

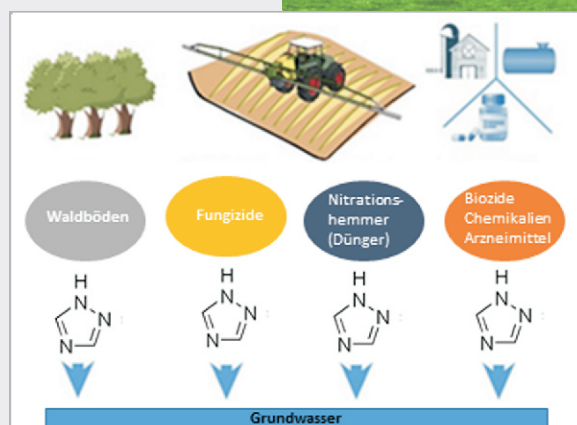


Mitteilungen der Fachgruppe

Umweltchemie und Ökotoxikologie

Gesellschaft Deutscher Chemiker

- Neuer Fachgruppenvorstand stellt sich vor
- In situ Monitoring und Umwelt-
risikobewertung von Pflanzen-
schutzmitteln
- 1,2,4-Triazol im Grundwasser
- “Risk Profiler” im Einsatz
- Ionische Mikroschadstoffe
- Bericht aus dem Vorstand
- Kurz vorgestellt: Institut für Wasserchemie
an der TU Dresden und Labor für Biochemie
und Nachhaltige Chemie an der FH Münster
- Veranstaltungsankündigungen,
Kurznachrichten und Personalien



2/2019

Impressum

Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie

Herausgegeben von der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker
www.gdch.de/umweltchemie

Redaktion:

Prof. Dr. Dr. Klaus Fischer
Analytische und Ökologische Chemie
FB VI –Raum- und Umweltwissenschaften–
Universität Trier
Campus II, Behringstr. 21, D-54296 Trier
Tel. und Fax: 0651/ 201-3617
Sekretariat: 0651/ 201-2243
E-Mail: fischerk@uni-trier.de

Abkürzung:

Mitt Umweltchem Ökotox

Design/ Technische Umsetzung:

Dr. Matthias Kudra, Universität Leipzig
E-Mail: kudra@uni-leipzig.de

ISSN: 1618-3258

Das vorliegende Heft der Mitteilungen wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Herausgeber, Autoren und Redakteure für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Titelbild:

Mehrere Quellen können zur Verlagerung von 1,2,4-Triazol ins Grundwasser beitragen (Beitrag **Teubner et al.** in diesem Heft)

Editorial

- 34 Neuer Fachgruppenvorstand stellt sich vor

Originalbeiträge

- 35 **M. Lesch et al.:** In situ Monitoring von frisch applizierten Pflanzenschutzmitteln
- 39 **C. Teuner et al.:** Eine Herausforderung für die Zulassungsbehörde von Pflanzenschutzmitteln: Das Auftreten des Metaboliten 1,2,4-Triazol im Grundwasser
- 42 **A. Focks:** Verwendung mechanistischer Effekt-Modelle in der prospektiven Umweltrisikobewertung von Pflanzenschutzmitteln
- 47 **T. Frische et al.:** „Risk Profiler“ im Einsatz – ein Vergleich der Umweltrisikoprofile von Insektiziden
- 51 **S. Knoll et al.:** Relevanz ionischer Mikroschadstoffe – Quantifizierung von Metformin und dessen Transformationsprodukt Guanylharnstoff in Biota

Aus der Fachgruppe

- 55 Bericht aus dem Vorstand

Kurz vorgestellt

- 55 Institut für Wasserchemie an der Technischen Universität Dresden
- 57 Labor für Biochemie und Nachhaltige Chemie an der Fachhochschule Münster

Informationen

Veranstaltungsankündigungen

- 58 Symposium „Innovative Chemistry for Environmental Enhancement“, 7.-12. 07. 2019, Paris
- 58 23. Jahrestagung der SETAC-GLB unter Beteiligung der GDCh-Fachgruppe „Umweltchemie & Ökotoxikologie“, 4.-6. 09. 2019, Landau (Pfalz)
- 58 SWEMSA-2019 Workshop, 21.-23. 10. 2019, Erding b. München
- 58 21. DECHEMA-Symposium „Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung“, 25.-26. 11. 2019, Frankfurt a. M.

Kurznachrichten

- 59 Forschungsinitiative zum Erhalt der Artenvielfalt - Eine FONA-Leitinitiative
- 59 Pestizideinsatz in Hunderten Naturschutzgebieten erlaubt
- 59 Feldversuch mit Neonicotinoiden: Honigbienen sind deutlich robuster als Hummeln
- 60 IPBES Global Assessment Report on Biodiversity and Ecosystem Services
- 61 Zu viele Pflanzenschutzmittel in kleinen Bächen der Schweiz
- 61 Risikobewertung von Pestiziden: Wissenschaftler fordern Überarbeitung des Zulassungsverfahrens
- 62 Ergebnisse der Phase 2 des Stakeholder-Dialogs »Spurenstoffstrategie des Bundes«
- 62 coastMap - das marine Geoportal des Instituts für Küstenforschung
- 62 Feinstaub belastet die Luft über Afrika

Personalia

- 63 Eintritte in die FG 21.02. - 16.05.2019
- 63 Geburtstage 3. Quartal 2019

Neuer Fachgruppenvorstand stellt sich vor

Liebe Fachgruppenmitglieder,

turnusgemäß hat die Amtsperiode des neuen Fachgruppenvorstandes am 1. Januar 2019 begonnen. Am 27. Februar 2019 sind wir als neuer Fachgruppenvorstand zu unserer konstituierenden Sitzung in Frankfurt a. M. zusammengetreten. Auf der Tagesordnung standen dabei u.a. die Übergabe vom vorhergehenden Vorstand sowie die Wahl der/des Vorsitzenden und der Stellvertretung. Wir möchten die Gelegenheit nutzen, uns bei dem vorhergehenden Vorstand für die geleistete Arbeit in der Leitung der Fachgruppe sowie bei allen Mitgliedern, die sich an der Vorstandswahl beteiligt haben, zu bedanken.

Für die Amtsperiode 2019-2022 wurde Stefan Hahn einstimmig zum neuen Vorsitzenden des Vorstands der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie, und Jan Schwarzbauer sowie Stefanie Wieck wurden zu dessen Stellvertreter(in) gewählt.

Unsere Aufgaben in der kommenden Amtsperiode sehen wir in der kontinuierlichen Fortführung der bisherigen Vorstandsarbeiten. Dazu gehören die Darstellung des Bereichs Umweltchemie und Ökotoxikologie in der Öffentlichkeit, die wissenschaftliche Einordnung und Kommentierung umweltrelevanter Diskussionen in Gesellschaft und Politik, die dauerhafte Etablierung einer gemeinsamen Tagung mit der SETAC GLB, sowie der Fortführung der Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses.

Als erste Neuerung wird in den Mitteilungen und auf der Website regelmäßig ein Blitzlicht aus dem Vorstand erscheinen (siehe Rubrik „Aus der Fachgruppe“). Hier sollen Sie, die Fachgruppenmitglieder, über aktuelle Themen, die in der Vorstandschaft besprochen wurden, informiert werden.

In Zukunft möchten wir die Zusammenarbeit mit der SETAC GLB für eine jährliche Tagung weiter stärken. Gerade aus dem Kreis unserer Mitglieder und auch der SETAC GLB sind die Zeichen eindeutig, dass zwei getrennte Tagungen nicht gewünscht sind. Aufgrund des engen Zeitfensters ist eine „echte“ gemeinsame Tagung dieses Jahr nicht mehr möglich. Wir werden uns aber, ähnlich der Tagung 2016 in Tübingen, an der Tagung der SETAC GLB in Landau vom 4.-6. September 2019 beteiligen. Die Arbeitskreise unserer Fachgruppe haben bereits zugesagt, das wissenschaftliche Programm mitzugestalten. Für die nächsten Jahre streben wir eine dauerhafte Etablierung einer gemeinsamen Tagung an. Dazu werden in den nächsten Monaten die Rahmenbedingungen zusammen mit dem Vorstand der SETAC GLB erarbeitet. Für uns ist es wichtig, als eigenständige und produktive Fachgruppe wahrgenommen zu werden. Auf unserer Jahrestagung soll weiterhin gerade Nachwuchswissenschaftlerinnen und Nachwuchswissenschaftlern (Promovierenden und Post-Docs) die Möglichkeiten gegeben werden, über ihre Arbeitsergebnisse berichten zu können.

Dazu werden auch aktuelle Entwicklungen im Bereich Umweltchemie und Ökotoxikologie aufgegriffen.

In 2019 wird auch wieder die „International Conference on Chemistry and the Environment“ (ICCE) unseres europäischen Dachverbandes stattfinden, diesmal in Thessaloniki. Wir würden uns freuen, wenn Sie die Gelegenheit genutzt und reichlich Vorträge und Poster angemeldet haben. In diesem Zusammenhang sei auch auf das Wissenschaftsforum Chemie 2019 im September in Aachen hingewiesen.

Ein weiteres wichtiges Thema für den Vorstand ist die Fortführung der Nachwuchsarbeit. Mit Blick auf die Mitgliederzahlen und den prozentualen Anteil der Jungmitglieder ist es uns wichtig, unsere Jungmitglieder zu fördern und in die Arbeit der Fachgruppe einzubinden und so das Potential, das sich daraus ergibt, zu nutzen. Der letzte Vorstand etablierte das Jungwissenschaftlerforum sowie den Doktorandentag. Letzteres wird dieses Jahr im Herbst beim UBA stattfinden. Der Vorstand ist noch auf der Suche nach einem spezifischeren Titel, so dass sich mehr Promovierende oder auch interessierte Jungchemiker, die nicht promovieren, angesprochen fühlen, daran teilzunehmen. Zur Diskussion steht „Perspektivtag Umweltchemie und Ökotoxikologie“. Für weitere Anregungen sowie Themenwünsche potentieller Teilnehmender können Sie sich gerne bei uns melden. Gern nehmen wir auch Vorschläge für Besichtigungen potentieller Arbeitgeber für die kommenden Jahre entgegen. Der zweite Baustein, das Jungwissenschaftlerforum, soll in Zukunft direkt vor der Jahrestagung stattfinden zusammen mit den Nachwuchswissenschaftlern, die Mitglied bei der SETAC sind, organisiert werden. Dies wird aber frühestens wieder 2020 möglich sein.

Des Weiteren sind dem Vorstand die Arbeiten der Arbeitskreise wichtig. Hier findet seit Jahren eine rege Kommunikation und Diskussion umweltrelevanter Themen statt. Der Vorstand begrüßt die Initiative eines gemeinsamen Workshops der Arbeitskreise.

Wir wünschen allen Mitgliedern und Leserinnen und Lesern erfolgreiche kommende Jahre und freuen uns auf eine konstruktive Zusammenarbeit mit der Fachgruppe und ihren Arbeitskreisen sowie mit den weiteren Fachgruppen und der SETAC GLB.

Stefan Hahn (Fachgruppenvorsitzender, stefan.hahn@item.fraunhofer.de), Jan Schwarzbauer, Markus Telscher, Stefanie Wieck und Christiane Zarfl



In situ Monitoring von frisch applizierten Pflanzenschutzmitteln

^{a,*}Lesch, M. (michael.lesch@uni-tuebingen.de), ^cThiele, B. (b.thiele@fz-juelich.de), ^bStreck, T. (thilo.streck@uni-hohenheim.de), ^aGrathwohl, P. (grathwohl@uni-tuebingen.de)

^a Hydrogeochemie, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Eberhard-Karls Universität Tübingen, Hölderlinstr. 12, 72074 Tübingen

^b FG. Biogeophysik, Institut für Bodenkunde und Standortslehre, Universität Hohenheim, Emil Wolff-Straße 27, 70599 Stuttgart

^c IBG-3, Forschungszentrum Jülich GmbH, Wilhelm-Johnen Str, 52428 Jülich

Zusammenfassung

Aufgrund des intensiven Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft stellen Ackerböden zunehmend ein potentielles Reservoir für diese Stoffe dar, die längerfristige Gefahren für u. a. das Grundwasser bedeuten können. Während der letzten Vegetationsperiode wurde mittels ungestörter Bodenkerne die Verlagerung mit hoher zeitlicher Auflösung von vier Fungiziden (Epoconazol, Fenpropimorph, Fluxapyroxad und Pyraclostrobin) untersucht. Es zeigte sich, dass die Konzentrationen von Fenpropimorph und Pyraclostrobin innerhalb des Beobachtungszeitraums von 21 Tagen in der obersten Bodenschicht (0 – 3cm) um bis zu 86% bzw. 71% abnahmen. Epoconazol und Fluxapyroxad hingegen zeigten ein deutlich persistenteres Verhalten, was auch die detektierten Rückstände aus früheren Applikationen unterstreichen.

Einleitung

In der deutschen Landwirtschaft sind derzeit 277 unterschiedliche Wirkstoffe im Pflanzenschutz zugelassen, die sich auf über 800 Anwendungsformulierungen verteilen. Insgesamt wurden im Jahr 2017 in Deutschland rund 48.000 t (inkl. inerter Gase zum Vorratsschutz) abgesetzt, wovon Herbizide mit rund 16.000 t den größten Anteil stellen, gefolgt von Fungiziden (13.000 t) und Wachstumsreglern (3.000 t) (BVL 2018). Trotz zunehmender Bedenken hinsichtlich der ökologischen wie auch gesundheitlichen Konsequenzen des Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln (PSM), werden diese großflächig und intensiv eingesetzt, nicht zuletzt aus wirtschaftlichen Gründen (Silva et al. 2019). Auf EU-Ebene ist mit der Wasserrahmen-Richtlinie der rechtliche Rahmen gegeben, welcher das Monitoring von u.a. PSM in Gewässern regelt und Grenzwerte definiert (Directive 2006/118/EC), wohingegen für Böden keine rechtlichen Vorgaben für das Monitoring und für Grenzwerte von PSM-Rückständen vorliegen.

Naturgemäß sind landwirtschaftliche Böden die ersten Empfänger von PSM nach deren Applikation; werden die Wirkstoffe im Boden sorbiert und festgelegt (bound residues), werden sie dem Bioabbau weitgehend entzogen (Chiaia-Hernandez et al. 2017). Daher bergen, insbesondere landwirtschaftlich genutzte Böden, das Risiko zur Pestizidanreicherung und sie könnten so zu einer langfristigen Quelle von PSM-Belastungen im Grundwasser werden.

Nicht nur die ubiquitär verbreiteten Organochlor-Verbindungen wie Aldrin, DDT und Lindan, zeigen eine hohe Persistenz (Carvalho 2017, Tao et al. 2008, Plaza-Bolanos et al. 2012, Silva et al. 2019), auch Vertreter anderer Stoffklassen (z.B. Triazine) lassen sich noch Jahrzehnte nach der letzten Anwendung in Böden in nennenswerten Konzentrationen nachweisen (Jablonowski et al. 2009, Vonberg et al. 2014). Diese Studie zielt darauf ab, Kenntnis über die Konzentrationen und die Verlagerung von modernen, frisch applizierten, PSM-Wirkstoffen zu gewinnen, um letztlich die kurzfristige Veränderung der Konzentrationen im Boden in Relation zu den Konzentrationsveränderungen während eines langfristigen Monitorings zu setzen.

