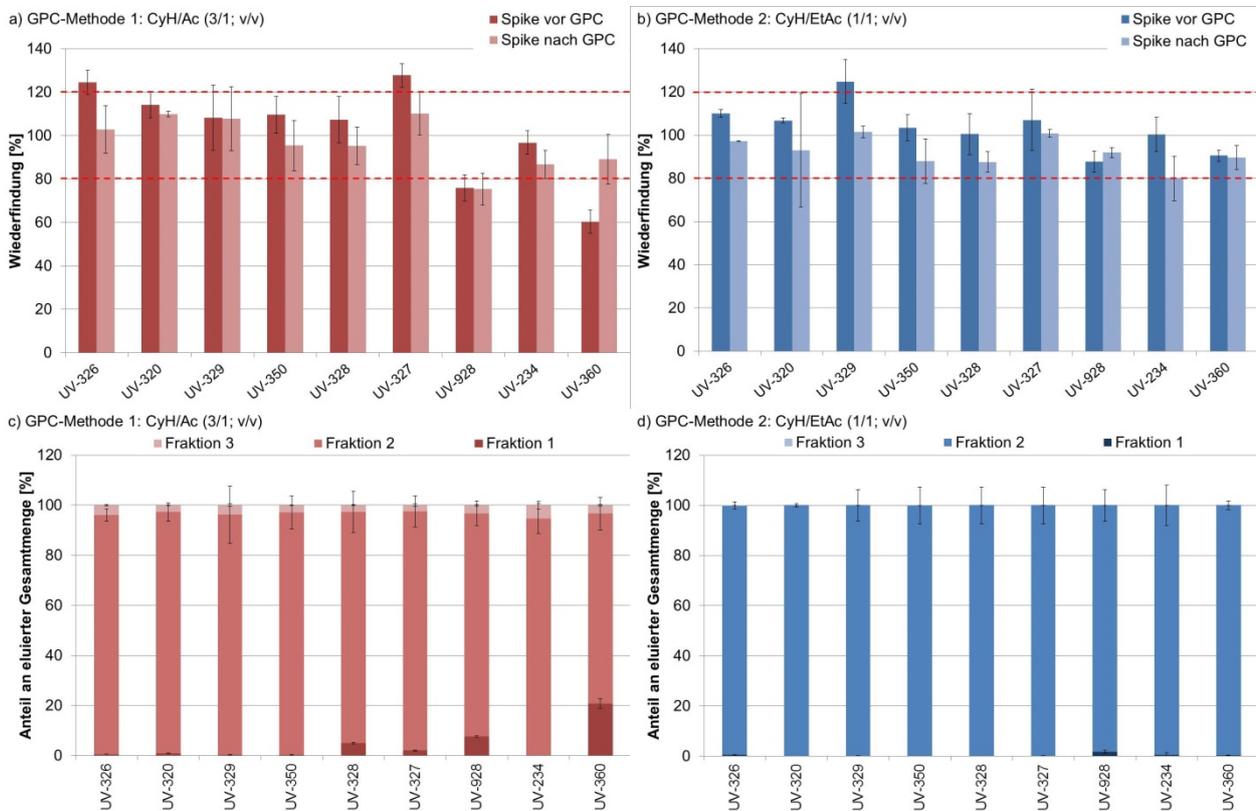


2.3.4.2 Aufreinigung von Biota-Extrakten mittels Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Entfernung der Lipidfraktion und anderer makromolekularer Biomoleküle wurden die Extrakte der Biotaprobe (Brassenleber und Dreikantmuscheln) zusätzlich zur Aufreinigung über Silikagel auch durch Gelpermeationschromatographie aufgereinigt. Dazu wurden zwei verschiedene GPC-Methoden mit unterschiedlichen Elutionsmitteln getestet. In Anlehnung an in der Literatur beschriebene GPC-Methoden (Nakata et al., 2009) wurden für beide Methoden mit 50 g Bio Beads S-X3 Material gepackte GPC Säulen (Betlänge etwa 320 mm) von LCTech (Dorfen) verwendet. Für die GPC-Methode 1 wurde eine Säule mit einer Mischung aus Cyclohexan (CyH) und Aceton (Ac) (3/1, v/v) konditioniert und betrieben, während für die GPC-Methode 2 eine Mischung aus CyH und Ethylacetat (EtAc) (1/1, v/v) verwendet wurde. Der Laufmittelfluss wurde bei beiden Methoden auf 4.8 mL eingestellt. Das Injektionsvolumen betrug 2 mL. Der Einfluss der GPC auf die Wiederfindung der Phenol-Benzotriazole wurde in Dreifachbestimmung für beide GPC-Methoden bestimmt. Dazu wurden Fischextrakte wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben mit n-Hexan und Aceton (1/1; v/v) als Extraktionsmittel hergestellt und mit 2.5 ng/mL der einzelnen Phenol-Benzotriazole aufdotiert (Spike vor GPC). Von den 5 mL Extrakt wurden 2 mL ohne vorherige Aufreinigung über Silikagel auf die GPC-Säule aufgegeben und drei Fraktionen gesammelt. Basierend auf Vorversuchen mit Standardlösungen zur Bestimmung des Elutionszeitraums wurden bei der Verwendung von CyH/Ac (3/1; v/v) als Elutionsmittel (Methode 1) Fraktionen zwischen 15-20 min (Kontrolle, F1), 20-36 min (Zielfraktion, F2) und 36 bis 45 min (Kontrolle, F3) gesammelt. Bei der Anwendung von Methode 2 mit CyH/EtAc (1/1; v/v) als Elutionsmittel wurden Fraktionen zwischen 10-16 min (Kontrolle, F1), 16-32 min (Zielfraktion, F2) und nach 32 bis 40 min (Kontrolle, F3) gesammelt. Die gesammelten Fraktionen wurden im Stickstoffstrom langsam zur Trockene eingengt und mit 1 mL Methanol wieder aufgenommen. Zur Differenzierung des Einflusses von Matrixeffekten und möglicher Substanzverluste während der GPC auf die Wiederfindung wurden die nicht vor der GPC aufdotierten Proben geteilt und die eine Hälfte mit 1 ng/mL der einzelnen Phenol-Benzotriazole aufdotiert (Spike nach GPC).

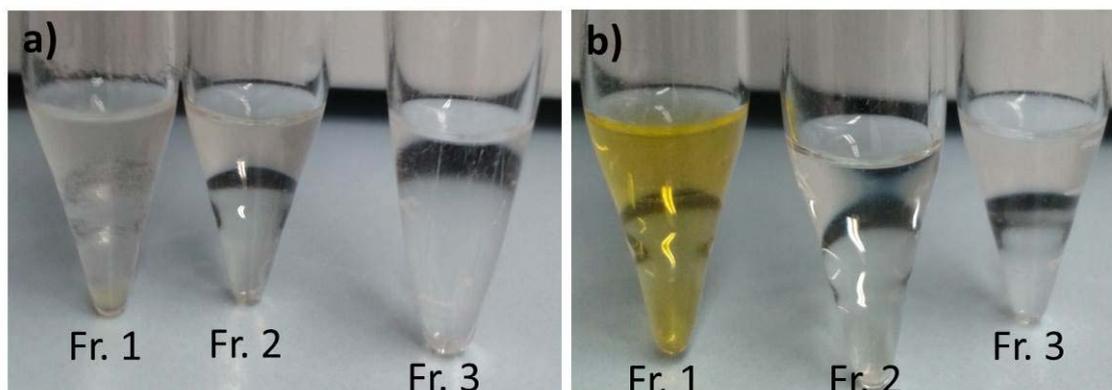
Für beide GPC-Aufreinigungsmethoden ergaben sich mit Ausnahme von UV-928 und UV-360 gute Wiederfindungen im Bereich von 80-120% (Abbildung 6a,b).

Abbildung 6: Einfluss der GPC-Methode auf die Wiederfindung [%] von Phenol-Benzotriazolen in Brassenleber-Extrakten, die vor und nach der GPC aufdotiert wurden (a und b). Abbildung c) und d) zeigen den prozentualen Anteil an Phenol-Benzotriazolen in der Zielfraktion 2 und den Kontrollfraktionen 1 und 3. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen (n=3).



Die Wiederfindungen von UV-928 und UV-360 lagen bei Methode 1 (Elution mit CyH/Ac) lediglich bei 78% bzw. 60%. Für UV-928 ist dies auf höhere Matrixeffekte zurückzuführen, da auch eine verminderte Wiederfindung in den nach der GPC aufdotierten Proben festgestellt wurde. Die geringe Wiederfindung von UV-360 ergab sich aufgrund von Verlusten durch eine bereits vor der Hauptfraktion 2 beginnende Elution (Abbildung 6c). Da die Fraktion 2 nach GPC mit CyH/Ac bereits eine stärkere Färbung aufwies und auch noch kleine Fetttropfchen erkennbar waren, konnte eine eher einsetzende Fraktionierung nicht in Betracht gezogen werden. Deshalb wurde basierend auf diesen Ergebnissen die GPC-Methode 2 (Elution mit CyH/EtAc) als finale Aufreinigungsmethode ausgewählt. Die Anwendung dieser Methode führte für alle Substanzen zu Wiederfindungen zwischen 80 und 120% (Abbildung 6b) und der Substanzanteil in der Zielfraktion (16-32 min) lag bei mehr als 99% (Abbildung 6d). Zudem wiesen die Extrakte von Brassenlebern und Dreikantmuscheln nach der GPC in der Zielfraktion 2 keine Fetttropfchen bzw. keine gelbliche Färbung mehr auf (Abbildung 7a,b).

Abbildung 7: Bilder der drei GPC-Fractionen von Brassenleberextrakten (a) und Dreikantmuschelextrakten (b) nach der GPC mit CyH/EtAC (1:1, v/v). Fr. 1: 10-16 min, Fr. 2 (Zielfraktion): 16-32 min, Fr. 3: 32-40 min. Durch die GPC wurden in der Zielfraktion 2 Fetttropfchen und Verfärbungen vollständig entfernt.



2.4 Validierung der finalen analytischen Methode

Die entwickelte analytische Methode (2.2, Abbildung 1) ermöglicht die selektive und sehr sensitive Messung der neun ausgewählten Phenol-Benzotriazole in Sediment-, Schwebstoff- und Biotaproben. Hervorzuheben sind insbesondere die chromatographische Trennung, die eine selektive Detektion der Strukturisomere UV-329, UV-350 und UV-320 ermöglicht und die niedrigen Bestimmungsgrenzen (BGs) (Tabelle 3).

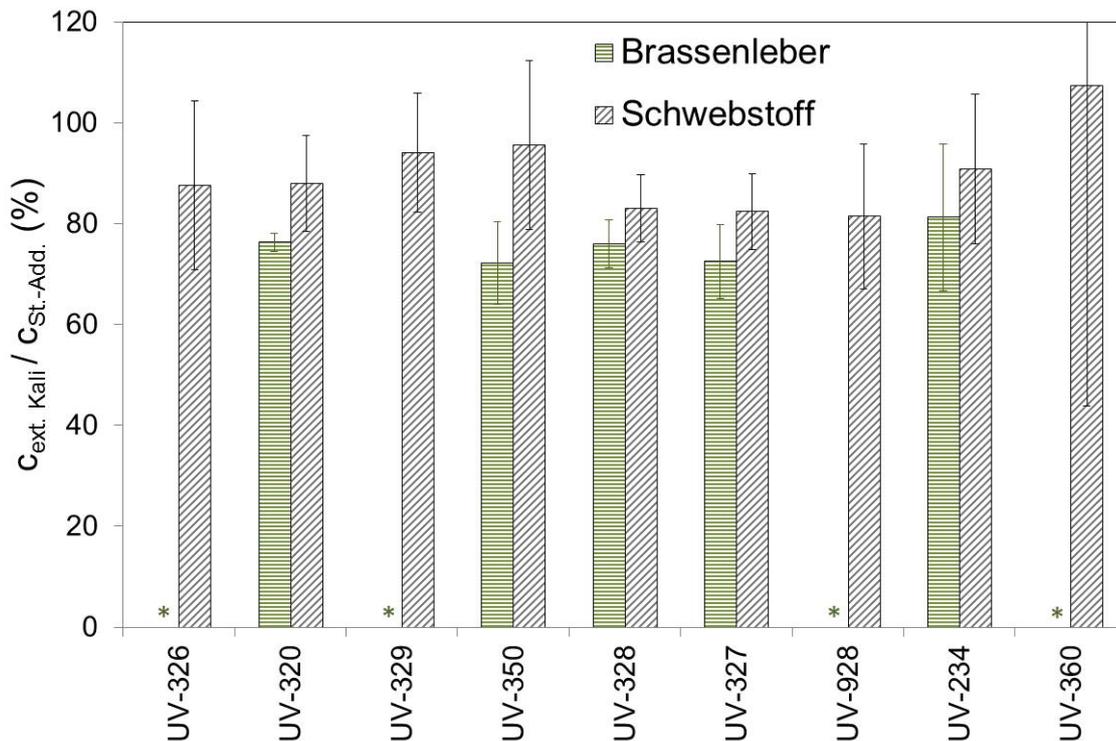
Tabelle 3: Bestimmungsgrenzen (BG) und Mittelwerte der Wiederfindungen [%] der untersuchten Phenol-Benzotriazole in Sediment-, Schwebstoff- und Brassenleberproben. Die Werte in runden Klammern stellen die relativen Standardabweichungen [%] dar. Die Bestimmungsgrenzen beziehen sich auf eine Einwaage von 2 g Sediment/Schwebstoff und auf 0.75 g Brassenleber.

Substanz	Sediment		Schwebstoff		Brassenleber	
	BG (ng/g TG)	Wiederfindung (% (n=3))	BG (ng/g TG)	Wiederfindung (% (n=3))	BG (ng/g TG)	Wiederfindung (% (n=3))
UV-326	0.2	83 (28)	0.2	95 (7)	7	79 (15)
UV-320	0.2	81 (1)	0.2	91 (1)	0.5	107 (31)
UV-329	0.2	85 (1)	0.2	103 (2)	1.5	86 (8)
UV-350	0.4	86 (7)	0.4	99 (1)	0.2	81 (25)
UV-328	0.2	75 (1)	0.2	94 (15)	1	77 (17)
UV-327	0.2	75 (1)	0.2	88 (3)	0.5	78 (38)
UV-928	0.05	92 (8)	0.05	103 (2)	0.5	109 (7)
UV-234	0.05	91 (2)	0.05	112 (4)	0.2	119 (7)
UV-360	0.05	102 (6)	0.05	134 (4)	1	131 (9)

TG: Trockengewicht

Die niedrigsten BGs wurden für Sediment- und Schwebstoffproben erreicht und lagen zwischen 0.05 und 0.4 ng/g TG. Die BGs für Brassenleber (0.2 – 7 ng/g TG) und Dreikantmuschel (1.3 ng/g TG) lagen geringfügig höher. Dies erklärt sich hauptsächlich durch die niedrigere Einwaage und den Verdünnungsschritt bei der GPC. Die durchschnittlichen Wiederfindungen lagen zumeist in einem akzeptablen Bereich von 75 bis 120% (Tabelle 3). Leicht höhere Wiederfindungen wurden nur für UV-360 in Schwebstoff- und Brassenleberproben ermittelt. Die relativen Standardabweichungen lagen zumeist <20%, außer für UV-326 in Sedimentproben und für UV-320, UV-350 und UV-327 in Brassenleberproben. Da keine isotoopenmarkierte Surrogatstandards zur Verfügung standen, wurden die Ergebnisse, die mit der externen Kalibration erzielt wurden, teilweise auch mit dem Standardadditionsverfahren kontrolliert (Abbildung 8). Dabei ergab sich in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung. Das durchschnittliche Verhältnis der mit externer Kalibration und dem Standardadditionsverfahren bestimmten nativen Konzentrationen von Phenol-Benzotriazolen in Brassenlebern und Schwebstoffen lag oberhalb von 70%.

Abbildung 8: Verhältnis der mit externer Kalibration ($c_{\text{ext. Kali}}$) und dem Standardadditionsverfahren ($c_{\text{St.-Add.}}$) bestimmten nativen Konzentrationen von Phenol-Benzotriazolen in Brassenlebern (n=3) und Schwebstoffen (n=17), die im Rahmen der Zeittrendanalysen untersucht wurden. Die Fehlerbalken zeigen die berechneten Standardabweichungen.



* keine Werte, da Konzentrationen <BG

3 Analyse von Umweltproben (AP 2 und AP 3)

In Rahmen des APs 2 wurden Sediment-, Schwebstoff-, Brassenleber- und Dreikantmuschelproben aus fünf größeren deutschen Flüssen (Bundeswasserstraßen) mit der oben beschriebenen analytischen Methode hinsichtlich des Vorkommens der ausgewählten Phenol-Benzotriazole untersucht. Ziel war es, festzustellen, ob die ausgewählten neun Phenol-Benzotriazole ubiquitär vorkommende anthropogene Spurenstoffe in den verschiedenen Matrices sind. Basierend auf dem Ergebnis dieses Übersichtsmonitorings (*Screening*) sollten die zwei am höchsten belasteten Matrices und Standorte für ein anschließendes Zeittrendmonitoring (AP 3) ausgewählt werden.

