

NLWKN.
Für Mensch und Umwelt.
Für Niedersachsen.

Organische UV-Filter-Substanzen in niedersächsischen Oberflächen- gewässern

Untersuchungen zum Vorkommen von Benzophenonen in
der Umwelt und zum Abbauverhalten im wässrigen System



Niedersachsen

Zusammenfassung

UV-Filter vom Benzophenon-Typ (BPs) stellen eine sehr vielfältige Gruppe von Chemikalien dar, die eine breite Anwendung findet und weltweit in verschiedenen Umweltkompartimenten im ng/L- bis mg/L-Konzentrationsbereich nachgewiesen wird. Einige von ihnen sind als endokrine Disruptoren bekannt und fallen derzeit in den Geltungsbereich internationaler Regelungen, wie denen der Europäischen Chemikalienagentur. Für elf BP-Derivate wurde vom Umweltbundesamt eine strukturelle Warnung wegen des hohen Potenzials hinsichtlich endokriner Wirkungen ausgesprochen (Carstensen *et al.*, 2022). Aufgrund der vielfältigen und mengenmäßig hohen Nutzung, der Verbreitung und nachgewiesener bzw. vermuteter Wirkungen einiger BPs sind weitergehende Erkenntnisse hinsichtlich ihres Auftretens und ihrer Eliminationswege angezeigt.

Im Rahmen eines im Jahr 2022 durchgeführten Monitorings wurde das Auftreten von neun der als am relevantesten erachteten BPs sowie von 4-Hydroxybenzophenon (4-OH-BP), ein toxikologisch relevantes Transformationsprodukt des Benzophenons (BP), in Quartalsmischproben von ausgewählten niedersächsischen Fließgewässern und des Steinhuder Meers sowie ergänzend in Küstengewässern der Nordsee und exemplarisch in einigen Kläranlagen untersucht. Als Ergebnis dieser Messkampagnen wurde festgestellt, dass lediglich BP-4 sehr häufig nachgewiesen werden kann, wobei die Konzentrationen zumeist im mittleren ng/L-Bereich lagen. Mit Hilfe von Korrelationsbeziehungen zum Abwassermarker Carbamazepin kann gezeigt werden, dass ein Eintrag von BP-4 insbesondere über Kläranlagen erfolgt. Einige weitere BPs wie BP-2, BP-3, BP, 4-OH-BP wurden nur vereinzelt und dann zumeist unterhalb der Bestimmungsgrenzen nachgewiesen. In den untersuchten Kläranlagenzu- und -abläufen dominiert ebenfalls BP-4 mit Konzentrationen bis zu 11,4 µg/L (im Zulauf) bzw. 3,6 µg/L (im Ablauf). Weiterhin wurden hierbei die Stoffe BP, BP-1, BP-2 und BP-3 detektiert, allerdings seltener und in deutlich niedrigeren Konzentrationen.

Anhand von Abbauversuchen im Labormaßstab konnte eindeutig gezeigt werden, dass das endokrin wirksame 4-OH-BP aus BP gebildet wird. Allerdings ist hierdurch kein gesundheitliches bzw. ökotoxisches Gefährdungspotential zu erwarten, da selbst bei sehr hohen BP-Ausgangskonzentrationen von 100 µg/L nur sehr niedrige Konzentrationen des Transformationsprodukts (unterer ng/L-Bereich) gebildet werden und diese Verbindung selbst relativ schnell weiter abgebaut wird.

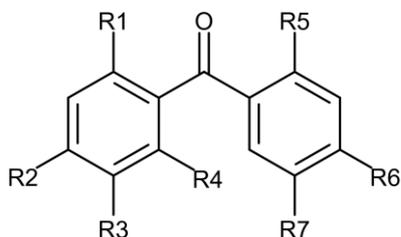
Aufgrund der Befunde in der Umwelt und von Laborergebnissen ergibt sich derzeit kein erhöhtes Risiko für niedersächsische Gewässer hinsichtlich benzophenonbasierter UV-Filter. Allerdings sollten auch bei zukünftigen Spurenstoffuntersuchungen die wichtigsten Vertreter BP-4, BP-3, BP sowie das Transformationsprodukt 4-OH-BP bei der Auswahl der zu untersuchenden Substanzen berücksichtigt werden, um rechtzeitig kritische Tendenzen (z. B. durch erhöhte Abwasseranteile in Fließgewässern infolge niedriger Abflüsse bei langanhaltender Trockenheit) erkennen zu können.