Material & Methoden

Untersuchungsstandort und Beprobungen

Die untersuchte, konventionell bewirtschaftete, Ackerfläche befindet sich im Ammertal, in der Nähe der Stadt Herrenberg in Baden-Württemberg, Deutschland. Die Bodenansprache klassifizierte den Boden als *Parabraunerde auf Löss über verwittertem Lettenkeuper*. Die Textur des Pflughorizonts (Ap) wird von Schluff (>70%) dominiert, gefolgt von Ton (>20%) und Sand (<5%). Der Anteil an organischem Kohlenstoff im Ap-Horizont beträgt 1,34%. Unter Absprache mit dem ortsansässigen Landwirt wurde die Probenahme an die Ausbringung der Pflanzenschutzmittel angepasst. Zum Zeitpunkt der Applikation wuchs die Sommergerste bereits im dichten Bestand (Wuchsstadium EC31 – EC37) mit deutlichen Tautropfen auf den Blattoberflächen. Die ausgebrachten fungizidalen Wirkstoffe (Wirkstoffmenge in g/ha) waren Epoconazol (62,5 bzw. 43), Fluxapyroxad (62,5), Fenpropimorph (214) und Pyraclostrobin (114) aus den Produkten *Adexar* und *Diamant*.

Die erste Beprobung (t_0) wurde wenige Stunden nach der Applikation durch den Landwirt durchgeführt; entsprechend wurden die darauffolgenden Zeitschritte mit 3d (nach der Applikation t_0), 7d, 12d, 21d ausgewählt. Bei jeder Probenahme wurden 3 ungestörte Bodenkerne bis in eine Tiefe von 50 cm mittels des HUMAX Bohrers (Martin Burch AG, Rothenburg, CH) entlang der Fahrspur in festgelegten Abständen genommen. Unmittelbar nach dem Transport wurden die Kernproben bei -80°C eingefroren und bis zur Weiterverarbeitung gelagert. Die tiefgefrorenen Bodenkerne wurden bis zu einer Tiefe von 15 cm in je 3 cm Teilproben unterteilt und gefriergetrocknet.

Abschließend wurden die Proben gemahlen und auf 2 mm gesiebt.

Extraktion

Die homogenisierten und gefriergetrockneten Proben wurden mittels *Accelerated Solvent Extraction* (ASE 300, ThermoFisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) extrahiert. Hierzu wurden 35 ml Edelstahlzellen nach folgender Prozedur befüllt; am Boden der Edelstahlzelle wurde ein Glasfaserfilter (ThermoFisher, Schwerte, Deutschland) platziert, es folgte eine Lage von 2 g Diatomeenerde (ThermoFisher, Schwerte, Deutschland), 20 g gefriergetrocknete gemahlene Probe mit 5 g Diatomeenerde vermischt, abschließend wurde die Zelle mit max. 3 g Diatomeenerde aufgefüllt, fest verschlossen und dem ASE Autosampler zugeführt. Die Parameter der Extraktionsmethode sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: ASE-Extraktionsmethode

Parameter	Einstellung
Lösemittel	Aceton : H ₂ O (9:1)
Temperatur	80°C
Druck	1500 PSI
Aufheizzeit	5 min
Static time	10 min
Flush Volumen	70%
Spülen (N ₂)	60s
Extraktions-Zyklen	2

Dadurch, dass Aceton und Wasser ein zeotropisches Gemisch (Smallwood 1996) bilden, wurde der gewonnene Extrakt im

Rotationsverdampfer (Heidolph, Schwabach, Deutschland) bis zur vollständigen Verdampfung des Acetons reduziert. Der verbliebene wässrige Extrakt wurde durch 0,25 µm PTFE Spritzenfilter (Agilent, Waldbronn, Deutschland) filtriert und bis zur LC-MS/MS Analyse in Vials abgefüllt im Kühlschrank aufbewahrt.

LC-MS/MS Analyse

Trennung und Detektion der Analyten wurde mit dem Waters ACQUITY® UHPLC System (binary pump, autosampler), welches an ein Waters Xevo TQ-S® Triple-Quadrupole Massenspektrometer (Waters Technologies Corp., MA, USA) gekoppelt ist, durchgeführt. Als Trennsäule wurde eine Phenomenex® KINETEX® 1,7 µm XB-C18 (50 x 2,1 mm) eingesetzt. Laufmittel waren Wasser [A] / Acetonitril [B] mit je 0,1 Vol.-% Ameisensäure. Der Elutionsgradient war wie folgt: B [%] Start: [2%], 8,21 min [100%], 10,21 min [100%], 10,61 min [2%], 14,00 min [2%]. Die Detektion der PSM erfolgte im positiven Ionisationsmodus (ESI+). Die Standards von Epoxiconazol, Fenpropimorph, und Pyraclostrobin wurden als Lösungen, Fluxapyroxad als Pulver (Reinheit 99,5%) von Dr. Ehrenstorfer (Wesel, Deutschland) bezogen und zu 1 mg/l Stammlösungen verdünnt bzw. angesetzt. Vor jeder Messung wurden Kalibrierreihen frisch hergestellt und die Quantifizierung erfolgte über externe Kalibration, wobei ausschließlich lineare Kalibrierfunktionen mit einem Bestimmtheitsmaß >0,99 verwendet wurden. Zur Qualitätskontrolle und Reproduzierbarkeit der Peakflächen wurden die Standards zusätzlich dreifach zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Analyse gemessen.

Tabelle 2: Retentionszeit, Massenübergänge zur Identifikation und Quantifizierung der eingesetzten PSM sowie deren Bestimmungsgrenze

PSM	t _R [min]	Massenübergänge [Da]	LOQ [µg/kg]
Fluxapyroxad	3,17	382,16 > 234,14 > 206,04	0,07
Epoxiconazol	3,34	330,09 > 101,06 > 95,075	0,08
Pyraclostrobin	3,57	388,13 > 149,06 > 132,99	0,2
Fenpropimorph	4,24	304,26 > 117,14 > 98,14	0,05

Ergebnisse und Diskussion

Von den ausgebrachten PSM ließen sich alle vier Wirkstoffe in den Bodenproben nachweisen (Abb. 1). Zum Zeitpunkt to liegen die Konzentrationen von Epoxiconazol, Fluxapyroxad und Pyraclostrobin noch in den Bereichen der Hintergrundkonzentration, die von früheren Applikationen stammen, jedoch bewegten sich bei Pyraclostrobin eine Vielzahl an Teilproben der jeweiligen Zeitpunkte unterhalb des LOQ. Die Konzentrationen von Epoxiconazol, Fenpropimorph und Pyraclostrobin bewegen sich in Bereichen, die auch von Silva et al. (2019) in Oberboden-Horizonten von Ackerböden der EU nachgewiesen wurden (Median Konzentrationen, 20 µg/kg, 20

µg/kg und 40 µg/kg). Die Rückstände von Epoxiconazol in den Bodenschichten >3cm entsprechen darüber hinaus den Konzentrationen aus vorherigen Vegetationsperioden, die von Hvezdova et al. (2018) bestimmt wurden. Alle Fungizide zeigen einen deutlichen Konzentrationsverlauf mit höchsten Konzentrationen drei bis sieben Tage nach der Applikation (Abb. 1), was auf eine Retention der Wirkstoffe auf den Blattoberflächen hindeutet. Am geringsten fällt diese bei Pyraclostrobin aus. Nach Myung et al. (2014) nimmt die Retention der Fungizide auf Getreideblattoberflächen in der Reihenfolge Epoxiconazol, Fluxapyroxad zu Pyraclostrobin ab.

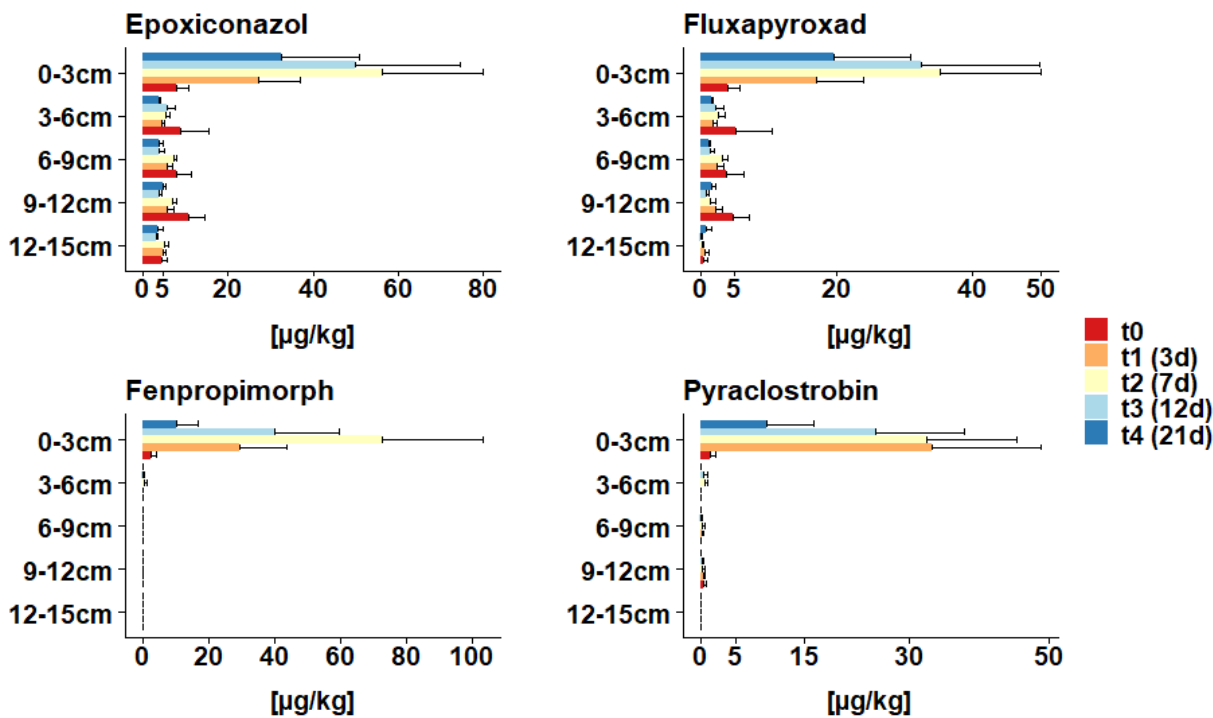


Abbildung 1: Pflanzenschutzmittelrückstandsgehalte im Boden. Die Zeitpunkte nach der Applikation t₀ sind mit t₁-t₄ bezeichnet.

Auffallend ist die starke Abnahme der Konzentration bei allen vier Fungiziden im Zeitraum zwischen t₂ und t₄. Innerhalb des Zeitraums von 14 Tagen verringert sich die Konzentration in Relation zu den mittleren höchsten Konzentrationen von Fenpropimorph um 86%, Pyraclostrobin um 71%, Fluxapyroxad um 44% und von Epoxiconazol um 42%. Die höheren Rückstände 21 Tage nach der Applikation von Epoxiconazol und Fluxapyroxad deuten auf einen generell persistenteren Charakter der Stoffe, der sich auch insbesondere bei Epoxiconazol durch häufige Funde in den EU-weiten Proben von Silva et al. (2019) und den hohen DT₅₀-Zeiten (>129 Tagen) in der Studie von Neuwirthova et al. (2019) zeigt. Des Weiteren impliziert eine über mehrere Vegetationsperioden hinweg wiederholte Anwendung, dass eine *Pseudo-Persistenz* der Wirkstoffe im Boden auftreten kann, d.h. die erneute Applikation übersteigt die Abbaurate des Wirkstoffs im Boden (Hvezdova et al. 2018), was auch zu einer längerfristigen Verlagerung in tiefere Bodenschichten (Abb. 1) und letztlich zum Durchbruch ins Grundwasser führen kann. Fenpropimorph und Pyraclostrobin hingegen zeigen mit kürzeren DT₅₀ Zeiten (25,5 bzw. 33,3 Tage) eine kürzere Verweildauer im Boden (PPDB 2019), was sich auch in den deutlich niedrigeren Fundzahlen (7 bzw. 2) bei Silva et al. (2019) widerspiegelt.

Schlussfolgerungen

Entscheidend bei der Bewertung von PSM-Rückständen in Böden ist die Kenntnis der Belastungsgeschichte der Versuchsfläche. Durch ein zeitlich hoch aufgelöstes Monitoring beginnend unmittelbar nach der Applikation, konnte die Retention der Wirkstoffe auf den Pflanzenoberflächen beobachtet werden, die bedingt, dass Wirkstoffe erst mit Verzögerung von bis zu sieben Tagen die höchsten Konzen-

trationen im Boden erreichen. Weiterhin wurde ein Konzentrationsrückgang bis zu 86% in Relation zu den höchsten Konzentrationen von zwei der vier Substanzen innerhalb von 14 Tagen nach der Applikation nachgewiesen, was nahelegt, dass diese beiden Stoffe eine geringere Gefahr für das Grundwasser darstellen. Im Gegensatz dazu zeigen die Rückstände auch in Bodenschichten >10cm von Epoxiconazol und Fluxapyroxad, dass bei wiederkehrender Applikation dieser ohnehin schon persistenteren Stoffe ein erhebliches Risiko der Festlegung im Boden besteht. Insgesamt stellt die Studie den Startpunkt für ein längerfristiges Monitoring dar, welches die Verlagerung sowie Metabolisierung der Wirkstoffe im Boden verfolgt.

Danksagung

Die Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs CAMPOS (SFB 1253/1 2017) Teilprojekt P6 gefördert.

Literaturverzeichnis

- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2018): Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland, Ergebnisse der Meldungen gemäß §64 PflSchG für das Jahr 2017.
- Carvalho, F.P. (2017): Pesticides, environment, and food safety – Review. Food Energy Security 6, 48–60. doi: 10.1002/fes3.108.
- Chiaia-Hernandez, A.C., Keller, A., Wachter, D., Steinlin, C., Camenzuli, L., Hollender, J., et al., (2017): Long-term persistence of pesticides and TPs in archived agricultural

- soil samples and comparison with pesticide application. *Environ. Sci. Technol.* 51, 10642–10651.
- European Union, 2006. Directive 2006/118/EC on the protection of groundwater against pollution and deterioration. *Off. J. Eur. Union* L372, 19e31.
- Hvezdova, M., Kosubova, P., Kosikova, M., Scherr, K.E., Simek, Z., Brodsky, L., et al., (2018): Currently and recently used pesticides in Central European arable soils. *Sci. Tot. Environ.* 613, 361–370.
- Jablonowski, N.D., Köppchen, S., Hofmann, D., Schäffer, A. and Burauel, P. (2009): Persistence of 14C-labeled atrazine and its residues in a field lysimeter soil after 22 years. *Environ. Pollut.* 157, 2126–2131. doi:10.1016/j.envpol.2009.02.004.
- Myung, K., Satchivi, N.M., and Kingston, C.K. (2014): Retention, Uptake, and Translocation of Agrochemicals in Plants. ACS Symposium Series 1171, American Chemical Society: Washington, DC.
- Neuwirthova, N., Trojan, M., Svobodova, M., Vasickova, J., Simek, Z., Hofman, J. and Bielska, L. (2019): Pesticide residues remaining in soils from previous growing season(s) - can they accumulate in non-target organisms and contaminate the food web? *Sci. Tot. Environ.* 646, 1056-1062.
- Plaza-Bolanos, P., Padilla-Sanchez, J.A., Garrido-Frenich, A., Romero-Gonzalez, R. and Martinez-Vidal, J.L. (2012): Evaluation of soil contamination in intensive agricultural areas by pesticides and organic pollutants: south-eastern Spain as a case study. *J. Environ. Monit.* 14, 1181-1188.
- PPDB, 2019. PPDB - Pesticides Properties DataBase. University of Hertfordshire, UK. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/308.htm> <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/564.htm>
- Silva, V., Mol, H.G.J., Zomer, P., Tienstra, M., Ritsema, C.J. and Geissen, V. (2019): Pesticide residues in European agricultural soils - A hidden reality unfolded, *Sci. Tot. Environ.* 653, 1532-1545.
- Smallwood, I.M. (1996): Handbook of Organic Solvent Properties, Wiley-VCH.
- Tao, S., Liu, W., Li, Y., Yang, Y., Zuo, Q., Li, B. and Cao, J. (2008): Organochlorine pesticides contaminated surface soil as reemission source in the Haihe Plain, China. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8395–8400, DOI:10.1021/es8019676.
- Vonberg, D., Hofmann, D., Vanderborght, J., Lelickens, A., Köppchen, S., Pütz, T., Burauel, P. and Vereecken, H. (2014): Atrazine soil core residue analysis from an agricultural field 21 years after its ban. *J. Environ. Qual.* 43, 1450–1459. doi:10.2134/jeq2013.12.0497.