3.1 Probenahme

3.1.1 Sediment- und Schwebstoffproben

Die Sediment- und Schwebstoffproben der Screening-Untersuchung stammten von 11 verschiedenen Probenahmestellen an fünf deutschen Flüssen (Elbe, Saale, Rhein, Saar und Mosel). Details zu den Probenahmestellen, dem Probenahmezeitpunkt bzw. Probenahmezeitraum sowie den TOC-Gehalten sind in Tabelle 4 aufgeführt. Alle Sedimentproben wurden mit einem Van Veen Greifer mit einer Querschnittsfläche von etwa 0.1 m² entnommen. Die beprobte Sedimenttiefe lag zwischen 0 und 20 cm. Die Schwebstoffproben wurden mit Ausnahme der Probe aus Rehlingen mit einer Durchflusszentrifuge unter Verwendung einer Laufzeit von 6-8 h entnommen. Die Probe aus Rehlingen (Saar, Fluss-km 54.2) wurde von der Umweltprobenbank zur Verfügung gestellt (siehe unten). Die Proben wurden eingefroren (-20°C), gefriergetrocknet, gesiebt (<2mm) und mit einer Planetenmühle (Fritsch Pulverisette 5, Idar-Oberstein) homogenisiert. Bei den Schwebstoffproben für die Zeittrenduntersuchungen handelte es sich um Jahresmischproben von zwei verschiedenen Standorten (Koblenz, Rhein, km 590.3 und Rehlingen, Saar, km 54.2), die in Schwebstofffallen aus Edelstahl gesammelt und der BfG nach Gefriertrocknung und Homogenisierung von der Umweltprobenbank (UPB) zur Verfügung gestellt wurden. Details zur Probenahme und Lagerung der Schwebstoffproben sind auch in Ruedel et al. (2013) beschrieben.

3.1.2 Brassenleber- und Dreikantmuschelproben

Die Brassenleber- und Dreikantmuschelproben wurden ebenfalls von der UPB zur Verfügung gestellt. Die Probenahme und Lagerung erfolgten auf der Basis detaillierter Protokolle, die auf der Homepage der UPB (<http://www.umweltprobenbank.de>) eingesehen werden können. Die Brassenlebern eines Jahres stammten von mindestens zwanzig 8-12 Jahre alten Tieren, die an den entsprechenden Probenahmestellen nach der Laichzeit gefangen wurden. Die Proben der Zebramuscheln stammten von etwa 50 bis 100 adulten Individuen (Alter von 2 Jahren), die an den entsprechenden Probenahmestellen nach der Laichzeit zwischen Mitte September und Ende November gesammelt wurden. Direkt nach der Beprobung wurden die Tiere in flüssigem Stickstoff schockgefroren und bei einer Temperatur unter -150°C verarbeitet und gelagert. Die Tiere eines Jahres wurden vereint, gemahlen und als homogenisiertes Pulver in Teilproben von 10 g in einer inerten Atmosphäre von evaporierendem flüssigen Stickstoff bei unter -150°C gelagert. Die Brassenleberproben, die im Rahmen der Screening-Untersuchungen analysiert wurden, kamen aus dem Rhein (Standort Koblenz, R2), der Elbe (Standort Zehren, E1), der Saale (Standort Wettin, SL1) und der Saar (Standort Rehlingen, SR). Die Proben der Dreikantmuscheln stammten aus der Elbe (Standort Cumlosen, E4) und der Saar (Standort Rehlingen, SR). Details zu den Probenahmestandorten sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Brassenleberproben des Zeittrendmonitorings stammten ebenso wie die Schwebstoffproben aus dem Rhein (Standort Koblenz, R2) und der Saar (Standort Rehlingen, SR).

Tabelle 4: Liste der Sediment-, Schwebstoff-, Brassenleber- und Dreikantmuschelproben aus deutschen Flüssen, die im Rahmen der Screening-Untersuchung analysiert wurden. Proben von benachbarten Probenahmestellen wurden mit dem gleichen Kürzel benannt.

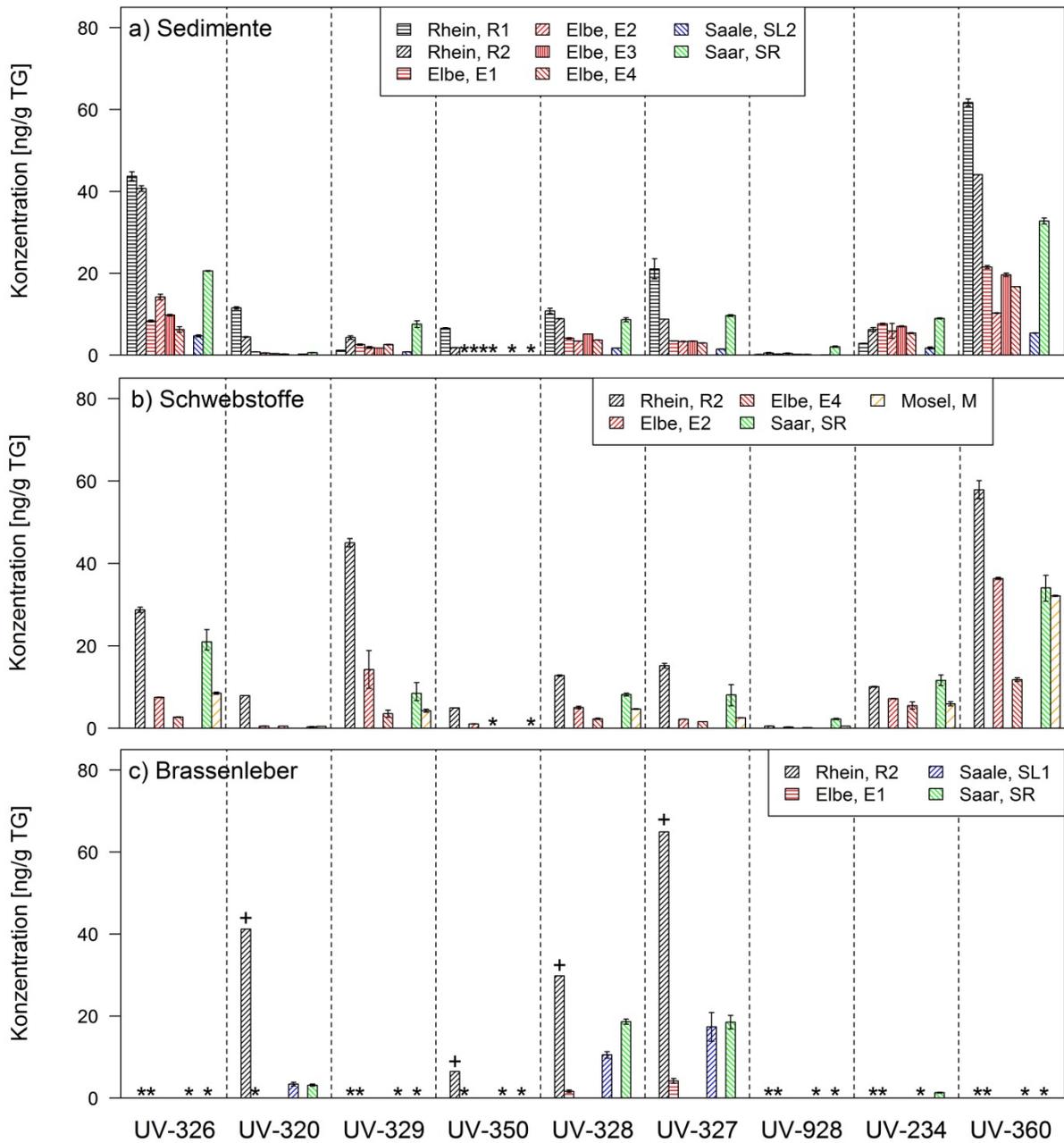
Fluss	Kürzel	Probenahmestelle	Fluss-Km	Matrix	Monat/Jahr	TOC [%]	LG [%]
Rhein	R1	Iffezheim	333.6	SD	2004	3.1	n.a.
	R2	Koblenz (Hafen)	591.4	SD	09/2013	4.3	n.a.
	R2	Koblenz	590.3	SSt	03/2013	5.3	n.a.
	R2	Koblenz	590-591.4	BL	2011	n.a.	42
Elbe	E1	Meissen	83.3	SD	03/2012	5.7	n.a.
	E1	Zehren	83-98	BL	2010	n.a.	23
	E2	Wittenberg (Hafen)	216.4	SD	10/2013	4.8	n.a.
	E2	Wittenberg	216.6	SSt	11/2013	6.7	n.a.
	E3	Barby (Hafen)	295.6	SD	10/2013	4.9	n.a.
	E4	Cumlosen (Hafen)	469.6	SD	07/2012	5.6	n.a.
	E4	Cumlosen	469.9	SSt	06/2013	10.3	n.a.
	E4	Cumlosen	469.9	DM	2011	n.a.	n.b.
Saale	SL1	Wettin	70.4-86.5	BL	2011	n.a.	37
	SL2	Rosenburg	2.0	SD	01/2012	3.8	n.a.
Saar	SR	Rehlingen	54.2	SSt	2013	5.2	n.a.
	SR	Dillingen (Hafen)	56.4	SD	07/2013	5.7	n.a.
	SR	Rehlingen	50.7- 54.2	BL	2011	n.a.	28
	SR	Rehlingen	50.7- 54.2	DM	2011	n.a.	n.b.
Mosel	M	Koblenz	2	SSt	11/2013	4.6	n.a.

n.a.: nicht anwendbar, n.b.: nicht bestimmt, SD: Sediment, SSt: Schwebstoff, BL: Brassenleber, DM: Dreikantmuschel, TOC: organischer Kohlenstoffgehalt (*total organic carbon*), LG: Lipidgehalt (bezogen auf % Trockengewicht)

3.2 Ergebnisse der Screening-Untersuchungen (AP 2)

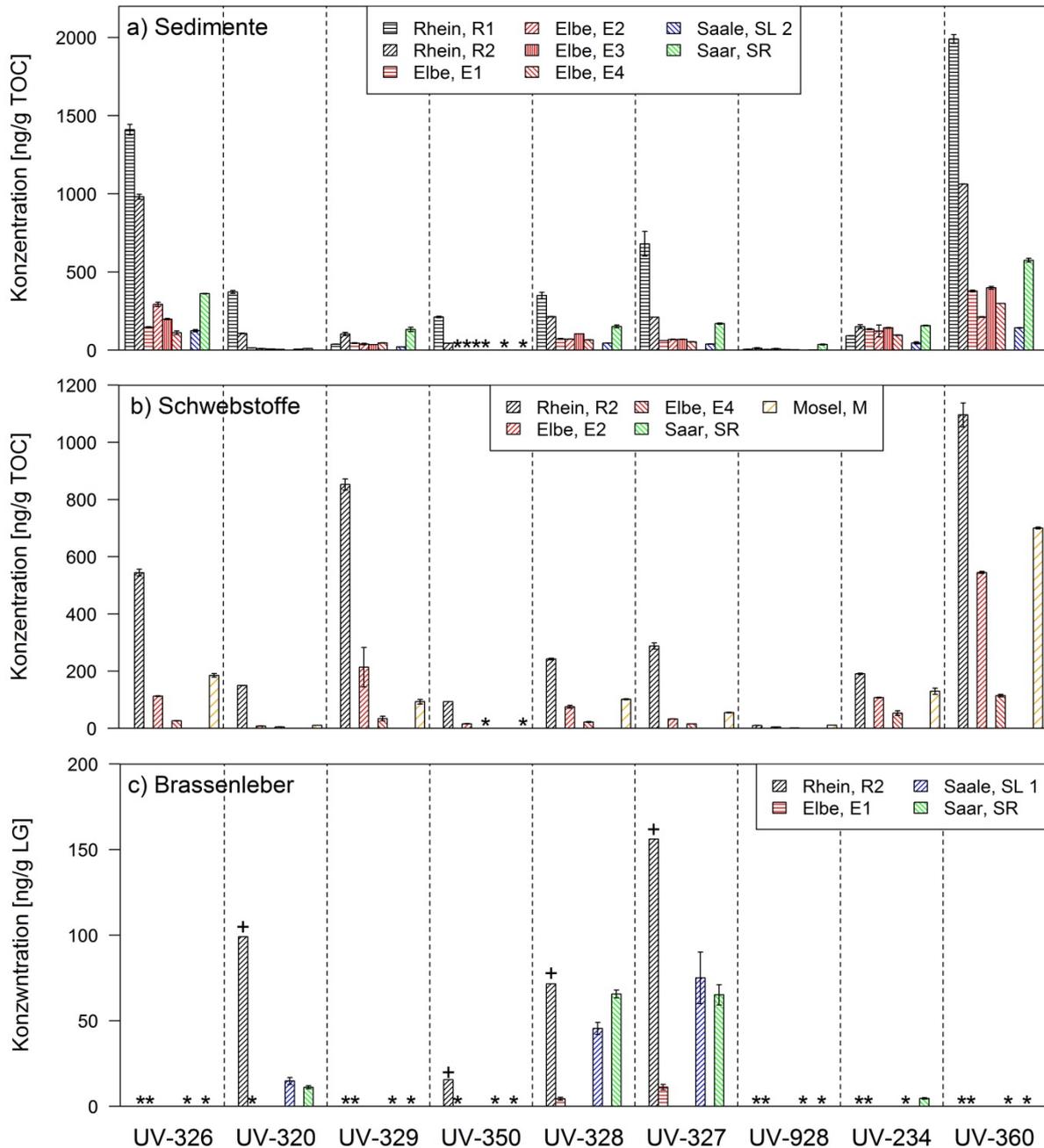
Die im Rahmen der Screening-Untersuchungen detektierten Konzentrationen (bezogen auf Trockengewicht, TG) sind in Abbildung 9 dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der Trenduntersuchungen (siehe Abschnitt 3.3) wurden außerdem die auf den TOC-gehalt normierten Konzentrationen im Schwebstoff und die auf den Fettgehalt normierten Konzentrationen in Brassenlebern berechnet (Abbildung 10).

Abbildung 9: Mittelwerte (n=2) der Konzentrationen [ng/g TG] in a) Sedimenten, b) Schwebstoffen und c) Brassenleberproben von verschiedenen Probenahmestandorten an deutschen Flüssen. Die Fehlerbalken zeigen die Minimum- und Maximumwerte der Zweifachbestimmung. Details zu den Probenahmestandorten sind in Tabelle 4 aufgeführt.



Für +: Angaben für die Brassenleberprobe vom Standort R2 basieren auf einer Einfachbestimmung, * Konzentrationen < BG, keinerlei Angaben: keine Probe verfügbar.

Abbildung 10: Mittelwerte (n=2) der normalisierten Konzentrationen in a) Sedimenten [ng/g TOC], b) Schwebstoffen [ng/g TOC], und c) Brassenerleberproben [ng/g LG], von verschiedenen Probenahmestandorten an deutschen Flüssen. Die Fehlerbalken zeigen die Minimum- und Maximumwerte der Zweifachbestimmung. Details zu den Probenahmestandorten sind in Tabelle 4 aufgeführt.

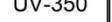
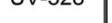
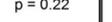
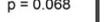


Für +: Angaben für die Brassenerleberprobe vom Standort R2 basieren auf einer Einfachbestimmung, * Konzentrationen < BG, keinerlei Angaben: keine Probe verfügbar.

Bis auf UV-350 wurden die untersuchten Phenol-Benzotriazole in allen Sedimentproben oberhalb der BG nachgewiesen. UV-350 wurde nur in den zwei Sedimentproben aus dem Rhein oberhalb der BG detektiert. Die Ergebnisse deuten auf ein ubiquitäres Vorkommen von Phenol-Benzotriazolen in den Sedimenten größerer deutscher Flüsse hin. Der Median der Sedimentkonzentrationen an den acht Probenahmestellen war am höchsten für UV-360 (21 ng/g TG), gefolgt von UV-326 (12 ng/g TG), UV-234 (6.1 ng/g TG), UV-328 (4.6 ng/g TG), UV-327 (3.4 ng/g TG), UV-329 (2.2 ng/g TG), UV-320 (0.55

ng/g TG) und UV-928 (0.23 ng/g TG). Damit lagen die Sedimentkonzentrationen in einer vergleichbaren Größenordnung wie bei Untersuchungen in Spanien (Carpinteiro et al., 2012) und Japan (Nakata et al., 2009). UV-326 und UV-360 erreichten mit 44 ng/g TG und 62 ng/g TG die höchsten gemessenen Konzentrationen in einer Sedimentprobe des Rheins vom Standort Iffezheim. Die Konzentrationen der untersuchten Elbsedimente lagen für die meisten Phenol-Benzotriazole deutlich tiefer als im Rhein. Die sehr ähnliche Belastung der Elbsedimente an den vier Standorten deutet unter Berücksichtigung der relativ hohen Persistenz der Phenol-Benzotriazole (siehe Abschnitt 4.2) darauf hin, dass der Haupteintrag der Phenol-Benzotriazole bereits oberhalb des Standorts Meissen (E1) erfolgt bzw. erfolgte. Ähnliche Unterschiede zwischen den Probenahmestellen wurden auch für die TOC normalisierten Konzentrationen beobachtet (Abbildung 10) und sind somit auf unterschiedliche Belastungen und nicht auf unterschiedliche TOC Gehalte zurückzuführen. Weitere, örtlich höher aufgelöste Untersuchungen wären allerdings notwendig, um Konzentrationsverläufe entlang der Flüsse zu bestimmen und die derzeitigen oder ehemaligen Emissionsquellen zu lokalisieren. Interessanterweise ergab eine Korrelationsanalyse eine gute Korrelation der Sedimentkonzentrationen von UV-326, UV-320, UV-328, UV-327 und UV-360 ($r > 0.9$, $p < 0.05$), während die Konzentrationen von UV-329, UV-928 und UV-234 nicht mit denen der anderen Phenol-Benzotriazole korrelierten (Abbildung 11). Dies deutet auf unterschiedliche Eintragsquellen hin. Im Rahmen der Trenduntersuchungen wurden für UV-329, UV-928 und UV-234 teilweise ansteigende, für die anderen untersuchten Phenol-Benzotriazole hingegen gleichbleibende oder sogar abnehmende Belastungen festgestellt (siehe Abschnitt 3.3). Eine mögliche Interpretation dieser Ergebnisse von Korrelations- und Trendanalyse ist, dass die Belastung der Sedimente mit UV-326, UV-320, UV-328, UV-327 und UV-360 überwiegend Altlasten darstellen, während die Belastung mit UV-329, UV-928 und UV-234 an manchen Standorten auch maßgeblich durch gegenwärtige Einträge beeinflusst wird. Für eine abschließende Einschätzung sind diesbzgl. aber weitere Untersuchungen notwendig.

Abbildung 11: Korrelationsmatrix (nach Pearson) der Phenol-Benzotriazol-Konzentrationen im Sediment.