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Veranlassung	1
2. Verwendete Methoden.....	2
2.1 Probenahme	2
2.2 Spurenstoffanalytik.....	2
2.3 Biologische Abbauversuche.....	2
3. Ergebnisse	3
3.1 Monitoring von Gewässern und Kläranlagen	3
3.2 Ergebnisse der Abbauversuche mit Benzophenon	4
4. Fazit und Ausblick	4
Danksagung	5
Anlagen.....	5
Literatur.....	5

1. Motivation und Veranlassung

Benzophenonbasierte UV-Filter (BPs) sind eine Gruppe chemischer Verbindungen, die je nach Anwendungsbereich die menschliche Haut oder industriell hergestellte Produkte vor strahlungsinduzierten Schäden des Sonnenlichts schützen können (Corrêa *et al.*, 2012). Aufgrund dieser Eigenschaft werden sie hauptsächlich in drei verschiedenen Bereichen eingesetzt: Bei der Herstellung von Polymeren, bei der Formulierung von Farben und Beschichtungen und als Zusatzstoff in Kosmetika, wodurch diese Stoffe auch Bestandteil von Produkten des alltäglichen Lebens werden. Der UV-Schutz beruht auf dem aromatischen System ihres Grundgerüsts, welches energiereiche (kurzwellige) Strahlung aufnehmen kann und als energieärmere (langwellige) Strahlung wieder abgibt. Dieses aromatische Grundgerüst ist den elf am häufigsten verwendeten BPs gemein und sie unterscheiden sich nur durch ihre jeweiligen Substitutionsmuster an den beiden aromatischen Ringen (Abb. 1).



R1, R4, R5 = H, OH R6 = H, OH, OCH₃
R2 = H, OH, OCH₃ R7 = H, Cl, SO₃H
R3 = H, SO₃H

Abbildung 1: Derivate des Benzophenons.

Die nach der internationalen Nomenklatur für kosmetische Inhaltsstoffe (INCI) bezeichneten BPs, BP und BP-1 bis BP-12, sind gemäß der REACH-Verordnung nach europäischem Chemikalienrecht registriert. BP und BP-12 sind zusätzlich als Produkte mit höherer Tonnage (1000 - 10.000 t/a) gelistet, für die folglich eine separate Stoffbewertung durch die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) durchgeführt wurde. Zu den toxikologischen Endpunkten, die bei der Stoffbewertung von BPs untersucht wurden, gehörte die östrogene Wirkung (DEPA, 2018). Vorangegangene Studien haben gezeigt, dass hydroxylierte Abbauprodukte aus der Umwelt, wie z. B. 4-Hydroxybenzophenon (4-OH-BP), im Hinblick auf östrogene Wirkungen besonders besorgniserregend sind. Trotz dieser Ergebnisse sind derzeit keine Folgemaßnahmen zur Untersuchung der Biotransformation von BP zu 4-OH-BP geplant (DEPA, 2018). Dies wird auf den unverhältnismäßigen Aufwand mit ungewissem Ausgang der regulatorischen Konsequenzen im Umgang mit BP und die Tatsache zurückgeführt, dass es über verschiedene Abbauprozesse schnell eliminiert werden könnte, falls es in die Umwelt gelangt.

Für BP-3 (Oxybenzon), das Derivat mit der derzeit größten medialen und wissenschaftlichen Aufmerksamkeit innerhalb

der Gruppe der BPs (z. B. Du *et al.*, 2017; Suh *et al.*, 2020), ist die Bewertung des endokrinen Potenzials noch nicht abgeschlossen (ECHA, 2021). Die Aktualität des Themas wird u. a. durch die neu eingeführte, bis Juli 2023 umzusetzende Kennzeichnungspflicht auf kosmetischen Mitteln belegt. Diese besagt, dass für Kosmetika, die für die Anwendung am Körper, im Gesicht, an den Händen oder auf den Lippen bestimmt sind, der Warnhinweis "enthält Benzophenon-3" angegeben werden muss (Verordnung (EG) Nr. 1223/2009). Darüber hinaus wurde kürzlich BP-3 (gemeinsam mit den beiden UV-Filtern Octocrylen und Avobenzon) in die sogenannte EU *Watch List* aufgenommen (Durchführungsbeschluss 2022/1307/EU), mit dem Ziel, unionsweite Überwachungsdaten zu sammeln und somit die zukünftige Priorisierung im Rahmen der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL 2000/60/EG) in Verbindung mit ihrer Tochterrichtlinie über Umweltqualitätsnormen (UQN-RL 2008/105/EG) zu unterstützen. Anfang 2023 wurde in Niedersachsen mit dem entsprechenden Monitoring an fünf landesweiten Überblicksmessstellen begonnen. Gemäß dieses Durchführungsbeschlusses und des REACH-Dossiers können ab Konzentrationen von größer als 0,67 µg/L bzw. 0,067 µg/L in marinen Systemen für BP-3 (entspricht der PNEC = *Predicted No Effect Concentration*, basierend auf Daten zur akuten Algtoxizität) ökotoxikologische Wirkungen auf aquatische Organismen nicht mehr ausgeschlossen werden. Aufgrund der unzureichenden Datenlage wird hier ein Sicherheitsfaktor von 1.000 berücksichtigt. Für marine Systeme besteht ein nochmals um den Faktor zehn geringerer Beurteilungswert. Fehlende Daten über das Vorkommen und die Wirkung in der Umwelt erschweren die Bewertung der Risiken, die von BP-3 und den anderen BPs ausgehen können. Da erste Studien von einem negativen Zusammenhang zwischen der problematischen Korallenbleiche und BP-3 berichten (Danovaro *et al.*, 2008), haben Küstenstaaten wie der US-Bundesstaat Hawaii (The State of Hawaii, 2018) und die Republik Palau (Republic of Palau, 2018) bereits rechtliche Schritte eingeleitet und BP-3 als Inhaltsstoff in Sonnenschutzmitteln konsequent verboten (Abb. 2).



