

Projektnummer (28 221)

**Zeitreihenuntersuchung von Irgarol und den Azolfungiziden Tebuconazol
und Propiconazol in Schwebstoffproben der Umweltprobenbank des Bundes
(UPB)**

von

Dr. Volker Schulz

FOOD GmbH Jena Analytik-Consulting

IM AUFTRAG
DES UMWELTBUNDESAMTES

Abschlussdatum 11/2013

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB: IV 1.2 Biozide	2.	3.
4. Titel des Berichts Zeitreihenuntersuchung von Irgarol und den Azolfungiziden Tebuconazol und Propiconazol in Schwebstoffproben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB)		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Schulz Volker		8. Abschlussdatum 30.11.2013
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) FOOD GmbH Jena Analytik-Consulting Orlaweg 2 07743 Jena		9. Veröffentlichungsdatum
		10. UFOPLAN-Nr. 28 221
		11. Seitenzahl 32
		12. Literaturangaben 5
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Postfach 14 06, 06813 Dessau-Roßlau		13. Tabellen und Diagramme 10
		14. Abbildungen 11
		15. Zusätzliche Angaben
16. Kurzfassung Die Biozide Irgarol, Propiconazol und Tebuconazol wurden in Schwebstoffproben der Umweltprobenbank des Bundes analysiert. Die Entnahmestellen erfassten vor allem städtische Kläranlagen und städtische Regenwassereinleitungen, während der landwirtschaftliche Einfluss untergeordnet war. Die Proben stammten von folgenden Probenahme­flächen: Saar (Staustufe Rehlingen), Rhein (Koblenz), Rhein (Bimmen), Elbe (Blankenese), Elbe (Zehren) und Saale bei Wettin. Der Zeitraum der Probenahme erstreckte sich von 2006 bis 2012. Die Wirkstoffe waren im unteren µg/kg-Bereich bei einer Nachweisgrenze von 0,1 µg/kg bestimmbar. Die Analysenmethode basierte auf einer beschleunigten Heißextraktion (ASE Technik) verbunden mit einem HPLC-Triple Quadrupol­system (HPLC-MS/MS). Die Gehalte der Analyten lagen beim Irgarol zwischen <0,1-4,2 µg/kg, beim Propiconazol zwischen 0,77-5,9 µg/kg und beim Tebuconazol zwischen 0,51-5,7 µg/kg. Die Belastungen der Schwebstoffproben mit den bioziden Wirkstoffen Irgarol, Propiconazol und Tebuconazol sind für die verschiedenen Standorte ähnlich. Es wurden in der Regel keine Trendverläufe innerhalb der Zeitreihen gefunden. Ausnahmen, bei denen tendenzielle Abnahmen der Konzentration zu erkennen sind, findet man beim Iragol (Saar und Koblenz), beim Propiconazol (Bimmen) und beim Tebuconazol (Bimmen).		
17. Schlagwörter Biozide, Irgarol, Propiconazol, Tebuconazol, Schwebstoffe, Saar, Rhein, Elbe, Saale, HPLC-MS/MS Analytik		
18. Preis	19.	20.

Kurzbeschreibung

Die Biozide Irgarol, Propiconazol und Tebuconazol wurden in Schwebstoffproben der Umweltprobenbank des Bundes analysiert. Die Entnahmestellen erfassten vor allem städtische Kläranlagen und städtische Regenwassereinleitungen, während der landwirtschaftliche Einfluss untergeordnet war. Die Proben stammten von folgenden Probenahmeflächen: Saar (Staustufe Rehlingen), Rhein (Koblenz), Rhein (Bimmen), Elbe (Blankenese), Elbe (Zehren) und Saale bei Wettin. Der Zeitraum der Probenahme erstreckte sich von 2006 bis 2012. Die Wirkstoffe waren im unteren $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich bei einer Nachweisgrenze von $0,1 \mu\text{g}/\text{kg}$ bestimmbar. Die Analysenmethode basierte auf einer beschleunigten Heißextraktion (ASE Technik) verbunden mit einem HPLC-Triple Quadrupolssystem (HPLC-MS/MS). Die Gehalte der Analyten lagen beim Irgarol zwischen $<0,1$ - $4,2 \mu\text{g}/\text{kg}$, beim Propiconazol zwischen $0,77$ - $5,9 \mu\text{g}/\text{kg}$ und beim Tebuconazol zwischen $0,51$ - $5,7 \mu\text{g}/\text{kg}$. Die Belastungen der Schwebstoffproben mit den bioziden Wirkstoffen Irgarol, Propiconazol und Tebuconazol sind für die verschiedenen Standorte ähnlich. Es wurden in der Regel keine Trendverläufe innerhalb der Zeitreihen gefunden. Ausnahmen, bei denen tendenzielle Abnahmen der Konzentration zu erkennen sind, findet man beim Irgarol (Saar und Koblenz), beim Propiconazol (Bimmen) und beim Tebuconazol (Bimmen).

Abstract

The biocides irgarol, propiconazole and tebuconazole were analysed in suspended matter delivered by the German Environmental Specimen Bank. Sampling strategy mainly included effluents of public sewage treatment plants and rain water sewers whereas the agricultural influence was rather secondarily. Samples were taken from the following locations: Saar (barrage Rehlingen), Rhine (Koblenz), Rhine (Bimmen), Elbe (Blankenese), Elbe (Zehren) and Saale near Wettin. Sampling was carried out between 2006 and 2012. All biocides were detectable in the lower $\mu\text{g}/\text{kg}$ range with a detection limit of $0.1 \mu\text{g}/\text{kg}$. The analytical method based upon accelerated solvent extraction (ASE technique) in connection with a HPLC triple quadrupole system (HPLC-MS/MS). In suspended matter concentrations of between <0.1 - $4.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ (irgarol), 0.77 - $5.9 \mu\text{g}/\text{kg}$ (propiconazole) and 0.51 - $5.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ (tebuconazole) were found. All values were very similar at different locations. In general the analytes showed no concentration dependence with time. Exceptions with decreasing biocide gradients were found for irgarol (Saar and Koblenz), for propiconazole (Bimmen) and for tebuconazole (Bimmen).

Inhaltsverzeichnis

Kurzbeschreibung	2
Abstract.....	2
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	4
1 Einleitung.....	5
2 Zielsetzung	5
3 Material und Methode	6
3.1 Probenaufbereitung.....	6
3.2 Probenanlieferung	6
3.3 Methodenvorbereitung	7
4 Rückstandsanalytik.....	7
4.1 Begründung der Methode	7
4.2 Reagenzien und Lösemittel	9
4.3 Gerätetechnik	9
4.4 Extraktion und Clean up.....	9
4.5 HPLC-MS/MS Bedingungen	10
5 Auswertung der Messwerte	12
6 Qualitätssicherung	14
7 Aufarbeitung der Ergebnisse.....	18
8 Anhang	23
8.1 Chromatogramm Kalibrationsstandard Irgarol 0,1 ng/ml.....	23
8.2 Chromatogramm Kalibrationsstandard Propiconazol 0,1 ng/ml	23
8.3 Chromatogramm Kalibrationsstandard Tebuconazol 0,1 ng/ml	24
8.4 Kalibrationsgerade Irgarol 0,1 bis 10 ng/ml mit 3 MRM Übergängen.....	25
8.5 Kalibrationsgerade Propiconazol 0,1 bis 10 ng/ml mit 3 MRM Übergängen.....	26
8.6 Kalibrationsgerade Tebuconazol 0,1 bis 10 ng/ml mit 2 MRM Übergängen	27
8.7 Irgarolkonzentration aller Untersuchungsproben	28
8.8 Propiconazolkonzentration aller Untersuchungsproben	29
8.9 Tebuconazolkonzentration aller Untersuchungsproben	30
9 Quellenverzeichnis.....	32

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1: Strukturformel Irgarol (Cybutryn).....	7
Abbildung 2: Strukturformel Propiconazol.....	7
Abbildung 3: Strukturformel Tebuconazol (R- und S-Form)	8
Abbildung 4: MRM Massenspektren für Irgarol	13
Abbildung 5: MRM Massenspektren für Propiconazol	13
Abbildung 6: MRM Massenspektren für Tebuconazol.....	14
Abbildung 7: Trendverlauf Irgarol, PNF Saar, Staustufe Rehlingen	20
Abbildung 8: Trendverlauf Irgarol, PNF Koblenz.....	20
Abbildung 9: Trendverlauf Propiconazol, PNF Bimmen	21
Abbildung 10: Trendverlauf Tebuconazol, PNF Bimmen.....	21
Abbildung 11: Konzentrationen von Propiconazol am PNF Koblenz	22
Tabelle 1: Probenahmeplätze, Probenahmejahr und Probenanzahl	6
Tabelle 2: Blindwerte (ermittelt über die gesamte Aufarbeitung, 8 Messungen).....	15
Tabelle 3: Wiederfindungsraten beim Konzentrationsniveau 10 µg/kg	15
Tabelle 4: Wiederfindungsraten beim Konzentrationsniveau 1 µg/kg	16
Tabelle 5: Mittelwerte der Wiederfindungsraten über alle Versuche	16
Tabelle 6: Doppelbestimmungen von 10 Schwebstoffproben der Umweltprobenbank	17
Tabelle 7: Relative Unterschiede der 10 Doppelbestimmungen.....	17
Tabelle 8: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Biozide Irgarol, Propiconazol und Tebuconazol	18
Tabelle 9: Konzentrationsbereiche der Biozide über alle Jahre und alle Standorte	18
Tabelle 10: Mittlere Konzentration der Biozide an allen Probenahmeplätzen	19

1 Einleitung

Die Biozid-Richtlinie (RL) 98/8/EG bewirkt nicht nur eine Bereinigung des Marktes von Stoffen, die als schädlich für Mensch und/oder Umwelt angesehen werden, es kann auf Grund von Nichtaufnahme -Entscheidungen in den Anhang I der Biozid-RL oder Verwendungsbeschränkungen auch zu einer erhöhten Verwendung anderer oder auch neuer vermarktungsfähiger Wirkstoffe kommen. Eine solche Ersatzstoffproblematik wird z.B. für die Wirkstoffe Cybutryn (Irgarol), Tebuconazol und Propiconazol für den Bereich der Materialschutzmittel erwartet. Bis 2011 war Irgarol nicht nur biozider Wirkstoff in Schiffsanstrichen, sondern auch in Materialschutzmitteln und wurde u.a. in Fassadenschutzmitteln und in Dämmmaterial verwendet. Das UBA geht davon aus, dass seit Auslaufen der Vermarktungsfähigkeit irgarolhaltiger Materialschutzmittel verstärkt andere Wirkstoffe in Biozidprodukten für diese Anwendungen eingesetzt werden, wie z.B. die Azolfungizide Propiconazol und Tebuconazol, die wiederum unter dem Verdacht stehen, endokrin wirksam zu sein.