UV-326	$r = 0.95$ $p = 0.00099$	$r = 0.73$ $p = 0.064$	$r = 0.95$ $p = 0.0042$	$r = 0.80$ $p = 0.029$	$r = 0.88$ $p = 0.02$	$r = 0.24$ $p = 0.61$	$r = 0.53$ $p = 0.22$	$r = 0.97$ $p = 0.00037$
	UV-320	$r = 0.60$ $p = 0.16$	$r = 0.99$ $p = 6.1e-05$	$r = 0.66$ $p = 0.11$	$r = 0.77$ $p = 0.073$	$r = -0.011$ $p = 0.98$	$r = 0.38$ $p = 0.40$	$r = 0.94$ $p = 0.0015$
		UV-329	$r = 0.51$ $p = 0.30$	$r = 0.93$ $p = 0.0028$	$r = 0.94$ $p = 0.0058$	$r = 0.76$ $p = 0.049$	$r = 0.85$ $p = 0.015$	$r = 0.82$ $p = 0.025$
			UV-350	$r = 0.61$ $p = 0.20$	$r = 0.72$ $p = 0.17$	$r = -0.09$ $p = 0.87$	$r = 0.30$ $p = 0.57$	$r = 0.92$ $p = 0.01$
				UV-328	$r = 0.97$ $p = 0.0013$	$r = 0.65$ $p = 0.11$	$r = 0.91$ $p = 0.0047$	$r = 0.87$ $p = 0.011$
					UV-327	$r = 0.59$ $p = 0.22$	$r = 0.78$ $p = 0.068$	$r = 0.92$ $p = 0.01$
						UV-928	$r = 0.68$ $p = 0.091$	$r = 0.29$ $p = 0.53$
							UV-234	$r = 0.65$ $p = 0.11$
								UV-360

Die Konzentrationen der Phenol-Benzotriazole in Schwebstoffen lagen in der gleichen Größenordnung wie die der Sedimente. Auch die Verteilung der Belastung an den verschiedenen Standorten war weitestgehend vergleichbar. In den Brassenleberproben wurden insgesamt fünf (UV-327, UV-328, UV-320, UV-350 und UV-234) und in den Dreikantmuschelproben vier (UV-326, UV-328, UV-234 und UV-360) der neun untersuchten Phenol-Benzotriazole oberhalb der BG nachgewiesen. Dies bestätigte das Potenzial von einigen Phenol-Benzotriazolen zur Bioakkumulation. Passend zu den hohen Konzentrationen im Sediment und Schwebstoff wiesen die Brassenlebern vom Standort Koblenz die höchsten Konzentrationen auf (UV-327: 65 ng/g TG, UV-320: 40 ng/g TG, UV-328: 30 ng/g TG, UV-350: 5 ng/g TG). Allerdings waren UV-326, UV-329 und UV-360 in keiner der Brassenleberproben nachweisbar, obwohl relativ hohe Konzentrationen dieser Phenol-Benzotriazole in den Sedimenten und Schwebstoffen detektiert wurden. Dies deutet entweder auf eine begrenzte Aufnahme durch die Leber oder aber auf eine rasche Metabolisierung dieser drei Substanzen hin. In der Muschelprobe von der Saar waren hingegen sowohl UV-326 als auch UV-360 nachweisbar. Insgesamt waren die beiden untersuchten Muschelproben jedoch deutlich geringer belastet als die Brassenleberproben vom gleichen Standort. In der Muschelprobe aus der Elbe vom Standort Cumlosen konnten keine Phenol-Benzotriazole oberhalb der BG nachgewiesen werden. In der Probe aus der Saar vom Standort Rehlingen lagen die Konzentrationen jeweils <10 ng/g TG. Deshalb wurden Brassenleberproben anstatt der Muschelproben für das anschließende Zeittrendmonitoring ausgewählt (siehe Abschnitt 3.3).

Tabelle 5: Mittelwerte (n=2) der Konzentrationen [ng/g TG] in Dreikantmuschelproben von zwei verschiedenen Standorten.

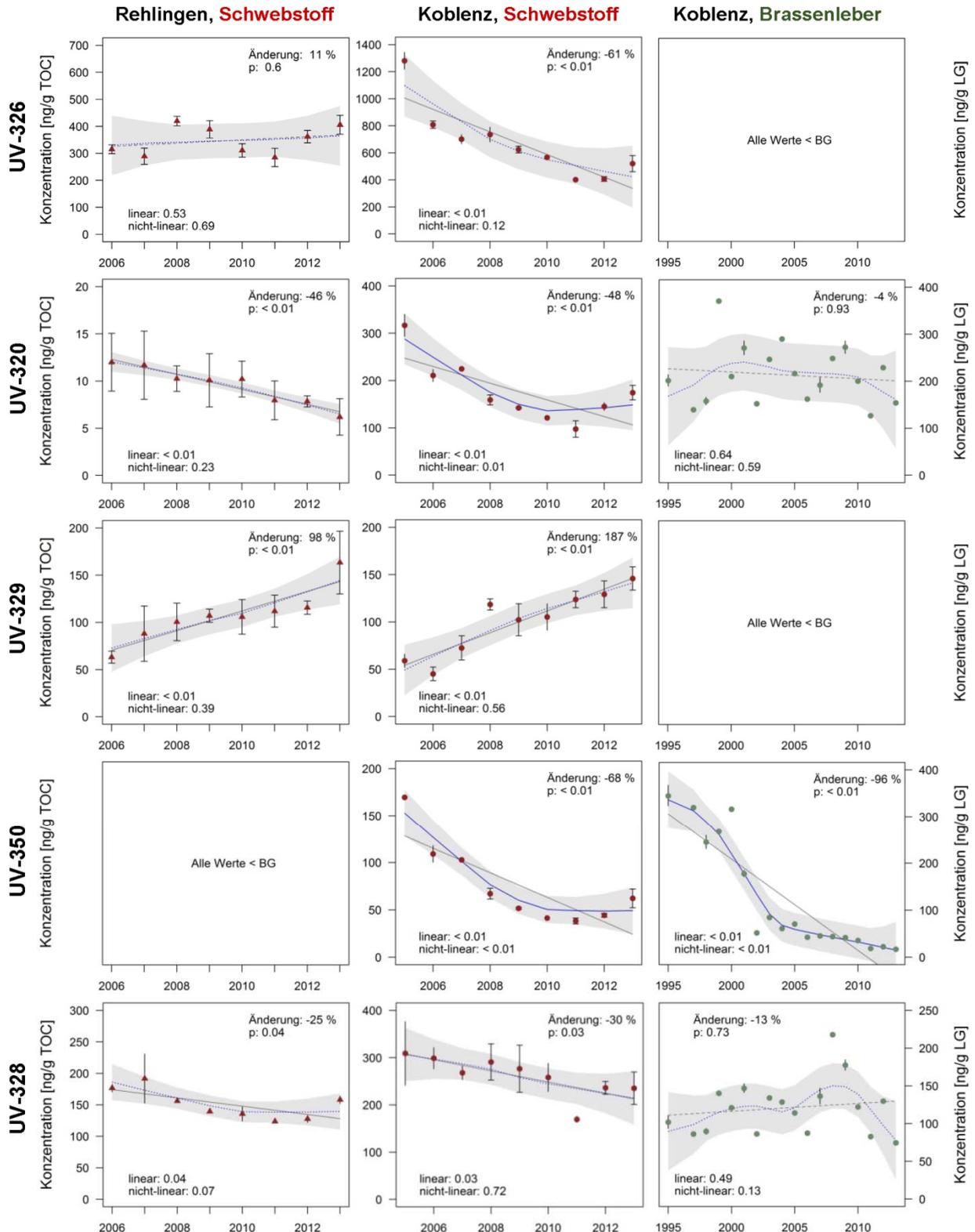
	UV-326	UV-320	UV-329	UV-350	UV-328	UV-327	UV-928	UV-234	UV-360
BG	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Elbe, Cumlosen (E4)	<BG								
Saar, Rehlingen (SR)	6.9	<BG	<BG	<BG	2.6	<BG	<BG	1.4	4.0

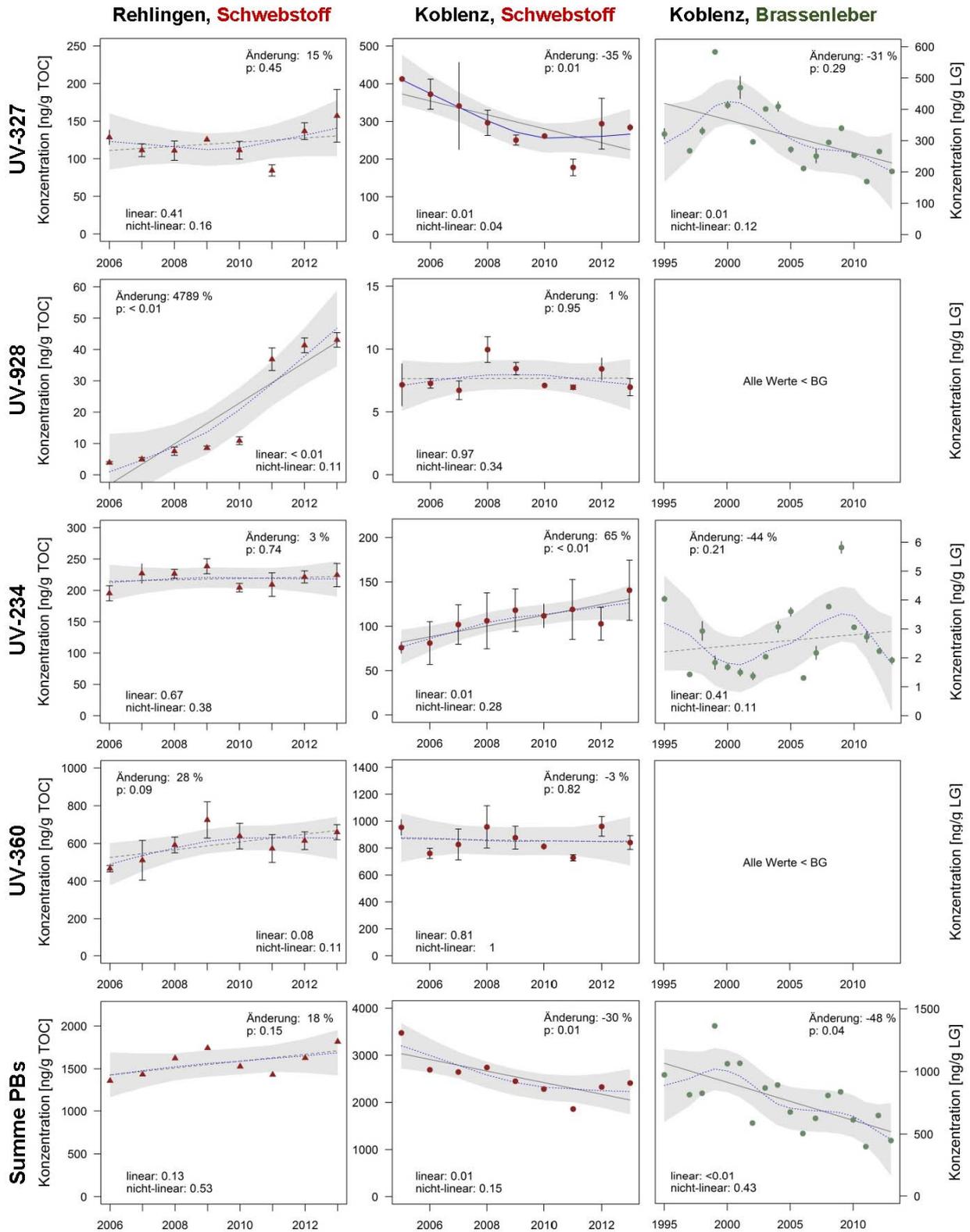
BG: Bestimmungsgrenze

3.3 Ergebnisse des Zeittrendmonitorings

Zeittrenduntersuchungen der Belastungen von Schwebstoffen mit Phenol-Benzotriazolen wurden mit Jahresmischproben aus der Saar (Standort Rehlingen, Zeitraum 2006-2013) und aus dem Rhein (Standort Koblenz, Zeitraum 2006-2013) durchgeführt (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Die Untersuchung der Belastungstrends in Brassenleberproben war auf den Standort Koblenz beschränkt. Hierfür standen bis auf das Jahr 1997 Jahresmischproben aus dem Zeitraum 1995 bis 2013 zur Verfügung.

Abbildung 12: Zeittrends der Phenol-Benzotriazole in Schwebstoffproben (Rhein, Koblenz; Saar, Rehlingen) und Brassenleberproben (Rhein, Koblenz). Die Linien zeigen die Ergebnisse der linearen Regression (schwarz; durchgezogene Linie: signifikanter linearer Trend, gestrichelte Linie: nicht signifikant) und der LOESS Funktion (blau; durchgezogene Linie: signifikanter nicht-linearer Trend, gestrichelte Linie: nicht signifikant). Die grauen Bereiche markieren die 95% Konfidenzintervalle der LOESS Funktion. Die Fehlerbalken ohne T-Strich zeigen die Minimum- und Maximumwerte einer Zweifachbestimmung, Fehlerbalken mit T-Strich die 95% Konfidenzintervalle einer Mehrfachbestimmung mit $n \geq 3$.





BL: Brassenleber, TOC: organischer Kohlenstoffgehalt, LG: Lipidgewicht, Summe PBs: Summe der Mittelwerte der Konzentrationen aller untersuchten Phenol-Benzotriazole, BG: Bestimmungsgrenze

3.3.1 Zeittrends in Schwebstoffen

Einige Studien haben einen deutlichen Zusammenhang zwischen TOC Gehalt und der sorbierten Konzentration von Phenol-Benzotriazolen festgestellt (Nakata et al., 2009; Ruan et al., 2012). Um eine Beeinflussung der Zeittrends durch variierende TOC-Gehalte zu vermeiden, wurden auf den TOC normierte Konzentrationen verwendet. Die nicht normierten Daten waren jedoch hinsichtlich der grundsätzlichen Trends vergleichbar und sind im Anhang der eingereichten Publikation (Wick et al., eingereicht bei Environment Pollution) aufgeführt. Mit Ausnahme von UV-360 wurden für die TOC-normierten Konzentrationen aller untersuchten Phenol-Benzotriazole signifikante lineare und/oder nicht-lineare Trends an mindestens einem der zwei Standorte festgestellt (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

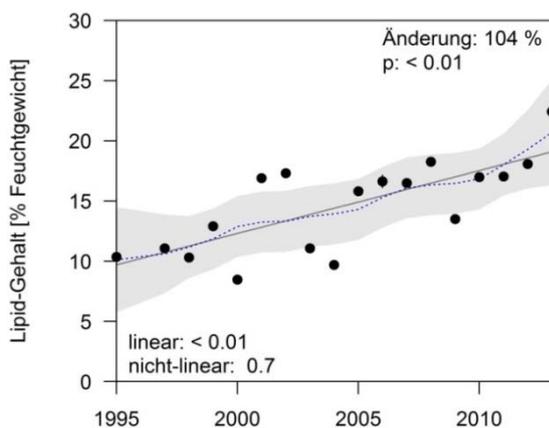
Abnehmende Trends: Sowohl für UV-320 als auch für UV-328 wurde an beiden Standorten eine signifikante Abnahme der TOC normierten Konzentrationen im Schwebstoff beobachtet. Basierend auf der LOESS-Funktion war die Abnahme im Rhein am Standort Koblenz (UV-320: -48%, $p < 0.01$; UV-328: -30%, $p = 0.03$) vergleichbar mit dem Konzentrationsrückgang in der Saar am Standort Rehlingen (UV-320: -46%, $p < 0.01$; UV-328: -25%, $p = 0.04$). Allerdings lagen die TOC normierten Konzentrationen von UV-320 in Koblenz etwa um einen Faktor 30 höher als in Rehlingen. Am Standort Koblenz war außerdem auch ein signifikanter Rückgang der Konzentrationen von UV-326 (-61%, $p < 0.01$), UV-350 (-67%, $p < 0.01$) und UV-327 (-35%, $p < 0.01$) zu beobachten. Im Gegensatz dazu wurden am Standort Rehlingen keine signifikanten Änderungen der Konzentrationen von UV-326 und UV-327 festgestellt. Für UV-350 war ein Vergleich nicht möglich, da die Konzentrationen in Rehlingen immer unterhalb der BG lagen. In den Schwebstoffproben des Rheins war sowohl für UV-320 als auch für UV-326, UV-327 und UV-350 in den letzten zwei Jahren des Untersuchungszeitraums (2012 und 2013) ein leichter Anstieg der TOC normierten Konzentrationen erkennbar. Ob es sich hierbei jedoch um eine reale Trendumkehr handelt, kann aufgrund der geringen Zeitspanne noch nicht abgeschätzt werden. Es ist durchaus möglich, dass aufgrund der sehr geringen Wasserführung des Rheins im Herbst 2011 deutlich weniger belastete Partikel eingetragen oder remobilisiert wurden. Dies könnte die Trendergebnisse maßgeblich beeinflusst haben (siehe auch Abschnitt 3.3.3).