Abbildung 2: Intaktes Korallenriff in einem tropischen Meer.

Um einen besseren Überblick über die Belastungssituation mit benzophenonbasierten UV-Filtern in niedersächsischen Oberflächengewässern zu erhalten, wurden in dieser Studie im Auftrag des NLWKN im Jahr 2022 ausgewählte Messstellen auf die bekanntesten BPs (BP, BP-1, BP-2, BP-3, BP-4, BP-6, BP-7, BP-8 und BP-10) beprobt. Das Derivat BP-12 wurde aufgrund der sehr hohen Hydrophobizität ($\log D$: 6,46 bei pH 7) nicht in wässrigen Proben erwartet und daher *a-priori* aus dem Monitoringprogramm ausgeschlossen. Aufgrund der teilweise sehr auffälligen Befundlage von 4-OH-BP, einem toxikologisch relevanten Abbauprodukt von BP, im Rahmen eines vorangegangenen Non-Target-Screenings (NLWKN, 2022a) wurde diese Verbindung zusätzlich zur Liste der zu untersuchenden Stoffe hinzugefügt. Da bislang wenige Informationen zur Bildung dieses Stoffes aus der Literatur bekannt sind, wurde im Rahmen dieser Studie zusätzlich die mikrobielle Transformation von 4-OH-BP aus dem BP-Grundgerüst modellhaft in Flusswasser untersucht.

2. Verwendete Methoden

2.1 Probenahme

Zur Erfassung der in Oberflächengewässern auftretenden Konzentrationen der verschiedenen BPs wurde auf das bereits bestehende niedersächsische Messnetz des Gewässerüberwachungssystems Niedersachsen (NLWKN, 2017) zurückgegriffen, welches u. a. zur Bewertung des chemischen und ökologischen Gewässerzustands gemäß Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) genutzt wird. Eine detaillierte Beschreibung der Proben (Gewässer, Standort, Entnahmekategorie) ist im Anhang im Excel-Tabellenformat zugänglich.

Insgesamt wurden im Jahr 2022 monatlich 29 ausgewählte niedersächsische Fließgewässer-Messstellen (davon 20 Überblicksmessstellen) sowie zusätzlich das Steinhuder Meer (Seemitte), als einzige Seen-Überblicksstelle, beprobt. Die Untersuchungen auf BPs wurden an die Probenahmen für die Zustandsbewertung im Rahmen der WRRL-Bestandsaufnahme für die 3. Aktualisierung des Bewirtschaftungsplans angedockt.

Die monatlichen Proben wurden pro Messstelle jeweils zu Quartalsproben (Q1 - Q4) vereinigt. Zusätzlich wurden einmalig fünf Zu- bzw. Abläufe von Kläranlagen und im 2. Quartal die 17 niedersächsischen Messstellen des Bundesländer-Messprogramms (BLMP) für das Schadstoffmonitoring an der Nordsee in die Messungen einbezogen.

Alle Proben wurden nach der Entnahme bei 4 °C gekühlt, zeitnah eingefroren und bis zur Analyse bei -18 °C in Braunglasgefäßen gelagert.

2.2 Spurenstoffanalytik

Die Spurenanalyse der benzophenonbasierten UV-Filter wurde mit einer vorgeschalteten Flüssigchromatographie zum Auftrennen des Stoffgemisches und anschließender Detektion mittels Tandem-Massenspektrometrie durchgeführt. Ein gemischter Standard von den zu untersuchenden BP-Derivaten (jeweils 10 µg/L) wurde aus 100 mg/L Stammlösungen in Wasser und Methanol 50:50 (v/v) hergestellt, mit Wasser auf 200 ng/L verdünnt und bei jeder Messung als Qualitätskontrolle für die Methode mitgeführt (Akzeptanzkriterium: Standardabweichung < 20 %). Analog erfolgte die Zubereitung des internen Standardgemisches (IS), bestehend aus den drei isotope markierten Derivaten Benzophenon d-10 (BP-d10), 2,4-Dihydroxybenzophenon-d5 (BP-1-d5) und 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-d5 (BP-3-d5). Alle Stammlösungen wurden bei -18 °C gelagert.

An den ausgewählten Messstellen wurden Aliquote von je 10 mL aus den Proben entnommen. Im Labor wurde für jeden Standort eine Mischprobe (5 mL) pro Quartal hergestellt und mit jeweils 100 µL des IS versetzt, bevor Partikel größer 0,2 µm mit Hilfe eines Spritzenvorsatzfilters entfernt wurden. Um Minderbefunde aufgrund von etwaiger Sorption am Filtermaterial zu reduzieren, wurde mit den ersten 4 mL zur Aufsättigung des Filtermaterials vorgespült und der fünfte Milliliter für die Analyse verwendet. Die Probengefäße wurden stets mit einem mit Aluminiumfolie präparierten Schraubverschluss verschlossen, um Kontaminationen aus herkömmlichen Kunststoffsepten zu vermeiden.