Korrespondenzadresse

Michael Lesch
Hydrogeochemie
Zentrum für Angewandte Geowissenschaften
Eberhard-Karls Universität Tübingen
Hölderlinstr. 12
72074 Tübingen
E-Mail: michael.lesch@uni-tuebingen.de



Eine Herausforderung für die Zulassungsbehörde von Pflanzenschutzmitteln: Das Auftreten des Metaboliten 1,2,4-Triazol im Grundwasser

Celina Teuner (Celina.Teuner@bvl.bund.de), Balthasar Smith (Balthasar.Smith@bvl.bund.de),
Wiebke Tüting (Wiebke.Tueing@bvl.bund.de), Achim Gathmann (Achim.Gathmann@bvl.bund.de)

Zusammenfassung

Der Stoff 1,2,4-Triazol ist als Metabolit verschiedener fungizider Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe bekannt. Die im Zulassungsverfahren modellierten Grundwasserkonzentrationen der Wirkstoffe, aus denen 1,2,4-Triazol gebildet wird, liegen unter der zulässigen Konzentration von 0,1 µg/L im Grundwasser. Gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 ist dieser Wert aufgrund der toxikologischen Relevanz für 1,2,4-Triazol anzuwenden. Neben Pflanzenschutzmitteln gibt es noch weitere Eintragsquellen für 1,2,4-Triazol. Folglich kann die Bildung von 1,2,4-Triazol aus verschiedenen Quellen zu einer Überschreitung dieses Wertes im Grundwasser in landwirtschaftlichen Einzugsgebieten führen. Daher hat die Zulassungsbehörde ein Überwachungsprogramm zum Vorkommen von 1,2,4-Triazol initiiert. Des Weiteren können Funde auch von Wasserversorgern gemeldet werden. Sollten Einträge von mehr als 0,1 µg/L im Grundwasser auf die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln zurückzuführen sein, muss die Behörde spezielle Risikomanagementmaßnahmen für die Anwendung prüfen.

Einleitung

Das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) ist die Zulassungsbehörde für Pflanzenschutzmittel in Deutschland und am Verfahren der europäischen Wirkstoffgenehmigung beteiligt. Das Verfahren der Wirkstoffgenehmigung ist dem Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel vorgeschaltet. Mit dem Antrag auf Zulassung eines Pflanzenschutzmittels ist ein vollständiges Dossier vorzulegen, in dem sämtliche Daten und Informationen, die für die Bewertung von Belang sind, enthalten sein müssen. Die Risikobewertung wird durch das Julius Kühn-Institut, das Bundesinstitut für Risikobewertung und das Umweltbundesamt durchgeführt. Ihre Bewertungsberichte sind die Grundlage für das BVL, über die Zulassung des Pflanzenschutzmittels zu entscheiden. Wenn die Bewertungen ergeben haben, dass alle gesetzlich vorgegebenen Zulassungsanforderungen erfüllt sind, wird das Mittel zugelassen. Die Zulassung verbindet das BVL in der Regel mit Auflagen und Anwendungsbestimmungen, um etwaige Risiken zu vermindern und eine sichere Anwendung zu gewährleisten.

Gefährdungsabschätzung Grundwasser

Gemäß den Vorgaben der europäischen Pflanzenschutzmittelverordnung ((EG) Nr. 1107/2009) [1] und des deutschen Pflanzenschutzgesetzes (PflSchG) [2], dürfen durch den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln keine schädlichen Auswirkungen auf das Grundwasser entstehen. Bei der Bewertung möglicher Einträge als Folge der vorgesehenen Anwendungen

wird bei der Pflanzenschutzmittelzulassung der Grenzwert der Trinkwasserrichtlinie von 0,1 µg/L herangezogen [3], der für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und ihre relevanten Metaboliten (d.h. Metaboliten, die eine pestizide Wirkung aufweisen oder bestimmte toxikologische Eigenschaften haben) gilt. Für nicht relevante Metaboliten wird ein Leitwert von 10 µg/L angesetzt. Bei voraussichtlichen Konzentrationen über diesen Werten ist eine Zulassung des Pflanzenschutzmittels in der Regel nicht möglich. Als Grundlage für die Bewertung können sowohl als Jahresdurchschnittskonzentration prognostizierte Sickerwasserkonzentrationen in 1 m Tiefe, die mit Computermodellen (PELMO, PEARL oder PRZM) des Forum for Coordination of pesticide fate models and their USE [4] ermittelt werden, als auch experimentelle Daten aus Feldversickerungs- oder Lysimeterstudien herangezogen werden.

Entscheidend für die Höhe der zu erwartenden Grundwasserkonzentrationen ist neben den Stoffeigenschaften die Art der Anwendung. Diese umfasst Angaben zu Wirkstoffmengen, Anwendungszeitpunkten und -intervallen in Abhängigkeit von der zu behandelnden Kultur. Durch geeignete Risikominderungsmaßnahmen soll verhindert werden, dass die zulässige Konzentration im Grundwasser überschritten wird. Diese untersagen beispielsweise die Anwendung zu bestimmten Jahreszeiten, auf bestimmten Bodenarten oder in bestimmten Gebieten.

Die Herausforderung 1,2,4-Triazol

1,2,4-Triazol ist ein toxikologisch relevanter Metabolit [5] verschiedener fungizider Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe aus der Gruppe der #3DMI-fungicides [6]. In den Zulassungsverfahren der betreffenden Produkte wurden im Rahmen der Risikobewertung die Grundwasserkonzentrationen bestimmt. Die modellierten Grundwasserkonzentrationen der Wirkstoffe, aus denen 1,2,4-Triazol gebildet wird, liegen unter dem Grenzwert von 0,1 µg/L. Dies ist auch sichergestellt für Pflanzenschutzmittel, die gleichzeitig mehrere der betreffenden Wirkstoffe enthalten.

Innerhalb einer Vegetationsperiode oder im Zuge einer Fruchtfolge könnten allerdings mehrere Pflanzenschutzmittel mit fungiziden Wirkstoffen, die 1,2,4-Triazol bilden, nacheinander oder parallel angewendet werden (Abb. 1).

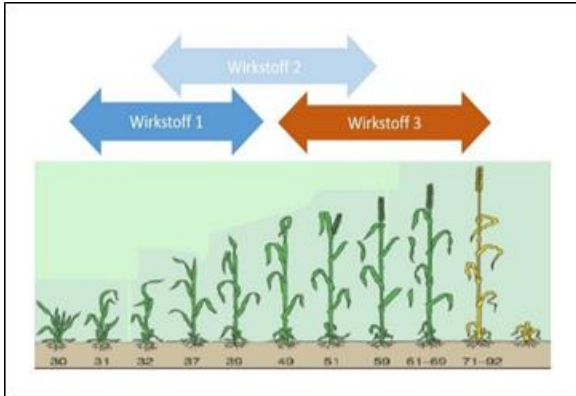


Abbildung 1: Innerhalb einer Vegetationsperiode können mehrere fungizide Wirkstoffe, die 1,2,4-Triazol bilden, nacheinander angewendet werden. Quelle: verändert nach BBCH Darstellung Pflanzenschutzdienst-NRW

Diese Art der Exposition wird weder im Rahmen der Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln noch in den jeweiligen Wirkstoffgenehmigungen auf europäischer Ebene berücksichtigt.

Zusätzlich kann 1,2,4-Triazol auch aus Bioziden, Chemikalien [7], Arzneimitteln und Nitrifikationshemmern stammen, oder auf natürliche Weise in Waldböden gebildet werden (Abb.2). In der Summe könnte dies zu einer Überschreitung des Grenzwertes von 1,2,4 Triazol im Grundwasser in landwirtschaftlichen Einzugsgebieten führen.

Risikomanagement 1,2,4-Triazol

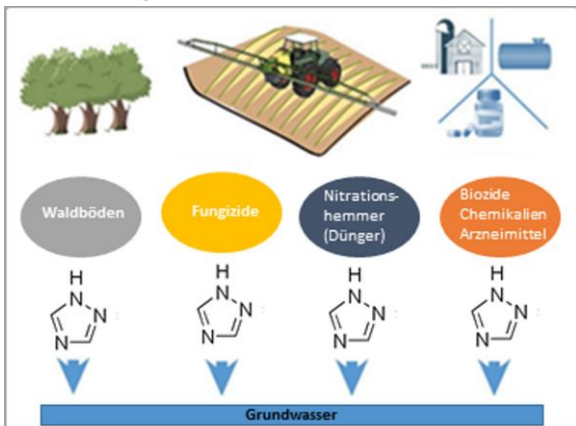


Abbildung 2: Pflanzenschutzmittel sind nicht die einzige Quelle von 1,2,4-Triazol

Aufgrund dieser Sachlage und aus Vorsorgegründen wurde die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln vom BVL in Abstimmung mit dem Umweltbundesamt mit folgenden Maßnahmen verbunden:

- Weitergehende Grundwassermodellierung von Fruchtfolgen von den Zulassungsinhabern gefordert

Für Anwendungen in Getreide wurde die Eintragsmenge von 1,2,4-Triazol bereits modelliert und lag nicht über dem Grenzwert von 0,1 µg/L. Daten für eine Fruchtfolge mit weiteren Kulturen, in denen 1,2,4-Triazol-haltige Pflanzenschutzmittel

zur Anwendung kommen, werden derzeit von den Zulassungsinhabern erstellt.

- Überprüfung der Modellierungsergebnisse durch zulassungsbegleitendes Monitoring

Das BVL hat die Zulassungsinhaber aufgefordert, ein für Deutschland repräsentatives Monitoring nach den Vorgaben aus Aden et. al (2002 [8]) durchzuführen. Gebiete mit Einsatz von Nitrifikationshemmern wurden in dem Monitoringkonzept ausgenommen, da es darum geht, die Höhe der Einträge aus dem Pflanzenschutz zu bestimmen. Es liegen bereits für einige Kulturen Ergebnisse vor. Bisher konnten keine Überschreitungen des Grenzwertes von 0,1 µg/L im Grundwasser festgestellt werden.

Nachweise im Grundwasser

Für 1,2,4 Triazol wurden bislang nur sehr vereinzelte Funde > 0,1 µg/L detektiert; Zulassungsinhaber wurden aufgefordert, die Herkunft zu klären („Fundaufklärung“). Diese Verfahren sind noch nicht abgeschlossen.

Regulatorische Maßnahmen nach der Zulassung

Werden bei Messprogrammen (Grundwasseruntersuchungen) im Rahmen der Überwachung durch Behörden oder Trinkwasserversorger Konzentrationen von Wirkstoffen oder ihren Metaboliten oberhalb der Grenz- und Leitwerte gefunden, verpflichtet das BVL die Zulassungsinhaber der betroffenen Mittel, den Ursachen nachzugehen und eine Fundaufklärung durchzuführen.

Die Ziele eines Fundaufklärungsverfahrens sind die Untersuchung der Ursachen für die Überschreitung von Grenz- und Leitwerten im Grundwasser, die Identifikation von relevanten Überschreitungen (also Einträgen, die trotz sachgerechter Anwendung verursacht wurden), sowie die Überprüfung der Wirksamkeit der vom BVL getroffenen Managementmaßnahmen und ggf. eine Verschärfung der Zulassungsbedingungen.

Neben dem Instrument der Fundaufklärung hat das BVL die Möglichkeit, den bzw. die Zulassungsinhaber von Pflanzenschutzmitteln zur Durchführung eines systematischen mehrjährigen Nachzulassungsmonitorings im Grundwasser zu verpflichten, um offenen Fragen nach der Fundaufklärung nachzugehen.

Zur Unterstützung für Wasserversorger und Behörden hat das Umweltbundesamt unter Mitarbeit des BVL eine Empfehlungsliste [9] für das Monitoring von 52 PSM-Metaboliten veröffentlicht, welche Priorisierungen für Messprogramme in landwirtschaftlich geprägten Gebieten vorschlägt. 1,2,4-Triazol ist als relevanter Metabolit Bestandteil dieser Liste.

Sollten die Überwachungsprogramme oder die Fundaufklärung auf Überschreitungen der zulässigen Konzentrationen trotz eines sachgerechten Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln hinweisen, werden weitere Maßnahmen geprüft. Diese

Maßnahmen können unter anderem darin bestehen, dass ein Pflanzenschutzmittelwirkstoff nicht auf Bodenarten ausgebracht werden darf, bei denen z.B. eine starke Neigung zur Versickerung zu erwarten ist. Die Ausbringung kann zudem auf bestimmte Zeitpunkte begrenzt werden, z. B. ausschließliche Frühjahrsapplikation, bei der ein schneller Abbau aufgrund von erhöhten Temperaturen stattfindet und auch die vertikale Wasserbewegung durch erhöhte Wasserverdunstung vom Boden und durch die Pflanzen (Evapotranspiration) im Sommer gering ist. Auch kann die Aufwandmenge reduziert werden, durch z. B. Reduktion der Anzahl der Behandlungen oder einer Festlegung, dass das Mittel nur zu einem späten Entwicklungszeitpunkt der Kulturpflanze eingesetzt werden darf, so dass ein geringerer Anteil auf den Boden gelangt. Abb. 3 gibt einen Überblick über bereits für andere Wirkstoffe implementierte Anwendungsbestimmungen.



Abbildung 3: Mögliche Risikomanagementmaßnahmen zum Schutz des Grundwassers

Fazit und Ausblick

Die Bildung von 1,2,4-Triazol aus verschiedenen Wirkstoffen von Pflanzenschutzmitteln und Bioziden sowie aus Düngern stellt das BVL als Zulassungsbehörde vor Herausforderungen, da vermutlich keine monokausalen Zusammenhänge bezüglich der betroffenen Eintragspfade ermittelt werden können. Zudem liegt die Regulierung von Düngemitteln und Bioziden nicht innerhalb der Zuständigkeit des BVL.

Die Berücksichtigung von Monitoringergebnissen in Zulassungsentscheidungen gewinnt zunehmend an Bedeutung und bedarf einer EU-weiten Harmonisierung. In diesem Zusammenhang hat eine europäische Arbeitsgruppe, die durch die SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) ins Leben gerufen wurde, eine Empfehlung [10] zur Durchführung von Monitoringstudien im Grundwasser veröffentlicht.