Ansteigende Trends: Für UV-329 war sowohl im Rhein bei Koblenz als auch in der Saar bei Rehlingen ein signifikanter linearer Anstieg der Konzentrationen im Schwebstoff zu beobachten. Auf der Grundlage der LOESS-Funktion betrug der Anstieg in Koblenz etwa 200% ($p < 0.01$) und in Rehlingen 100% ($p < 0.01$). Sollte sich dieser Trend in den kommenden Jahren kontinuierlich fortsetzen, ist davon auszugehen, dass UV-329 zukünftig die höchsten Konzentrationen der untersuchten Phenol-Benzotriazole in Schwebstoffen erreichen wird. Der stärkste Konzentrationsanstieg (~5000%, $p < 0.01$) war für UV-928 im Schwebstoff der Saar zu verzeichnen. Im Gegensatz dazu blieb die Konzentration im Rhein relativ konstant. Bis zum Jahr 2010 wurden im Schwebstoff beider Standorte relativ niedrige Konzentrationen von nur etwa 8 ng/g TOC gemessen. Zwischen dem Jahr 2010 und 2011 stiegen die Konzentrationen von UV-928 am Standort Rehlingen dann aber plötzlich um das 5-fache auf etwa 40 ng/g TOC an. Damit lagen die Konzentrationen im Schwebstoff der Saar auch deutlich höher als in den Schwebstoff- und Sedimentproben der anderen untersuchten deutschen Flüsse (siehe Abschnitt 3.2). Dies könnte auf eine relativ neue und spezifische Emissionsquelle von UV-928 in der Saar unterhalb von Rehlingen hindeuten. Für UV-234 wurde hingegen ein signifikanter linearer Anstieg der Konzentrationen ($p < 0.01$) nur im Schwebstoff am Standort Koblenz, nicht aber in der Saar am Standort Rehlingen festgestellt. Basierend auf der LOESS-Funktion betrug der Anstieg 67% ($p < 0.01$). Trotz des Anstiegs war im Jahr 2013 die Konzentration von UV-234 im Schwebstoff vom Standort Koblenz (140 ng/g TOC) immer noch geringer als in Rehlingen (220 ng/g TOC). UV-234 und UV-928 waren die einzigen Phenol-Benzotriazole, für die im Schwebstoff aus dem Rhein niedrigere Konzentrationen als in der Saar gemessen wurden.

3.3.2 Zeittrends in Brassenslebern

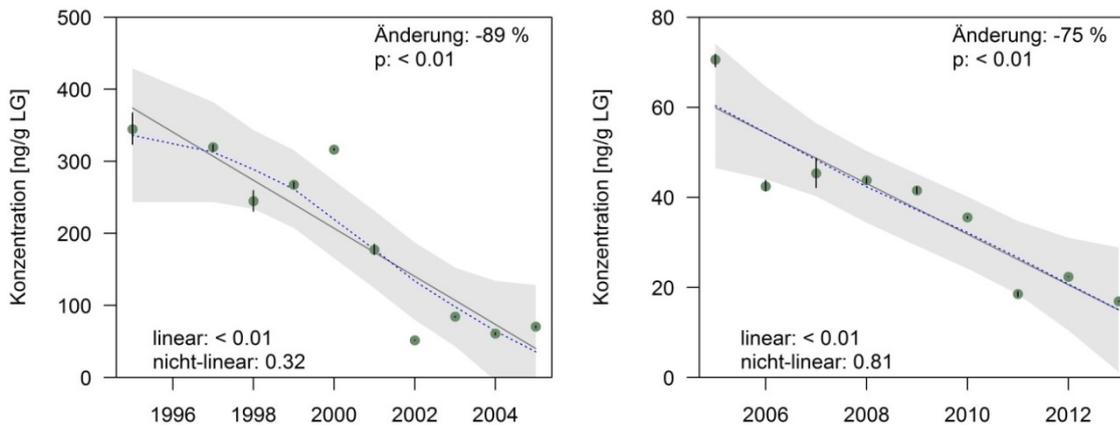
Viele Studien haben gezeigt, dass die Bioakkumulation lipophiler Substanzen mit dem Lipidgehalt korreliert (Barron, 1990; Stow et al., 1997). Deshalb wurde zunächst der Lipidgehalt der Brassensleberproben bestimmt. Die Ergebnisse zeigen einen signifikant ansteigenden linearen Trend ($p < 0.01$, Abbildung 13). Im Zeitraum von 1995 bis 2013 hat sich der Lipidgehalt von etwa 10% auf etwa 20% verdoppelt. Um eine Beeinflussung der Zeittrends durch die ansteigenden Lipidgehalte zu vermeiden, wurden für die Trendanalysen zunächst nur die mit dem Lipidgehalt normalisierten Konzentrationen verwendet (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Bezogen auf den gesamten Beobachtungszeitraum von 1995 bis 2015 ergab sich für zwei der fünf in Brassenslebern detektierten Phenol-Benzotriazole ein signifikanter Trend. Für UV-350 wurde ein nicht-linearer ($p < 0.01$) und für UV-327 ein linearer ($p < 0.01$) abnehmender Trend beobachtet. Basierend auf der LOESS-Funktion nahm die Konzentration von UV-350 im Zeitraum 1995 bis 2013 um 96% ab. Am stärksten war der Konzentrationsrückgang vor 2005, d.h. vor Beginn des Beobachtungszeitraums der Schwebstofftrends. Legt man hingegen nur den Zeitraum von 2005 bis 2013 zu Grunde, ergibt sich ein signifikanter abnehmender linearer Trend ($p < 0.01$) und ein Konzentrationsrückgang von 75% (Abbildung 14). Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem im selben Zeitraum beobachteten Rückgang der Konzentration von UV-350 in Schwebstoffen (67%) und stützt die Annahme, dass die Exposition mit UV-350 in den letzten 20 Jahren deutlich abgenommen hat.

Abbildung 13: Zeittrend des Lipidgehalts [% Feuchtwicht, $n=2$] in den Leberproben von Brassens, die zwischen 1995 und 2013 im Rhein am Standort Koblenz gefangen wurden. Die durchgezogene schwarze Linie zeigt das Ergebnis der linearen Regression (signifikanter linearer Trend) und die gestrichelte blaue Linie das Ergebnis der LOESS Funktion (kein signifikanter nicht-linearer Trend). Der graue Bereich markiert das 95% Konfidenzintervall der LOESS Funktion.



Auch für UV-327 wurde ein signifikanter linearer Rückgang der Konzentrationen in Brassensleberproben zwischen 1995 und 2013 festgestellt ($p=0.01$). Basierend auf der LOESS-Funktion betrug die Abnahme 31% und war damit vergleichbar mit dem beobachteten Rückgang der Konzentrationen im Schwebstoff (35%) zwischen 2005 und 2013. Allerdings war der berechnete Rückgang der Konzentrationen in den Brassensleberproben zwischen 1995 und 2013 und auch während des Beobachtungszeitraums der Schwebstofftrends (2005 bis 2013) statistisch nicht signifikant ($p > 0.05$).

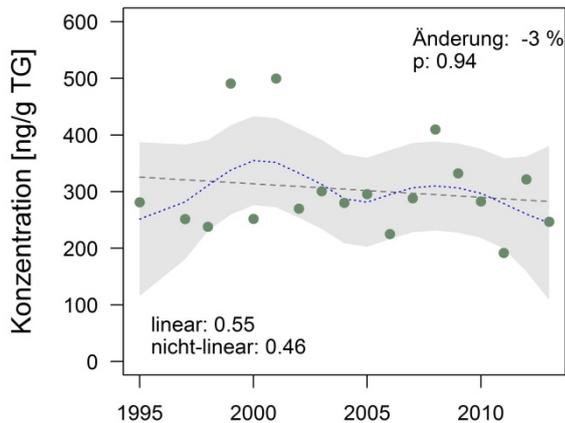
Abbildung 14: Zeittrends der auf den Lipidgehalt normierten Konzentrationen von UV-350 in Brassenleberproben aus dem Rhein vom Standort Koblenz im Zeitraum 1995 bis 2005 (links) und 2005 bis 2013 (rechts). Die durchgezogene schwarze Linie zeigt das Ergebnis der linearen Regression (signifikanter linearer Trend) und die gestrichelte blaue Linie das Ergebnis der LOESS Funktion (kein signifikanter nicht-linearer Trend). Der graue Bereich markiert das 95% Konfidenzintervall der LOESS Funktion. Die Fehlerbalken ohne T-Strich zeigen die Minimum- und Maximumwerte von Zweifachbestimmungen.



Für UV-320, UV-328 und UV-234 wurden keine signifikanten Konzentrationstrends in den Brassenleberproben festgestellt. Das steht im Gegensatz zu den signifikant abnehmenden Trends der Konzentrationen von UV-320 und UV-328 sowie dem ansteigenden Trend von UV-234, die in den Schwebstoffproben beobachtet wurden. Ein möglicher Grund könnte die sehr hohe Lipophilie der Substanzen sein. Die berechneten log Kow-Werte von UV-320 (log Kow 6.8), UV-328 (log Kow 7.3) und UV-234 (log Kow 7.7) legen nahe, dass die Dauer zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichts zwischen den Konzentrationen in Organismen und der Umgebung in der Größenordnung von Jahren liegt (Hawker and Connell, 1988). Dies könnte zu deutlich verzögerten und abgeschwächten Konzentrationsänderungen in Organismen führen. Außerdem waren die Schwankungen der Jahresmittelwerte bei den Brassenleberproben deutlich höher als bei den Schwebstoffproben und führte zu bis zu vier Mal höheren relativen Residuenstandardabweichungen. Dies könnte die Identifizierung relativ geringer Zeittrends deutlich erschwert haben.

Insgesamt ergab sich für die Summe der auf den Lipidgehalt normierten Konzentrationen aller untersuchten Phenol-Benzotriazole eine signifikante Abnahme der Belastung der Brassenleberproben. Basierend auf den LOESS-Daten betrug der Rückgang zwischen 1995 und 2013 48% ($p=0.04$). Ein vergleichbarer Rückgang war auch für die Schwebstoffkonzentrationen im Zeitraum 2005 bis 2013 zu verzeichnen (Abnahme um 30%, $p=0.01$). Dies weist darauf hin, dass die Exposition mit den untersuchten Phenol-Benzotriazolen insgesamt leicht abgenommen hat. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass sich aufgrund des parallel deutlich ansteigenden Lipidgehalts der Fische (Abbildung 13) die nicht-normalisierte Summenkonzentration der Phenol-Benzotriazole in den Brassenleberproben und damit das Belastungsniveau der Fische in dem Untersuchungszeitraum nicht signifikant verändert haben (Abbildung 15).

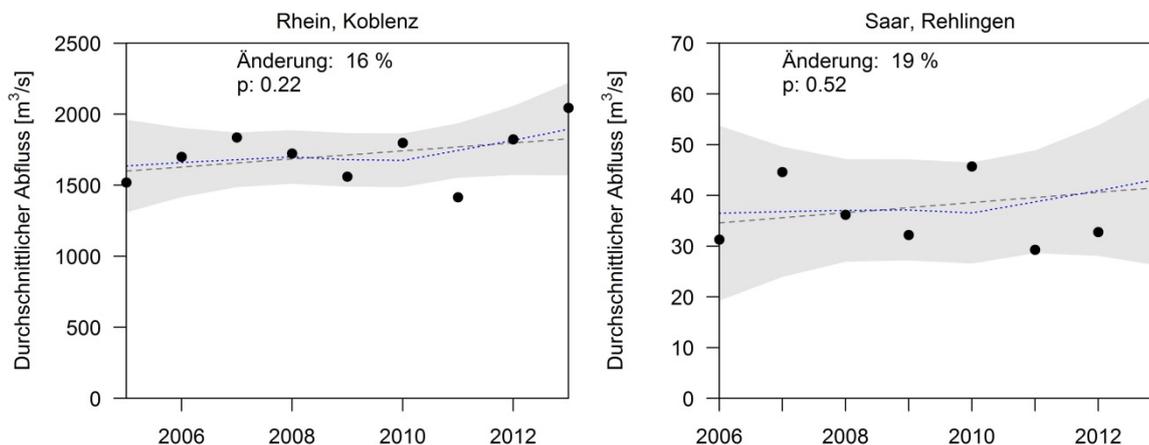
Abbildung 15: Zeittrend der nicht-normierten Summenkonzentration der untersuchten Phenol-Benzotriazole in Brassenlebern vom Standort Koblenz.



3.3.3 Emissionstrends

Basierend auf den gemessenen Konzentrationen im Schwebstoff ist eine Abschätzung von Veränderungen der in den Rhein und die Saar oberhalb von Koblenz bzw. Rehlingen eingetragenen Mengen an Phenol-Benzotriazolen nur bedingt möglich, da jährliche Schwankungen des Abflusses, insbesondere extreme Niedrigwasser- und Hochwassersituationen, die Konzentrationen im Schwebstoff maßgeblich beeinflussen können. In Abhängigkeit von der Quelle des jeweiligen Phenol-Benzotriazols können höhere Abflüsse die Konzentrationen im Schwebstoff aufgrund einer Verdünnung mit unbelasteten Partikeln verringern, oder aber zu einer Erhöhung der Konzentration durch den verstärkten Eintrag belasteter Partikel oder Remobilisierungsprozesse führen. Da der durchschnittliche Abfluss des Rheins und der Saar zumindest während der ersten fünf Jahre der Beobachtungsperiode des Zeittrendmonitorings relativ konstant waren (keine signifikanten Trends, Abbildung 16), ist aber davon auszugehen, dass die beobachteten signifikanten Trends der TOC normierten Konzentrationen auf Veränderungen der Umweltemissionen in den entsprechenden Einzugsgebieten zurückzuführen sind. Dies gilt insbesondere für UV-329, dessen Konzentrationen sowohl im Schwebstoff des Rheins als auch der Saar deutlich angestiegen sind. Für UV-350 ist von einer deutlichen Abnahme der Umweltemissionen auszugehen, da ein signifikanter und vergleichbarer Konzentrationsrückgang in den Schwebstoff- und den Brassenleberproben festgestellt wurde.

Abbildung 16: Durchschnittliche Abflüsse des Rheins am Standort Koblenz (links) und der Saar am Standort Rehlingen (rechts) während des Zeitraums der Trenduntersuchungen im Schwebstoff.



4 Abbauexperimente

4.1 Versuchsdurchführung

Die Abbaubarkeit der Phenol-Benzotriazole wurde mit Wasser-Sediment-Systemen entsprechend der OECD Richtlinie 308 durchgeführt. Der Versuch wurde in 250 mL Braunglasflaschen durchgeführt, die mit Sediment und Oberflächenwasser im Gewichtsverhältnis 1:4 gefüllt wurden. Sediment und Oberflächenwasser wurden aus dem Rhein bei Koblenz (Hafenbereich, Km 591.4) entnommen und innerhalb von 24 h zum Ansetzen der Versuche verwendet. Das Sediment war durch einen hohen Feinanteil (90% Ton und Silt) und einem relativ hohen TOC-Gehalt von 4.3% gekennzeichnet. Für jeden einzelnen Probenahmezeitpunkt wurden drei Flaschen angesetzt. Die Gefäße wurden kontinuierlich mit Druckluft belüftet und in einer Klimakammer bei $20 \pm 1^\circ\text{C}$ inkubiert. Die pH-Werte lagen während der gesamten Versuchsdauer von 100 Tagen zwischen 7.8 und 8.4. Die Sauerstoffkonzentrationen im Wasser lagen zwischen 8.8 und 9.1 mg/L. Nach einer Äquilibrierungsdauer von 4 Wochen wurden die Versuchsansätze mit jeweils $2 \mu\text{g}$ der Phenole-Benzotriazole in $100 \mu\text{L}$ Methanol aufdotiert. Dies entsprach einer Anfangskonzentration von $10 \mu\text{g/L}$ im Überstand. Nicht aufdotierte Kontrollen wurden verwendet, um die native Hintergrundkonzentration der einzelnen Phenol-Benzotriazole zu bestimmen. Die Wasser- und Sedimentphasen wurden 30 min, 2 d, 4 d, 8 d, 16 d, 25 d, 50 d und 100 nach der Dotierung beprobt. Dazu wurden 5 mL Wasser entnommen und bis zur weiteren Aufarbeitung bei -20°C gelagert. Nach dem Auftauen wurde eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mit drei Mal 2 mL Hexan durchgeführt. Die vereinigten Extrakte wurden zur Trockene eingedampft und in 1 mL Methanol resuspendiert. Die Analyse erfolgte mittels LC-MS/MS wie im Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Zur Untersuchung des Sediments wurde der verbleibende Überstand im Untersuchungsgefäß vorsichtig abdekantiert und das Sediment ebenfalls bei -20° eingefroren. Anschließend wurde das Sediment gefriergetrocknet und homogenisiert. Die folgende Extraktion, Aufreinigung und Analyse erfolgte wie in den Abschnitten 2.2.1, 2.2.2 und 2.2.3 beschrieben.