Alle drei Wirkstoffe adsorbieren schnell an Sedimente und Schwebstoffe. Eine Zeitreihenuntersuchung dieser Analyte in Schwebstoffproben der UBP erscheint daher ein geeignetes Mittel, die Belastungssituation näher zu untersuchen. Im Fokus stehen Probenahmeflächen im Einzugsbereich von Kläranlagenabläufen mit städtischem Abwasser und/oder Niederschlagswasser, in dem messbare Konzentrationen dieser Materialschutzmittel erwartet werden.

2 Zielsetzung

Im Rahmen dieses Gutachtens soll eine Zeitreihenuntersuchung von Irgarol und den möglichen Ersatzstoffen Tebuconazol und Propiconazol in Schwebstoffproben der UPB durchgeführt werden. Die Ergebnisse werden dem Forschungsnehmer des Umweltforschungsplan-Projektes FKZ 3712 67 403 zur Verfügung gestellt und werden dort helfen, das vorgeschlagene Messprogramm und das Priorisierungskonzept zu validieren.

Es sind insgesamt 52 Schwebstoffproben von 6 Probenahmeflächen auf die Biozide Irgarol, Propiconazol und Tebuconazol zu untersuchen. Bei den Probenahmeflächen (PNF) handelt es sich um: Rhein (Bimmen), Rhein (Koblenz), Elbe (Blankenese), Dübener Heide (Saale bei Wettin), Elbe (Zehren), Saarländischer Verdichtungsraum (Saar, Staustufe Rehlingen). Geplant sind insgesamt 42 Proben über den Zeitraum 2006 bis 2012. Zwecks Qualitätssicherung sind 10 Proben doppelt zu messen. Neben der Durchführung der Analytik ist eine Aufarbeitung der Ergebnisse vorzunehmen.

3 Material und Methode

3.1 Probenaufbereitung

Die Schwebstoff-Probenahme wurde von der FU Berlin, Fachbereich Geowissenschaften und die Probenaufbereitung vom Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie in Schmallenberg durchgeführt. Die Probenahme erfolgt monatlich gemäß der Richtlinie, die hier eingesehen werden kann⁵:

www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/richtlinie_schwebstoff_2005.pdf

Bei der Probenaufbereitung werden die tiefgefrorenen Schwebstoffproben bis zur Gewichtskonstanz gefriergetrocknet (ca. 10 Tage). Nach dem Trocknen wird das Probenmaterial bei Temperaturen unter -150°C gelagert und weiterverarbeitet. Es wird manuell homogenisiert und evtl. festere Aggregate mit einem Pistill zerdrückt. Gleiche Anteile der gefriergetrockneten Proben aus allen Monaten eines Jahres werden dann zu einer Jahresprobe vermischt (ca. 2 kg), in Teilproben (ca. 10 g) abgefüllt und bei Temperaturen unter -150°C im UPB-Archiv gelagert.

3.2 Probenanlieferung

Die Schwebstoff-Proben wurden aus dem Archiv der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) vom Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie, Abteilung Umweltprobenbank und Elementanalytik, Schmallenberg auf Trockeneis gekühlt per Paketdienst angeliefert.

Probeneingang: 22.08.2013 1. Lieferung, 49 Schwebstoffe

01.10.2013 2. Lieferung, 3 Schwebstoffe (Restlieferung)

Probenart: Schwebstoffe (gefriergetrocknet, ohne ersichtliche Steine)

Tabelle 1: Probenahmeflächen, Probenahmejahr und Probenanzahl

Jahr	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Saar, Staustufe Rehlingen	1x	2x	1x	1x	2x	1x	1x
Koblenz	2x	1x	1x	1x	1x	2x	1x
Bimmen	1x	1x	1x	2x	1x	1x	1x
Blankenese	1x	1x	2x	1x	1x	1x	1x
Zehren	1x	1x	1x	1x	1x	2x	2x
Saale bei Wettin	2x	1x	1x	1x	2x	1x	1x

3.3 Methodenvorbereitung

Die angelieferte Probenmenge pro Probe betrug ca. 10g. Da für das Analyseverfahren jeweils 10g Material benötigt wurden, konnte auf Homogenisierung und Probenteilung verzichtet werden. Auf Grund der geringen Partikelgröße der Schwebstoffe entfiel auch ein Absieben oder Vermahlen. Das Probenmaterial wurde bis zur Analyse bei -20°C aufbewahrt.

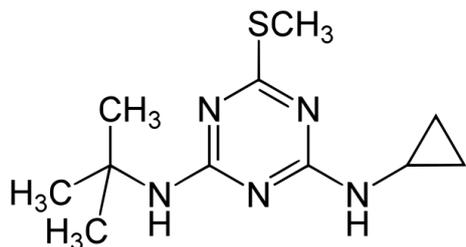
4 Rückstandsanalytik

4.1 Begründung der Methode

Zur Erzielung niedriger Bestimmungsgrenzen wurde die HPLC-MS/MS Technik eingesetzt. Der schwach polare Charakter der Biozide in Verbindung mit der Anwesenheit von Heteroatomen im Molekül erlaubt die Verwendung von RP18 Phasen in der HPLC, außerdem ermöglicht die Molekülstruktur hohe Elektrospray (ESI) Ionisierungsraten im Massenspektrometer. Die massenspektroskopische Methode ist bei Verwendung von 2-3 Massenübergängen je Substanz (MRM Messung) sehr spezifisch und für alle 3 Analyte (Irgarol, Propiconazol und Tebuconazol) anwendbar. Die Kombination Massenspektrometer + HPLC erlaubt eine sichere Identifizierung aller 3 Wirkstoffe.

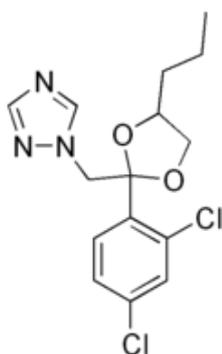
Übersicht zu chemisch-physikalischen Eigenschaften der untersuchten Biozide

Abbildung 1: Strukturformel Irgarol (Cybutryn)



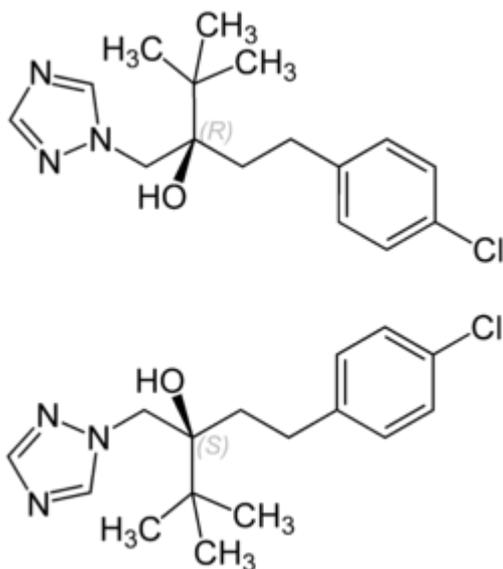
Summenformel:	C ₁₁ H ₁₉ N ₅ S
CAS-Nummer:	28159-98-0
Molare Masse:	253,37 g/Mol
Löslichkeit:	7 mg/L ¹

Abbildung 2: Strukturformel Propiconazol



Summenformel: $C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$
 CAS-Nummer: 60207-90-1
 Molare Masse: 342,22 g/Mol
 Löslichkeit: 100 mg/L (20°C, pH 6.9), löslich in Methanol, Aceton, Diethylether, Chloroform und Benzen³

Abbildung 3: Strukturformel Tebuconazol (R- und S-Form)



Summenformel: $C_{16}H_{22}ClN_3O$
 CAS-Nummer: 107534-96-3
 Molare Masse: 307,82 g/Mol
 Löslichkeit: 29 mg/L (20°C, pH 7), gut löslich in organischen Lösemitteln⁴
 Zersetzung: 165°C⁴

Da die untersuchten Analyte bereits Bestandteil einer Pflanzenschutzmittel (PSM)-Multimethode waren, wurde messtechnisch lediglich eine Methodenoptimierung an einem System der neuesten Generation vorgenommen. Dabei kam das API 6500 von Applied Biosystems zur Anwendung. Als Extraktionsverfahren wurde die „Beschleunigte Heißextraktion“ ASE der Fa. Büchi eingesetzt, da diese in der Regel auch bei hohem Adsorptionsverhalten der Analyten zu sehr guten Wiederfindungen führt. Gerade für eine Matrix mit hohem Anteil an organischer Substanz ist die ASE eine robuste und starke Extraktionsmethode. So werden damit z.B. Polychlorierte Dibenzodioxine und -Dibenzofurane aus Schlämmen innerhalb von 15 min extrahiert, während die klassische Soxhletextraktion 24h in Anspruch nimmt.

4.2 Reagenzien und Lösemittel

Interne Standards

Die angegebenen Konzentrationen sind Arbeitskonzentrationen, die durch Verdünnung aus käuflichen Standards hergestellt wurden.

Bromuron:	CAS: 3408-97-7	1 µg/ml in Acetonitril, Fa. Jenachem
Chlorpyrifos D10:	CAS: 258138-81-0 (XA11600100AC)	1 µg/ml in Acetonitril, Fa. Dr. Ehrenstorfer
Atrazin D5:	CAS: 163165-75-1 (XA10330100AC)	1 µg/ml in Acetonitril, Fa. Dr. Ehrenstorfer
Dimethoat D6:	CAS: 1219794-81-6 (XA12700100AC)	1 µg/ml in Acetonitril, Fa. Dr. Ehrenstorfer

Referenzstandards

Irgarol (Cybutryn):	CAS: 28159-98-0	Fa. Fluka, Reinheit 98,6% Stammlösung 1 mg/ml in MeOH
Propiconazol:	CAS: 60207-90-1	Fa. Ehrenstorfer, Reinheit 97,5% Stammlösung 1 mg/ml in Acetonitril
Tebuconazol:	CAS: 107534-96-3	Fa. Riedel de Haen, Reinheit 99,6% Stammlösung 1 mg/ml in Acetonitril

Lösemittel

Methanol	Optigrade für die LC-MS, Reinheit min. 99,9%, Fa. Promochem
Wasser	Optigrade für die HPLC, Fa. Promochem
Essigester (Ethylacetat)	für die Rückstandsanalytik, Reinheit min. 99,0%, Fa. Promochem

Festphasenmaterial: LiChrolut-EN (40-120 µm) Fa. Merck

4.3 Gerätetechnik

Laborzentrifuge: Mini Spin der Fa. Eppendorf

ASE: Speed Extraktor der Fa. BÜCHI

HPLC: 1260 Infinity, binäre Pumpen, Fa. Agilent + Autosampler PAL HTC-xt + Maylab Säulenschaltssystem MS 5000

Triple Massenspektrometer: QTrap 6500 der Fa. AB SCIEX

4.4 Extraktion und Clean up

Im Einzelnen erfolgte die Analytik in folgenden Schritten:

- Zugabe von jeweils 100 µl der Internen Standards zu 10 g der angelieferten, gefriergetrockneten Schwebstoffprobe (Bromuron, Chlorpyrifos D10, Atrazin D5, Dimethoat D6, 100 ng absolut)
- Heißextraktion (ASE) mit Methanol; 2 Extraktionszyklen, Extraktionstemperatur 100°C;
- Aufkonzentrierung am Rotationsverdampfer auf 50 ml
- Ein Aliquot von 5 ml entnehmen und mit Reinstwasser auf die 10 fache Menge verdünnen.