Die Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erfolgte entweder über das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/N) (Zenker *et al.*, 2008) oder bei Vorhandensein eines Blindwertes in der Probe entsprechend der Methode zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze unter Berücksichtigung des Blindwertes (DIN 38402-60).

2.3 Biologische Abbauprobe

Die Untersuchung des biologischen Abbaus von BP in der wässrigen Phase wurde in einer Reihe von Batch-Laborexperimenten in 100-mL-Borosilikatglasflaschen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde Flusswasser mit BP versetzt und unter Variation der Anfangskonzentration im Bereich von 1 µg/L, 100 µg/L oder 1000 µg/L für die Laborversuche eingesetzt. Die Konzentrationsabnahme wurde über die Zeit beobachtet. Für die Abbauprobe unter biotischen Bedingungen wurde ungefiltertes, frisches Flusswasser eingesetzt. Parallel wurden doppelt autoklaviertes Flusswasser und mit Natriumazid behandeltes („vergiftetes“) Flusswasser verwendet, um Abbauprozesse unter abiotischen Bedingungen zu simulieren und mit dem Abbau unter biotischen Bedingungen vergleichen zu können. Das Flusswasser für die Versuche wurde aus der Elbe in Dresden entnommen.

Alle Tests wurden parallel in dreifacher Ausführung (als Triplikate) durchgeführt. Während des Versuchs wurden die Flaschen in einem lichtgeschützten Klimaschrank bei 20 °C inkubiert, gerührt und über einen Gesamtzeitraum von 28 Tagen mindestens einmal in sieben Tagen beprobt. Da die Inkubationszeit und der zeitliche Verlauf des BP-Abbaus aus Vorversuchen abgeschätzt werden konnte, wurden die biotischen Ansätze im Zeitraum der größten erwarteten Konzentrationsabnahme (Tag 7 - Tag 12) häufiger beprobt.

3. Ergebnisse

3.1 Monitoring von Gewässern und Kläranlagen

Für die Auswertung wurden nur die Messwerte verwendet, die oberhalb der nach des S/N-Kriteriums (für BP-1, BP-2, BP-6, BP-7, BP-8, BP-10) bzw. der Blindwertmethode (für BP, BP-3 und BP-4) ermittelten Bestimmungsgrenzen lagen. An fast allen der 30 Oberflächengewässermessstellen konnte BP-4 regelmäßig detektiert werden (Tab. 1). Lediglich an der Wümme/Scheeßel und im Steinhuder Meer/Seemitte wurde in keiner der Proben BP-4 bestimmt. BP-2 konnte in fünf Einzelproben oberhalb der Bestimmungsgrenze quantifiziert werden und für BP-3 erfolgte lediglich in drei einzelnen Proben ein Nachweis (Tab. 1). Alle anderen BPs wurden in vereinzelt Proben entweder unterhalb der Bestimmungsgrenze (BP, BP-1, BP-8, BP-10, 4-OH-BP) oder gar nicht detektiert (BP-6, BP-7).

Tabelle 1: Statistische Auswertung der Stoffe mit Positivbefunden an mindestens einer der 30 Oberflächengewässermessstellen. Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze (< BG) wurden bei der Mittelwertbildung mit 50 % der BG berücksichtigt.

Substanz	BP-2 (ng/L)	BP-3 (ng/L)	BP-4 (ng/L)
Mittelwert	1,6 (< BG)	15	333
Median	< 2 (= BG)	< 14 (= BG)	277
Min	< 2 (= BG)	< 14 (= BG)	< 61 (= BG)
Max (Probe)	63	740	1483
Detektionsfrequenz	17 % (5/30)	10 % (3/30)	93 % (28/30)

Der aufgrund seiner Sulfonsäuregruppe sehr polare Stoff BP-4 (Sulisobenzon) zeigte neben der häufigsten Detektion auch die höchsten über das Jahr gemittelten Konzentrationen an den einzelnen Messstellen im Bereich von < BG bis maximal 1,05 µg/L (Messstelle Neue Aue, Ehlershausen) und einem Median von 0,28 µg/L (bezogen auf alle Messstellen). Die Konzentrationen in den Oberflächengewässerproben liegen in der gleichen Größenordnung mit bereits veröffentlichten Werten an anderen Flüssen in Deutschland, wie beispielsweise am Rhein (Wick *et al.*, 2010). Gleiches gilt für eine aktuelle NLWKN-Studie zum Vorkommen von PMT-Stoffen in Niedersachsen in Proben aus dem Jahr 2020, bei der BP-4 (sowie der hier nicht untersuchte UV-Filter Ensulizol) ebenfalls an vielen der

untersuchten Messstellen bestimmt werden konnte (NLWKN, 2022b).