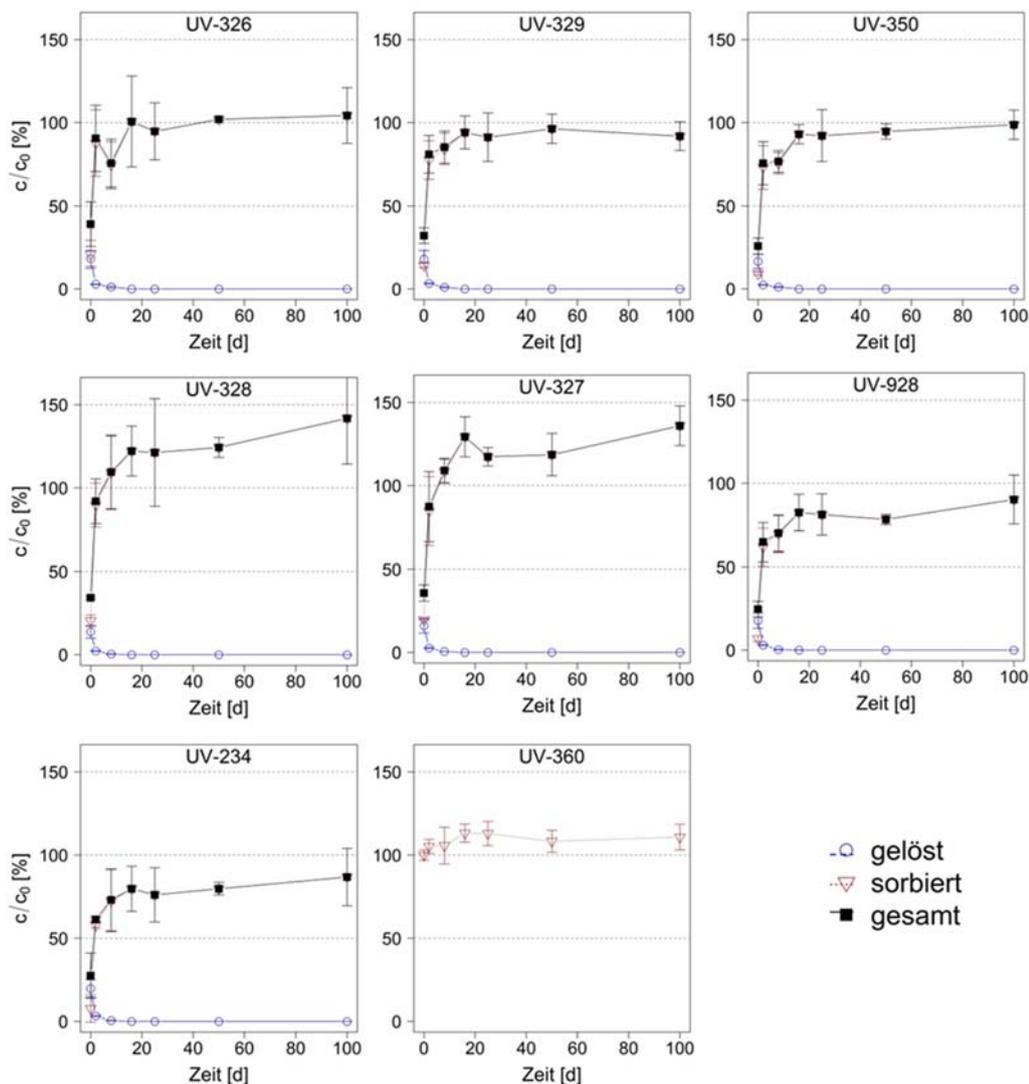
4.2 Ergebnisse des Abbauelements

Für alle untersuchten Phenol-Benzotriazole wurde zu Beginn der Inkubationsperiode (bis Tag 16), vor der Einstellung des Sorptionsequilibriums zwischen Wasser und Sediment, eine Lücke in der Massenbilanz festgestellt (Abbildung 17). Dies ist vermutlich auf eine Unterbestimmung der gelösten Konzentrationen aufgrund einer starken Sorption der Substanzen an den Gefäßwandungen zurückzuführen. Im nachfolgenden Zeitraum zwischen Tag 16 und Tag 100 lagen die Wiederfindungen hingegen größtenteils im Bereich der Zielvorgabe der OECD Richtlinie 308 (70-110%). Nur für UV-327 und UV-328 waren die Wiederfindungen mit etwa 120% leicht erhöht, was vermutlich auf Matrixeffekte bei der LC-MS/MS-Analytik zurückzuführen ist. Für die meisten Phenol-Benzotriazole waren die Wiederfindungen ab Tag 16 relativ konstant und die Standardabweichungen lagen größtenteils unterhalb von 20%. Nur für UV-360 zeigten sich hohe Abweichungen zwischen den Replikaten. Dies ist vermutlich auf die hohen natürlichen Hintergrundkonzentrationen, die im Bereich der aufdotierten Konzentrationen lagen, und auf die extrem hohe Lipophilie von UV-360 zurückzuführen. Deshalb wurden zur Untersuchung der Persistenz von UV-360 nur die nativen Sedimentkonzentrationen in den nicht-dotierten Kontrollproben herangezogen. Außerdem konnte der Versuch für UV-320 aufgrund zu hoher Blindwerte des Testsystems nicht ausgewertet werden.

Die Ergebnisse bestätigten die hohe Sorptionsaffinität der Phenol-Benzotriazole. Nach 16 Tagen konnte keine Substanz mehr in der Wasserphase detektiert werden. Unter Berücksichtigung der BG für die Wasserphase und der pro Ansatz dotierten Menge von jeweils $2 \mu\text{g}$ ergibt sich, dass $>99.5\%$ der eingesetzten Menge von UV-326, UV-350, UV-329, UV-328 und UV-327 ($BG_{\text{Wasser}} = 0.04 \mu\text{g/L}$) und $>99.9\%$ von UV-928 und UV-234 ($BG_{\text{Wasser}} = 0.01 \mu\text{g/L}$) am Sediment sorbiert vorlagen. Basierend auf diesen Daten und dem TOC Gehalt von 4.3% ergaben sich $\log K_{oc}$ -Werte von >4.4 bzw. >5.1 . Für keine der untersuchten Phenol-Benzotriazole wurde während der Inkubationsperiode von 100 d

eine deutliche Abnahme der Gesamtkonzentration beobachtet. Demzufolge waren die Phenol-Benzotriazole in dem Versuch persistent und die Halbwertszeit lag deutlich höher als der Beobachtungszeitraum von 100 d. Die mikrobielle Aktivität des Systems wurde durch einen partiellen Abbau (~50%) des Herbizids Lenacil in unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Parallelversuchen bestätigt. Diese ersten Versuche zur Untersuchung des Abbaus der untersuchten Phenol-Benzotriazole deuten somit auf eine sehr hohe Persistenz in aquatischen Systemen hin. Die Ergebnisse stimmen auch mit den Ergebnissen einer Studie nach OECD 308 überein, die eine Halbwertszeit von etwa 240 Tagen für die strukturverwandte Substanz 3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxybenzenepropanoic acid ergeben hat (ECHA, 2014). Für eine abschließende Bewertung des Abbauverhaltens von Phenol-Benzotriazolen in Sedimenten sind allerdings noch weitere Studien mit unterschiedlichen Sedimenten und unter verschiedenen Redoxbedingungen notwendig.

Abbildung 17: Durchschnittliche relative Konzentrationen [% der Ausgangskonzentration c_0] der Phenol-Benzotriazole in Sediment-Wasser Systemen während eines Inkubationszeitraums von 100 d (n=3). Die initiale Dotierkonzentration betrug $5 \mu\text{g/L}$. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen. Für UV-320 sind aufgrund von zu hohen Blindwerten keine Ergebnisse vorhanden. Die Ergebnisse für UV-360 beziehen sich auf die Sedimentkonzentrationen in den nicht aufdotierten Kontrollen, da die Replikate der dotierten Proben zu hohe Schwankungen aufwiesen.



5 Schlussfolgerungen

Im Rahmen dieser Studie wurde eine sensitive analytische Methode entwickelt, mit der als UV-Stabilisatoren eingesetzte Phenol-Benzotriazole in Sedimenten, Schwebstoffen und Biota (Fischleber und Dreikantmuschel) bis in den Bereich von pg/g Trockengewicht quantifiziert werden können. Diese Methode könnte zukünftig auch noch um weitere Phenol-Benzotriazole erweitert und zur Analyse anderer komplexer Matrices wie Klärschlamm genutzt werden.

Das Übersichtsmonitoring hat gezeigt, dass Phenol-Benzotriazole ubiquitär in Schwebstoffen und Sedimenten deutscher Flüsse vorkommen. In allen Sediment- und Schwebstoffproben wurden mindestens acht der neun untersuchten Phenol-Benzotriazole nachgewiesen. Die in bisherigen Studien kaum untersuchte Substanz UV-360 war in Sedimenten und Schwebstoffen eine der dominantesten Phenol-Benzotriazole und sollte auch in Zukunft weiter analysiert werden. Abbaustudien im Labor bestätigten zudem die sehr hohe Sorptionsaffinität und deuteten auf eine relativ hohe Persistenz von Phenol-Benzotriazolen in Sedimenten hin. Der Nachweis von UV-320, UV-350, UV-328, UV-327 und UV-234 in Brassenlebern und von UV-326, UV-328, UV-234, UV-360 in Dreikantmuscheln bestätigte zudem das Bioakkumulationspotenzial von Phenol-Benzotriazolen. Da die in Sedimenten und Schwebstoffen in relativ hohen Konzentrationen nachgewiesenen Substanzen UV-326, UV-329 und UV-360 nicht in Brassenlebern detektiert wurden, ist von einer begrenzten Aufnahme oder einer Metabolisierung dieser Substanzen auszugehen. Eine Untersuchung weiterer Biotaprobe n wie z.B. Fischfilets und Kormoraneier wäre sinnvoll, um detaillierte Erkenntnisse hinsichtlich des Bioakkumulationsverhaltens der verschiedenen Phenol-Benzotriazole zu erhalten.

Die Zeittrendanalysen ergaben für die meisten Phenol-Benzotriazole signifikante Veränderungen der Konzentrationen im Schwebstoff während der letzten 10 Jahre. Unterschiede zwischen den Substanzen und den beiden untersuchten Standorten deuteten darauf hin, dass die Trends sowohl standortspezifisch als auch substanzspezifisch sind. Ansteigende Trends an mindestens einem Standort wurden für UV-329, UV-234 und UV-928 beobachtet, während die Konzentrationen der anderen UV-Stabilisatoren konstant blieben oder abnahmen. Die Konzentrationen von UV-329 verdoppelten sich an beiden Standorten. Sollte sich dieser Trend fortsetzen, ist davon auszugehen, dass UV-329 innerhalb der nächsten 10 Jahre das Belastungsniveau der bisher dominanten Phenol-Benzotriazole UV-326, UV-360, UV-327 und UV-328 erreicht. Abschätzungen von Emissionstrends sind auf der Basis der Ergebnisse dieser Studie nur eingeschränkt möglich, da Informationen über den Einfluss des Abflusses auf die Konzentrationen der Phenol-Benzotriazole im Schwebstoff fehlen. Insbesondere die Rolle von eingetragenen belasteten Partikeln und von Remobilisierungsprozessen ist derzeit nicht bekannt. Allerdings deuten die sehr eindeutigen Trends, wie sie z.B. für UV-329 beobachtet wurden, auch auf entsprechende Veränderungen hinsichtlich der Emission dieser Substanzen hin. Für UV-350 wurde nicht nur eine signifikante Abnahme der Konzentration im Schwebstoff, sondern auch ein entsprechender Rückgang der Belastung von Brassenlebern beobachtet. Dies deutet stark auf eine deutliche Abnahme der Emission hin. Einige der beobachteten Konzentrationstrends im Schwebstoff spiegelten sich hingegen nicht in der Belastung der Brassenlebern wider.

Insgesamt hat sich gezeigt, dass Phenol-Benzotriazole eine bisher unzureichend berücksichtigte Gruppe anthropogener Spurenstoffe darstellt, die ubiquitär in Sedimenten und Schwebstoffen größerer deutscher Flüsse vorhanden und teilweise auch in den dort lebenden Organismen nachweisbar ist. Zur Abschätzung des Umweltrisikos und zur Ableitung von Minimierungsstrategien sind sowohl ökotoxikologische Studien als auch Untersuchungen zur Identifizierung der Haupteintragspfade notwendig. Die Studie hat zudem gezeigt, dass Schwebstoffproben aus der Umweltprobenbank eine sinnvolle Ergänzung zu Biotaprobe n für die Durchführung eines retrospektiven Zeittrendmonitorings darstellen. Hinsichtlich der Zusammenhänge zwischen der Änderung der Emission und der Entwicklung der Belastung von Schwebstoffen und Biota besteht allerdings weiterer Forschungsbedarf.

6 Quellenverzeichnis

- Barron, M.G., 1990. BIOCONCENTRATION. *Environmental Science & Technology* 24, 1612-1618.
- Brorström-Lundén, E., Hansson, K., Remberger, M., 2011. Screening of benzothiazoles, benzenediamines, dicyclohexylamine and benzotriazoles. IVL Report B 2023, 1-53.
- Carpinteiro, I., Abuin, B., Ramil, M., Rodriguez, I., Cela, R., 2012. Matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the determination of benzotriazole UV absorbers in sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 402, 519-527.
- Casado, J., Rodriguez, I., Carpinteiro, I., Ramil, M., Cela, R., 2013. Gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry determination of benzotriazole ultraviolet stabilizers in sludge samples. *Journal of Chromatography A* 1293, 126-132.
- Crawford, J.C., 1999. 2-(2-hydroxyphenyl)2H-benzotriazole ultraviolet stabilizers. *Progress in Polymer Science* 24, 7-43.
- ECHA, 2013. Member state committee draft support document for 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phenol. <http://echa.europa.eu/documents/10162/14598345/support_document_uv-327_20130614_en.pdf> (aufgerufen 08/2015).
- ECHA, 2014. Member state committee support document for identification of 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphenol (UV-328) as a substance of very high concern. <<http://echa.europa.eu/documents/10162/d5b54a40-4ddf-4892-a25a-442dfab8f9f3>> (aufgerufen 08/2015).
- ECHA, 2015. Candidate List of substances of very high concern for Authorisation. <<http://echa.europa.eu/candidate-list-table>> (aufgerufen am 01.10.2015).
- European Commission, 2006. Decision 2006/257/EC. Commission Decision of 9 February 2006 amending Decision 96/335/EC establishing an inventory and a common nomenclature of ingredients employed in cosmetic products. <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006D0257&from=EN>> (aufgerufen 25.09.2015).
- Fent, K., Chew, G., Li, J., Gomez, E., 2014. Benzotriazole UV-stabilizers and benzotriazole: Antiandrogenic activity in vitro and activation of aryl hydrocarbon receptor pathway in zebrafish eleuthero-embryos. *Science of the Total Environment* 482, 125-136.
- Hawker, D.W., Connell, D.W., 1988. Influence of partition coefficient of lipophilic compounds on bioconcentration kinetics with fish. *Water Research* 22, 701-707.
- Himmelsbach, M., Buchberger, W., Reingruber, E., 2009. Determination of polymer additives by liquid chromatography coupled with mass spectrometry. A comparison of atmospheric pressure photoionization (APPI), atmospheric pressure chemical ionization (APCI), and electrospray ionization (ESI). *Polymer Degradation and Stability* 94, 1213-1219.
- Hirata-Koizumi, M., Ogata, H., Imai, T., Hirose, A., Kamata, E., Ema, M., 2008. A 52-week repeated dose toxicity study of ultraviolet absorber 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)benzotriazole in rats. *Drug and Chemical Toxicology* 31, 81-96.
- Kameda, Y., Kimura, K., Miyazaki, M., 2011. Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes. *Environmental Pollution* 159, 1570-1576.
- Kawamura, Y., Ogawa, Y., Nishimura, T., Kikuchi, Y., Nishikawa, J., Nishihara, T., Tanamoto, K., 2003. Estrogenic activities of UV stabilizers used in food contact plastics and benzophenone derivatives tested by the yeast two-hybrid assay. *Journal of Health Science* 49, 205-212.
- Kim, J.-W., Chang, K.-H., Isobe, T., Tanabe, S., 2011a. Acute toxicity of benzotriazole ultraviolet stabilizers on freshwater crustacean (*Daphnia pulex*). *Journal of Toxicological Sciences* 36, 247-251.
- Kim, J.-W., Isobe, T., Ramaswamy, B.R., Chang, K.-H., Amano, A., Miller, T.M., Siringan, F.P., Tanabe, S., 2011b. Contamination and bioaccumulation of benzotriazole ultraviolet stabilizers in fish from Manila Bay, the Philippines using an ultra-fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Chemosphere* 85, 751-758.
- Kim, J.-W., Ramaswamy, B.R., Chang, K.-H., Isobe, T., Tanabe, S., 2011c. Multiresidue analytical method for the determination of antimicrobials, preservatives, benzotriazole UV stabilizers, flame retardants and plasticizers in fish using ultra high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1218, 3511-3520.
- Liu, Y.-S., Ying, G.-G., Shareef, A., Kookana, R.S., 2012. Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant. *Environmental Pollution* 165, 225-232.
- Nagayoshi, H., Kakimoto, K., Takagi, S., Konishi, Y., Kajimura, K., Matsuda, T., 2015. Benzotriazole Ultraviolet Stabilizers Show Potent Activities as Human Aryl Hydrocarbon Receptor Ligands. *Environmental Science & Technology* 49, 578-587.
- Nakata, H., Murata, S., Filatreau, J., 2009. Occurrence and Concentrations of Benzotriazole UV Stabilizers in Marine Organisms and Sediments from the Ariake Sea, Japan. *Environmental Science & Technology* 43, 6920-6926.
- Nakata, H., Shinohara, R.-i., Murata, S., Watanabe, M., 2010. Detection of benzotriazole UV stabilizers in the blubber of marine mammals by gas chromatography-high resolution mass spectrometry (GC-HRMS). *Journal of Environmental Monitoring* 12, 2088-2092.
- Nakata, H., Shinohara, R.-I., Nakazawa, Y., Isobe, T., Sudaryanto, A., Subramanian, A., Tanabe, S., Zakaria, M.P., Zheng, G.J., Lam, P.K.S., Kim, E.Y., Min, B.-Y., We, S.-U., Pham Hung, V., Tana, T.S., Prudente, M., Frank, D., Lauenstein, G., Kannan, K.,

2012. Asia-Pacific mussel watch for emerging pollutants: Distribution of synthetic musks and benzotriazole UV stabilizers in Asian and US coastal waters. *Marine Pollution Bulletin* 64, 2211-2218.

Ruan, T., Liu, R., Fu, Q., Thanh, W., Wang, Y., Song, S., Wang, P., Teng, M., Jiang, G., 2012. Concentrations and Composition Profiles of Benzotriazole UV Stabilizers in Municipal Sewage Sludge in China. *Environmental Science & Technology* 46, 2071-2079.

Ruedel, H., Boehmer, W., Mueller, M., Fliedner, A., Ricking, M., Teubner, D., Schroeter-Kermani, C., 2013. Retrospective study of triclosan and methyl-triclosan residues in fish and suspended particulate matter: Results from the German Environmental Specimen Bank. *Chemosphere* 91, 1517-1524.

Stow, C.A., Jackson, L.J., Amrhein, J.F., 1997. An examination of the PCB:lipid relationship among individual fish. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 54, 1031-1038.

Thomas, K., Schlabach, M., Langford, K., Fjeld, E., Øxnevad, S., Rundberget, T., Bæk, K., Rostkowski, P., Harju, M., 2014. Screening program 2013: New bisphenols, organic peroxides, fluorinated siloxanes, organic UV filters and selected PBT substances. NIVA Report M-176/2014, 1-101.