- Festphasenextraktion mit LiChrolut-EN (300 mg); zuvor spülen und konditionieren der Säule mit 5 ml Methanol und 5 ml Reinstwasser
- Aufgabe der Probenlösung durch Anlegen eines leichten Vakuums, nicht trockenlaufen lassen, Aufgabegeschwindigkeit ca. 5 ml/min
- Nachspülen mit 3 ml Reinstwasser
- Elution mit Methanol + Essigester (jeweils 2,5 ml nacheinander)
- Aufkonzentrierung durch Abblasen mit Stickstoff bei 40 °C, Aufnahme in 0,5 ml Methanol, Verdünnung mit 0,5 ml HPLC-Eluent A
- Zentrifugieren bei 12000 rpm und Abfüllen in 1,5 ml Probensamplervials
- Messung mit HPLC-MS/MS

4.5 HPLC-MS/MS Bedingungen

Die gereinigten und aufkonzentrierten Extrakte wurden mit einer Agilent 1260 HPLC in Kopplung mit einem API 6500 der Fa. Applied Biosystems analysiert. Die Trennung der Analyte erfolgte auf einer RP-18 Phase, die über ein ESI Interface mit einem Triple Quadrupol zur Identifizierung und Quantifizierung gekoppelt war. Folgende Geräteparameter wurden angewendet:

HPLC: Agilent 1260 Binary Pump mit Software Analyst 1.6
 Säule: Kinetex C18; 100 x 3 mm, 2,6 µm Korngröße
 Säulenofen: 30 °C
 Eluent A: Wasser (mit 0,5% Essigsäure + 5 mM Ammoniumacetat)
 Eluent B: Methanol (mit 0,5% Essigsäure + 5 mM Ammoniumacetat)
 Injektionsvolumen: 5 µl
 Gesamtfluss: 400µl/min

Gradientenprogramm

Zeit (min)	Eluent A (Vol%)	Eluent B (Vol%)
0,0	98,0	2,0
0,5	98,0	2,0
3,0	35,0	65,0
5,0	0,00	100,0
12,0	0,00	100,0
12,1	98,0	2,0
20,0	98,0	2,0

MS/MS Parameter

Scan Type: MRM
 Polarity: positive

Resolution Q1/Q3: Unit

MRM Übergänge

Verbindung	Q1 Mass	Q3 Mass	DP(V)	CE(V)	CXP(V)
Atrazin D5	221,2	179,0	76,0	31,0	22,0
Bromuron	243,0	72,1	75,0	57,0	10,0
Chlorpyrifos D10	360,0	199,0	60,0	27,0	14,0
Dimethoat D6	236,1	131,0	31,0	29,0	20,0
Irgarol 1	254,3	198,0	25,0	29,0	18,0
Irgarol 2	254,3	108,0	25,0	37,0	16,0
Irgarol 3	254,3	83,0	25,0	37,0	4,0
Propiconazol 1	342,0	159,0	100,0	35,0	8,0
Propiconazol 2	342,0	123,0	100,0	87,0	6,0
Propiconazol 3	342,0	205,0	100,0	25,0	8,0
Tebuconazol 1	308,1	70,0	105,0	51,0	12,0
Tebuconazol 2	308,1	124,9	105,0	51,0	12,0

CUR: 30 psi

CAD: Medium

IS: 4500 V

TEM: 300°C

GS1: 55,00 psi

GS2: 60,00 psi

EP: 10 V

5 Auswertung der Messwerte

Die Auswertung erfolgte anhand der Peakflächen mit Hilfe der Software „Analyst 1.6“. Die Integrationsgrenzen wurden bei jedem Peak überprüft und u.U. manuell korrigiert. Die eindeutige Identifizierung der Analyte wurde mit Hilfe der Retentionszeit sowie mit 2 bis 3 MRM Übergängen je Substanz realisiert.

Folgende Retentionszeiten wurden für die einzelnen Verbindungen gefunden:

Atrazin D5 (IS)	6,77 min
Bromuron (IS)	6,48 min
Chlorpyrifos D10 (IS)	7,69 min
Dimethoat D6 (IS)	5,74 min
Irgarol	7,23 min
Propiconazol	7,33 min
Tebuconazol	7,25 min

Jeder MRM Übergang wurde kalibriert und quantifiziert, sodass matrixverursachte Signalunterdrückungen oder Signalerhöhungen erkannt werden konnten. Aus den Ergebnissen mehrerer MRM Übergänge eines Analyte wurde der Mittelwert gebildet und mit diesem weitergerechnet. Die Konzentrationsberechnung erfolgte unter Einbeziehung des Mittelwertes mehrerer interner Standards, nach Abzug des Blindwertes - unter Einrechnung von Wiederfindungsraten aufgestockter Sedimentproben. Untersuchungsproben und Aufstockproben wurden bei der Einrechnung der internen Standards gleichbehandelt.

Rechnung

$$c = \frac{m}{Wdf_{ISPr}} - \frac{Bl}{Wdf_{ISBl}} \\ c = \frac{m}{Wdf_{Ana} * EW}$$

c: Konzentration des Analyten im Boden

m: Masse des Analyten als Mittelwert aus 2 bzw. 3 MRM Übergängen

Wdf_{ISPr} : Wiederfindungsrate der internen Standards in der Probe (Mittelwert mehrerer interner Standards)

Bl: Blindwert der Messserie

Wdf_{ISBl} : Wiederfindungsrate der internen Standards im Blindwert (Mittelwert mehrerer interner Standards)

Wdf_{Ana} : Wiederfindungsrate des Analyten aus Aufstockversuchen

EW: Einwaage an Probenmaterial

Die Ergebnisse wurden auf die angelieferte Originalsubstanz (Gefriertrockensubstanz) bezogen und in $\mu\text{g}/\text{kg}$ angegeben. Die ermittelte Messunsicherheit ließ 2 signifikante Stellen bei der Ergebnisangabe zu. Dies ist an der Standardabweichung und dem Variationskoeffizienten (bis zu 20%, siehe weiter unten) zu erkennen.

Ein Beispielchromatogramm (Probe Bimmen 2010) zeigt folgendes Aussehen:

Abbildung 4: MRM Massenspuren für Irgarol

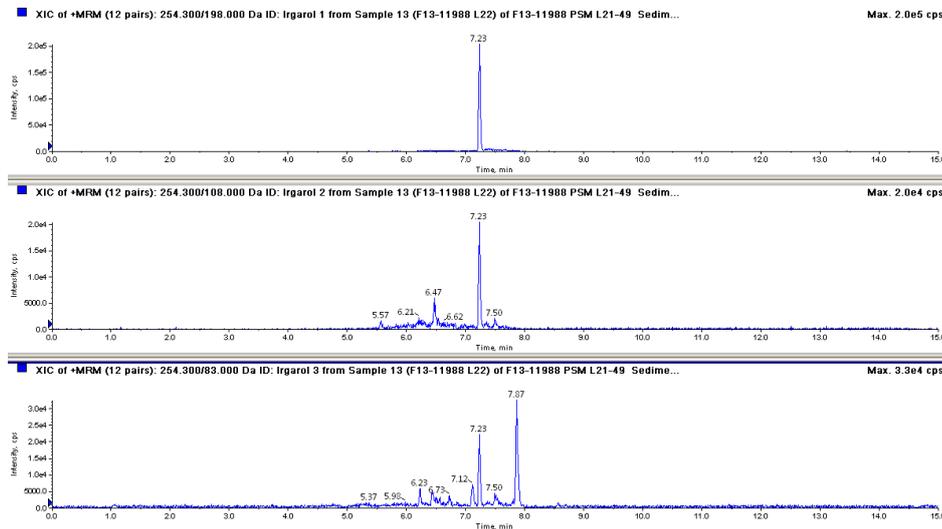


Abbildung 5: MRM Massenspuren für Propiconazol

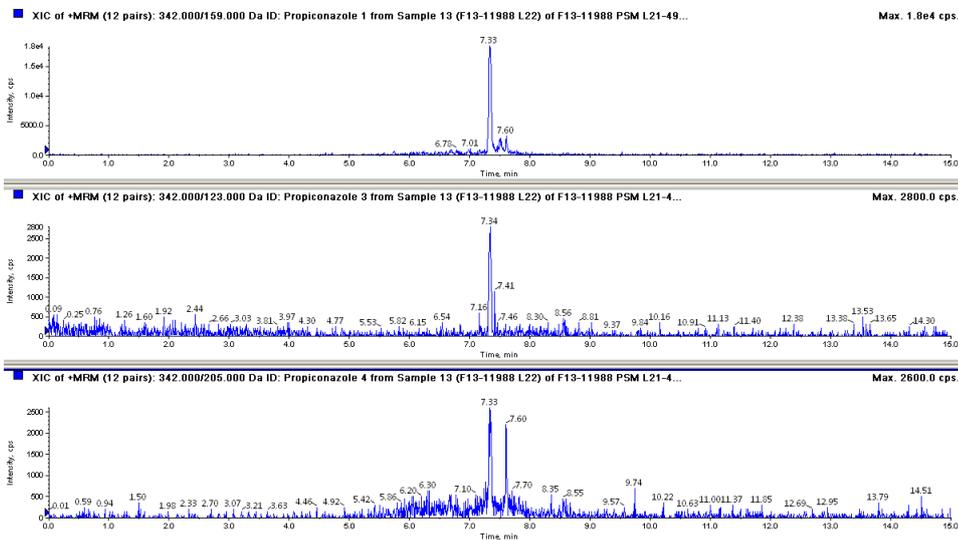
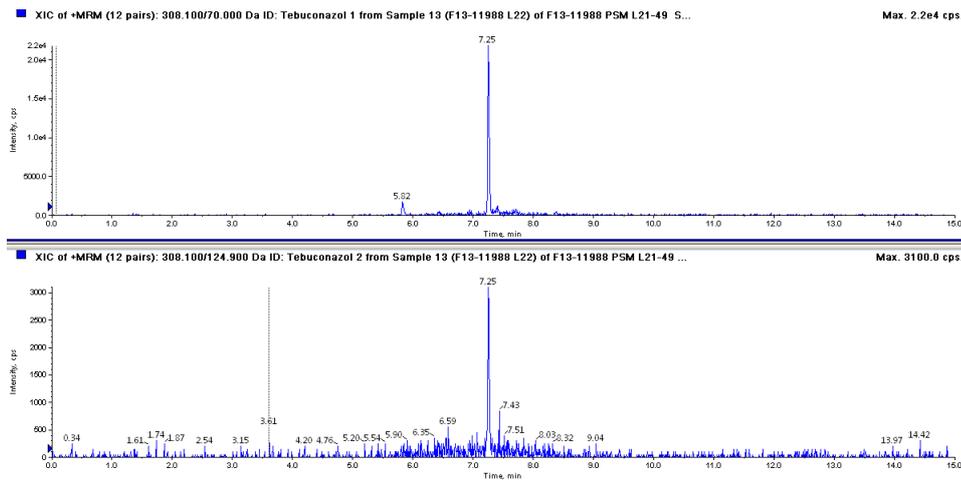