Die Verfügbarkeit der Konzentrationen des ebenfalls in den Proben gemessenen Abwassermarkers Carbamazepin aus NLWKN-eigenen Untersuchungen erlaubte zudem eine Einschätzung des standortspezifischen Anteils gereinigten Abwassers (Kläranlagenablauf) im jeweiligen Oberflächengewässer. Unter Zuhilfenahme von Messergebnissen aus einem vorangegangenen Projekt (unveröffentlichte Daten) wurde eine mittlere Ablaufkonzentration von 0,86 µg/L (Mittelwert aus 52 niedersächsischen Kläranlagenabläufen) des als sehr stabil geltenden Antiepileptikums Carbamazepin angenommen, um daraus den Abwasseranteil des jeweiligen Gewässers abzuschätzen. Über das Verhältnis zur jeweils aktuell im Gewässer bestimmten Carbamazepin-Konzentration konnte letztlich der prozentuale Anteil an Klarwasser zum Zeitpunkt der Probenahme näherungsweise ermittelt werden. Die Konzentrationen von BP-4 korrelieren linear mit den geschätzten Anteilen gereinigten Abwassers im Gewässer (Abbildung 3).

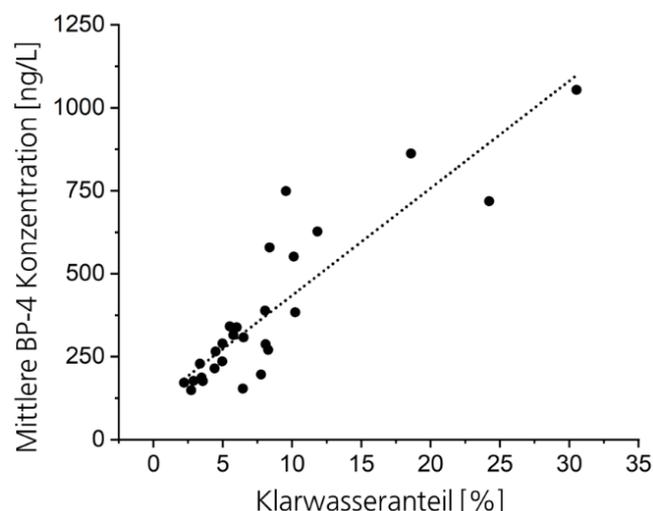


Abbildung 3: Mittlere Konzentration von BP-4 in ng/L der Oberflächengewässerproben in Abhängigkeit zum geschätzten Anteil an Kläranlagenablauf (Klarwasser) der Standorte; R² = 0,78.

Diese Korrelation und auch die Ergebnisse der o. g. PMT-Studie (NLWKN, 2022b) zeigen, dass BP-4 in erster Linie punktuell über kommunale Abwässer in die Oberflächengewässer gelangt, und andere Eintragsquellen, wie beispielsweise Badebetrieb, eine untergeordnete Rolle in der Verteilung des UV-Filters in Fließgewässern spielen. Ein saisonaler Zusammenhang (z. B. Anstieg im Sommer durch verstärkte Anwendung von Sonnencremes) konnte nicht festgestellt werden.

Auch bei der vereinzelt Beprobung der Zu- und Abläufe von fünf niedersächsischen Kläranlagen war BP-4 die dominierende Verbindung. Dieses Derivat wurde in Konzentrationen von bis zu 11,2 µg/L im Zulauf (Median: 9,5 µg/L) sowie maximal 3,8 µg/L im Ablauf (Median: 3,2 µg/L) gemessen. Neben BP-4 wurde die Grundstruktur Benzophenon (BP) mit Konzentrationen im Median von

0,41 µg/L fast immer im Zulauf und vereinzelt im Ablauf (maximal 0,53 µg/L) bestimmt. Die Mediankonzentrationen der Derivate BP-1 und BP-3 im Zulauf liegen bei 0,17 bzw. 0,069 µg/L. Alle weiteren Derivate (BP-2, BP-8, BP-10 und 4-OH-BP) wurden lediglich vereinzelt in Spuren nahe oder unterhalb der Bestimmungsgrenze detektiert, für BP-2 wurden zwei erhöhte Zulaufkonzentrationen im Bereich von 0,3 bis 0,4 µg/L registriert. BP-6 und BP-7 wurden auch in diesen Proben nicht erfasst.

Bei der stichprobenartigen Untersuchung von Nordseeproben im 2. Quartal des Jahres 2022 konnten zwar einige BPs in Spuren detektiert werden, jedoch stets in Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Die ausführlichen Analysenergebnisse können über den folgenden Link eingesehen werden: [Anlage zum Bericht \(Excel-Datei\)](#).

3.2 Ergebnisse der Abbauprobe mit Benzophenon

Da bis zu diesem Zeitpunkt keine Daten zum biologischen Abbau von BP zu 4-OH-BP vorlagen, wurde die biotische Transformation in Flusswasser im Hinblick auf unterschiedliche Ausgangskonzentrationen von BP untersucht. Bei umweltrelevanten Ausgangskonzentrationen von 1 µg/L konnte innerhalb weniger Tage ein vollständiger Primärabbau von BP nachgewiesen werden. Selbst bei deutlich höheren Ausgangskonzentrationen (c_0) von 100 µg/L (vgl. Abb. 4) und 1000 µg/L wurde ein schneller und vollständiger primärer Abbau beobachtet. Daraus lässt sich ableiten, dass BP in Flusswasser selbst bei hohen Konzentrationen (über 100 µg/L) biologisch abbaubar ist.