Zhang, Z., Ren, N., Li, Y.-F., Kunisue, T., Gao, D., Kannan, K., 2011. Determination of Benzotriazole and Benzophenone UV Filters in Sediment and Sewage Sludge. *Environmental Science & Technology* 45, 3909-3916.

7 Anhang

Tabelle A1: Konzentrationen [ng/g TG] von Phenol-Benzotriazolen in Sedimenten (SD), Schwebstoffen (SS) und Brassenlebern (BL) von verschiedenen Standorten (Screening-Studie).

	Ort	Matrix		UV-326	UV-320	UV-329	UV-350	UV-328	UV-327	UV-928	UV-234	UV-360
BG		SD		0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.02	0.05	0.05
		SS		0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.02	0.05	0.05
		BL		7	0.5	1.5	0.2	1	0.5	0.5	0.2	1
Rhein	R1	SD	Min	43	11	1.2	6.4	10	19	0.16	2.8	61
			Max	45	12	1.2	6.7	11	24	0.19	2.9	63
			$\bar{x}_{arith.}$	44	12	1.2	6.6	11	21	0.18	2.9	62
	R2	SD	Min	40	4.4	3.9	1.8	8.8	8.8	0.38	5.8	44
			Max	41	4.5	4.7	1.9	9.0	8.8	0.66	6.8	44
			$\bar{x}_{arith.}$	41	4.4	4.3	1.8	8.9	8.8	0.52	6.3	44
		SS	Min	28	7.9	44	4.9	13	15	0.51	10	56
			Max	29	7.9	46	4.9	13	16	0.54	10	60
			$\bar{x}_{arith.}$	29	7.9	45	4.9	13	15	0.53	10	58
BL		<BG	41	<BG	6.5	30	65	<BG	<BG	<BG		
Elbe	E1	SD	Min	8.1	0.79	2.4	<BG	4.0	3.5	0.23	7.5	21
			Max	8.6	0.83	2.7	<BG	4.3	3.5	0.28	7.8	22
			$\bar{x}_{arith.}$	8.3	0.81	2.6	<BG	4.1	3.5	0.25	7.6	22
	BL	Min	<BG	<BG	<BG	<BG	1.3	3.6	<BG	<BG	<BG	
		Max	<BG	<BG	<BG	<BG	2.0	4.8	<BG	<BG	<BG	
		$\bar{x}_{arith.}$	<BG	<BG	<BG	<BG	1.6	4.2	<BG	<BG	<BG	
	E2	SD	Min	14	0.44	1.7	<BG	3.4	3.3	0.35	4.1	10
			Max	15	0.55	2.1	<BG	3.5	3.4	0.51	7.8	10
			$\bar{x}_{arith.}$	14	0.50	1.9	<BG	3.5	3.3	0.43	5.9	10
		SS	Min	7.4	0.48	10	1.0	4.7	2.2	0.27	7.1	36
			Max	7.6	0.56	19	1.1	5.4	2.2	0.33	7.3	36
			$\bar{x}_{arith.}$	7.5	0.52	14	1.1	5.0	2.2	0.30	7.2	36
E3	SD	Min	9.6	0.35	1.8	<BG	5.2	3.4	0.18	6.9	19	
		Max	10	0.39	1.8	<BG	5.2	3.5	0.22	7.2	20	
		$\bar{x}_{arith.}$	9.8	0.37	1.8	<BG	5.2	3.4	0.20	7.0	20	
E4	SD	Min	5.6	0.26	2.5	<BG	3.7	2.9	0.17	5.3	17	
		Max	6.9	0.27	2.6	<BG	3.7	3.0	0.18	5.5	17	
		$\bar{x}_{arith.}$	6.3	0.27	2.6	<BG	3.7	3.0	0.18	5.4	17	
	SS	Min	2.6	0.50	2.7	<BG	2.1	1.6	0.14	4.6	11	
Max		2.8	0.53	4.4	<BG	2.4	1.6	0.17	6.4	12		
	$\bar{x}_{arith.}$	2.7	0.51	3.6	<BG	2.3	1.6	0.15	5.5	12		
Saale	SL1	BL	Min	<BG	3.0	<BG	<BG	9.7	14	<BG	<BG	<BG
			Max	<BG	3.9	<BG	<BG	11	21	<BG	<BG	<BG
			$\bar{x}_{arith.}$	<BG	3.4	<BG	<BG	11	17	<BG	<BG	<BG
	SL2	SD	Min	4.4	0.23	0.79	<BG	1.7	1.4	0.06	1.5	5.3
			Max	5.0	0.23	0.83	<BG	1.7	1.5	0.09	2.0	5.4
	$\bar{x}_{arith.}$	4.7	0.23	0.81	<BG	1.7	1.5	0.07	1.8	5.4		

	Ort	Matrix		UV-326	UV-320	UV-329	UV-350	UV-328	UV-327	UV-928	UV-234	UV-360
Saar	SR	SD	Min	21	0.59	6.8	<BG	8.2	9.5	1.9	8.8	32
			Max	21	0.64	8.4	<BG	9.2	9.9	2.2	9.1	33
			$\bar{x}_{arith.}$	21	0.61	7.6	<BG	8.7	9.7	2.1	9.0	33
		SS	Min	19	0.26	6.7	<BG	7.9	5.4	2.1	10	31
			Max	24	0.42	11	<BG	8.5	11	2.4	13	37
			$\bar{x}_{arith.}$	21	0.32	8.5	<BG	8.2	8.1	2.2	12	34
		BL	Min	<BG	2.9	<BG	<BG	18	17	<BG	1.2	<BG
			Max	<BG	3.4	<BG	<BG	19	20	<BG	1.4	<BG
			$\bar{x}_{arith.}$	<BG	3.2	<BG	<BG	19	18	<BG	1.3	<BG
Mosel	M	SS	Min	8.2	0.49	3.9	<BG	4.6	2.5	0.51	5.5	32
			Max	8.8	0.50	4.6	<BG	4.8	2.6	0.52	6.5	32
			$\bar{x}_{arith.}$	8.5	0.50	4.3	<BG	4.7	2.5	0.52	6.0	32

TG: Trockengewicht, BG: Bestimmungsgrenze, $\bar{x}_{arith.}$: Mittelwert, Min: Minimum, Max: Maximum. *Anmerkung:* Alle Werte wurden gerundet. Der Mittelwert wurde aus nicht gerundeten Einzelwerten errechnet und kann deshalb vom Mittelwert der hier aufgeführten gerundeten Einzelwerte abweichen.

Tabelle A2: TOC normierte Konzentrationen [ng/g TOC] von Phenol-Benzotriazolen in Sedimenten (SD) und Schwebstoffen (SS) sowie auf den Lipidgehalt normierte Konzentrationen in Brassenlebern (BL) [ng/g LG] von verschiedenen Standorten (Screening-Studie). Aufgrund der unterschiedlichen TOC-Werte bzw. Lipidgehalte ergibt sich für jede Probe eine individuelle Bestimmungsgrenze ($BG_{SD/SS} = BG_{Tabelle A1} / (TOC/100)$).

	Ort	Matrix		UV-326	UV-320	UV-329	UV-350	UV-328	UV-327	UV-928	UV-234	UV-360
Rhein	R1	SD	Min	1400	360	38	210	330	600	5.2	91	2000
			Max	1400	380	39	220	370	760	6.1	94	2000
			$\bar{x}_{arith.}$	1400	370	38	210	350	680	5.7	92	2000
	R2	SD	Min	970	110	93	44	210	210	9.0	140	1100
			Max	1000	110	110	46	220	210	16	160	1100
			$\bar{x}_{arith.}$	980	110	100	45	210	210	13	150	1100
		SS	Min	530	150	830	93	240	280	9.7	190	1100
			Max	560	150	870	94	250	300	10	190	1100
			$\bar{x}_{arith.}$	540	150	850	93	240	290	10	190	1100
BL		<BG	98	<BG	15	71	150	<BG	<BG	<BG		
Elbe	E1	SD	Min	140	14	43	<BG	69	61	4.0	130	370
			Max	150	15	48	<BG	75	62	5.0	140	380
			$\bar{x}_{arith.}$	150	14	45	<BG	72	61	4.5	130	380
		BL	Min	<BG	<BG	<BG	<BG	5.8	16	<BG	<BG	<BG
			Max	<BG	<BG	<BG	<BG	8.5	21	<BG	<BG	<BG
			$\bar{x}_{arith.}$	<BG	<BG	<BG	<BG	7.1	18	<BG	<BG	<BG
	E2	SD	Min	280	9.1	34	<BG	71	68	7.3	84	210
			Max	310	11	43	<BG	72	70	11	160	210
			$\bar{x}_{arith.}$	290	10	39	<BG	71	69	8.9	120	210
		SS	Min	110	7.2	150	15	71	33	4.0	110	540
			Max	110	8.4	280	17	80	34	4.9	110	550
			$\bar{x}_{arith.}$	110	7.8	210	16	76	33	4.5	110	550
E3	SD	Min	190	7.1	36	<BG	100	68	3.7	140	390	
		Max	200	7.8	36	<BG	100	70	4.6	150	410	
		$\bar{x}_{arith.}$	200	7.5	36	<BG	100	69	4.1	140	400	
E4	SD	Min	100	4.7	45	<BG	65	52	3.0	94	300	
		Max	120	4.8	47	<BG	67	54	3.3	98	300	
		$\bar{x}_{arith.}$	110	4.8	46	<BG	66	53	3.2	96	300	
	SS	Min	26	4.8	26	<BG	20	15	1.3	45	110	
		Max	27	5.1	43	<BG	24	16	1.6	62	120	
		$\bar{x}_{arith.}$	26	5.0	34	<BG	22	15	1.5	53	110	
Saale	SL1	BL	Min	<BG	8.0	<BG	<BG	26	38	<BG	<BG	<BG
			Max	<BG	10.5	<BG	<BG	31	56	<BG	<BG	<BG
			$\bar{x}_{arith.}$	<BG	9.2	<BG	<BG	28	47	<BG	<BG	<BG
	SL2	SD	Min	120	6.0	21	<BG	45	38	1.5	40	140
			Max	130	6.1	22	<BG	46	40	2.3	53	140
			$\bar{x}_{arith.}$	120	6.1	21	<BG	46	39	1.9	47	140

	Ort	Matrix		UV-326	UV-320	UV-329	UV-350	UV-328	UV-327	UV-928	UV-234	UV-360
Saar	SR	SD	Min	360	10	120	<BG	140	170	33	160	560
			Max	360	11	150	<BG	160	170	39	160	590
			$\bar{x}_{arith.}$	360	11	130	<BG	150	170	36	160	570
		SS	Min	400	5.0	130	<BG	150	110	41	200	600
			Max	410	8.1	210	<BG	160	210	46	250	720
			$\bar{x}_{arith.}$	410	6.2	160	<BG	160	160	43	220	660
		BL	Min	<BG	10.4	<BG	<BG	64.2	60.1	<BG	4.3	<BG
			Max	<BG	12.2	<BG	<BG	68.8	72.0	<BG	5.1	<BG
			$\bar{x}_{arith.}$	<BG	11.3	<BG	<BG	66.5	66.0	<BG	4.7	<BG
Mosel	M	SS	Min	180	11	85	<BG	100	54	11	120	700
			Max	190	11	100	<BG	100	57	11	140	700
			$\bar{x}_{arith.}$	190	11	93	<BG	100	55	11	130	700

TOC: organischer Kohlenstoffgehalt (*total organic carbon*), LG: Lipidgewicht, BG: Bestimmungsgrenze, $\bar{x}_{arith.}$: Mittelwert, Min: Minimum, Max: Maximum. *Anmerkung:* Alle Werte wurden gerundet. Der Mittelwert wurde aus nicht gerundeten Einzelwerten errechnet und kann deshalb vom Mittelwert der hier aufgeführten gerundeten Einzelwerte abweichen.

Tabelle A3: Konzentrationen [ng/g TG] von Phenol-Benzotriazolen in Schwebstoffen aus der Umweltprobenbank vom Standort Koblenz (Rhein, Km 590,3) (Zeittrendstudie).

Substanz		2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
UV-326	1	32	28	21	28	24	22	15	17	13
	2	29	27	23	24	24	23	15	15	16
	3	-	27	-	-	25	-	-	17	16
	n	2	3	2	2	3	2	2	3	3
	$\bar{X}_{arith.}$	30	27	22	26	24	22	15	16	15
	σ	n.a.	0.8	n.a.	n.a.	0.9	n.a.	n.a.	0.6	1.5
	KI _{95%}	n.a.	2.0	n.a.	n.a.	2.1	n.a.	n.a.	1.6	3.8
	Min	29	27	21	24	24	22	15	15	13
Max	32	28	23	28	25	23	15	17	16	
UV-320	1	7.0	6.7	7.1	5.9	5.6	4.9	4.3	6.1	4.8
	2	8.1	7.6	7.2	5.3	5.5	4.7	3.8	5.4	5.5
	3	-	-	-	5.7	5.6	-	3.1	-	4.8
	n	2	2	2	3	3	2	3	2	3
	$\bar{X}_{arith.}$	7.5	7.2	7.1	5.6	5.6	4.8	3.7	5.8	5.0
	σ	n.a.	n.a.	n.a.	0.3	0.1	n.a.	0.6	n.a.	0.4
	KI _{95%}	n.a.	n.a.	n.a.	0.8	0.1	n.a.	1.5	n.a.	1.0
	Min	7.0	6.7	7.1	5.3	5.5	4.7	3.1	5.4	4.8
Max	8.1	7.6	7.2	5.9	5.6	4.9	4.3	6.1	5.5	
UV-329	1	1.6	1.8	2.6	4.3	3.4	4.7	4.9	5.7	4.5
	2	1.2	1.5	2.4	4.3	4.6	3.6	4.9	4.7	4.2
	3	-	1.4	1.9	4.0	4.0	-	4.4	5.1	3.9
	n	2	3	3	3	3	2	3	3	3
	$\bar{X}_{arith.}$	1.4	1.5	2.3	4.2	4.0	4.1	4.7	5.1	4.2
	σ	n.a.	0.2	0.4	0.2	0.6	n.a.	0.3	0.5	0.3
	KI _{95%}	n.a.	0.5	0.9	0.5	1.5	n.a.	0.7	1.2	0.8
	Min	1.2	1.4	1.9	4.0	3.4	3.6	4.4	4.7	3.9
Max	1.6	1.8	2.6	4.3	4.6	4.7	4.9	5.7	4.5	
UV-350	1	4.0	3.4	3.3	2.5	2.0	1.7	1.5	1.8	1.5
	2	4.0	4.0	3.3	2.5	2.0	1.6	1.6	1.7	1.8
	3	-	-	-	2.2	2.0	-	1.4	1.8	2.0
	n	2	2	2	3	3	2	3	3	3
	$\bar{X}_{arith.}$	4.0	3.7	3.3	2.4	2.0	1.6	1.5	1.8	1.8
	σ	n.a.	n.a.	n.a.	0.2	0.0	n.a.	0.1	0.1	0.2
	KI _{95%}	n.a.	n.a.	n.a.	0.4	0.1	n.a.	0.3	0.2	0.6
	Min	4.0	3.4	3.3	2.2	2.0	1.6	1.4	1.7	1.5
Max	4.0	4.0	3.3	2.5	2.0	1.7	1.6	1.8	2.0	
UV-328	1	8.9	11	9.0	11	13	9.0	6.7	9.2	6.3
	2	5.7	9.4	8.1	9.1	9.3	11	6.2	9.9	6.3
	3	-	-	-	10	10	-	-	9.1	7.8
	n	2.0	2	2	3	3	2	2	3	3
	$\bar{X}_{arith.}$	7.3	10	8.5	10	11	10	6.5	9.4	6.8
	σ	n.a.	n.a.	n.a.	1	2	n.a.	n.a.	0.5	0.9
	KI _{95%}	n.a.	n.a.	n.a.	3	4	n.a.	n.a.	1.2	2.2
	Min	5.7	9.4	8.1	9.1	9.3	9.0	6.2	9.1	6.3
Max	8.9	11	9.0	11	13	11	6.7	9.9	7.8	

Substanz		2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
UV-327	1	9.8	12	7.2	12	9.7	10	6.6	12	7.9
	2	9.8	14	15	9.6	9.4	11	7.7	9.1	8.4
	3	-	12	-	10	10	-	6.2	14	-
	n	2	3	2	3	3	2	3	3	2
	$\bar{x}_{arith.}$	9.8	13	11	11	9.8	10	6.8	12	8.2
	BG:									
	σ	n.a.	1	n.a.	1	0.5	n.a.	0.7	2	n.a.
	KI _{95%}	n.a.	3	n.a.	3	1.1	n.a.	1.8	6	n.a.
Min	9.8	12	7.2	9.6	9.4	10	6.2	9.1	7.9	
Max	9.8	14	15	12	10	11	7.7	14	8.4	
UV-928	1	0.21	0.24	0.19	0.34	0.32	0.28	0.26	0.30	0.21
	2	0.13	0.26	0.23	0.39	0.32	0.28	0.27	0.37	0.21
	3	-	0.24	0.22	0.33	0.35	-	0.27	-	0.18
	n	2	3	3	3	3	2	3	2	3
	$\bar{x}_{arith.}$	0.17	0.25	0.21	0.35	0.33	0.28	0.27	0.34	0.20
	BG:									
	σ	n.a.	0.01	0.02	0.03	0.02	n.a.	0.01	n.a.	0.02
	KI _{95%}	n.a.	0.03	0.05	0.08	0.04	n.a.	0.01	n.a.	0.04
Min	0.13	0.24	0.19	0.33	0.32	0.28	0.26	0.30	0.18	
Max	0.21	0.26	0.23	0.39	0.35	0.28	0.27	0.37	0.21	
UV-234	1	1.7	2.3	2.9	3.7	5.3	4.9	3.4	4.1	3.1
	2	2.0	2.3	4.0	2.8	3.7	3.9	5.6	3.4	4.8
	3	-	3.6	2.8	4.8	4.9	-	4.7	4.7	4.3
	n	2	3	3	3	3	2	3	3	3
	$\bar{x}_{arith.}$	1.8	2.7	3.2	3.8	4.6	4.4	4.6	4.1	4.0
	BG:									
	σ	n.a.	0.7	0.6	1.0	0.8	n.a.	1.1	0.7	0.9
	KI _{95%}	n.a.	1.8	1.5	2.5	2.1	n.a.	2.8	1.6	2.1
Min	1.7	2.3	2.8	2.8	3.7	3.9	3.4	3.4	3.1	
Max	2.0	3.6	4.0	4.8	5.3	4.9	5.6	4.7	4.8	
UV-360	1	24	25	24	37	31	33	27	38	23
	2	21	25	30	28	35	31	28	36	24
	3		27	25	37	37		29	41	25
	n	2	3	3	3	3	2	3	3	3
	$\bar{x}_{arith.}$	23	26	26	34	34	32	28	38	24
	BG:									
	σ	n.a.	1	3	5	3	n.a.	1	3	1
	KI _{95%}	n.a.	3	8	12	7	n.a.	2	6	3
Min	21	25	24	28	31	31	27	36	23	
Max	24	27	30	37	37	33	29	41	25	

TG: Trockengewicht, BG: Bestimmungsgrenze, n.a.: nicht anwendbar, - : kein Wert, n: Anzahl der Replikate, $\bar{x}_{arith.}$: Mittelwert, σ : Standardabweichung, KI_{95%}: Konfidenzintervall ($\alpha = 0.05$), Min: Minimum, Max: Maximum.