Abbildung 6: MRM Massenspuren für Tebuconazol



Im Anhang sind außerdem Chromatogramme im untersten Kalibrationsniveau von 0,1 ng/ml zu sehen. Diese Peaks entsprechen, bei einer angenommenen Wiederfindung von 100%, einer Konzentration von 0,1 µg/kg im Schwebstoff. Weiterhin sind im Anhang Kalibrationsgeraden aller 3 Analyten mit allen MRM Übergängen zu sehen. Diese Standards wurden im HPLC-Eluenten A angesetzt. Eine Matrixkalibration erfolgte auf Grund der deutlichen Gehalte in allen untersuchten Sedimenten nicht. Im interessierenden Kalibrationsbereich von 0,1 ng/mL bis 10 ng/mL sind die Kalibrationsgeraden linear (siehe Anhang). Die Quantifizierung der Proben erfolgte innerhalb der Zehnerpotenz, in der sich das Messsignal befand (0,1 bis 1ng/ml bzw. 1 bis 10ng/ml).

6 Qualitätssicherung

Zu Beginn der Arbeiten (Vorversuche) wurden 4 verschiedene interne Standards eingearbeitet und getestet: Atrazin D5, Bromuron, Chlorpyrifos D10 und Dimethoat D6. Es stellte sich jedoch heraus, dass Chlorpyrifos D10 nur mit einer Rate von 20-25% wiedergefunden wurde, sodass für die Projektproben nur die 3 restlichen internen Standards in Form ihrer Mittelwerte verwendet wurden. Blindwertmessungen erfolgten im Vorfeld bei der Methodenentwicklung und während jeder Probenserie. Als Testmaterial für die Probenaufarbeitung diente sowohl ausgeglühter Seesand als auch ein Sediment eines früheren UBA Projektes. Die Blindwertmessungen durchliefen die gesamte Aufarbeitung nach obiger Vorschrift. Die Nachweisgrenzen / Bestimmungsgrenzen wurden aus den Blindwerten nach folgender Rechnung ermittelt:

$$NG = BW + 3 * \sigma$$

$$BG = 3 * NG$$

NG: Nachweisgrenze

BW: Blindwert als Mittelwert

σ : Standardabweichung

BG: Bestimmungsgrenze

Die dazugehörigen Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Mit Hilfe des UBA-Sediments wurden Aufstockversuche durchgeführt (siehe Tabellen 3 u. 4). Dabei kamen zwei Konzentrationsniveaus zum Einsatz; 100 ng absolut, entsprechend 10 µg/kg bei einer Probeneinwaage von 10 g, sowie 10 ng absolut, entsprechend 1 µg/kg bei 10 g Probeneinwaage.

Die Aufstockung erfolgte direkt in der ASE Extraktionshülse. Dazu wurde ein Aufstock-Mix in 1 ml Methanol zu 10g Probenmaterial gegeben, mit dem Spatel eingerührt und 1h offen stehen gelassen.

Folgende statistische Daten wurden ermittelt:

Tabelle 2: Blindwerte (ermittelt über die gesamte Aufarbeitung, 8 Messungen)

	Irgarol	Propiconazol	Tebuconazol
Mittelwert	0,015 µg/kg	0,090 µg/kg	0,027 µg/kg
Standardabweichung	0,004 µg/kg	0,018 µg/kg	0,015 µg/kg
Nachweisgrenze	0,027 µg/kg	0,14 µg/kg	0,073 µg/kg
Bestimmungsgrenze	0,082 µg/kg	0,44 µg/kg	0,22 µg/kg

Ergebnisse der Wiederfindungsversuche mit zwei Konzentrationsniveaus

Tabelle 3: Wiederfindungsraten beim Konzentrationsniveau 10 µg/kg

Analyt	Irgarol in %	Propiconazol in %	Tebuconazol in %
100 ng Aufstockung	48,1	97,2	76,3
100 ng Aufstockung	31,0	75,0	57,3
100 ng Aufstockung	33,8	87,5	70,3
100 ng Aufstockung	29,8	88,5	66,2
100 ng Aufstockung	37,7	83,9	53,8
Mittelwert	36,1	86,4	64,8
Standardabweichung	7,4	8,0	9,2
Variationskoeffizient	0,20	0,09	0,14

Tabelle 4: Wiederfindungsraten beim Konzentrationsniveau 1 µg/kg

Analyt	Irgarol in %	Propiconazol in %	Tebuconazol in %
10 ng Aufstockung	36,2	95,8	73,2
10 ng Aufstockung	34,0	85,5	65,1
10 ng Aufstockung	28,5	68,9	60,0
10 ng Aufstockung	28,0	87,5	61,4
Mittelwert	31,7	84,4	64,9
Standardabweichung	4,1	11,3	5,9
Variationskoeffizient	0,13	0,13	0,09

Tabelle 5: Mittelwerte der Wiederfindungsraten über alle Versuche

Analyt	Irgarol in %	Propiconazol in %	Tebuconazol
Mittelwert aller Versuche	34,1	85,5	64,8
Standardabweichung	6,2	9,0	7,5
Variationskoeffizient	0,18	0,11	0,12

Man erkennt, dass die Wiederfindungsraten für beide Konzentrationsstufen sehr ähnlich sind. Eine Beeinflussung der Messwerte durch Blindwerte ist selbst im unteren Aufstockbereich nahezu vernachlässigbar. Die geringe Gesamtwiederfindung beim Irgarol wird innerhalb der Probenaufarbeitung gesehen. Da der Variationskoeffizient aber nicht schlechter im Vergleich zu den beiden Analyten Propiconazol und Tebuconazol und die Empfindlichkeit am MS/MS Detektor sehr hoch ist, kann auch hier bis 0,1 µg/kg ausgewertet werden. Weitere Untersuchungen zur Irgarol-Wiederfindung konnten aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden.

Anhand von 10 Proben wurden Doppelbestimmungen durchgeführt. Das dazu notwendige Material wurde separat aus dem Archiv der Umweltprobenbank vom Fraunhofer Institutes Schmallenberg geliefert. Die Doppelbestimmungen zeigen folgende Konzentrationsunterschiede:

Tabelle 6: Doppelbestimmungen von 10 Schwebstoffproben der Umweltprobenbank

Probenahme­fläche	Jahr	Probenahme­gebiet	Irgarol	Propiconazol	Tebuconazol
			in µg/kg	in µg/kg	in µg/kg
Saale bei Wettin	2006	Dübener Heide	1,2 / 1,0	4,4 / 2,4	4,3 / 3,7
Koblenz	2006	Rhein	0,87 / 0,78	1,4 / 1,5	0,76 / 0,95
Saar, Staustufe Rehlingen	2007	Saarländischer Verdichtungsraum	0,59 / 0,52	1,8 / 2,4	1,4 / 2,2
Blankenese	2008	Elbe	3,6 / 4,2	1,2 / 1,1	1,0 / 1,1
Bimmen	2009	Rhein	0,92 / 0,87	2,2 / 1,4	1,7 / 1,2
Saale bei Wettin	2010	Dübener Heide	0,52 / 0,53	3,0 / 2,9	2,5 / 2,4
Saar, Staustufe Rehlingen	2010	Saarländischer Verdichtungsraum	<0,1 / 0,18	3,5 / 2,7	2,1 / 2,2
Zehren	2011	Elbe	0,68 / 0,80	1,9 / 1,7	2,5 / 2,5
Koblenz	2011	Rhein	0,48 / 0,20	1,6 / 1,5	0,69 / 0,88
Zehren	2012	Elbe	0,84 / 0,94	2,6 / 2,9	3,5 / 3,7

Um diese Werte besser bewerten zu können, wurde die Differenz einer Doppelbestimmung ins Verhältnis zum Mittelwert der Doppelbestimmung gesetzt, so erhält man den relativen Unterschied (rU).

$$rU = \frac{\text{Differenz einer Doppelbestimmung}}{\text{Mittelwert einer Doppelbestimmung}}$$

In nachfolgender Tabelle sind diese relativen Unterschiede aller Doppelbestimmungen als Mittelwert sowie als niedrigster- und höchster Wert dargestellt:

Tabelle 7: Relative Unterschiede der 10 Doppelbestimmungen

rU	Irgarol	Propiconazol	Tebuconazol
Niedrigster Wert	0,02	0,03	0
Höchster Wert	0,82	0,59	0,44
Mittelwert	0,23	0,20	0,16

Man erkennt, dass die Unterschiede der Einzelbestimmungen bei ca. 20% liegen. Dies ist eine akzeptable Größenordnung, besonders wenn man davon ausgeht, dass die Reproduzierbarkeit absoluter Messsignale allein bei LC-MS/MS Messungen kaum besser als 20% ist.