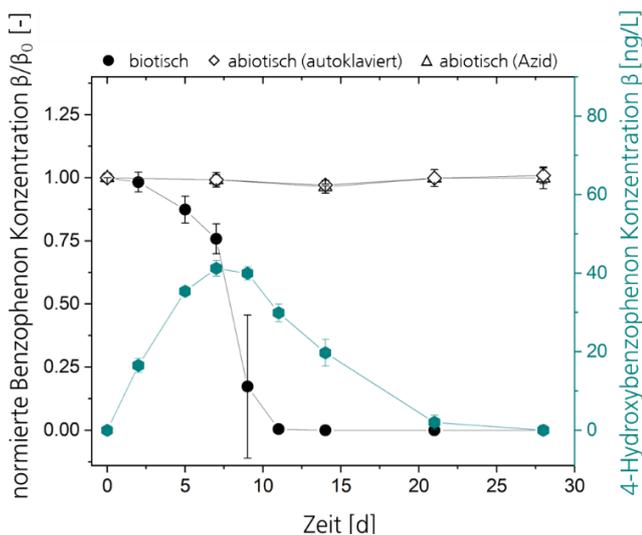


Abbildung 4: Verlauf des primären biologischen Abbaus von BP (Ausgangskonzentration = 100 µg/L) in Flusswasser unter biotischen und abiotischen Bedingungen. Die zeitabhängige Bildung des Produkts 4-OH-BP ist in türkis dargestellt; die Daten sind als Mittelwert angegeben; die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Triplikate.

Da 4-OH-BP die kritischen Strukturmerkmale für endokrine Wirksamkeit erfüllt und diese bereits in Studien bestätigt werden konnte (Kawamura *et al.*, 2003), wurde die Entstehung dieser Verbindung aus BP in Flusswasser untersucht. Abbildung 4 zeigt die gleichzeitige Bildung von 4-OH-BP ($41,2 \pm 2,0$ ng/L) aus BP ($c_0 = 100$ µg/L), die nur unter biotischen Bedingungen zu beobachten war. 4-OH-BP wird selbst wiederum innerhalb eines Zeitraums von mehreren Tagen vollständig weiter abgebaut. In der Negativkontrolle (Flusswasser ohne BP-Zusatz) konnte 4-OH-BP nicht nachgewiesen werden.

In Anbetracht der erheblichen Konzentrationsunterschiede zwischen dem Ausgangsstoff BP und dem gebildeten Produkt 4-OH-BP ist jedoch zu vermuten, dass ein erheblicher ungeklärter Anteil an weiteren Transformationsprodukten gebildet wird, die mit der hier verwendeten Methodik nicht erfasst werden konnten und daher weitere Untersuchungen erforderlich machen würden. Basierend auf dem Substitutionsmuster von 4-OH-BP ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass diese Verbindung vollständig mineralisierbar ist (Carstensen *et al.*, 2023) und somit lediglich in starker Zeitabhängigkeit temporäre negative ökotoxikologische Effekte aufzeigen könnte. Anhand der vorgestellten Ergebnisse kann abgeleitet werden, dass in Gewässern nur sehr geringe Konzentrationen und somit kaum ökotoxikologische Effekte durch die Bildung von 4-OH-BP aus BP zu erwarten sind.

4. Fazit und Ausblick

Im Rahmen der Messkampagne wurden nur wenige Derivate der benzophenonbasierten UV-Filter oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen in den beprobten niedersächsischen Oberflächengewässern detektiert. Obwohl der Stoff BP-3 derzeit stark im Fokus steht, konnte dieser nur in einzelnen Proben bestimmt werden und stellt damit in niedersächsischen Oberflächengewässern derzeit höchstwahrscheinlich kein erhöhtes Risiko dar. Trotz dieser seltenen BP-3-Befunde, liegen diese dann aber in vergleichsweise hohen Konzentrationen (z. B. bis 0,74 µg/L im Steinhuder Meer) vor, weshalb anzuraten wäre, bei zukünftigen Messkampagnen die Probenahmefrequenz zu erhöhen, um ein detaillierteres Bild des Auftretens dieser Substanz zu erhalten. Die Einbeziehung der PNEC-Werte von BP-3 bei der Bewertung der Befunde ist schwierig, da diese je nach gewählten Prinzip für die Ableitungsmethodik (Sensitivitätsverteilung der Spezies = SSD-Ansatz, vs. Ansatz mit Sicherheitsfaktor = *Assessment Factor Method*) in einem breiten Bereich von 73,3 bis 0,67 µg/L liegen (Jung *et al.*, 2021).

Das sehr polare und somit mobile Derivat BP-4 hingegen zeigte, wie bereits in vorangegangenen Untersuchungen, eine sehr hohe Detektionsfrequenz an den Oberflächengewässermessstellen (Tab. 1). Die mittleren Konzentrationen lagen bei 0,33 µg/L im Gewässer und bei 3,23 µg/L in den

Abläufen der exemplarisch untersuchten Kläranlagen. Aufgrund der vergleichsweise hohen PNEC von 97,9 µg/L sind jedoch auch für diesen Stoff nach derzeitigem Kenntnisstand keine negativen Folgen für die Gewässerorganismen zu befürchten (ECHA, 2021). Dies gilt folglich auch für die maximal gemessene Konzentration für BP-4 von 1,5 µg/L in der Neuen Aue (Ehlershausen).