Anmerkung: Alle Werte wurden gerundet. Der Mittelwert wurde aus nicht gerundeten Einzelwerten errechnet und kann deshalb vom Mittelwert der hier aufgeführten gerundeten Einzelwerte abweichen.

Tabelle A4: TOC normierte Konzentrationen [ng/g TOC] von Phenol-Benzotriazolen in Schwebstoffen aus der Umweltprobenbank vom Standort Koblenz (Rhein, Km 590,3). Aufgrund der unterschiedlichen TOC-Werte ergibt sich für jede Probe eine individuelle Bestimmungsgrenze (BG = BG_{Tabelle A3} / (TOC/100)).

Substanz		2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
	TOC [% TG]	2.9	3.4	3.2	3.6	3.9	3.9	3.8	4.0	2.9
UV-326	1	1300	830	670	790	600	560	400	420	460
	2	1200	780	740	680	620	570	400	390	550
	3	-	810	-	-	650	-	-	420	550
	n	2	3	2	2	3	2	2	3	3
	$\bar{x}_{arith.}$	1300	810	700	740	620	570	400	410	520
	σ	n.a.	20	n.a.	n.a.	20	n.a.	n.a.	20	50
	KI _{95%}	n.a.	60	n.a.	n.a.	60	n.a.	n.a.	40	130
	Min	1200	780	670	680	600	560	400	390	460
Max	1300	830	740	790	650	570	400	420	550	
UV-320	1	290	200	220	170	140	120	110	150	170
	2	340	220	230	150	140	120	100	140	190
	3	-	-	-	160	140	-	81	-	170
	n	2	2	2	3	3	2	3	2	3
	$\bar{x}_{arith.}$	320	210	220	160	140	120	97	150	170
	σ	n.a.	n.a.	n.a.	10	10	n.a.	15	n.a.	10
	KI _{95%}	n.a.	n.a.	n.a.	20	10	n.a.	38	n.a.	30
	Min	290	200	220	150	140	120	81	140	170
Max	340	220	230	170	140	120	110	150	190	
UV-329	1	66	52	82	120	87	120	130	140	160
	2	52	43	75	120	120	91	130	120	150
	3	-	40	60	110	100	-	110	130	140
	n	2	3	3	3	3	2	3	3	3
	$\bar{x}_{arith.}$	59	45	73	120	100	110	120	130	150
	σ	n.a.	6	11	5	20	n.a.	10	10	10
	KI _{95%}	n.a.	16	28	10	40	n.a.	20	30	30
	Min	52	40	60	110	87	91	110	120	140
Max	66	52	82	120	120	120	130	140	160	
UV-350	1	170	100	100	71	52	42	38	46	53
	2	170	120	100	69	50	40	41	42	64
	3	-	-	-	61	52	-	36	44	70
	n	2	2	2	3	3	2	3	3	3
	$\bar{x}_{arith.}$	170	110	100	67	52	41	38	44	62
	σ	n.a.	n.a.	n.a.	5	1	n.a.	3	2	9
	KI _{95%}	n.a.	n.a.	n.a.	12	3	n.a.	7	4	22
	Min	170	100	100	61	50	40	36	42	53
Max	170	120	100	71	52	42	41	46	70	
UV-328	1	380	320	280	320	320	230	180	230	220
	2	240	280	250	260	240	290	160	250	220
	3	-	-	-	290	270	-	-	230	270
	n	2	2	2	3	3	2	2	3	3
	$\bar{x}_{arith.}$	310	300	270	290	280	260	170	240	240
	σ	n.a.	n.a.	n.a.	34	44	n.a.	n.a.	12	30
	KI _{95%}	n.a.	n.a.	n.a.	84	110	n.a.	n.a.	29	75
	Min	242	276	253	255	237	228	163	228	218
Max	376	322	283	323	324	288	176	250	270	

Substanz		2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
UV-327	1	410	350	230	330	250	250	170	310	280
	2	410	410	460	270	240	270	200	230	290
	3	-	360	-	290	260	-	160	350	-
	n	2	3	2	3	3	2	3	3	2
	$\bar{x}_{arith.}$	410	370	340	300	250	260	180	290	280
	σ	n.a.	40	n.a.	30	10	n.a.	20	60	n.a.
	KI _{95%}	n.a.	90	n.a.	70	30	n.a.	50	150	n.a.
	Min	410	350	230	270	240	250	160	230	280
Max	410	410	460	330	260	270	200	350	290	
UV-928	1	8.8	7.1	6.0	9.6	8.2	7.1	6.8	7.5	7.3
	2	5.5	7.7	7.2	11	8.2	7.1	7.0	9.3	7.3
	3	-	7.1	6.9	9.3	9.0	-	7.0	-	6.3
	n	2	3	3	3	3	2	3	2	3
	$\bar{x}_{arith.}$	7.2	7.3	6.7	10	8.4	7.1	7.0	8.4	7.0
	σ	n.a.	0.3	0.7	1	0.4	n.a.	0.2	n.a.	0.6
	KI _{95%}	n.a.	0.8	1.6	2	1.1	n.a.	0.4	n.a.	1.5
	Min	5.5	7.1	6.0	9.3	8.2	7.1	6.8	7.5	6.3
Max	8.8	7.7	7.2	11	9.0	7.1	7.0	9.3	7.3	
UV-234	1	69	68	92	100	130	130	87	100	110
	2	82	69	120	80	94	98	150	86	170
	3	-	110	89	140	130	-	120	120	150
	n	2	3	3	3	3	2	3	3	3
	$\bar{x}_{arith.}$	76	81	100	110	120	110	120	100	140
	σ	n.a.	21	20	30	20	n.a.	30	20	30
	KI _{95%}	n.a.	53	50	70	50	n.a.	70	40	70
	Min	69	68	89	80	94	98	87	86	110
Max	82	110	120	140	130	130	150	120	170	
UV-360	1	1000	740	760	1000	790	840	710	960	790
	2	900	750	940	800	900	790	720	900	850
	3	-	800	780	1000	940	-	750	1000	880
	n	2	3	3	3	3	2	3	3	3
	$\bar{x}_{arith.}$	950	760	830	960	880	810	730	960	840
	σ	n.a.	30	100	140	80	n.a.	20	70	50
	KI _{95%}	n.a.	80	250	350	190	n.a.	50	160	110
	Min	900	740	760	800	790	790	710	900	790
Max	1000	800	940	1000	940	840	750	1000	880	

TOC: organischer Kohlenstoffgehalt (*total organic carbon*), TG: Trockengewicht, BG: Bestimmungsgrenze, n.a.: nicht anwendbar, - : kein Wert, n: Anzahl der Replikate, $\bar{x}_{arith.}$: Mittelwert, σ : Standardabweichung, KI_{95%}: Konfidenzintervall ($\alpha = 0.05$), Min: Minimum, Max: Maximum. *Anmerkung*: Alle Werte wurden gerundet. Der Mittelwert wurde aus nicht gerundeten Einzelwerten errechnet und kann deshalb vom Mittelwert der hier aufgeführten gerundeten Einzelwerte abweichen.

Tabelle A5: Konzentrationen [ng/g TG] von Phenol-Benzotriazolen in Schwebstoffen aus der Umweltprobenbank vom Standort Rehlingen (Saar, Km 54,2) (Zeittrendstudie).

Substanz		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	
UV-326	1	24	17	26	26	22	16	24	19	
	2	26	20	28	29	19	15	25	19	
	3	27	20	28	26	18	17	28	21	
	4	-	-	29	30	19	16	23	24	
	5	-	-	30	-	-	19	23	22	
	6	-	-	-	-	-	21	-	-	
	BG:	n	3	3	5	4	4	5	5	5
	0.2 ng/g	$\bar{x}_{arith.}$	26	19	28	28	20	17	25	21
		σ	1	2	1	2	2	2	2	2
		KI _{95%}	3	4	2	4	3	2	2	3
		Min	24	17	26	26	18	15	23	19
	Max	27	20	30	30	22	19	28	24	
UV-320	1	0.73	0.53	0.66	0.93	0.68	0.36	0.60	0.26	
	2	1.1	0.92	0.63	0.82	0.57	0.54	0.53	0.28	
	3	1.1	0.88	0.82	0.47	0.80	0.35	0.54	0.42	
	4	-	-	0.64	0.64	0.53	0.36	0.49	-	
	5	-	-	-	-	-	0.44	0.51	-	
	6	-	-	-	-	-	0.74	-	-	
	BG:	n	3	3	4	4	4	6	5	3
	0.2 ng/g	$\bar{x}_{arith.}$	0.98	0.78	0.69	0.72	0.65	0.47	0.53	0.32
		σ	0.22	0.21	0.09	0.20	0.12	0.15	0.04	0.09
		KI _{95%}	0.54	0.53	0.14	0.32	0.19	0.16	0.05	0.22
		Min	0.73	0.53	0.63	0.47	0.53	0.35	0.49	0.26
	Max	1.1	0.92	0.82	0.93	0.80	0.74	0.60	0.42	
UV-329	1	4.6	4.8	5.7	7.9	6.3	5.7	8.3	6.7	
	2	5.3	7.8	6.4	6.9	5.6	7.2	7.2	6.8	
	3	5.5	5.0	6.9	7.9	7.0	7.3	7.9	9.9	
	4	-	-	9.3	7.7	5.7	6.1	8.0	7.8	
	5	-	-	5.4	-	8.8	4.8	-	11	
	6	-	-	-	-	-	8.2	-	-	
	BG:	n	3	3	5	4	5	6	4	5
	0.2 ng/g	$\bar{x}_{arith.}$	5.2	5.9	6.7	7.6	6.7	6.5	7.9	8.4
		σ	0.5	1.7	1.5	0.5	1.3	1.2	0.5	2.0
		KI _{95%}	1.1	4.3	1.9	0.8	1.6	1.3	0.8	2.4
		Min	4.6	4.8	5.4	6.9	5.6	4.8	7.2	6.7
	Max	5.5	7.8	9.3	7.9	8.8	8.2	8.3	11	

Substanz		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	
UV-350	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
	3	-	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
	4	-	-	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
	5	-	-	<BG	-	<BG	<BG	<BG	<BG	
	6	-	-	-	-	-	<BG	-	-	
	BG:	n	2	3	5	4	5	6	5	5
	0.4 ng/g	$\bar{x}_{arith.}$	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	σ	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	KI _{95%}	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	Min	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Max	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
UV-328	1	15	15	10	10	9.3	7.2	8.3	7.9	
	2	14	10	11	9.7	7.9	7.2	9.1	8.5	
	BG:	n	2	2	2	2	2	2	2	
	0.2 ng/g	$\bar{x}_{arith.}$	14	13	10	9.9	8.6	7.2	8.7	8.2
	σ	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	KI _{95%}	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	Min	14	10	10	9.7	7.9	7.2	8.3	7.9	
	Max	15	15	11	10	9.3	7.2	9.1	8.5	
UV-327	1	11	6.9	7.8	9.1	7.0	4.9	10	9.8	
	2	9.7	7.9	6.8	8.7	8.2	4.7	8.3	5.4	
	3	-	7.4	6.7	-	7.0	4.4	8.6	7.3	
	4	-	-	9.0	-	5.8	4.5	9.5	11	
	5	-	-	6.9	-	7.3	5.2	10	7.5	
	6	-	-	-	-	-	5.9	-	-	
	BG:	n	2	3	5	2	5	6	5	5
	0.2 ng/g	$\bar{x}_{arith.}$	11	7.4	7.4	8.9	7.0	4.9	9.3	8.1
	σ	n.a.	0.5	1.0	n.a.	0.9	0.6	0.9	2.1	
	KI _{95%}	n.a.	1.2	1.2	n.a.	1.1	0.6	1.1	2.6	
	Min	9.7	6.9	6.7	8.7	5.8	4.4	8.3	5.4	
Max	11	7.9	9.0	9.1	8.2	5.9	10	11		
UV-928	1	0.29	0.31	0.56	0.67	0.60	2.0	2.9	2.2	
	2	0.31	0.31	0.65	0.61	0.77	1.9	3.0	2.4	
	3	0.35	0.37	0.46	0.56	0.74	1.9	2.6	2.1	
	4	-	-	0.46	0.60	0.64	2.2	2.7	2.2	
	5	-	-	0.40	-	-	2.3	2.9	-	
	6	-	-	-	-	-	2.6	-	-	
	BG:	n	3	3	5	4	4	6.0	5.0	4.0
	0.02 ng/g	$\bar{x}_{arith.}$	0.32	0.33	0.51	0.61	0.69	2.2	2.8	2.2
	σ	0.03	0.03	0.10	0.05	0.08	0.3	0.2	0.1	
	KI _{95%}	0.08	0.09	0.12	0.07	0.13	0.3	0.2	0.2	
	Min	0.29	0.31	0.40	0.56	0.60	1.9	2.6	2.1	
Max	0.35	0.37	0.65	0.67	0.77	2.6	3.0	2.4		

Substanz		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
UV-234	1	15	14	15	17	13	11	16	10
	2	17	16	16	18	13	12	15	11
	3	16	-	16	16	12	12	14	12
	4	-	-	15	17	12	11	15	12
	5	-	-	15	-	14	13	16	13
	6	-	-	-	-	-	14	-	-
BG: 0.05 ng/g	n	3	2	5	4	5	6	5	5
	$\bar{x}_{arith.}$	16	15	15	17	13	12	15	12
	σ	1	n.a.	1	1	1	1	1	1
	KI _{95%}	2	n.a.	1	1	1	1	1	1
	Min	15	14	15	16	12	11	14	10
	Max	17	16	16	18	14	14	16	13
UV-360	1	39	32	36	53	36	30	41	31
	2	38	29	42	60	46	35	47	33
	3	37	41	39	43	34	33	39	34
	4	-	-	44	49	37	32	39	37
	5	-	-	37	-	43	37	43	36
	6	-	-	-	-	45	-	-	-
BG: 0.05 ng/g	n	3	3	5	4	6	5	5	5
	$\bar{x}_{arith.}$	38	34	40	51	40	33	42	34
	σ	1	6	3	7	5	3	4	2
	KI _{95%}	3	15	4	11	5	3	5	3
	Min	37	29	36	43	34	30	39	31
	Max	39	41	44	60	46	37	47	37

TG: Trockengewicht, BG: Bestimmungsgrenze, n.a.: nicht anwendbar, - : kein Wert, n: Anzahl der Replikate, $\bar{x}_{arith.}$: Mittelwert, σ : Standardabweichung, KI_{95%}: Konfidenzintervall ($\alpha = 0.05$), Min: Minimum, Max: Maximum.

Anmerkung: Alle Werte wurden gerundet. Der Mittelwert wurde aus nicht gerundeten Einzelwerten errechnet und kann deshalb vom Mittelwert der hier aufgeführten gerundeten Einzelwerte abweichen.

Tabelle A6: TOC normierte Konzentrationen [ng/g TOC] von Phenol-Benzotriazolen in Schwebstoffen aus der Umweltprobenbank vom Standort Rehlingen (Saar, Km 54,2). Aufgrund der unterschiedlichen TOC-Werte ergibt sich für jede Probe eine individuelle Bestimmungsgrenze (BG = BG_{Tabelle A5} / (TOC/100)).