7 Aufarbeitung der Ergebnisse

Die eingesetzte Analysenmethode erlaubt die Bestimmung der Analyten Irgarol, Propiconazol und Tebuconazol in Schwebstoffen bis unter 1 µg/kg. Diese laut Angebot vereinbarte Grenze kann bis 0,1 µg/kg verringert werden, wobei man jedoch teilweise in den Bereich zwischen Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze gelangt. Folgende Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) können nach statistischer Auswertung angegeben werden:

Tabelle 8: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Biozide Irgarol, Propiconazol und Tebuconazol

Biozid	Nachweisgrenze	Bestimmungsgrenze
Irgarol	0,03 µg/kg	0,08 µg/kg
Propiconazol	0,14 µg/kg	0,44 µg/kg
Tebuconazol	0,07 µg/kg	0,22 µg/kg

Nach Absprache mit dem UBA werden alle Ergebnisse oberhalb 0,1 µg/kg aufgeführt. Im Einzelnen sind die Daten im Anhang Punkt 8.7, 8.8 und 8.9 aufgeführt. Die Messwerte liegen im unteren µg/kg-Bereich, größtenteils um 1 µg/kg. Bis auf einen Messwert beim Irgarol liegen alle Konzentrationen oberhalb 0,1 µg/kg. Obwohl die Schwebstoffproben von unterschiedlichen PNF und unterschiedlichen Jahrgängen stammen, weisen sie eine relativ hohe Homogenität auf. Die Konzentrationen liegen in folgenden Bereichen:

Tabelle 9: Konzentrationsbereiche der Biozide über alle Jahre und alle Probenahmeflächen

	Irgarol	Propiconazol	Tebuconazol
Niedrigster Wert	<0,1 µg/kg	0,77 µg/kg	0,51 µg/kg
Höchster Wert	4,2 µg/kg	5,9 µg/kg	5,7 µg/kg
Mittelwert	1,1 µg/kg	2,1 µg/kg	1,9 µg/kg
Standardabweichung	0,99 µg/kg	0,96 µg/kg	1,18 µg/kg

Betrachtet man die einzelnen PNF, so erkennt man keine deutlichen Unterschiede in den Konzentrationen. Die Mittelwerte der Einzelstandorte unterscheiden sich zwar zum Teil deutlich voneinander, bezieht man jedoch die erweiterte Messunsicherheit in die Betrachtungen ein, so erkennt man die Überschneidungen der Messwerte (siehe nachfolgende Tabelle).

Tabelle 10: Mittlere Konzentration der Biozide an allen Probenahmeflächen

Standort	Irgarol in µg/kg	Propiconazol in µg/kg	Tebuconazol in µg/kg
Saar, Staustufe Rehlingen	0,35±0,60	2,6±1,0	1,9±0,67
Koblenz	0,48±0,48	1,4±0,57	0,79±0,35
Bimmen	0,83±0,85	1,8±1,4	1,4±1,4
Blankenese	2,7±1,9	1,2±0,40	1,0±0,45
Zehren	0,99±0,71	2,2±1,1	2,8±1,9
Saale bei Wettin	1,2±2,2	3,3±2,3	3,5±2,2

Außerdem gibt es einige (wenige) Fälle, bei denen ein tendenzieller Abfall der Konzentration über die Jahre zu erkennen ist. Hier sollte man nur unter Vorbehalt mit einem Mittelwert über den gesamten Zeitabschnitt arbeiten. In der Regel ist jedoch kein Trend in der Konzentration einer PNF über mehrere Jahre zu erkennen. Die Ausnahmen beschränken sich auf folgende PNF:

Irgarol Saar, Staustufe Rehlingen

Irgarol Koblenz

Propiconazol Bimmen

Tebuconazol Bimmen

Die folgenden Graphiken sollen diese Trendverläufe näher veranschaulichen:

Abbildung 7: Trendverlauf Irgarol, Standort PNF Saar, Staustufe Rehlingen

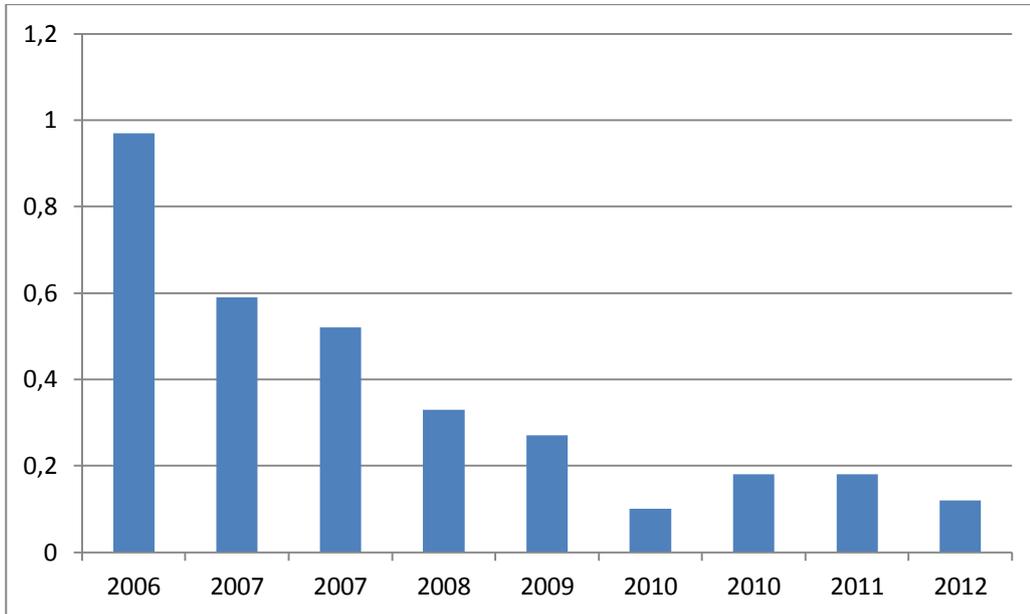


Abbildung 8: Trendverlauf Irgarol, Standort PNF Koblenz

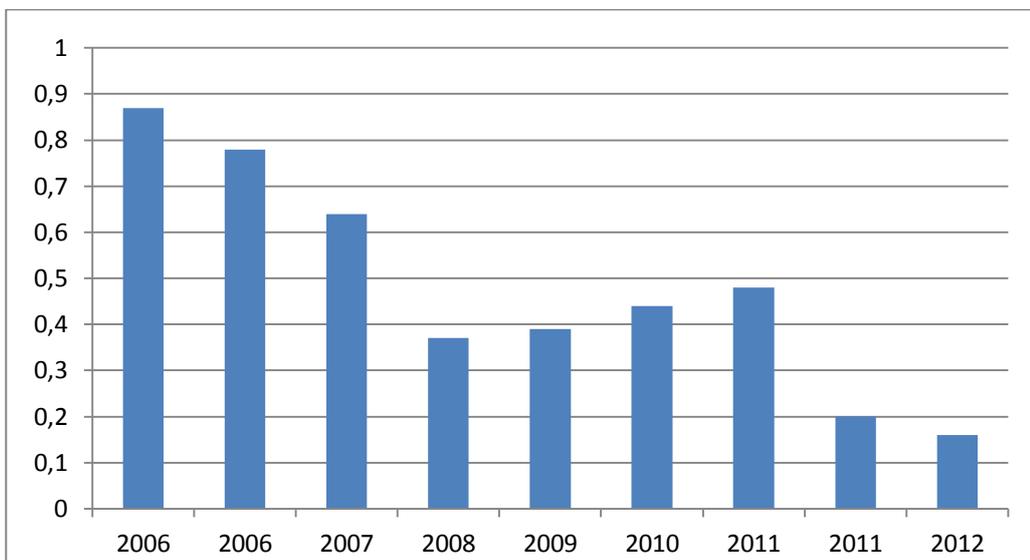


Abbildung 9: Trendverlauf Propiconazol, Standort PNF Bimmen

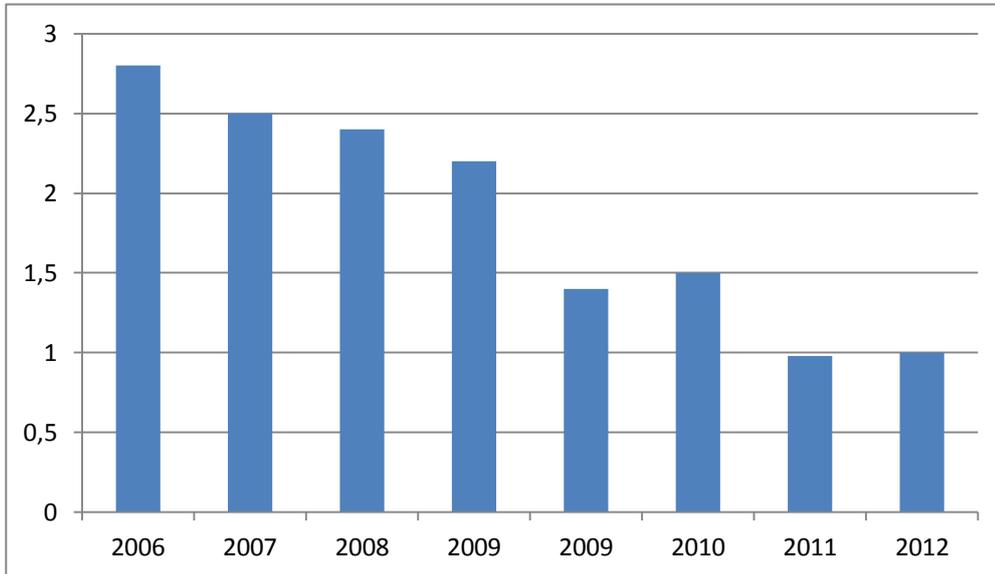
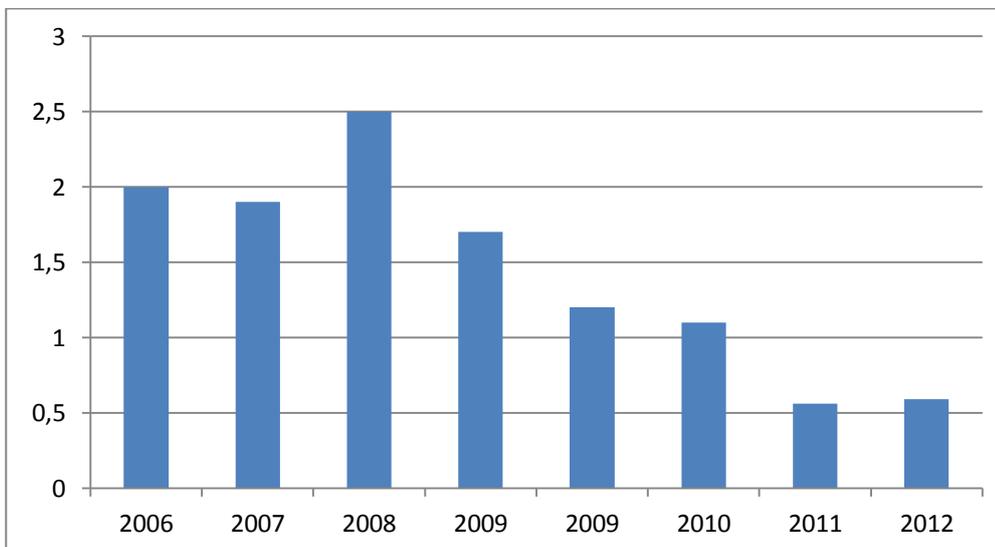