Literatur

- [1] VERORDNUNG (EG) Nr. 1107/2009 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 21. Oktober 2009 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln und zur Aufhebung der Richtlinien 79/117/EWG und 91/414/EWG des Rates
- [2] Pflanzenschutzgesetz vom 6. Februar 2012 (BGBl. I S. 148, 1281), das zuletzt durch Artikel 4 Absatz 84 des Gesetzes vom 18. Juli 2016 (BGBl. I S. 1666) geändert worden ist
- [3] gemäß Anhang Teil 1, Buchstabe C, Punkt 2.5.1.2, Buchstabe i) der VERORDNUNG (EU) Nr. 546/2011 DER KOMMISSION vom 10. Juni 2011 zur Durchführung der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich einheitlicher Grundsätze für die Bewertung und Zulassung von Pflanzenschutzmitteln
- [4] <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/projects/focus-dg-sante>
- [5] Aktuelle Information - Annex to ECHA News - 20 March 2019 - The Committee for Risk Assessment (RAC) adopted 16 opinions – schlägt Einstufung als Repr. 1B vor
- [6] FRAC Classification of Fungicides – FRAC mode of Action Poster – CropLife International Fungicide Resistance Action Committee, March 2019
- [7] <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.005.476>
- [8] Aden et al. (2002), Schutz des Grundwassers vor Pflanzenschutzmitteleinträgen: Leitlinie zur Aufklärung von Funden und zur Durchführung von zulassungsbegleitenden Monitoringstudien, Nachrichtenbl. Deu. Pflanzenschutzd., 54(5), S. 125-129
- [9] Banning, H. et al. (2019) Empfehlungsliste für das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Grundwässern; Umweltbundesamt. www.umweltbundesamt.de/empfehlungsliste
- [10] Gimsing, A.L., Agert, J., Baran, N. et al. (2019): Conducting groundwater monitoring studies in Europe for pesticide active substances and their metabolites in the context of Regulation (EC) 1107/2009; J Consum Prot Food Saf; <https://doi.org/10.1007/s00003-019-01211-x>

Korrespondenzadresse

Celina Teuner
 Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)
 Abteilung Pflanzenschutzmittel
 Messeweg 11/12
 D-38104 Braunschweig
 E-Mail: celina.teuner@bvl.bund.de
 Fon ++49-(0)531-299 3520
 Fax ++49-(0)531-299 3002
<http://www.bvl.bund.de>

Verwendung mechanistischer Effekt-Modelle in der prospektiven Umweltrisikobewertung von Pflanzenschutzmitteln

Andreas Focks (andreas.focks@wur.nl)

Abstract

Toxikokinetisch-toxikodynamische (TKTD) Modelle sollen relevante Informationen für die Umweltrisikobewertung von Pestiziden liefern, insbesondere für die Extrapolation von Beobachtungen unter konstanter Exposition zu Effekten unter zeitvariabler Exposition. Ein aktuelles wissenschaftliches Gutachten der Europäischen Lebensmittelsicherheitsbehörde (EFSA) analysiert, wie TKTD-Modelle die Überlebensraten unter zeitlich variablen Konzentrationen vorhersagen können. Am Beispiel von Daten zum Effekt des Fungizides Propiconazol auf das Überleben des Flohkrebse *Gammarus pulex* wird in diesem Artikel gezeigt, wie TKTD Modelle aus der Klasse der GUTS-Modelle („General Unified Threshold Models of Survival“) kalibriert und validiert werden, und letztlich zur Berechnung des Risikos von realistischen, zeitlich variablen Expositionen für das Überleben der Flohkrebse verwendet werden können.

Schlüsselwörter

Mechanistische Effekt-Modelle, Pflanzenschutzmittel-Zulassung, TKTD, GUTS

Die Verwendung von mechanistischen Effekt-Modellen zur Vorhersage der Überlebenswahrscheinlichkeiten von Individuen unter zeitlich variablen Expositionen

In der prospektiven Umweltrisikobewertung von Pflanzenschutzmitteln werden aktive Substanzen und Pflanzenschutzmittel in einem gestuften Verfahren bewertet. Werden die Anforderungen einer Stufe nicht erfüllt, kann der aktive Inhaltsstoff oder das Produkt nicht zugelassen werden, es sei denn, auf der nächsthöheren Ebene kann die Unbedenklichkeit nachgewiesen werden. Die Stufen in diesem Bewertungsverfahren haben dabei den Anspruch, schrittweise weniger konservativ in der Risikoschätzung und näher an einem realistischen Risiko zu sein. Vielleicht am stärksten ausgearbeitet ist dieses Prinzip der gestuften Risikobewertung im aquatischen Bereich. Hier ist in der momentan gültigen Leitlinie der Europäischen Lebensmittelsicherheitsbehörde (EFSA) eine Bewertung in bis zu vier Stufen vorgesehen (EFSA PPR Panel 2013). Die erste Stufe der Risikobewertung basiert dabei auf ökotoxikologischen Tests mit einer geringen Anzahl von Arten, die in Abhängigkeit von der Art und dem Wirkmechanismus der verwendeten Substanz festgelegt werden. Die in ökotoxikologischen Tests ermittelte kritische Wirkstoffkonzentration, die im Fall von Insektiziden zum Beispiel am Wasserfloh *Daphnia magna* oder an der Zuckmückenlarve *Chironomus riparius* getestet werden, wird durch einen hohen Sicherheitsfaktor (in der Regel 100) geteilt, um die so ermittelte kritische Konzentration mit erwarteten Umweltexpositionen vergleichen zu können. In der zweiten Stufe der Risikobewertung können

verschiedene Verfeinerungen verwendet werden, zum Beispiel können zusätzliche Arten getestet und, basierend auf einer theoretischen Sensitivitätsverteilung („species sensitivity distributions“ – siehe z.B. Posthuma et al. 2019), kritische Konzentrationen bestimmt werden. Eine andere Option ist, die ökotoxikologischen Tests unter realistischeren Expositionsbedingungen zu wiederholen. So werden in Standard-Ökotoxizitätstests normalerweise möglichst gleichbleibende Expositionskonzentrationen im Wasser angestrebt. Solch quasi-konstante Bedingungen sind zwar zur Vergleichbarkeit von Testergebnissen vorteilhaft, werden allerdings in der Umwelt kaum vorgefunden, wo statt dessen durch Sprühdraht, Oberflächenablauf, oder Drainage verursachte Wasserkonzentrationen im Laufe kurzer Zeit stark schwanken können. Derart zeitlich variable Expositionen können in Labortests nachgestellt werden, und die Auswirkungen auf Überleben und Mobilität von Wasserwirbellosen, Fischen oder Wasserpflanzen getestet werden. Solche Tests sind allerdings zeit- und kostenaufwändig und können nur eine sehr kleine Anzahl zeitlich variabler Expositionsszenarien berücksichtigen.

An dieser Stelle werden von einer aktuellen EFSA Leitlinie zur aquatischen Risikobewertung toxikokinetisch-toxikodynamische (TKTD) Modelle als Alternativen benannt, um Effekte auf das Überleben, aber auch subletale Effekte wie zum Beispiel auf Reproduktion oder Wachstum unter zeitlich variablen Expositionen zu analysieren (EFSA PPR Panel 2013). Weil es zu Verfügbarkeit und Bewertung der Qualität solcher TKTD Modelle bislang keine internationalen oder nationalen Leitlinien gab, hat eine EFSA-Arbeitsgruppe vom Januar 2017 bis Juni 2018 an einem entsprechenden wissenschaftlichen Gutachten gearbeitet.

Dieses Gutachten enthält einen Überblick über den momentanen Stand der Forschung zu mechanistischen Effektmodellen des TKTD-Typs (EFSA PPR Panel 2018). Einzelne Modelle werden näher vorgestellt und in Teilen analysiert. In weiteren Teilen des EFSA Gutachtens werden Beispiele für eine mögliche Verwendung dieser Modelle gegeben und Evaluierungskriterien für Risikobewerter in Behörden und Ämtern ausgearbeitet. Dieser Artikel stellt Grundzüge aus dem wissenschaftlichen Gutachten der EFSA vor und zeigt Prinzipien der Modellierung anhand eines Beispieldatensatzes.

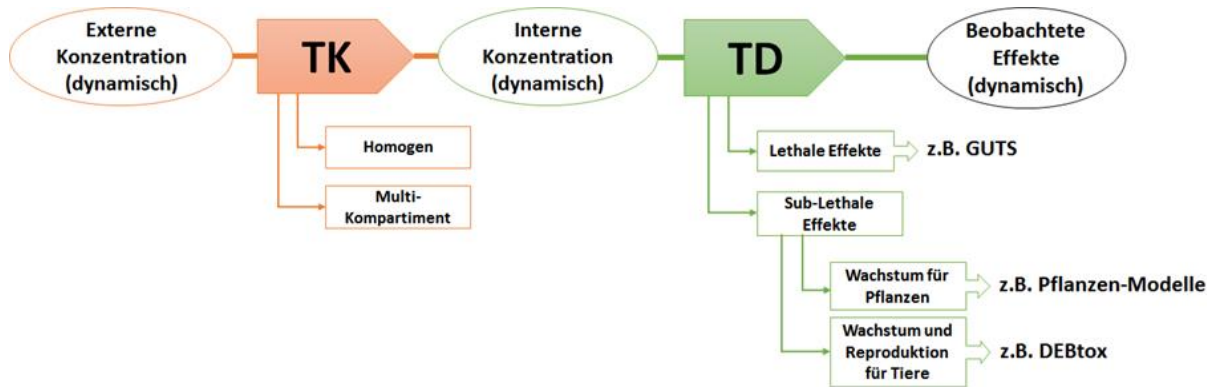


Abbildung 1: Generelles Schema von toxikokinetisch-toxikodynamischen Modellen (adaptiert nach EFSA PPR Panel 2018).

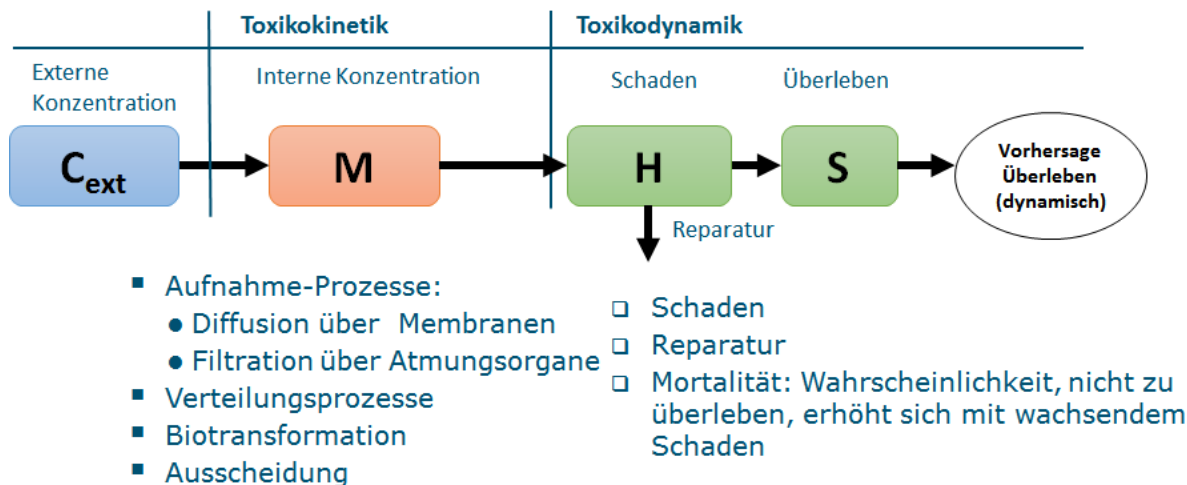


Abbildung 2: Modellstruktur von TKTD Modellen aus der GUTS (General Unified Threshold Models of Survival) Kategorie (adaptiert nach EFSA PPR Panel 2018)

Was sind TKTD Modelle?

Das allgemeine Prinzip von TKTD Modellen besteht darin, dass sie mit Hilfe von Differentialgleichungen eine externe Konzentration auf eine dynamische interne Konzentration in einem Zielorganismus übertragen (Abbildung 1). Diese Übertragung erfolgt in den einfachen Modellen in einem Zwei-Kompartiment Modell (extern-intern), in anderen Modellen werden mehrere interne Kompartimente unterschieden, gerade wenn es um die Modellierung höherer Lebewesen wie zum Beispiel von Fischen geht. Prozesse, welche an dieser Übersetzung von externen in interne Konzentrationen beteiligt sind, werden unter dem Sammelbegriff ‚Toxikokinetik‘ zusammengefasst.

Ein zweiter genereller Schritt in den TKTD Modellen verbindet dann die modellierte interne Schadstoffdynamik mit einem modellierten Schaden, der durch einen eher abstrakten und damit nicht direkt messbaren Zustand abgebildet wird. Dieser interne Schadenszustand hat dann in einem letzten Schritt der Modellierung Auswirkungen auf die beobachtbare Effektdynamik, das heißt zum Beispiel auf die zeitliche Dynamik von reduziertem Überleben, Wachstum oder Reproduktion. Generell werden TKTD-Modelle anhand beschriebener Effekte in drei Klassen unterschieden: GUTS -Modelle („General

Unified Threshold Models of Survival“; z.B. Jager et al., 2011, Jager und Ashauer 2018) zur Beschreibung von Effekt auf das Überleben, DEBtox Modelle (Dynamic Energy Budget Toxizitäts-Modelle, z.B. Jager und Zimmer, 2012) welche Effekte auf Wachstum oder Reproduktion von Wasserwirbellosen oder Fischen beschreiben, und Modelle zur Beschreibung von Effekten auf Primärproduzenten wie Wasserpflanzen oder Algen (z.B. Heine et al., 2016; Schmitt et al., 2013).

GUTS-Modelle

TKTD-Modelle aus dem GUTS-Framework beschreiben das erwartete Überleben von Individuen, die zeitlich variablen chemischen Konzentrationen ausgesetzt sind. Diese GUTS-Modelle sind strukturell einfach und bestehen aus drei bis vier Gleichungen. Das ultimative Ziel von GUTS-Modellen ist die Vorhersage des Überlebens von Individuen unter nicht getesteten Expositionsbedingungen. Innerhalb dieses Modell-Frameworks stehen als die beiden einfachsten Versionen das *Stochastic Death*-Modell (GUTS-RED-SD) und das *Individual Tolerance*-Modell (GUTS-RED-IT) zur Verfügung.

Dabei beschreiben toxikokinetische Parameter Prozesse wie zum Beispiel Diffusion über Membranen, Filtration über Atmungsorgane, aber auch Verteilungsprozesse, Biotransformation oder Ausscheidung (Abbildung 2). In der einfachsten Modellvariante werden diese Prozesse in einem Sammel-Parameter (k_D – ‚dominant rate constant‘) zusammengefasst. Toxikodynamische Prozesse modellieren einen internen Schadenszustand und dessen Auswirkung auf das Überleben, und berücksichtigen dabei Schadensereignisse im Organismus, wie je nach Wirkmechanismus z.B. die Blockierung von Enzymen bei Acetylcholinesterase-Inhibitoren wie Organophosphat-Insektiziden, oder eine Störung der Signalübertragung im Nervensystem wie bei Neonicotinoid-Insektiziden.

Hier unterscheiden sich die beiden genannten Modellversionen: während das GUTS-RED-SD Modell annimmt, dass ein interner kritischer Schwellenwert z konstant in allen Individuen ist, und die Mortalität als Zufallsprozess mit einer bestimmten Rate k_k nach Überschreiten des Schwellenwertes eintritt (‚stochastic death‘), geht das GUTS-RED-IT Modell davon aus, dass der kritische Schwellenwert eine individuelle Eigenschaft ist (‚individual tolerance‘), die in einer Gruppe von Organismen einer durch den Median aller Schwellenwerte α und die Breite der Verteilung β zusammengefassten Verteilung folgt. Im IT Modell erfolgt der Tod unmittelbar nach Überschreitung des Schwellenwertes.