Substanz		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
TOC [% TG]		8.2	6.6	6.7	7.1	6.3	5.8	6.8	5.2
UV-326	1	300	260	390	360	350	270	360	370
	2	330	300	410	420	300	250	360	370
	3	330	300	420	360	290	300	400	410
	4	-	-	430	420	310	270	340	460
	5	-	-	440	-	-	330	340	420
	-	-	-	-	-	-	360	-	-
	n	3	3	5	4	4	5	5	5
	$\bar{x}_{arith.}$	310	290	420	390	310	300	360	410
	σ	10	30	20	30	30	40	30	40
	KI _{95%}	40	70	30	50	40	50	30	50
Min	300	260	390	360	290	250	340	370	
Max	330	300	440	420	350	360	400	460	
UV-320	1	9	8	10	13	11	6	9	5
	2	13	14	9	12	9	9	8	5
	3	14	13	12	7	13	6	8	8
	4	-	-	10	9	8	6	7	-
	5	-	-	-	-	-	8	7	-
	6	-	-	-	-	-	13	-	-
	n	3	3	4	4	4	6	5	3
	$\bar{x}_{arith.}$	12	12	10	10	10	8.0	7.8	6.2
	σ	3	3	1	3	2	2.6	0.6	1.7
	KI _{95%}	7	8	2	5	3	2.7	0.8	4.2
Min	8.9	8.0	9.4	6.6	8.4	6.0	7.2	5.0	
Max	14	14	12	13	13	13	8.8	8.1	
UV-329	1	57	72	85	110	100	97	120	130
	2	65	120	95	97	88	120	110	130
	3	67	75	100	110	110	130	120	190
	4	-	-	140	110	90	100	120	150
	5	-	-	81	-	140	82	-	210
	6	-	-	-	-	-	140	-	-
	n	3	3	5	4	5	6	4	5
	$\bar{x}_{arith.}$	63	88	100	110	110	110	120	160
	σ	6	26	20	10	20	20	10	40
	KI _{95%}	14	64	30	10	30	20	10	50
Min	57	72	80	97	88	82	110	130	
Max	67	120	140	110	140	140	120	210	

Substanz		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
UV-350	1	<BG							
	2	<BG							
	3	-	<BG						
	4	-	-	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	5	-	-	<BG	-	<BG	<BG	<BG	<BG
	6	-	-	-	-	-	<BG	-	-
	n	2	3	5	4	5	6	5	5
	$\bar{X}_{arith.}$	<BG							
	σ	n.a.							
	KI _{95%}	n.a.							
	Min	n.a.							
Max	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
UV-328	1	180	230	150	140	150	120	120	150
	2	170	150	160	140	120	120	130	160
	n	2	2	2	2	2	2	2	2
	$\bar{X}_{arith.}$	180	190	160	140	140	120	130	160
	σ	n.a.							
	KI _{95%}	n.a.							
	Min	170	150	150	140	120	120	120	150
	Max	180	230	160	140	150	120	130	160
UV-327	1	140	100	120	130	110	84	150	189
	2	120	120	100	120	130	81	120	110
	3	-	110	99	-	110	75	130	140
	4	-	-	130	-	92	77	140	210
	5	-	-	100	-	120	88	150	140
	6	-	-	-	-	-	100	-	-
	n	2	3	5	2	5	6	5	5
	$\bar{X}_{arith.}$	130	110	110	130	110	84	140	160
	σ	n.a.	10	10	n.a.	10	9	10	40
	KI _{95%}	n.a.	20	20	n.a.	20	10	20	50
Min	120	100	99	120	92	75	120	110	
Max	140	120	130	130	130	100	150	210	
UV-928	1	3.5	4.7	8.4	9.4	9.5	34	42	42
	2	3.8	4.7	9.7	8.6	12	33	45	46
	3	4.3	5.6	6.9	7.9	12	33	37	41
	4	-	-	6.9	8.5	10	38	40	43
	5	-	-	6.0	-	-	39	42	-
	6	-	-	-	-	-	45	-	-
	n	3	3	5	4	4	6	5	4
	$\bar{X}_{arith.}$	3.9	5.0	7.5	8.6	11	37	41	43
	σ	0.4	0.5	1.5	0.6	1	5	3	2
	KI _{95%}	0.9	1.3	1.8	1.0	2	5	3	4
Min	3.5	4.7	6.0	7.9	9.5	33	37	41	
Max	4.3	5.6	9.7	9.4	12	45	45	46	

Substanz		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
UV-234	1	180	210	220	240	210	180	230	200
	2	200	240	230	250	210	200	230	210
	3	200	-	230	220	200	200	200	230
	4	-	-	230	230	200	190	220	240
	5	-	-	220	-	210	230	230	250
	6	-	-	-	-	-	250	-	-
	n	3	2	5	4	5	6	5	5
	$\bar{x}_{arith.}$	200	230	230	240	200	210	220	220
	σ	10	n.a.	10	10	10	20	10	20
	KI _{95%}	30	n.a.	10	20	10	20	10	30
	Min	180	210	220	220	200	180	200	200
Max	200	240	230	250	210	250	230	250	
UV-360	1	480	480	540	750	570	520	600	600
	2	460	440	620	840	720	590	700	640
	3	450	620	580	610	540	570	570	650
	4	-	-	660	700	590	550	570	720
	5	-	-	560	-	690	640	640	690
	6	-	-	-	-	720	-	-	-
	n	3	3	5	4	6	5	5	5
	$\bar{x}_{arith.}$	470	510	590	720	640	570	610	660
	σ	20	90	50	100	80	50	50	50
	KI _{95%}	40	230	60	160	80	60	70	60
	Min	450	440	540	610	540	520	570	600
Max	480	620	660	840	720	640	700	720	

TOC: organischer Kohlenstoffgehalt (*total organic carbon*), TG: Trockengewicht, BG: Bestimmungsgrenze, n.a.: nicht anwendbar, - : kein Wert, n: Anzahl der Replikate, $\bar{x}_{arith.}$: Mittelwert, σ : Standardabweichung, KI_{95%}: Konfidenzintervall ($\alpha = 0.05$), Min: Minimum, Max: Maximum. *Anmerkung:* Alle Werte wurden gerundet. Der Mittelwert wurde aus nicht gerundeten Einzelwerten errechnet und kann deshalb vom Mittelwert der hier aufgeführten gerundeten Einzelwerte abweichen.

Tabelle A7: Konzentrationen [ng/g TG] von Phenol-Benzotriazolen in Brassenlebern aus der Umweltprobenbank vom Standort Koblenz (Rhein, Km 590,0-591,4) (Zeittrendstudie).

Substanz		1995	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
UV-326 BG: 7 ng/g	Min	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Max	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	$\bar{x}_{arith.}$	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
UV-320 BG: 0.5 ng/g	Min	54	43	43	130	49	120	68	84	90	93	70	81	130	100	92	60	110	84
	Max	62	43	48	130	51	130	72	87	92	96	74	96	130	110	93	61	120	85
	$\bar{x}_{arith.}$	58	43	45	130	50	130	70	85	91	95	72	88	130	110	92	61	110	85
UV-329 BG: 1.5 ng/g	Min	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Max	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	$\bar{x}_{arith.}$	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
UV-350 BG: 0.2 ng/g	Min	93	97	66	95	75	80	24	29	19	30	18	19	22	16	16	8.6	11	9.2
	Max	110	100	75	98	75	86	24	30	20	31	20	22	23	17	16	9.1	11	9.4
	$\bar{x}_{arith.}$	100	99	71	96	75	83	24	29	19	31	19	21	22	16	16	8.9	11	9.3
UV-328 BG: 1 ng/g	Min	27	26	25	50	28	66	38	46	40	49	38	58	110	68	56	38	64	41
	Max	32	27	27	51	29	71	41	46	41	51	40	68	110	73	57	41	64	41
	$\bar{x}_{arith.}$	29	27	26	50	29	69	40	46	40	50	39	63	110	70	56	40	64	41
UV-327 BG: 0.5 ng/g	Min	88	81	92	210	95	200	140	140	120	120	91	100	150	130	120	79	130	110
	Max	98	84	98	210	100	240	140	140	130	120	98	130	150	140	120	83	130	110
	$\bar{x}_{arith.}$	93	83	95	210	98	220	140	140	130	120	94	120	150	130	120	81	130	110
UV-928 BG: 0.5 ng/g	Min	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Max	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	$\bar{x}_{arith.}$	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
UV-234 BG: 0.2 ng/g	Min	1.1	0.43	0.75	0.58	0.37	0.64	0.57	0.68	0.90	1.5	0.57	0.89	1.9	2.2	1.4	1.2	1.1	1.0
	Max	1.2	0.45	0.94	0.75	0.42	0.76	0.69	0.74	1.0	1.6	0.60	1.1	1.9	2.4	1.4	1.4	1.2	1.1
	$\bar{x}_{arith.}$	1.2	0.44	0.84	0.66	0.40	0.70	0.63	0.71	1.0	1.6	0.6	1.0	1.9	2.3	1.4	1.3	1.1	1.1
UV-360 BG: 1 ng/g	Min	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Max	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	$\bar{x}_{arith.}$	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG

TG: Trockengewicht, BG: Bestimmungsgrenze, $\bar{x}_{arith.}$: Mittelwert, Min: Minimum, Max: Maximum. *Anmerkung:* Alle Werte wurden gerundet. Der Mittelwert wurde aus nicht gerundeten Einzelwerten errechnet und kann deshalb vom Mittelwert der hier aufgeführten gerundeten Einzelwerte abweichen.

Tabelle A8: Auf den Lipidgehalt normierte Konzentrationen [ng/g LG] von Phenol-Benzotriazolen in Brassenlebern aus der Umweltprobenbank vom Standort Koblenz (Rhein, Km 590,0-591,4). Aufgrund der unterschiedlichen Lipidgehalte ergibt sich für jede Probe eine individuelle Bestimmungsgrenze ((BG = BG_{Tabelle A6} / (Lipidgehalt/100)).

Substanz		1995	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Lipidgehalt [% TG]		29	31	29	36	24	47	46	35	31	44	45	46	51	40	46	48	50	55
UV-326	Min	<BG																	
	Max	<BG																	
	$\bar{x}_{arith.}$	<BG																	
UV-320	Min	190	140	150	370	210	260	150	240	290	210	160	180	250	260	200	120	230	150
	Max	210	140	170	370	210	290	160	250	290	220	170	210	250	290	200	130	230	160
	$\bar{x}_{arith.}$	200	140	160	370	210	270	150	250	290	220	160	190	250	270	200	130	230	150
UV-329	Min	<BG																	
	Max	<BG																	
	$\bar{x}_{arith.}$	<BG																	
UV-350	Min	320	310	230	260	310	170	51	84	59	69	41	42	43	41	35	18	22	17
	Max	370	320	260	270	320	180	52	85	63	72	44	49	44	42	36	19	22	17
	$\bar{x}_{arith.}$	340	320	240	270	320	180	52	85	61	71	42	45	44	42	36	19	22	17
UV-328	Min	93	84	86	140	120	140	84	130	130	110	85	130	220	170	120	80	130	74
	Max	110	88	93	140	120	150	89	130	130	120	90	150	220	180	120	86	130	75
	$\bar{x}_{arith.}$	100	86	90	140	120	150	86	130	130	110	87	140	220	180	120	83	130	75
UV-327	Min	300	260	320	580	400	430	300	400	390	260	200	230	290	330	250	170	260	200
	Max	340	270	340	590	420	500	300	410	420	280	220	270	300	350	250	170	270	200
	$\bar{x}_{arith.}$	320	270	330	580	410	470	300	400	410	270	210	250	290	340	250	170	270	200
UV-928	Min	<BG																	
	Max	<BG																	
	$\bar{x}_{arith.}$	<BG																	
UV-234	Min	4.0	1.4	2.6	1.6	1.6	1.4	1.2	2.0	2.9	3.4	1.3	1.9	3.7	5.6	3.0	2.5	2.1	1.8
	Max	4.1	1.5	3.3	2.1	1.8	1.6	1.5	2.1	3.3	3.8	1.3	2.4	3.8	6.0	3.1	2.9	2.3	2.0
	$\bar{x}_{arith.}$	4.0	1.4	2.9	1.8	1.7	1.5	1.4	2.0	3.1	3.6	1.3	2.2	3.8	5.8	3.1	2.7	2.2	1.9

Substanz		1995	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
UV-360	Min	<BG																	
	Max	<BG																	
	$\bar{x}_{arith.}$	<BG																	

LG: Lipidgewicht, TG: Trockengewicht, $\bar{x}_{arith.}$: Mittelwert, Min: Minimum, Max: Maximum. *Anmerkung:* Alle Werte wurden gerundet. Der Mittelwert wurde aus nicht gerundeten Einzelwerten errechnet und kann deshalb vom Mittelwert der hier aufgeführten gerundeten Einzelwerte abweichen.

Tabelle A9: Relative Konzentrationen [% der Ausgangskonzentration c_0] der Phenol-Benzotriazole in Sediment-Wasser Systemen nach OECD 308 ($c_0 = 5 \mu\text{g/L}$). Für UV-320 sind aufgrund von zu hohen Blindwerten keine Ergebnisse vorhanden.

Zeit	Phase		UV-326	UV-329	UV-350	UV-328	UV-327	UV-928	UV-234	UV-360 ^a
0 d	gelöst	1	24	24	21	18	21	23	26	<0.1
		2	17	16	15	12	14	16	17	<0.1
		3	14	14	14	11	13	14	16	<0.1
		$\bar{x}_{arith.}$	18	18	17	14	16	18	20	<0.1
		σ	5	5	4	4	4	5	5	n.a.
	sorbiert	1	30	14	10	16	20	6	17	103
		2	18	13	10	23	19	9	4	96
		3	14	16	8	22	19	6	2	101
		$\bar{x}_{arith.}$	21	14	9	20	20	7	8	100
		σ	9	1	1	3	0	2	8	3
	gesamt	1	54	38	31	35	41	29	43	103
		2	35	29	25	35	33	25	21	96
		3	29	30	22	33	33	20	18	101
		$\bar{x}_{arith.}$	39	32	26	34	36	25	28	100
		σ	13	5	5	1	5	5	14	3
2 d	gelöst	1	3.0	3.6	2.4	2.2	2.4	2.8	3.1	<0.1
		2	2.8	3.2	2.6	2.4	2.9	3.2	3.6	<0.1
		3	16	14	13	12	13	14	16	<0.1
		$\bar{x}_{arith.}$	7.2	6.9	6.1	5.5	6.1	6.9	7.6	<0.1
		σ	7.5	6.1	6.3	5.6	6.1	6.7	7.4	n.a.
	sorbiert	1	73	69	64	80	70	54	59	108
		2	102	86	82	99	99	70	57	100
		3	44	40	39	65	54	37	35	107
		$\bar{x}_{arith.}$	73	65	62	82	74	54	50	105
		σ	29	23	22	17	23	16	14	4
	gesamt	1	76	73	66	82	72	56	62	108
		2	105	89	85	101	102	73	60	100
		3	60	54	52	77	67	52	51	107
		$\bar{x}_{arith.}$	80	72	68	87	81	60	58	105
		σ	23	17	16	13	19	11	6	4
8 d	gelöst	1	1.2	1.0	1.1	0.5	0.6	0.5	0.6	<0.1
		2	0.6	0.7	0.8	<0.5	0.6	0.4	0.5	<0.1
		3	1.7	1.4	1.5	<0.5	0.5	0.2	0.5	<0.1
		$\bar{x}_{arith.}$	1.2	1.0	1.1	<0.5	0.6	0.4	0.6	<0.1
		σ	0.6	0.3	0.3	n.a.	0.0	0.1	0.1	n.a.
	sorbiert	1	89	93	82	100	107	71	91	118
		2	61	74	70	93	116	58	54	103
		3	73	86	74	134	102	80	73	96
		$\bar{x}_{arith.}$	74	84	75	109	109	70	73	106
		σ	14	10	6	22	7	11	19	11
	gesamt	1	91	94	84	101	107	72	92	118
		2	62	75	71	93	117	58	54	103
		3	73	86	74	134	102	80	73	96
		$\bar{x}_{arith.}$	75	85	76	109	109	70	73	106
		σ	15	10	7	22	7	11	19	11

Zeit	Phase		UV-326	UV-329	UV-350	UV-328	UV-327	UV-928	UV-234	UV-360 ^a
16 d	gelöst	1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
		2	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
		3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
		$\bar{X}_{arith.}$	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
		σ	n.a.							
	sorbiert	1	89	91	92	105	122	75	70	116
		2	81	86	88	129	123	77	74	107
		3	132	105	99	133	143	95	95	117
		$\bar{X}_{arith.}$	101	94	93	122	129	82	80	113
		σ	27	10	6	15	12	11	14	5
	gesamt	1	89	91	92	105	122	75	70	116
		2	81	86	88	129	123	77	74	107
		3	132	105	99	133	143	95	95	117
		$\bar{X}_{arith.}$	101	94	93	122	129	82	80	113
		σ	27	10	6	15	12	11	14	5
25 d	gelöst	1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
		2	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
		3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
		$\bar{X}_{arith.}$	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
		σ	n.a.							
	sorbiert	1	83	80	79	90	118	69	59	115
		2	107	108	110	154	122	93	91	105
		3		85	88	120	111	82	78	119
		$\bar{X}_{arith.}$	95	91	92	121	117	81	76	113
		σ	17	15	16	32	6	12	16	7
	gesamt	1	83	80	79	90	118	69	59	115
		2	107	108	110	154	122	93	91	105
		3		85	88	120	111	82	78	119
		$\bar{X}_{arith.}$	95	91	92	121	117	81	76	113
		σ	17	15	16	32	6	12	16	7
50 d	gelöst	1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
		2	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
		3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
		$\bar{X}_{arith.}$	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
		σ	n.a.							
	sorbiert	1	102	93	99	122	133	75	82	110
		2	103	106	94	131	114	81	82	101
		3	102	90	90	120	109	79	75	114
		$\bar{X}_{arith.}$	102	96	95	124	119	78	80	108
		σ	1	9	5	6	13	3	4	7
	gesamt	1	102	93	99	122	133	75	82	110
		2	103	106	94	131	114	81	82	101
		3	102	90	90	120	109	79	75	114
		$\bar{X}_{arith.}$	102	96	95	124	119	78	80	108
		σ	1	9	5	6	13	3	4	7

Zeit	Phase		UV-326	UV-329	UV-350	UV-328	UV-327	UV-928	UV-234	UV-360 ^a
100 d	gelöst	1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
		2	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
		3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
		$\bar{x}_{arith.}$	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
		σ	n.a.							
	sorbiert	1	94	82	89	111	122	75	68	114
		2	124	94	99	150	145	93	89	117
		3	95	99	107	164	141	104	103	102
		$\bar{x}_{arith.}$	104	92	99	142	136	90	87	111
		σ	17	9	9	28	12	15	17	8
	gesamt	1	94	82	89	111	122	75	68	114
		2	124	94	99	150	145	93	89	117
		3	95	99	107	164	141	104	103	102
		$\bar{x}_{arith.}$	104	92	99	142	136	90	87	111
		σ	17	9	9	28	12	15	17	8

n.a.: nicht anwendbar, - : kein Wert, $\bar{x}_{arith.}$: Mittelwert, σ : Standardabweichung. ^a Ergebnisse aus den nicht aufdotierten Kontrollen, da die Replikate der dotierten Proben zu hohe Schwankungen aufwiesen.