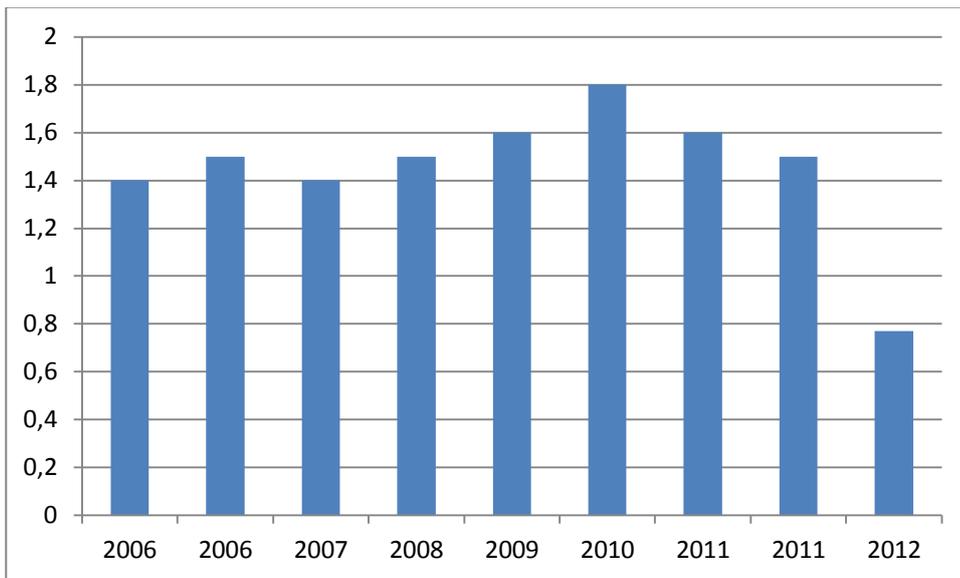
Abbildung 10: Trendverlauf Tebuconazol, Standort PNF Bimmen



Die Trendverläufe sind nicht besonders eindeutig und auch nur tendenziell über den gesamten Zeitraum zu verstehen. Angesichts von nur 4 Konzentrationsabnahmen bei insgesamt 18 Wirkstoff/Standort Beziehungen stellt sich die Frage, ob diese Trendverläufe für das Biozid und die jeweilige PNF repräsentativ sind.

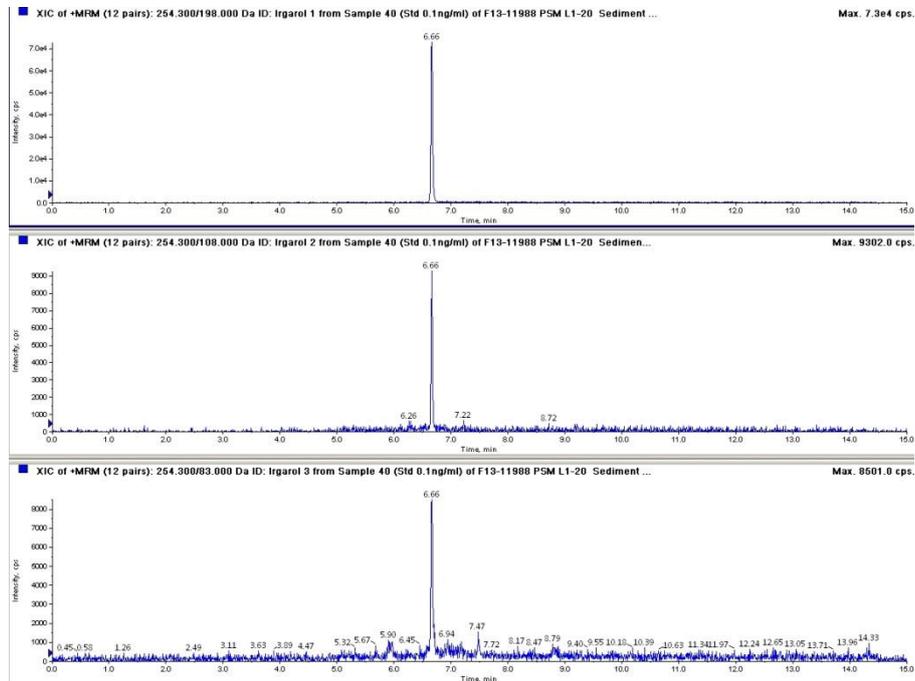
Üblicherweise erkennt man keine Konzentrationsabnahme über die Jahre, wie hier am Beispiel Propiconazol, PNF Koblenz dargestellt wird.

Abbildung 11: Konzentrationen von Propiconazol am Standort Koblenz

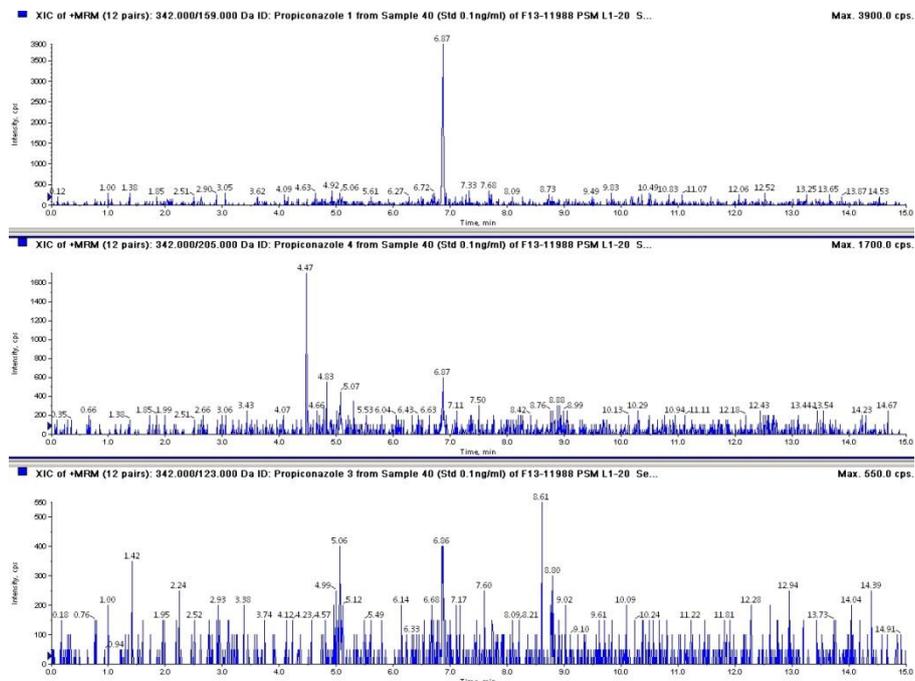


8 Anhang

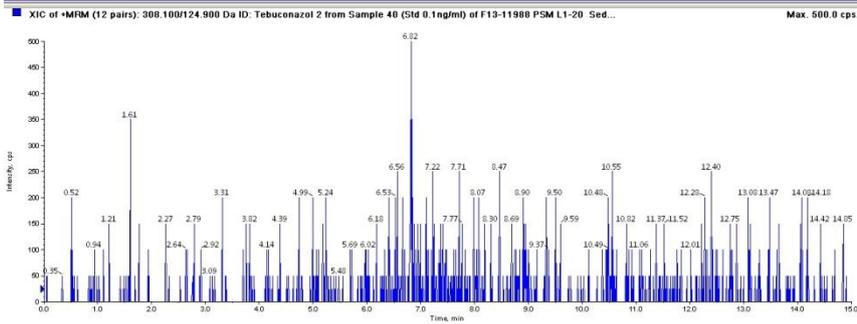
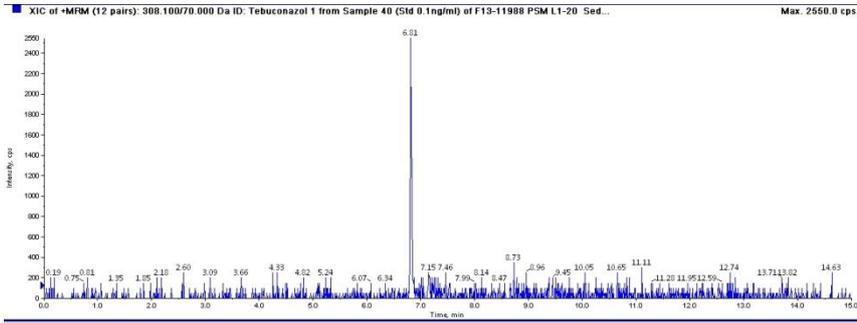
8.1 Chromatogramm Kalibrationsstandard Irgarol 0,1 ng/ml



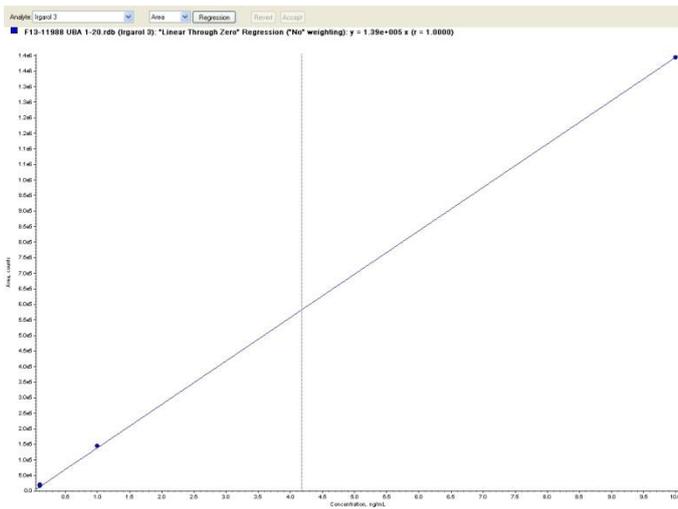
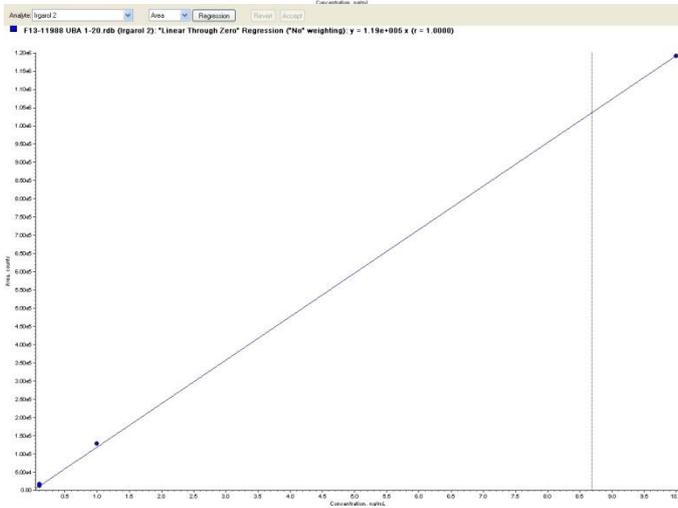
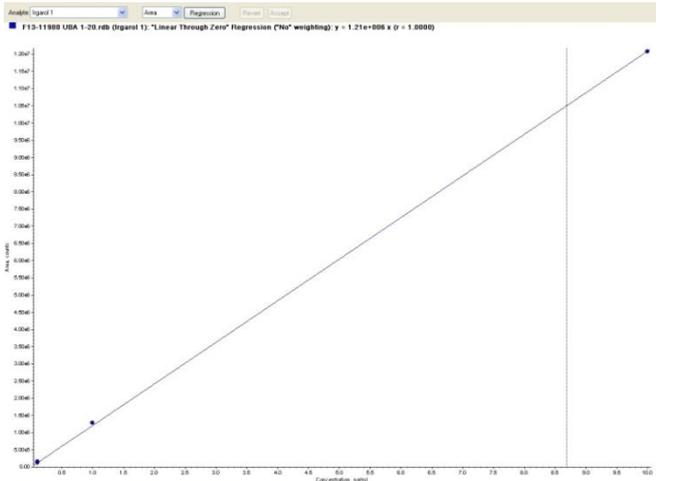
8.2 Chromatogramm Kalibrationsstandard Propiconazol 0,1 ng/ml