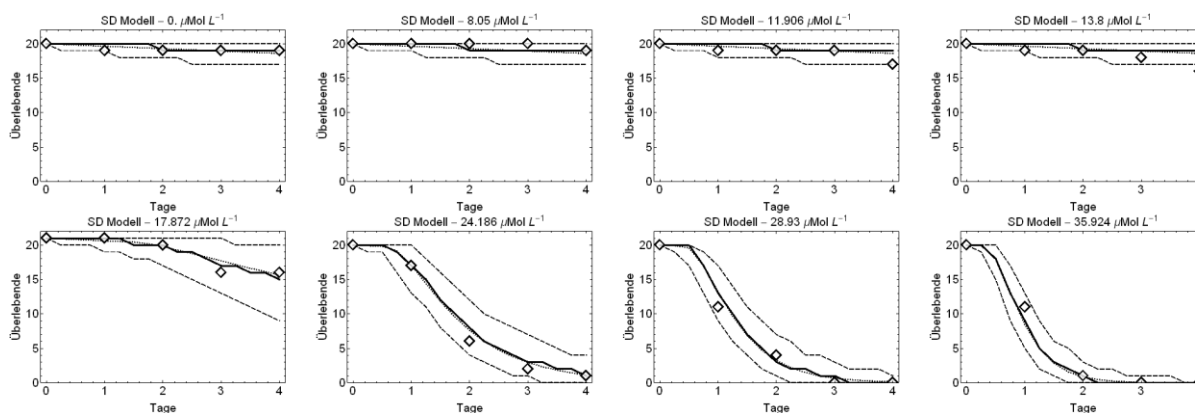


Abbildung 3: Kalibrierung des GUTS-RED-SD Modells am Beispiel von Daten zum Überleben des Flohkrebsses *Gammarus pulex* unter Propiconazol-Exposition (Daten aus Nyman et al., 2012). Die Symbole stellen beobachtete Überlebensraten dar, durchgezogene Linien zeigen die kalibrierte Überlebensrate, und die gestrichelten Linien den 90% Konfidenzbereich. Expositionskonzentrationen werden im Titel der einzelnen Abbildungen angegeben. Kalibrierte Parameter des hier gezeigten GUTS-RED-SD Modells sind $k_D = 2.14$ (Zeit⁻¹), $k_k = 0.14$ (Zeit⁻¹ L µg⁻¹) und $z = 17.07$ (µg/L). Details zur Kalibrierung in EFSA PPR Panel 2018.

Validierung

Für eine Anwendung von GUTS-Modellen in der regulatorischen Risikobewertung ist es erforderlich, die Qualität von Modellvorhersagen zu überprüfen oder, mit anderen Worten, zu validieren. Diese Validierung erfolgt dadurch, dass Vorhersagen der Überlebensraten der Organismen unter Exposition von nicht für die Kalibrierung verwendeten Konzentrationsprofilen gemacht und diese Vorhersagen mit entsprechenden experimentellen Beobachtungen verglichen werden. Das EFSA Gutachten schlägt dabei verschiedene Aspekte für die Validierungsexperimente vor, u.a. das Testen von zeitlich

Diese Modellannahmen stellen eine starke Vereinfachung der tatsächlichen Prozesse dar, aber erlauben eine standardisierte Nutzung unter minimaler Verfügbarkeit von Daten. Spezies- und chemikalienspezifische Informationen werden mittels der Kalibrierung der genannten Modellparameter an Überlebensdaten ermittelt. Beobachtungen aus Standardtests zur akuten oder chronischen Toxizität sind dabei oft die einzigen Datenquellen, die zur Verfügung stehen.

Wie werden GUTS Modelle verwendet?

Kalibrierung

GUTS Modelle müssen für jede Kombination von Spezies und Wirkstoff kalibriert werden, d. h., die Modellparameter werden mittels eines Minimierungsalgorithmus so angepasst, dass experimentell beobachtete Überlebensraten über der Zeit möglichst genau durch die Modellgleichungen wiedergegeben werden. Modellparameter werden dabei mittels numerischer Methoden (‚likelihood ratio‘-Methode, siehe z.B. Ashauer et al., 2016) inklusive der Parameterunsicherheiten geschätzt. Auf diese Weise ermittelte optimale Parameter erlauben es in der Regel, das Überleben der Organismen an mehreren Beobachtungszeitpunkten in allen Expositionsniveaus mit nur drei Parametern zu beschreiben (Abbildung 3).

variablen Expositionskonzentrationen, die Verwendung von unterschiedlichen Konzentrationsniveaus, und wie der zeitliche Abstand der Konzentrationspulse festgelegt werden sollte. Dabei sollten die Modellvorhersagen Parameterunsicherheiten und stochastische Einflüsse auf das modellierte Überleben in kleinen Gruppen von Organismen berücksichtigen (siehe auch Ashauer et al., 2016; EFSA PPR Panel 2018).

Ein Beispiel mit Literaturdaten zur Auswirkung des Fungizides Propiconazol auf den Flohkrebs *Gammarus pulex* (Nyman et al., 2012) zeigt das Überleben unter zeitlich variablen Expo-

sitionsmustern, und die entsprechenden Modellvorhersagen mit GUTS-RED-SD und GUTS-RED-IT (Abbildung 4). Dieses Beispiel wird im EFSA Gutachten ausführlicher dargestellt (EFSA PPR Panel 2018). Die Qualität der Vorhersagen wird mittels qualitativer Interpretation der Übereinstimmung zwischen Modellvorhersagen und Daten in Verbindung mit einer Anzahl von quantitativen Kriterien durchgeführt. Die drei vom EFSA Gutachten vorgeschlagenen Kriterien berücksichtigen die Unsicherheiten in Modellvorhersage und Daten (‚Posterior predictive check‘, PPC), messen die Übereinstimmung im zeitlichen Verlauf (‚Normalised root mean square error‘, NRMSE) und die finale Mortalitätsrate (‚survival probability prediction error‘, SPPE).

Für das gegebene Beispiel erreichen sowohl das GUTS-ED-SD als auch das GUTS-RED-IT Modell eine gute qualitative Übereinstimmung mit den Daten. Dieses zeigt sich dadurch, dass zu den Zeitpunkten der Puls-Expositionen beide Modelle mit einer Reduzierung der Überlebensraten reagieren, auch wenn die genauen Niveaus vom SD Modell unterschätzt und vom IT Modell überschätzt werden. Die quantitativen Kriterien liegen für beide Modelle in einem akzeptablen Rahmen (siehe Beschriftung zu Abbildung 4), wobei das SD Modell leicht konservativere Vorhersagen liefert und somit bei der Auswertung von Vorhersagen eventuell stärker berücksichtigt werden könnte.

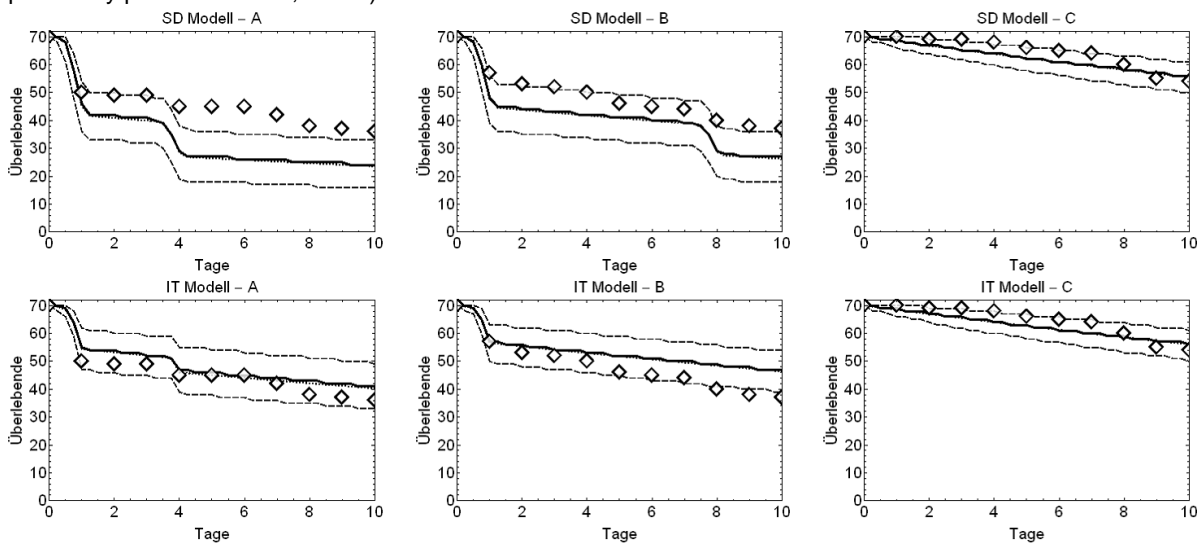


Abbildung 4: Validierung der GUTS Modelle am Beispiel von Daten zu Überleben des Flohkrebess *Gammarus pulex* unter zeitlich variabler Propiconazol Exposition (Daten aus Nyman et al., 2012). Die Symbole stellen beobachtete Überlebensraten dar, durchgezogenen Linien zeigen die mittlere vorhergesagte Überlebensrate, die gestrichelten Linien den 90% Konfidenzbereich. Im Expositionsszenario A wurden die Gammariden an Tag 1 und 4 Pulskonzentrationen von 28 $\mu\text{mol/L}$ ausgesetzt, im Szenario B an den Tagen 1 und 7 den gleichen Konzentrationen. In Szenario C wurden die Gammariden über 10 Tage unter einer konstanten Konzentration von 4.6 $\mu\text{mol/L}$ gehalten. Für das SD Modell liegt der PPC bei 41%, der NRMSE bei 23% und der SPPE bei 17.2% und 14.3% für die Szenarien A und B. Für das IT Modell liegt der PPC bei 86%, der NRMSE bei 11% und der SPPE bei -7.2% und -14.3% für die Szenarien A und B.

Vorhersage von Überlebenswahrscheinlichkeiten unter zeitlich variablen Expositionen

Letztendlich können kalibrierte und erfolgreich validierte GUTS Modelle zur Vorhersage von beliebig vielen zeitlich variablen Expositionen verwendet werden, wie sie zum Beispiel aus der Vorhersage von Wasserkonzentrationen mit Hilfe der FOCUS Oberflächenwasser-Software resultieren. Dabei wird jedoch häufig für ein Expositionenprofil keine signifikante Verringerung der Überlebenswahrscheinlichkeiten berechnet. Um das Risiko eines bestimmten Expositionenprofils trotzdem sinnvoll quantifizieren zu können, wird im EFSA Gutachten die Berechnung von profilspezifischen Multiplikations-Faktoren empfohlen (‚Lethal-profile factor 50%‘, LP50). In diesem Verfahren wird ein Profil so lange mit ansteigenden Faktoren multipliziert, bis das Modell am Ende eine bestimmte Überlebenswahrscheinlichkeit vorhersagt (für weitere Einzelheiten siehe EFSA PPR Panel 2018). Die für die Risikobewertung verwendete Größe ist dabei der LP50, d.h. der Multiplikationsfaktor, der z.B. zu 50% Mortalität zum Ende eines

Konzentrationsprofils führt. Dieses Prinzip wurde von Ashauer und Kollegen als ‚Margin of safety‘ in die Literatur eingeführt (Ashauer et al., 2013).

Für Propiconazol wurden 10 vorhergesagte Expositionenprofile in Wasser erstellt (Abbildung 5). Diese Profile wurden als Eingabedaten für die Modelle GUTS-RED-SD und GUTS-RED-IT verwendet, und jeweilige LP₅₀ Werte berechnet (Tabelle 1). Der Vergleich mit den einfacheren TER-Werten zeigt eine verblüffend konsistente Berechnung des Risikos mit Hilfe der GUTS Modelle. Aus den Tabelleneinträgen ist gut ersichtlich, dass für Expositionenprofile, bei denen die Konzentration nahezu konstant bleibt (z. B. Profile 1, 3, 6 und 8 in Abbildung 5), die LP₅₀-Werte mit den TER nahezu identisch sind. In Fällen jedoch, in denen das Expositionenprofil stark zeitvariabel ist (d.h. mit einigen Spitzen und vielen Phasen mit niedrigeren Konzentrationen dazwischen, z. B. Profile 2, 4, 7, 9 und 10 in Abbildung 5), sind LP₅₀-Werte deutlich höher als die TER-Werte. Dies weist darauf hin, dass für einige getestete Expositionenprofile das Risiko geringer ist,

als es aus Tier 1-Berechnungen hervorgeht. Es zeigt sich auch, dass die Anwendung von GUTS-Modellierung im Gegensatz

zu den TER-Berechnungen zwischen verschiedenen Qualitäten von Expositionsprofilen unterscheiden kann

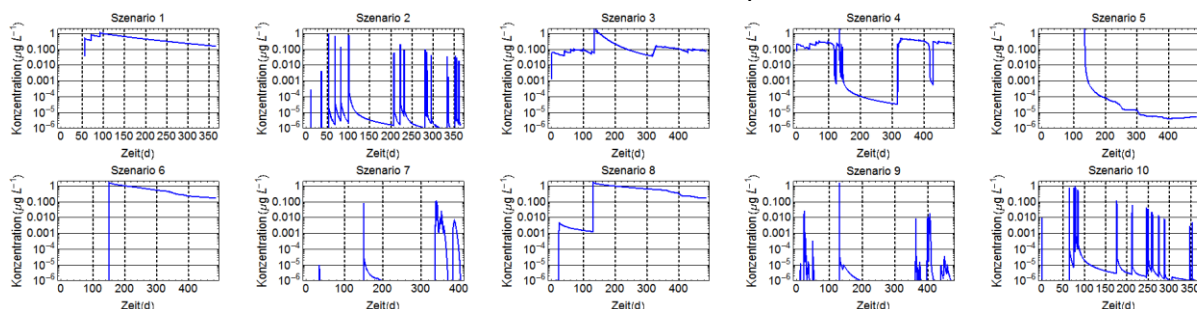


Abbildung 5: Konzentrationsverläufe für 10 FOCUS-Expositionsszenarien, ID-Nummern sind in den Diagrammtiteln angegeben. Weitere Details zu den FOCUS-Szenarien in Tabelle 1.

Tabelle 1: Analyse der Risikoschätzungen, zum einen auf Toxizitäts-Expositions-Verhältnissen beruhend ('toxicity-exposure-ratio', TER), zum anderen in Form von mittels der GUTS-RED-SD und GUTS-RED-IT berechneten LP_{50} Werte. TER Werte in dieser Tabelle basieren auf einem LC_{50} Wert für *G. pulex* von $19.2 \mu\text{mol L}^{-1}$. G: Getreide

Szenario	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Applikation	Apfel	Apfel	G	G	G	G	G	G	G	G
FOCUS OW Szenario	R1 pond	R2 stream	D1 ditch	D1 stream	D3 ditch	D4 pond	D4 stream	D5 pond	D5 stream	R4 stream
PEC_{max} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	1.13	2.01	10.56	8.06	9.08	1.67	2.27	1.67	2.40	3.00
TER	17	10	2	2	2	12	8	11	8	6
LP_{50} SD Modell	17	44	3	20	12	12	205	12	195	39
LP_{50} IT Modell	17	49	3	24	16	12	250	12	237	39

Fazit und Ausblick

Die Auswertung der FOCUS-Oberflächenwasserbelastungsprofile durch die GUTS-Modellierung zeigt, dass die Methode für konstante Expositionsprofile gleichbleibende Risikoabschätzungen liefert, während das Risiko für zeitvariable Profile verfeinert wird. Dieses und andere Anwendungsbeispiele unterstreichen den Nutzen, den mechanistische Effektmodelle in der regulatorischen Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln haben. Weitere Entwicklungen und Standardisierungen der DEBtox Modelle und von artspezifischen Pflanzenmodellen werden in naher Zukunft erwartet.

Literatur

Ashauer R, Albert C, Augustine S, Cedergreen N, Charles S, Ducrot V, Focks A, Gabsi F, Gergs A, Goussen B, Jager T, Kramer NI, Nyman AM, Poulsen V, Reichenberger S, Schafer RB, Van den Brink PJ, Veltman K, Vogel S, Zimmer EI and Preuss TG, 2016. Modelling survival: exposure pattern, species sensitivity and uncertainty. *Scientific Reports*, 6, 29178.

Ashauer R, Thorbek P, Warinton JS, Wheeler JR and Maund S, 2013. A method to predict and understand fish survival under dynamic chemical stress using standard ecotoxicity data. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32, 954–965.