Angesichts der geringen Konzentrationen, die in dieser Studie gefunden wurden, werden die ökotoxikologischen Risiken durch benzophenonbasierte UV-Filter in den untersuchten Oberflächengewässern derzeit als gering eingestuft.

Studien zur Quantifizierung der hormonellen Wirksamkeit verschiedener Derivate berichten außerdem von relativ hohen Effektkonzentrationen, die in dieser Messkampagne in keiner der Proben nachgewiesen werden konnten. Dennoch muss davon ausgegangen werden, dass vor allem hydroxylierte benzophenonbasierte UV-Filter auch bei vergleichsweise geringen Konzentrationen zu einer Gesamtöstrogenität natürlicher Gewässer beitragen können (Fent *et al.*, 2008; Kunz and Fent, 2006; Silva *et al.*, 2002). Hierzu zählt auch das Transformationsprodukt von BP, 4-OH-BP, dessen PNEC-Wert mit 80 ng/L in einem sehr niedrigen Bereich liegt (Guo *et al.*, 2020). Diese Verbindung wurde zwar im betrachteten Monitoring nur vereinzelt und in sehr geringen Gehalten erfasst, dennoch sollte dieses ggf. ökotoxikologisch relevante Transformationsprodukt auch bei zukünftigen Gewässeruntersuchungen mitberücksichtigt werden (Carstensen *et al.*, 2023).

Generell sollten neueste Kenntnisse über die Abbaupfade einzelner benzophenonbasierter UV-Filter und insbesondere die Entstehung von potentiell östrogen wirksameren Transformationsprodukten bei einer weitreichenden und umfassenderen Risikobewertung für BPs zukünftig noch stärker beachtet werden, da ein regelmäßiges Auftreten dieser Stoffe bereits in niedrigeren Konzentrationen negative Auswirkungen auf die Umwelt haben könnte.

Danksagung

Wir bedanken uns bei der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Wolf-Ulrich Palm, Institut für Nachhaltige Chemie an der Leuphana Universität Lüneburg, für die Bereitstellung der Proben aus den Kläranlagen.

Anlagen

Die Analysenergebnisse der Gewässer- und Kläranlagenuntersuchungen können über den folgenden Download-Link als Excel-Tabelle heruntergeladen werden:

<https://www.nlwkn.niedersachsen.de/download/200274/>

Literatur

- Carstensen, L., Beil, S., Börnick, H., & Stolte, S., 2022. Structure-related endocrine-disrupting potential of environmental transformation products of benzophenone-type UV filters: A review. *J. Hazard. Mater.*, 430, 128495. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128495>
- Carstensen, L., Beil, S., Schwab, E., Banke, S., Börnick, H., Stolte, S., 2023a. Primary and ultimate degradation of benzophenone-type UV filters under different environmental conditions and the underlying structure-biodegradability relationships. *J. Hazard. Mater.* 446, 130634. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.130634>
- Carstensen, L., Zippel, R., Fiskal, R., Börnick, H., Schmalz, V., Schubert, S., Schaffer, M., Jungmann, D., Stolte, S., 2023b. Trace analysis of benzophenone-type UV filters in water and their effects on human estrogen and androgen receptors. *Journal of Hazardous Materials*, 456, 131617. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131617>
- Corrêa, B.A.M., Goncalves, A.S., Souza, A.M.T. De, Freitas, C.A., Gonc, A.S., Cabral, M., Albuquerque, M.G., Castro, H.C., Santos, E.P., Rodrigues, C.R., 2012. Molecular Modeling Studies of the Structural, Electronic, and UV Absorption Properties of Benzophenone Derivatives. *J. Phys. Chem.* 116, 10927–10933. <https://doi.org/10.1021/jp306130y>
- DEPA (Danish Environmental Protection Agency), 2018. Substance Evaluation Conclusion for Benzophenone. <https://echa.europa.eu/documents/10162/5a195cc0-82f3-cd0a-8fa3-65c400911515>
- Danovaro, R., Bongiorno, L., Corinaldesi, C., Giovannelli, D., Damiani, E., Astolfi, P., Greci, L., Pusceddu, A., 2008. Sunscreens cause coral bleaching by promoting viral infections. *Environ. Health Perspect.* 116 (4), 441–447. <https://doi.org/10.1289/ehp.10966>
- DIN, 2013. DIN 38402-60:2013-12. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 60: Analytische Qualitätssicherung für die chemische und physikalisch-chemische Wasseruntersuchung (A 60), Beuth-Verlag, Berlin, 2013 <https://www.beuth.de/de/norm/din-38402-60/193084358>
- ECHA (European Chemicals Agency), 2021. Registration Dossier BP-3 <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/5515/6/1>
- Fent, K., Kunz, P.Y., Gomez, E., 2008. UV Filters in the Aquatic Environment Induce Hormonal Effects and Affect Fertility and Reproduction in Fish. *Chim. Int. J. Chem.* 62 (5), 368–375. <https://doi.org/10.2533/chimia.2008.368>
- Guo, Q., Wei, D., Zhao, H., Du, Y., 2020. Predicted no-effect concentrations determination and ecological risk assessment for benzophenone-type UV filters in aquatic environment. *Environ. Pollut.* 256, 113460. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113460>