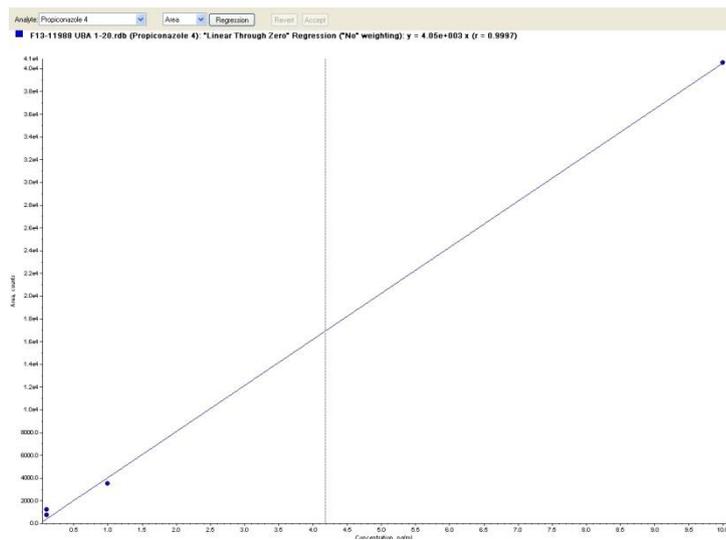
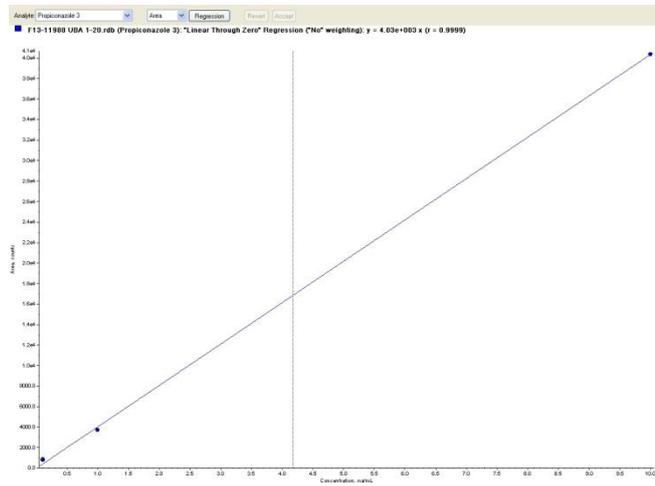
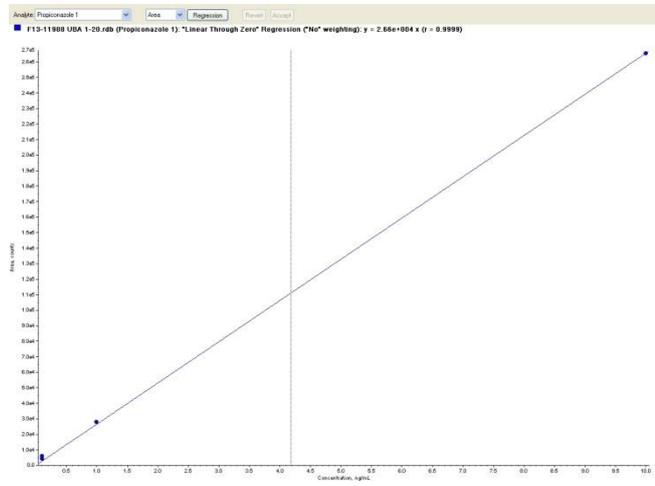
8.3 Chromatogramm Kalibrationsstandard Tebuconazol 0,1 ng/ml



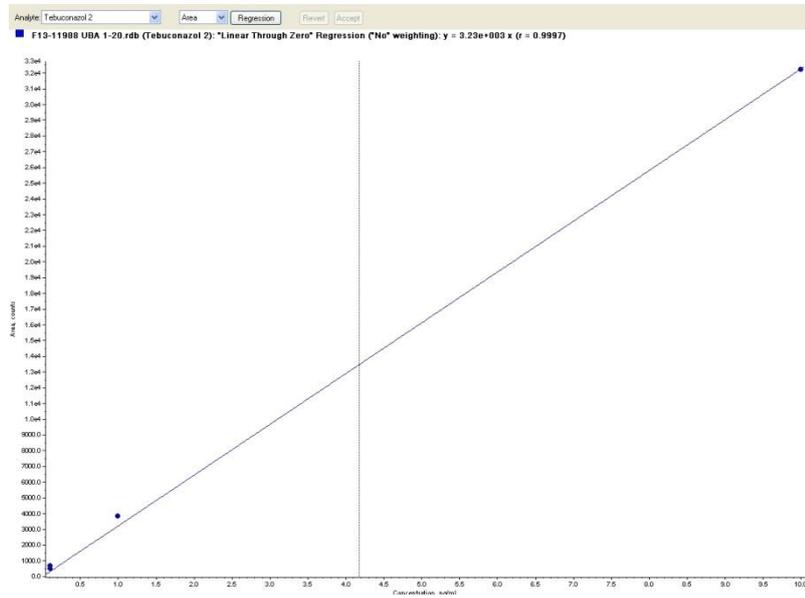
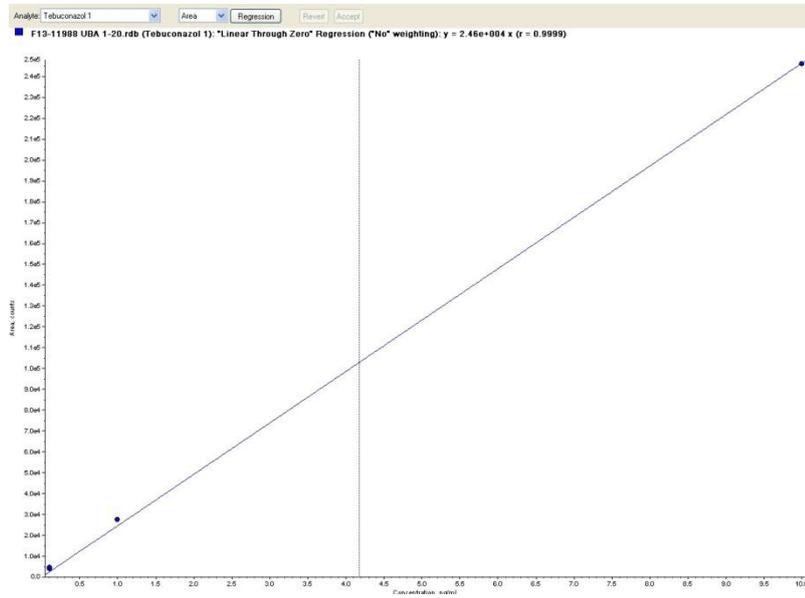
8.4 Kalibrationsgerade Irgarol 0,1 bis 10 ng/ml mit 3 MRM Übergängen



8.5 Kalibrationsgerade Propiconazol 0,1 bis 10 ng/ml mit 3 MRM Übergängen



8.6 Kalibrationsgerade Tebuconazol 0,1 bis 10 ng/ml mit 2 MRM Übergängen



8.7 Irgarolkonzentration aller Untersuchungsproben

UBA Code	Probenahme­fläche	Probenahme­jahr	Konz. µg/kg
5411/0/0006/02111/0/002	Saar, Staustufe Rehlingen	2006	0,97
5411/0/0007/02111/0/008	Saar, Staustufe Rehlingen	2007	0,59
5411/0/0007/02111/0/009	Saar, Staustufe Rehlingen	2007	0,52
5411/0/0008/02111/0/007	Saar, Staustufe Rehlingen	2008	0,33
5411/0/0009/02111/0/001	Saar, Staustufe Rehlingen	2009	0,27
5411/0/0010/02111/0/001	Saar, Staustufe Rehlingen	2010	< 0,1
5411/0/0010/02111/0/002	Saar, Staustufe Rehlingen	2010	0,18
5411/0/0011/02111/0/002	Saar, Staustufe Rehlingen	2011	0,18
5412/0/0006/04401/0/001	Koblenz	2006	0,87
5412/0/0006/04401/0/002	Koblenz	2006	0,78
5412/0/0007/04401/0/001	Koblenz	2007	0,64
5412/0/0008/04401/0/007	Koblenz	2008	0,37
5412/0/0009/04401/0/001	Koblenz	2009	0,39
5412/0/0010/04401/0/001	Koblenz	2010	0,44
5412/0/0011/04401/0/001	Koblenz	2011	0,48
5412/0/0011/04401/0/002	Koblenz	2011	0,20
5412/0/0006/04501/0/001	Bimmen	2006	1,7
5412/0/0007/04501/0/001	Bimmen	2007	1,0
5412/0/0008/04501/0/007	Bimmen	2008	0,33
5412/0/0009/04501/0/001	Bimmen	2009	0,92
5412/0/0009/04501/0/002	Bimmen	2009	0,87
5412/0/0010/04501/0/001	Bimmen	2010	0,48
5412/0/0011/04501/0/001	Bimmen	2011	0,84
5411/0/0006/10405/0/001	Blankenese	2006	2,4
5411/0/0007/10405/0/001	Blankenese	2007	2,4
5411/0/0008/10405/0/008	Blankenese	2008	3,6
5411/0/0008/10405/0/009	Blankenese	2008	4,2
5411/0/0009/10405/0/001	Blankenese	2009	3,7
5411/0/0010/10405/0/001	Blankenese	2010	1,9
5411/0/0011/10405/0/001	Blankenese	2011	2,2
5412/0/0012/10405/0/001	Blankenese	2012	1,5
5411/0/0006/10505/0/001	Zehren	2006	0,43
5411/0/0007/10505/0/001	Zehren	2007	1,5
5411/0/0008/10505/0/007	Zehren	2008	1,3
5411/0/0009/10505/0/001	Zehren	2009	1,4
5411/0/0010/10505/0/001	Zehren	2010	1,0
5411/0/0011/10505/0/001	Zehren	2011	0,68
5411/0/0011/10505/0/002	Zehren	2011	0,8
5411/0/0012/10505/0/001	Zehren	2012	0,84
5411/0/0012/10505/0/002	Zehren	2012	0,94