EFSA PPR Panel (EFSA Panel on Plant Protection Products and their Residues), 2013. Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters. *EFSA Journal*, 11(7), 3290, 268 pp. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2013.3290>

EFSA PPR Panel (EFSA Panel on Plant Protection Products and their Residues), 2018. Scientific Opinion on the state of the art of Toxicokinetic/Toxicodynamic (TKTD) effect models for regulatory risk assessment of pesticides for aquatic organisms. *EFSA Journal*, 16(8), 5377, 188 pp. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5377>

Heine S, Schild F, Schmitt W, Kriebler R, Goerlitz G and Preuss TG, 2016a. A toxicokinetic and toxicodynamic modeling approach using *Myriophyllum spicatum* to predict effects caused by short-term exposure to a sulfonylurea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35, 376–384.

Jager T, Albert C, Preuss TG and Ashauer R, 2011. General unified threshold model of survival – a toxicokinetic-toxicodynamic framework for ecotoxicology. *Environmental Science and Technology*, 45, 2529–2540.

Jager T and Zimmer E, 2012. Simplified dynamic energy budget model for analysing ecotoxicity data. *Ecological Modelling*, 225, 74–81.

Jager T and Ashauer R, 2018. Modelling survival under chemical stress. Lean, 185 pp. Available online: https://leanpub.com/guts_book

Nyman AM, Schirmer K and Ashauer R, 2012. Toxicokinetic-toxicodynamic modelling of survival of *Gammarus pulex* in multiple pulse exposures to propiconazole: model assumptions, calibration data requirements and predictive power. *Ecotoxicology*, 21, 1828–1840.

Posthuma L, van Gils J, Zijp MC, van de Meent D and de Zwart D, 2019. Species sensitivity distributions for use in environmental protection, assessment, and management of aquatic ecosystems for 12 386 chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 38(4), 905-917.

Schmitt WH, Bruns E, Dollinger M and Sowig P, 2013. Mechanistic TK/TD-model simulating the effect of growth inhibitors on Lemna populations. *Ecological Modelling*, 255, 1–10.

Korrespondenzadresse

Dr. Andreas Focks
Wageningen Environmental Research,
Droevendaalsesteg 3a,
6700 AA Wageningen, The Netherlands
E-Mail: andreas.focks@wur.nl

„Risk Profiler“ im Einsatz – ein Vergleich der Umweltrisikoprofile von Insektiziden

Tobias Frische¹ (tobias.frische@uba.de), Andreas Höllrigl-Rosta² (andreas.hoellrigl-rosta@uba.de), Susanne Bär¹ (susanne.baer@uba.de), Pia Kotschik¹ (pia.kotschik@uba.de), Christian Ullrich¹ (christian.ullrich@uba.de)

¹Umweltbundesamt, Fachgebiet IV 1.3 Pflanzenschutzmittel

²Umweltbundesamt, Fachgebiet IV 2.1 Informationssysteme Chemikaliensicherheit

Abstract

In der präsentierten Fallstudie wurde ein Vergleich der Umweltrisikoprofile von vier alternativ im Obstbau eingesetzten Insektiziden vorgenommen. Die Profile wurden mit einer im Umweltbundesamt entwickelten Software-Anwendung („Risk Profiler“) generiert und stellen eine umfangreiche Datenmatrix von Risikoquotienten der ersten Bewertungsstufe („Tier 1“) dar, d.h. die Berechnung der Risikoquotienten erfolgte auf Grundlage von Standardannahmen zur Exposition sowie Standarddaten (Labor) zur Toxizität. Die Ergebnisse verdeutlichen die grundsätzlichen Herausforderungen der vergleichenden Stoffbewertung im Blick auf Umfang und Auswahl der Daten, Datenlücken sowie Datenqualität und unterstreichen den Forschungs-, Entwicklungs- und Diskussionsbedarf für das „regulatorische Neuland“ der vergleichenden Stoffbewertung.

Einleitung

Die prospektive Bewertung der Umweltrisiken von Chemikalien gemäß stoffrechtlicher Regelungen erfolgt überwiegend isoliert für einzelne Stoffe. Eine vergleichende Bewertung von für den jeweiligen Einsatzzweck alternativ geeigneten Stoffen – mit dem Ziel, die aus Umweltsicht vorzüglichste Alternative zu identifizieren – findet üblicherweise nicht statt. Dies gilt grundsätzlich auch für die Umweltprüfung in der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln (PSM). Und auch in der Entscheidung des Anwenders zwischen alternativ einsetzbaren PSM für denselben Pflanzenschutzzweck dominieren praktische und betriebswirtschaftliche Erwägungen. Wichtig zu betonen ist hier, dass auch zugelassenen PSM ein umweltschädigendes Potenzial innewohnt und nur die aus der jeweiligen konkreten Anwendungssituation (sog. Indikationszulassung) resultierenden Umweltrisiken als akzeptabel eingestuft wurden. Mit Artikel 50 der unmittelbar in Deutschland geltenden europäischen PSM-Verordnung 1107/2009/EG wurde aber als neues regulatorisches Instrument die vergleichende Bewertung eingeführt. Diese ist für solche PSM durchzuführen, deren Wirkstoffe als Substitutionskandidaten (CfS, candidates for substitution) eingestuft wurden. Für diese Einstufung ist maßgeblich, ob die Wirkstoffe zwei von drei aus Umweltsicht unerwünschte intrinsische Eigenschaften (PBT = persistent, bioakkumulierend und toxisch) aufweisen. Allerdings gibt es bisher kein EU-weit harmonisiertes Verfahren für die vergleichende Bewertung, d.h. die EU-Mitgliedstaaten setzen diese individuell um. Aber auch vom PSM-Anwender ist eine vergleichende Bewertung nach den „Allgemeinen Grundsätzen des integrierten Pflanzenschutzes“ (Anhang III der Richtlinie 129/2009/EG) gefordert: „Die eingesetzten Pestizide müssen

soweit zielartenspezifisch wie möglich sein und die geringsten Nebenwirkungen auf (...) Nichtzielorganismen und die Umwelt haben.“ Die skizzierten Beispiele zeigen den Bedarf für eine vergleichende Bewertung von PSM auf, für deren Durchführung fehlen aber wissenschaftlich fundierte und regulatorisch bewährte Methoden und Entscheidungsregeln. Die im Folgenden präsentierte Fallstudie – ein Vergleich der Umweltrisikoprofile von Insektiziden – ist als ein erster Schritt des Umweltbundesamtes (UBA) in dieses „regulatorische Neuland“ zu verstehen.

Vorgehensweise

Die Prüfung der ökotoxikologischen Risiken für nicht zu bekämpfende Organismen („Nichtzielorganismen“) erfolgt in der PSM-Zulassung nach einem gestuften Verfahren („tiered risk assessment“), wobei das Grundprinzip auf allen Stufen identisch ist: Vergleich der infolge der Anwendung eines PSM zu erwarteten Exposition mit als kritisch definierten Effektkonzentrationen oder –dosen. Veranschaulicht für Wasserorganismen: Liegt die erwartete Umweltkonzentration („predicted environmental concentration“, PEC) im an die Anwendungsfläche angrenzenden Gewässer hinreichend weit unterhalb des relevanten Effektwertes (z.B. EC50-Wert für akute Effekte bei Fischen), gilt das akute Risiko für Fische als akzeptabel. Die sich errechnenden Quotienten aus Effekt- und Expositionswert stellen die Risikoindikatoren („toxicity-exposure-ratio“, TER-Werte) dar, welche mit gesetzlich festgelegten Akzeptabilitätskriterien („TER-Trigger“; im Beispiel Fisch akut Faktor 100) verglichen werden. Diese TER-Trigger sollen verbleibende Extrapolationsunsicherheiten in der Risikobewertung auffangen (d.h. Synonym Unsicherheitsfaktoren). Wird der TER-Trigger in der ersten Bewertungsstufe (Tier 1) – welcher Standardannahmen zur Exposition sowie Standarddaten (Labor) zur Toxizität zugrunde liegen – nicht erreicht, so bedeutet dies „nicht zulassungsfähig“. Allerdings kann der Antragsteller durch eine verfeinerte Risikobewertung („higher tier“) den Nachweis führen, dass unter realistischeren Anwendungsbedingungen des PSM keine unververtretbaren Auswirkungen zu erwarten sind. Diese Verfeinerung kann sowohl auf Seite der Exposition (z. B. mit aufwändigeren PEC-Modellierungen) oder der Toxizität (z.B. komplexere experimentelle Studien wie aquatische Mesokosmen oder Freilandstudien) erfolgen. Die Tier 1-Risikobewertung dient im Sinne eines Filterkonzeptes somit dazu, mit einem möglichst konsistenten und vergleichbaren Ansatz kritische Prüfbereiche zu identifizieren, die anschließend genauer analysiert werden. Da die verfeinerte Risikobewertung aber nicht standardisiert

ist, sondern sehr spezifisch für jedes einzelne PSM durchgeführt wird, ist eine vergleichende Bewertung auf Grundlage der verfeinerten Bewertung nicht bzw. nur begrenzt aussagekräftig. Da sie auf einer „einheitlichen Risikowährung“ basieren, sind hingegen die Tier 1-Ergebnisse besser für die vergleichende Bewertung geeignet. Daher erfolgt der Vergleich des Umweltrisikoprofils in dieser Fallstudie auf Grundlage der Tier 1-Risikobewertung. Als Werkzeug kam dabei eine im UBA entwickelte MS Excel^R-Software-Anwendung namens „Risk Profiler“ zum Einsatz, welche mit Makros und hinterlegten Datenbanken arbeitet (Abb. 1). Im „Risk Profiler“ hinterlegt sind Tier 1-Expositionsmodelle, die Anbau-, Anwendungs- und Organismen-spezifische Parameter verknüpfen und die aktuelle PSM-Bewertungspraxis des UBA abbilden. In die im „Risk Profiler“ integrierten Datenbanken sind die für die Berechnung erforderlichen Eingangsdaten zu Expositionsrelevanten physiko-chemischen Stoffeigenschaften sowie zur Toxizität des PSM (bzw. Wirkstoff) gegenüber Nichtzielorganismen einzugeben. Als Ergebnis liefert der „Risk Profiler“ ein Risikoprofil für die durch die ebenfalls einzugebenden Anwendungsparameter beschriebene PSM-Anwendung, d.h. ein Set von insgesamt 68 Tier 1-Risikoquotienten. Diese große Zahl ergibt sich aus (i) den vielen Prüfbereichen bzw. zu berücksichtigenden Nichtzielorganismen (z.B. Vögel, Säuger, Wasserorganismen, Bodenorganismen, terrestrische Arthropoden), (ii) Berechnungen der Quotienten für akutes und langfristiges Risiko und (iii) z.T. mehrerer zu berücksichtigender Expositionspfade (z.B. Drifteintrag und Oberflächenabfluss). In einem zweiten Schritt können die mit dem „Risk Profiler“ für die einzelnen PSM errechneten Risikoprofile verglichen werden.

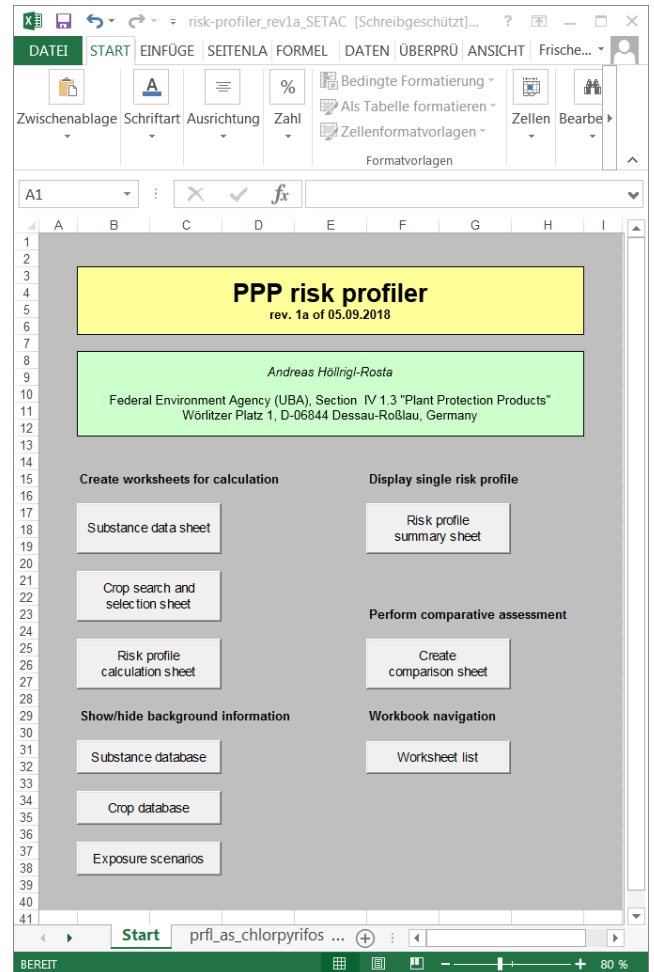


Abbildung 1: Startansicht der MS Excel^R-Software-Anwendung „Risk Profiler“ (Screenshot)

Für die vorliegende Fallstudie wurden mit dem „Risk Profiler“ die Risikoprofile für vier Insektizide erstellt und verglichen. Diese waren in den vergangenen Jahren zur Bekämpfung des Apfelwicklers (*Cydia pomonella*) in Deutschland zugelassen und kamen in Spritzanwendungen im Obstbau zum Einsatz (Tabelle 1).

Für die Erstellung der Risikoprofile wurden die erforderlichen Eingangsdaten entsprechend der aktuellen Bewertungspraxis des UBA zusammengetragen. Die Wirkstoffdaten stammen vorrangig aus den Ergebnissen der EU-Wirkstoffprüfung; zusätzlich wurde die Stoffdatenbank des UBA herangezogen.

Tabelle 1: Wirkstoffeigenschaften und Anwendungsinformationen der vier Insektizide

	Thiacloprid	Chlorpyrifos-M	Methoxyfenozid	Indoxacarb
Wirkstoffgruppe	Neonicotinoid	Organophosphat	Diacylhydrazine	Oxadiazine
Wirkmechanismus	Kontakt- und Fraßwirkung, teil-systemisch, Acetylcholinrezeptor (nAChR)-Agonist	Nicht-systemische Kontakt-, Atmungs- und Fraßwirkung, Acetylcholinesterase (AChE)-Hemmer	Selektiver Ecdyson-Agonist, löst verfrühte Häutung aus	Kontakt- und Fraßwirkung, spannungsabhängiger Natrium-Kanal-Blocker
Anwendung (Abstand)	1 x	2 x (7 Tage)	3 x (14 Tage)	4 x (10 Tage)
Aufwandrate (g / ha)	180	675	144	76,5

Ergebnisse und Diskussion

Das Ergebnis der „Risk Profiler“-Berechnungen ist eine umfangreiche Datenmatrix (4 x 68 Risikoindikatoren), die hier nicht dokumentiert werden kann. Stattdessen werden nachfolgend zentrale Ergebnisse der Analyse verkürzt in Textform präsentiert und diskutiert. Diese fokussieren auf folgende Herausforderungen der vergleichenden Bewertung:

(i) Datenlücken und Datenaggregation:

Eine Reihung der vier Insektizide gemäß der Anzahl Risikoquotienten (aus den insgesamt 68), für die jeweils das Akzeptabilitätskriterium nicht erreicht wurde, zeigt folgendes Ergebnis:

Chlorpyrifos-M (34) >> Thiacloprid (14) > Methoxyfenozid (9) = Indoxacarb (9)

Dies bedeutet, dass für Chlorpyrifos-M mit deutlichem Abstand am häufigsten ein Tier 1-Risiko angezeigt wurde, während die Unterschiede zwischen den anderen drei PSM gering ausfallen. Wird diese Auswertung allerdings auf die 36 Risikoquotienten beschränkt, für die eine symmetrische Datenbasis (d.h. die erforderlichen Daten waren jeweils für alle 4 PSM verfügbar) vorliegt, so ändert sich das Ergebnis – zumindest auf den „hinteren Plätzen“ – deutlich:

Chlorpyrifos-M (17) >> Indoxacarb (6) > Thiacloprid (3) > Methoxyfenozid (1)

Während für Chlorpyrifos-M nach wie vor die meisten Risiken angezeigt sind, vertauschen die anderen 3 PSM die Plätze in der Reihung. Dies unterstreicht die Wichtigkeit einer symmetrischen Datenbasis für eine – alle relevanten Prüfbereiche – umfassende, und damit maximal aussagekräftige vergleichende Bewertung: Je unsymmetrischer die Daten, umso mehr „hinkt“ der Vergleich. Weiterhin verdeutlicht diese simple Auswertung das Problem des Informationsverlustes bei Aggregation von Daten. So kann das Ergebnis für Chlorpyrifos-M als

pauschaler Hinweis auf ein besonders problematisches Risikoprofil interpretiert werden, in welchem Prüfbereich bzw. für welche Organismengruppe die Risiken identifiziert wurden, ist aber in solch einer simplen Auswertung nicht erkennbar.