- Jung, J. W., Kang, J. S., Choi, J., & Park, J. W., 2021. A novel approach to derive the predicted No-effect concentration (PNEC) of benzophenone-3 (BP-3) using the species sensitivity distribution (SSD) method: suggestion of a new PNEC value for BP-3. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(7), 3650. <https://doi.org/10.3390/ijerph18073650>
- Kawamura, Y., Ogawa, Y., Nishimura, T., Kikuchi, Y., Nishikawa, J.I., 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. *J. Heal. Sci.* 49 (3), 205–212. <https://doi.org/10.1248/jhs.49.205>
- Kunz, P.Y., Fent, K., 2006. Estrogenic activity of UV filter mixtures. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 217 (1), 86–99. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2006.07.014>
- NLWKN, 2017. Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GÜN) - Gütemessnetz Fließgewässer und stehende Gewässer, Oberirdische Gewässer Band 31. <https://www.nlwkn.niedersachsen.de/download/128535>
- NLWKN, 2022a. Erstes landesweites Non-Target-Screening niedersächsischer Oberflächengewässer - Ergebnisüberblick und Laborvergleich. <https://www.nlwkn.niedersachsen.de/download/184719>
- NLWKN, 2022b. Vorkommen persistenter und mobiler organischer Spurenstoffe in niedersächsischen Oberflächengewässern (PMT/vPvM-Stoffe) - Landesweiter Überblick und Identifikation von Belastungsschwerpunkten. <https://www.nlwkn.niedersachsen.de/download/185693>
- Republic of Palau, 2018. Signing Statement SB No. 10-135, SD1, HD1 (The Responsible Tourism Education Act of 2018). <https://www.palau.gov.pw/wp-content/uploads/2018/10/RPPL-No.-10-30-re.-The-Responsible-Tourism-Education-Act-of-2018.pdf>
- Silva, E., Rajapakse, N., Kortenkamp, A., 2002. Something from “nothing” - Eight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects. *Environ. Sci. Technol.* 36 (8), 1751–1756. <https://doi.org/10.1021/es0101227>
- State of Hawaii, 2018. The Senate Twenty-ninth legislature, State of Hawaii, 2018. S.B. No. 2571 S.D. 2 H.D. 2 C.D. 1. https://www.capitol.hawaii.gov/sessions/session2018/bills/sb2571_cd1.htm
- von der Ohe, P.C., Dulio, V., Slobodnik, J., De Deckere, E., Kühne, R., Ebert, R.U., Ginebreda, A., De Cooman, W., Schürmann, G., Brack, W., 2011. A new risk assessment approach for the prioritization of 500 classical and emerging organic microcontaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Framework Directive. *Sci. Total Environ.* 409 (11), 2064–2077. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.054>
- Wick, A., Fink, G., Ternes, T.A., 2010. Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1217 (14), 2088–2103. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.079>
- Zenker, A., Schmutz, H., Fent, K., 2008. Simultaneous trace determination of nine organic UV-absorbing compounds (UV filters) in environmental samples. *J. Chromatogr. A* 1202 (1), 64–74. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.06.041>
- Du, Y., Wang, W.-Q., Pei, Z.-T., Ahmad, F., Xu, R.-R., Zhang, Y.-M., Li-Wei Sun, L.-W., 2017: Acute Toxicity and Ecological Risk Assessment of Benzophenone-3 (BP-3) and Benzophenone-4 (BP-4) in Ultraviolet (UV)-Filters. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 14, 1414. <https://doi.org/10.3390/ijerph14111414>
- Suh, S., Pham, C., Smith, J., & Mesinkovska, N. A., 2020. The banned sunscreen ingredients and their impact on human health: a systematic review. *International journal of dermatology*, 59(9), 1033-1042. <https://doi.org/10.1111/ijd.14824>

Impressum



Dieser Bericht wurde im Auftrag des NLWKN und in Zusammenarbeit mit dem Institut für Wasserchemie an der TU Dresden erstellt:

Technische Universität Dresden
Institut für Wasserchemie
01062 Dresden
Bergstrasse

Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft,
Küsten- und Naturschutz
Betriebsstelle Hannover-Hildesheim
An der Scharlake 39
31135 Hildesheim

Autoren

Dr. Lale Carstensen, TU Dresden
Dr. Hilmar Börnick, TU Dresden
Dr. Mario Schaffer, NLWKN Hannover-Hildesheim

Herausgeber

Niedersächsischer Landesbetrieb für
Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz
NLWKN Direktion
Am Sportplatz 23
26506 Norden
Telefon: (04931) 947 – 24
E-Mail: pressestelle@nlwkn.niedersachsen.de
www.nlwkn.niedersachsen.de

Titelbild

Weser in Niedersachsen
(modifiziert, von Geisteskerker über Pixabay: <https://pixabay.com/de/>)

Fotos

Abbildung 2: Korallenriff in einem tropischen Meer
(von giusti596 über Pixabay: <https://pixabay.com/de/>)

Gestaltung

Niedersächsischer Landesbetrieb für
Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz,
Dr. Mario Schaffer

Stand

Oktober 2023