Zeitreihenuntersuchung von Irgarol und den Azolfungiziden Tebuconazol und Propiconazol

5411/0/0006/11001/0/002	Saale bei Wettin	2006	1,2
5411/0/0006/11001/0/003	Saale bei Wettin	2006	1,0
5411/0/0007/11001/0/008	Saale bei Wettin	2007	3,9
5411/0/0008/11001/0/008	Saale bei Wettin	2008	0,87
5411/0/0009/11001/0/001	Saale bei Wettin	2009	1,4
5411/0/0010/11001/0/001	Saale bei Wettin	2010	0,52
5411/0/0010/11001/0/002	Saale bei Wettin	2010	0,53
5411/0/0011/11001/0/002	Saale bei Wettin	2011	0,96
5411/0/0012/11001/0/001	Saale bei Wettin	2012	0,28
5412/0/0012/04501/0/001	Bimmen	2012	0,51
5412/0/0012/04401/0/001	Koblenz	2012	0,16
5411/0/0012/02111/0/001	Saar, Staustufe Rehlingen	2012	0,12

8.8 Propiconazolkonzentration aller Untersuchungsproben

UBA Code	Probenahme­fläche	Probenahme­jahr	Konz. µg/kg
5411/0/0007/02111/0/008	Saar, Staustufe Rehlingen	2007	1,8
5411/0/0007/02111/0/009	Saar, Staustufe Rehlingen	2007	2,4
5411/0/0008/02111/0/007	Saar, Staustufe Rehlingen	2008	2,6
5411/0/0009/02111/0/001	Saar, Staustufe Rehlingen	2009	2,9
5411/0/0010/02111/0/001	Saar, Staustufe Rehlingen	2010	3,5
5411/0/0010/02111/0/002	Saar, Staustufe Rehlingen	2010	2,7
5411/0/0011/02111/0/002	Saar, Staustufe Rehlingen	2011	2,9
5412/0/0006/04401/0/001	Koblenz	2006	1,4
5412/0/0006/04401/0/002	Koblenz	2006	1,5
5412/0/0007/04401/0/001	Koblenz	2007	1,4
5412/0/0008/04401/0/007	Koblenz	2008	1,5
5412/0/0009/04401/0/001	Koblenz	2009	1,6
5412/0/0010/04401/0/001	Koblenz	2010	1,8
5412/0/0011/04401/0/001	Koblenz	2011	1,6
5412/0/0011/04401/0/002	Koblenz	2011	1,5
5412/0/0006/04501/0/001	Bimmen	2006	2,8
5412/0/0007/04501/0/001	Bimmen	2007	2,5
5412/0/0008/04501/0/007	Bimmen	2008	2,4
5412/0/0009/04501/0/001	Bimmen	2009	2,2
5412/0/0009/04501/0/002	Bimmen	2009	1,4
5412/0/0010/04501/0/001	Bimmen	2010	1,5
5412/0/0011/04501/0/001	Bimmen	2011	0,98
5411/0/0006/10405/0/001	Blankenese	2006	1,6
5411/0/0007/10405/0/001	Blankenese	2007	1,0
5411/0/0008/10405/0/008	Blankenese	2008	1,2
5411/0/0008/10405/0/009	Blankenese	2008	1,1

Zeitreihenuntersuchung von Irgarol und den Azolfungiziden Tebuconazol und Propiconazol

5411/0/0009/10405/0/001	Blankenese	2009	1,2
5411/0/0010/10405/0/001	Blankenese	2010	1,2
5411/0/0011/10405/0/001	Blankenese	2011	1,2
5412/0/0012/10405/0/001	Blankenese	2012	0,92
5411/0/0006/10505/0/001	Zehren	2006	2,1
5411/0/0007/10505/0/001	Zehren	2007	1,5
5411/0/0008/10505/0/007	Zehren	2008	3,1
5411/0/0009/10505/0/001	Zehren	2009	2,0
5411/0/0010/10505/0/001	Zehren	2010	1,7
5411/0/0011/10505/0/001	Zehren	2011	1,9
5411/0/0011/10505/0/002	Zehren	2011	1,7
5411/0/0012/10505/0/001	Zehren	2012	2,6
5411/0/0012/10505/0/002	Zehren	2012	2,9
5411/0/0006/11001/0/002	Saale bei Wettin	2006	4,4
5411/0/0006/11001/0/003	Saale bei Wettin	2006	2,4
5411/0/0007/11001/0/008	Saale bei Wettin	2007	5,9
5411/0/0008/11001/0/008	Saale bei Wettin	2008	2,3
5411/0/0009/11001/0/001	Saale bei Wettin	2009	3,7
5411/0/0010/11001/0/001	Saale bei Wettin	2010	3,0
5411/0/0010/11001/0/002	Saale bei Wettin	2010	2,9
5411/0/0011/11001/0/002	Saale bei Wettin	2011	2,9
5411/0/0012/11001/0/001	Saale bei Wettin	2012	2,6
5412/0/0012/04501/0/001	Bimmen	2012	1,0
5412/0/0012/04401/0/001	Koblenz	2012	0,77
5411/0/0012/02111/0/001	Saar, Staustufe Rehlingen	2012	1,9

8.9 Tebuconazolkonzentration aller Untersuchungsproben

UBA Code	Probenahme­fläche	Probenahme­jahr	Konz. µg/kg
5411/0/0006/02111/0/002	Saar, Staustufe Rehlingen	2006	1,8
5411/0/0007/02111/0/008	Saar, Staustufe Rehlingen	2007	1,4
5411/0/0007/02111/0/009	Saar, Staustufe Rehlingen	2007	2,2
5411/0/0008/02111/0/007	Saar, Staustufe Rehlingen	2008	1,9
5411/0/0009/02111/0/001	Saar, Staustufe Rehlingen	2009	2,3
5411/0/0010/02111/0/001	Saar, Staustufe Rehlingen	2010	2,1
5411/0/0010/02111/0/002	Saar, Staustufe Rehlingen	2010	2,2
5411/0/0011/02111/0/002	Saar, Staustufe Rehlingen	2011	2,0
5412/0/0006/04401/0/001	Koblenz	2006	0,76
5412/0/0006/04401/0/002	Koblenz	2006	0,95
5412/0/0007/04401/0/001	Koblenz	2007	0,80
5412/0/0008/04401/0/007	Koblenz	2008	0,88
5412/0/0009/04401/0/001	Koblenz	2009	0,60

Zeitreihenuntersuchung von Irgarol und den Azolfungiziden Tebuconazol und Propiconazol

5412/0/0010/04401/0/001	Koblenz	2010	1,07
5412/0/0011/04401/0/001	Koblenz	2011	0,69
5412/0/0011/04401/0/002	Koblenz	2011	0,88
5412/0/0006/04501/0/001	Bimmen	2006	2,0
5412/0/0007/04501/0/001	Bimmen	2007	1,9
5412/0/0008/04501/0/007	Bimmen	2008	2,5
5412/0/0009/04501/0/001	Bimmen	2009	1,7
5412/0/0009/04501/0/002	Bimmen	2009	1,2
5412/0/0010/04501/0/001	Bimmen	2010	1,1
5412/0/0011/04501/0/001	Bimmen	2011	0,56
5411/0/0006/10405/0/001	Blankenese	2006	0,89
5411/0/0007/10405/0/001	Blankenese	2007	0,58
5411/0/0008/10405/0/008	Blankenese	2008	1,0
5411/0/0008/10405/0/009	Blankenese	2008	1,1
5411/0/0009/10405/0/001	Blankenese	2009	1,2
5411/0/0010/10405/0/001	Blankenese	2010	1,2
5411/0/0011/10405/0/001	Blankenese	2011	1,3
5412/0/0012/10405/0/001	Blankenese	2012	1,1
5411/0/0006/10505/0/001	Zehren	2006	4,5
5411/0/0007/10505/0/001	Zehren	2007	2,0
5411/0/0008/10505/0/007	Zehren	2008	1,5
5411/0/0009/10505/0/001	Zehren	2009	2,0
5411/0/0010/10505/0/001	Zehren	2010	2,6
5411/0/0011/10505/0/001	Zehren	2011	2,5
5411/0/0011/10505/0/002	Zehren	2011	2,5
5411/0/0012/10505/0/001	Zehren	2012	3,5
5411/0/0012/10505/0/002	Zehren	2012	3,7
5411/0/0006/11001/0/002	Saale bei Wettin	2006	4,3
5411/0/0006/11001/0/003	Saale bei Wettin	2006	3,7
5411/0/0007/11001/0/008	Saale bei Wettin	2007	5,7
5411/0/0008/11001/0/008	Saale bei Wettin	2008	2,6
5411/0/0009/11001/0/001	Saale bei Wettin	2009	4,5
5411/0/0010/11001/0/001	Saale bei Wettin	2010	2,5
5411/0/0010/11001/0/002	Saale bei Wettin	2010	2,4
5411/0/0011/11001/0/002	Saale bei Wettin	2011	3,2
5411/0/0012/11001/0/001	Saale bei Wettin	2012	2,8
5412/0/0012/04501/0/001	Bimmen	2012	0,59
5412/0/0012/04401/0/001	Koblenz	2012	0,51
5411/0/0012/02111/0/001	Saar, Staustufe Rehlingen	2012	1,4

9 Quellenverzeichnis

- ¹ Projekt SEA: Biozide (http://www.sea.eawag.ch/inhalt/sites/stoffe/pdf/Biozide_d.pdf)
- ² Assessment Report Propiconazol
(http://ec.europa.eu/environment/chemicals/biocides/active-substances/approved-substances_en.htm)
- ³ <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/metiram-propoxur/propiconazole-ext.html>
- ⁴ Assessment Report Tebuconazol
(http://ec.europa.eu/environment/chemicals/biocides/active-substances/approved-substances_en.htm)
- ⁵ <http://www.umweltprobenbank.de/de>