(ii) Datenqualität („censored data“):

Soll bei der vergleichenden Bewertung das Ausmaß der Über- oder Unterschreitung der einzelnen Akzeptabilitätskriterien quantitativ genauer betrachtet werden (d.h. das Ausmaß des Risikos), so stellt sich ein weiteres Daten-typisches Problem: Insbesondere die Ergebnisse chronischer Toxizitätstest werden häufig als Nicht-Effektschwellen („no observed effect concentration“, NOEC) ermittelt, d.h. die NOEC ist die höchste Testkonzentration ohne Effekte im Experiment. Sofern keine der getesteten Konzentrationen zu statistisch signifikanten Effekten geführt hat, ist die NOEC jedoch ein „größer als“-Wert („censored data“). Diese auch aus erkenntnistheoretischen Gründen bereits seit Jahrzehnten kritisierte Studiendesignpraxis bzw. Datenqualität erlaubt keinen aussagekräftigen Vergleich des Ausmaßes des Risikos.

(iii) Pestizider Wirkmechanismus und Nebenwirkungsprofil:

Für keines der vier PSM ist ein kurzfristiges Risiko (akute Toxizität) für Vögel oder Säugetiere angezeigt, demgegenüber aber langfristige Risiken (chronische Toxizität) für Chlorpyrifos-M, Indoxacarb und Thiacloprid. Das somit relativ günstigste Ergebnis für Methoxyfenozid lässt sich mit dessen im Vergleich zu den anderen drei Wirkstoffen deutlich selektiveren Wirkmechanismus erklären: Als Ecdyson-Agonist stört dieser Wirkstoff besonders in Schmetterlingen (Ordnung *Lepidoptera*) den Häutungsprozess. Aufgrund der großen evolutionären bzw. physiologischen Distanz liegt dieser Angriffspunkt bei Wirbeltieren nicht vor, d.h. für die Wirkung von Methoxyfenozid auf Vögel und Säuger ist vermutlich „nur“ eine nicht spezifische („Baseline“-)Toxizität entscheidend. Bei den Zielorganismen evolutionär / physiologisch nahestehenden Nichtzielorganismen gibt es hingegen keinen derartigen Hinweis auf Unterschiede in der Spezifität der Wirkungsweise und damit der Nebenwirkung. So zeigen die Tier 1-Risikoindikatoren für die

Honigbiene und andere terrestrische Gliedertiere, dass alle 4 PSM hochwirksame Insektizide sind. Die zugehörigen Akzeptabilitätskriterien werden zumeist deutlich (z.T. um mehrere Größenordnungen) verfehlt, wobei abermals für Chlorpyrifos-M die höchsten Risiken indiziert sind. Um hier eine trennschärfere Aussage zu ermöglichen, müssten zusätzliche Indikatoren für die Spezifität bzw. „Breite“ der Nebenwirkung (d.h. wie viele verschiedene Organismengruppen sind potenziell betroffen) berücksichtigt werden.

(iv) Standard- und Nichtstandard-Daten:

Mit Ausnahme von Chlorpyrifos-M wird für die anderen drei PSM weder ein kurzfristiges noch ein langfristiges Risiko für den Standardtestorganismus Wasserfloh (*Daphnia magna*) angezeigt. Werden jedoch zusätzlich Nichtstandard-Daten aus Laborstudien zu anderen wasserlebenden Gliedertieren (z.B. *Chironomus riparius*) herangezogen, errechnen sich auch für Thiaclopid, Methoxyfenozid und Indoxacarb (z.T. sehr hohe) Tier 1-Risiken. Das Ergebnis für wasser- und landlebende Gliedertiere ist insofern vergleichbar, als für eine aussagekräftige vergleichende Bewertung zusätzliche, über die Standarddaten hinausgehende Studien bzw. Informationen erforderlich sind.

Fazit und Ausblick

Die Ergebnisse der Fallstudie verdeutlichen einige Herausforderungen in der vergleichenden Bewertung – und doch wurden weitergehende grundsätzliche Fragen hier gar nicht adressiert: So macht ein „echter“ Vergleich die Abwägung unterschiedlicher Risiken bzw. Schutzgüter (z.B. Wasserorganismen gegen landlebende Gliedertiere) erforderlich. Unbeantwortet ist auch, welche Stoffeigenschaften und Anwendungsparameter die Unterschiede im Risikoprofil bedingen und inwieweit sich Unterschiede in Tier 1-Risikoprofilen auch in der „verfeinerten“ Risikobewertung widerspiegeln. Die vergleichende Umweltrisikobewertung von PSM steckt ohne Zweifel noch in den Kinderschuhen, weiterer Forschungs-, Entwicklungs- und Diskussionsbedarf ist offenkundig. Diese Diskussion ist spannend und hoch relevant, denn: „Das Bessere ist der Feind des Guten.“

Korrespondenzadresse:

Dr. Tobias Frische
Umweltbundesamt
Fachgebiet IV 1.3-1 Ökotoxikologie
und Umweltrisiken Pflanzenschutzmittel
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Rosslau
Tel. 0340-2103-3231
Fax. 0340-2103-3231
E-Mail tobias.frische@uba.de



Relevanz ionischer Mikroschadstoffe – Quantifizierung von Metformin und dessen Transformationsprodukt Guanylharnstoff in Biota

Sarah Knoll (sarah.knoll@uni-tuebingen.de), Stefanie Jacob (stefanie.jacob@uni-tuebingen.de), Rita Triebkorn (rita.triebhorn@uni-tuebingen.de), Carolin Huhn (carolin.huhn@uni-tuebingen.de)

Zusammenfassung

Zur Bestimmung von Metformin und Guanylharnstoff in Bachforellen wurde eine Methode basierend auf Kapillarelektrophorese gekoppelt mit Massenspektrometrie entwickelt. Die Probenvorbereitung erfolgte durch eine einfache Extraktion mittels Methanol im Ultraschallbad. Durch eine Anpassung des Trennpuffers konnte die Methode an verschiedene Matrices und den damit verbundenen Matrixeffekten angepasst werden. Die Untersuchung von Bachforellenlarven aus einem Expositionsexperiment mit Metformin zeigte eine Abhängigkeit der Gewebekonzentration sowohl von der Expositionskonzentration als auch von der Temperatur.

Einleitung

Über die Kläranlagen gelangen viele organische Spurenstoffe aus verschiedenen Anwendungsgebieten in Oberflächengewässer. Vor allem Arzneimittel werden oft in Konzentrationen im ng/L bis µg/L-Bereich nachgewiesen (Halling-Sorensen et al., 1998). Über die Auswirkungen der eingetragenen Stoffe auf das aquatische Ökosystem und v.a. auf die darin lebenden Organismen ist bisher wenig bekannt. Dies zeigt sich auch am Beispiel des Antidiabetikums Metformin. Mit über 600 Millionen Tagesdosen gehört Metformin zu den weltweit am häufigsten verschriebenen Arzneimitteln. Die verordnete Tagesdosis beträgt 500 bis 2500 mg als Metformin-Hydrochlorid. Nach der Einnahme wird davon nur etwa ein Drittel in den Körper aufgenommen, 70 % des Wirkstoffs werden unverändert ausgeschieden und gelangen über das Abwasser in die Kläranlage

(Scheurer et al., 2009, 2012). Dort wird Metformin mikrobiell anteilig zu Guanylharnstoff umgewandelt. Folglich werden beide Stoffe häufig in Gewässern nachgewiesen (Trautwein und Kümmerer, 2011). Das Forschungsprojekt Effect-Net beschäftigt sich u.a. mit der ökotoxikologischen Wirkung von Metformin und Guanylharnstoff auf aquatische Organismen, wie Bachforellen. Hierzu werden Expositionsversuche in Aquarien durchgeführt. Anschließend wird mittels analytischer Methoden die Aufnahme in verschiedene Gewebe untersucht.

Da Metformin und Guanylharnstoff sehr polar sind und bei umweltrelevanten pH Werten ionisch vorliegen (Tabelle 1), können die Stoffe mittels Routinemethoden wie Umkehrphasenchromatographie (RPLC) nur unzureichend retardiert bzw. getrennt werden (Hernandez et al. 2015, Reemtsma et al. 2016). Somit stellt sich die Herausforderung, neue analytische Methoden zu entwickeln. Die Kapillarelektrophorese (CE) stellt eine Alternative für den Nachweis polarer und v.a. für ionische Stoffe dar, da diese nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis getrennt werden. Weitere Vorteile sind vor allem die wesentlich höhere Trenneffizienz, häufig hohe Trennselektivität, der geringere Lösungsmittelverbrauch, die kürzere Analysenzeit und die hohe Matrixtoleranz. Darüber hinaus bietet die CE eine flexiblere Methodenentwicklung, da einfache Quarzkapillaren verwendet werden (Ramautar et al. 2011). Ein Nachteil ist jedoch die beschränkte Beladbarkeit, da Kapillaren mit Innendurchmessern (ID) von nur 50 µm verwendet werden. Dies kann zu relativ hohen Nachweisgrenzen führen.

Tabelle 1: Eigenschaften der untersuchten Zielsubstanzen

Substanz	Mr [g/mol]	log D (pH 7)	pK _s -Wert	Strukturformel (pH 7-Spezies)
Metformin	129,2	-5,7	10,3 und 12,3	
Guanylharnstoff	102,1	-3,9	9,8	

Material und Methoden

Expositionsversuche mit Bachforellenlarven

Bachforelleneier wurden im Augenpunktstadium (Alter: 48 Tage nach Befruchtung) gegenüber fünf verschiedenen Konzentrationen von Metformin (0, 1, 10, 100, 1000 µg/L) im Triplikat bei 7 und 11 °C in Klimakammern exponiert. Die Exposition fand in einem semi-statischen System mit belüfteten Glasaquarien statt, die jeweils 28 Eier und 10 L Testmedium enthielten. Nach 57 Tagen Exposition bei 11 °C bzw. 73 Tagen bei 7 °C wurde die Hälfte der Testorgansimen beprobt. Die zweite Probenahme fand nach 95 Tagen Exposition bei 11 °C bzw. 108 Tagen bei 7 °C statt. Hierbei befanden sich die Fische im Stadium acht Wochen nach Aufzehrung ihres Dottersacks. Zur Analyse der internen Metforminkonzentration in Geweben der Fische wurden Proben vom Kopf (ohne Kiemen) bis zur Schwanzflosse inklusive Niere und Muskel (keine Leber und Darm) extrahiert. Da bei Guanylharnstoff die aufgenommenen Konzentrationen sehr gering waren, wird hier der Fokus auf die Metforminanalytik gelegt.

Probenvorbereitung und Analytik

Um die Aufnahme von Metformin zu untersuchen, wurden Gewebeproben von Fischen untersucht, die den unterschiedlichen Konzentrationen bei 7 °C oder 11 °C gegenüber exponiert waren, wobei von jedem Testansatz drei Pools gebildet wurden, die von 21 Tieren stammten. Die bei -20°C gefrorenen Gewebeproben wurden unter flüssigem Stickstoff homogenisiert. Anschließend wurden Aliquote eingewogen,

interne Standardlösung hinzugefügt und die Proben im Ultraschallbad mit Methanol extrahiert. Nach Membranfiltration erfolgte die Messung mittels CE-MS. Zur Messung wurde eine Kapillarelektrophorese (CE 7100, Agilent Technologies, Waldbronn, Germany) gekoppelt mit Massenspektrometrie (6550 iFunnel Q-TOF Massenspektrometer, Agilent Technologies, Waldbronn, Germany) und einer ESI Ionenquelle, welche durch ein Sheath Liquid Interface unterstützt wurde, verwendet. Für die elektrophoretische Trennung wurde eine unbeschichtete Quarzkapillare (Länge 80 cm, ID 50 µm) genutzt. Als Trennpuffer diente eine Mischung aus 25 mM Ammoniumacetat und 3 % Essigsäure in Methanol. Die Injektion erfolgte hydrodynamisch über einen Druck von 100 mbar für 10 s. Während der Messungen wurde die Temperatur der Kapillare konstant auf 25 °C gehalten und eine Spannung von +30 kV angelegt.

Ergebnisse

Mit der beschriebenen kapillarelektrophoretischen Methode ließen sich Metformin sowie Guanylharnstoff in einer methanolischen Standardlösung mit ausreichender Auflösung in < 9 Min. trennen (Abbildung 1).

Die Leistungsfähigkeit der Analysemethode wurde weiterhin über vier Kriterien (Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze, Linearität und Präzision) bewertet (Tabelle 2).

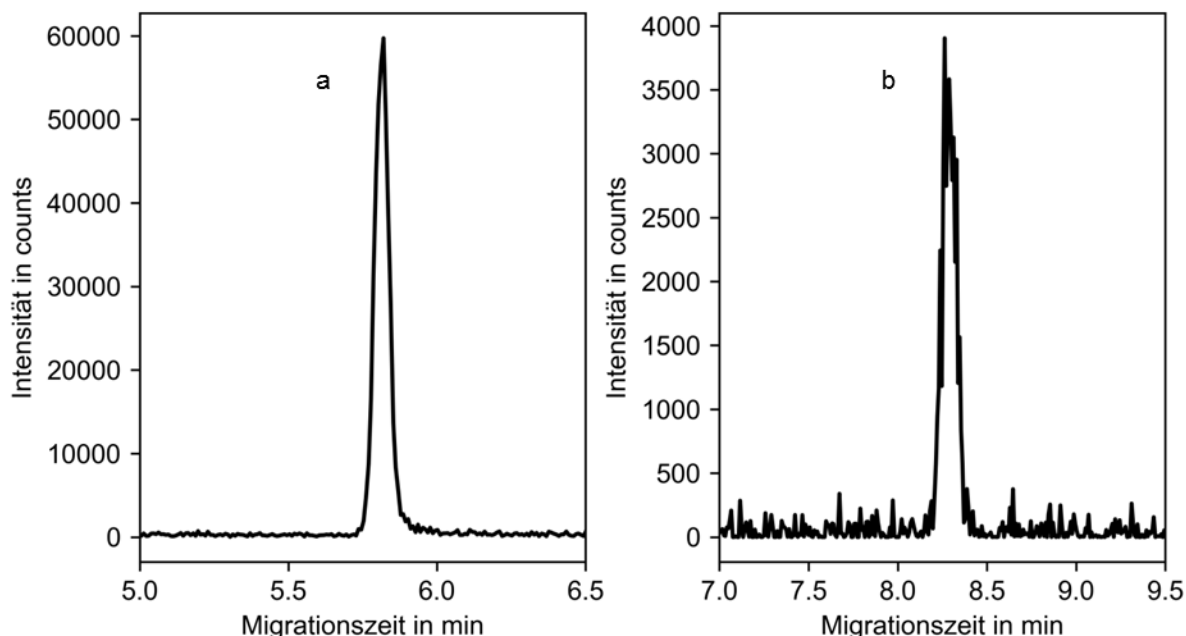


Abbildung 1: Extrahierte Ionenspuren der Zielsubstanzen, Puffer: 25 mM Ammoniumacetat in Methanol mit 3 % Essigsäure; a: Metformin; b: Guanylharnstoff; methanolische Standardlösung; Injektion: 100 mbar x 10s.

Tabelle 2: Untersuchte Analyte (methanolische Standardlösung) mit den zugehörigen LOD, LOQ, linearen Regressionskoeffizienten und Wiederholpräzision der Peakflächen (RSD).

Stoff	LOD [$\mu\text{g/L}$]	LOQ [$\mu\text{g/L}$]	Linearitätsbereich [$\mu\text{g/L}$]	R^2	RSD (Fläche, $n=6$) [%]
Metformin	0,5	1,4	0,1 – 40	0,998	2
Guanylarnstoff	1,9	5,6	5 - 70	0,993	9

Anschließend wurden mittels der entwickelten Methode Bachforellenlarvenextrakte aus den Expositionsversuchen mit Metformin untersucht. Aufgrund der komplexen Probenmatrix traten Quenchingeffekte, verursacht durch co-migrierende Matrixkomponenten, auf. Da Vorarbeiten zeigten, dass Ammo-

niacetat einen Einfluss auf die Trennselektivität hat, wurden verschiedene Salzkonzentrationen im Hintergrundelektrolyten getestet. Mit der Erhöhung der Ammoniumacetatkonzentration auf 100 mM konnte eine ausreichende Trennung erzielt werden (Abbildung 2).

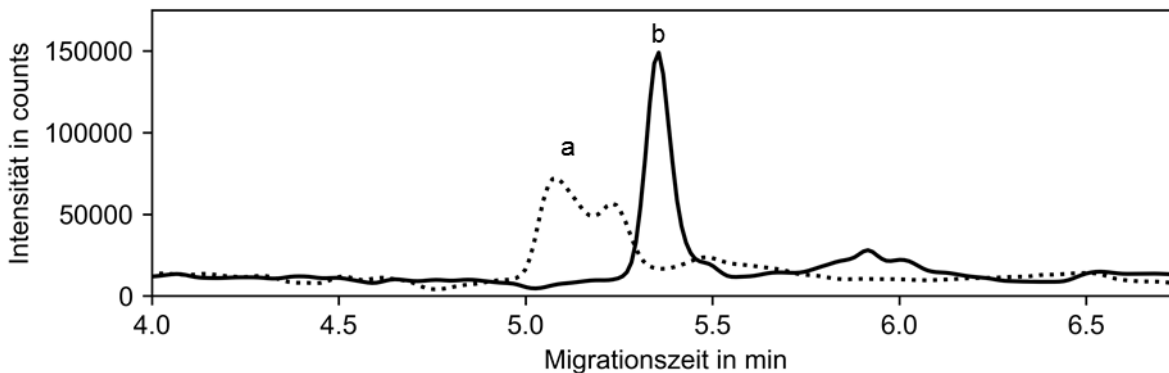


Abbildung 2: Extrahierte Ionenspuren von Metformin in einem Bachforellenlarvenextrakt, a: 50 mM Ammoniumacetat; b: 100 mM Ammoniumacetat; Injektion: 100 mbar x 10s.

Die chemische Analyse des Gewebes der Bachforellenlarven zeigt zum einen den Anstieg der Metforminkonzentration in Abhängigkeit von der Expositionskonzentration (Abbildung 3). Zusätzlich konnte der Einfluss der Expositionstemperatur auf die Anreicherung von Metformin im Fischgewebe gezeigt werden. Insbesondere für die höchste Metforminkonzentration war die Gewebekonzentration des Arzneimittels bei Fischen, die bei 11 °C exponiert waren, höher als bei der niedrigeren Temperatur. Diese Tatsache kann durch einen erhöhten Metabolismus und/oder eine höhere Metforminaufnahme bei höheren Temperaturen erklärt werden (Jacob et al. 2018). Allgemein liegen die internen Konzentrationen im ng/g-Bereich und der daraus resultierende höchste Biokonzentrationsfaktor wurde zu 0,5 berechnet. Somit ist das Kriterium „bioakkumulierbar“ für Metformin gemäß der REACH-Verordnung nicht erfüllt. Dies ist u.a. auf die hohe Polarität von Metformin (Tabelle 1) zurückzuführen.

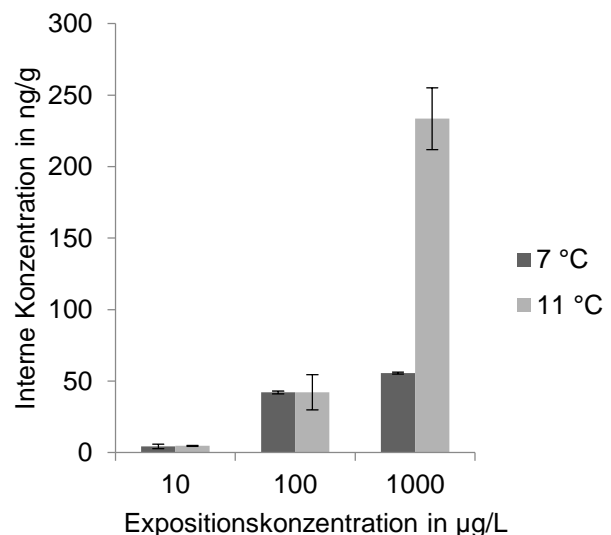


Abbildung 3: Korrelation zwischen der Metforminkonzentration in Bachforellen und deren Exposition bei zwei Temperaturen

Diskussion und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass sich die entwickelte Methode, basierend auf Kapillarelektrophorese gekoppelt mit Massenspektrometrie, für den Nachweis von Metformin vor allem aufgrund der hohen Trennselektivität in komplexen Matrices sehr gut eignet. Durch eine einfache Pufferadaption kann die Methode an verschiedene Matrices angepasst werden. Weiterhin ist die vorgestellte Analysenmethode durch die einfache Probenvorbereitung und den geringen Lösungsmittelverbrauch weit umweltschonender als andere Trenntechniken. Für die Analytik von Oberflächengewässern muss die Bestimmungsgrenze von Metformin, die derzeit bei 1,4 µg/L (Tabelle 2) liegt, allerdings über weitere Aufkonzentrierung noch verbessert werden.

Danksagung

Die Autoren danken dem Wassernetzwerk Baden-Württemberg für die Finanzierung des Forschungsprojektes Effect-Net, in dessen Rahmen diese Studie durchgeführt wurde.

Literatur

- Halling-Sorensen, B.; Nors Nielsen, S.; Lanzky, P.F.; Ingerslev, F.; Holten, H.C.; Liitzhofl and Jorgensen, S.E., Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere* 1998, 36 (2), 357-393.
- Hernandez, F.; Ibanez, M.; Portoles, T.; Cervera, M. I.; Sancho, J. V.; Lopez, F. J., Advancing towards universal screening for organic pollutants in waters. *J Hazard Mater* 2015, 282, 86-95.
- Jacob, S.; Dotsch, A.; Knoll, S.; Kohler, H. R.; Rogall, E.; Stoll, D.; Tisler, S.; Huhn, C.; Schwartz, T.; Zwiener, C.; Triebkorn, R., Does the antidiabetic drug metformin affect embryo development and the health of brown trout (*Salmo trutta f. fario*)? *Environ Sci Eur* 2018, 30 (1), 48.
- Ramautar, R.; Mayboroda, O. A.; Somsen, G. W.; de Jong, G. J., CE-MS for metabolomics: Developments and applications in the period 2008-2010. *Electrophoresis* 2011, 32 (1), 52-65.
- REACH Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH).
- Reemtsma, T.; Berger, U.; Arp, H. P.; Gallard, H.; Knepper, T. P.; Neumann, M.; Quintana, J. B.; Voogt, P., Mind the gap: Persistent and mobile organic compounds-water contaminants that slip through. *Environ Sci Technol* 2016, 50 (19), 10308-10315.
- Scheurer, M.; Michel, A.; Brauch, H.-J.; Ruck, W.; Sacher, F., Occurrence and fate of the antidiabetic drug metformin and its metabolite guanyurea in the environment and during drinking water treatment. *Water Research* 2012, 46 (15), 4790-4802.

Scheurer, M.; Sacher, F.; Brauch, H. J., Occurrence of the antidiabetic drug metformin in sewage and surface waters in Germany. *J Environ Monit* 2009, 11 (9), 1608-13.

Trautwein, C.; Kümmerer, K., Incomplete aerobic degradation of the antidiabetic drug Metformin and identification of the bacterial dead-end transformation product guanyurea. *Chemosphere* 2011, 85 (5), 765-73.

Korrespondenzadresse

Sarah Knoll
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Eberhard Karls Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18
72076 Tübingen
E-Mail: sarah.knoll@uni-tuebingen.de

Bericht aus dem Vorstand

Am 27. Februar 2019 traf sich in der DECHEMA in Frankfurt zum ersten Mal der neu gewählte Vorstand der GDCh-Fachgruppe „Umweltchemie & Ökotoxikologie“. Thorsten Reemtsma übergab dabei als ehemaliger Vorstandsvorsitzender die Aufgaben an Stefan Hahn, Jan Schwarzbauer, Markus Telscher, Stefanie Wieck und Christiane Zarfl. Mit Stefan Hahn als neuem Vorsitzenden und Jan Schwarzbauer und Stefanie Wieck als Vertretungen wird sich der Vorstand in den nächsten vier Jahren um die Belange der Fachgruppe kümmern.

Neu eingeführt wird ab 2019 dieser kurze Bericht aus den Vorstandssitzungen, der die Mitglieder der Fachgruppe über die aktuellsten Entwicklungen informieren soll. Für das Jahr 2019 plant der neue Vorstand unter anderem, dass es wieder eine Jahrestagung in Kooperation mit der SETAC GLB geben soll. Sie wird vom 4.-6. September 2019 in Landau in der Pfalz stattfinden. Wir hoffen auf eine spannende Tagung mit großer Beteiligung aus der Fachgruppe. Ein weiteres wichtiges Thema der Sitzung war die Einbindung des Nachwuchses in die Arbeit der Fachgruppe. So soll es beispielsweise in diesem Jahr wieder einen Doktorandentag geben, auf dem die Teilnehmenden potentielle Arbeitgeber von innen kennen lernen können. Weitere Informationen folgen im Laufe des Jahres.

Institut für Wasserchemie an der Technischen Universität Dresden

Der Gewässer- und Umweltschutz ist das übergeordnete Ziel der Forschungs- und Lehrtätigkeit am Institut für Wasserchemie (IWC).

Hierbei werden Vorkommen, Quellen, Eigenschaften und (Umwelt-)Verhalten von überwiegend anthropogen in den Wasserkreislauf eingetragenen Chemikalien und Materialien, wie zum Beispiel Arzneimittel, Mikroplastikpartikel oder Pflanzenschutzmittel, untersucht. Darüber hinaus wird an Konzepten zur Trink- und Abwasserbehandlung geforscht, um solche Spurenstoffe aus Wässern sicher und effizient zu entfernen.

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt liegt bei der vorausschauenden Bewertung und Vermeidung von potenziellen neuen Schadstoffen. In enger Kooperation mit Partnern aus der Industrie werden prospektiv Gefahrenpotenziale von neuen Chemikalien erhoben, bewertet und hinsichtlich höherer Eigensicherheit und Nachhaltigkeit optimiert. Lassen sich Zielkonflikte zwischen technologischem Anforderungsprofil und Umweltgefährlichkeit durch den „benign by design“-Ansatz nicht lösen, werden Konzepte erarbeitet, um die Exposition der Umwelt zu vermeiden bzw. möglichst gering zu halten.

In unserem internationalen und interdisziplinären Team verbinden wir anwendungsorientierte Themen mit Fragestellung der Grundlagenforschung. Zentraler Bestandteil unserer Forschung beinhaltet die Weiterentwicklung/Anpassung von analytischen Methoden, die Aufklärung von Struktur-Wirkungs- bzw. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die Erforschung von (öko-)toxikologischen Wirkprofilen, die Identifikation von Stoffsenken (Sorption und biologischen/abiotischen Abbau) von Chemikalien in der Umwelt, sowie den Aufbau, Betrieb und Weiterentwicklung von Versuchsanlagen zur erweiterten Oxidation und der elektrochemischen Behandlung.

Das Institut gehört der Fachrichtung Hydrowissenschaften an der Fakultät für Umweltwissenschaften und dem Bereich Bau und Umwelt der TU Dresden an. Professor Dr. Stefan Stolte hat die Institutsleitung von Seniorprofessor Dr. Eckhard Worch in 2018 übernommen.

Ausgewählte Forschungsprojekte

Uferfiltration in Vietnam

Gegenstand des BMBF Verbundprojektes (AquaViet) ist die Demonstration der technischen Machbarkeit der Uferfiltration an zwei Standorten im Großraum Hanoi (Vietnam). Dazu sollen die Vorteile und Einsatzgrenzen der Uferfiltration unter schwierigen Randbedingungen – wie eine hohe Belastung hinsichtlich Gesamtorganik, anthropogener Spurenschadstoffe, Ammonium, Arsen, Eisen, Mangan oder pathogener Mikroorganismen sowie dem Hochwasserrisiko – bewertet und Lösungen

für die Auslegung und den Betrieb der Anlagen zur Wassergewinnung erarbeitet werden. Zudem sollen Technologien zur effizienten und kostengünstigen Wasseraufbereitung entwickelt und angepasst werden. Die Schwerpunkte des IWC liegen bei der Spurenstoffanalyse in Uferfiltraten sowie in Oberflächen- und Grundwässern und bei der Untersuchung von redoxbedingten Prozessen zur Freisetzung/Bildung von Schad- bzw. Störstoffen in der Untergrundpassage.

Proaktive Bewertung von Energieträgern

Flüssige Wasserstoffträger (Liquid Organic Hydrogen Carriers; LOHCs) sind eine mögliche Alternative, regenerative Energie aus zum Beispiel Wind- und Sonnenkraft in Form von Wasserstoff sicher und langzeitstabil zu speichern. Dabei wird Wasserstoff durch Hydrierung ungesättigter Bindungen am Trägermaterial chemisch gebunden. Erste großtechnische Anlagen sind kommerziell erhältlich. Zahlreiche unterschiedliche Chemikalien können hierbei Verwendung finden. AM IWC suchen wir nach Strukturen, die neben einem optimalen technischen Leistungsprofil auch ein möglichst geringes Gefährdungspotenzial für Mensch und Umwelt aufweisen. Hierzu untersuchen wir u.a. (öko-) toxikologische Wirkprofile und die biologische Abbaubarkeit unter verschiedenen Umweltbedingungen. Für die Abschätzung der Gefährdungspotenziale werden neben den verwendeten Reinstoffen auch komplexe Stoffgemische berücksichtigt, die bei technischen Prozessen entstehen.

Interaktion von ionogenen Substanzen

Es gibt zahlreiche Konzepte und Methoden um das Umweltverhalten, darunter das Transport-, Sorptions- und Biokonzentrationsverhalten, von hydrophoben Chemikalien abzuschätzen und vorherzusagen. Für ionogene oder geladene Verbindungen bieten diese Methoden oft keine zuverlässigen Abschätzungen, weil mögliche Coulomb-Wechselwirkungen, zum Beispiel zwischen Sorbens und Sorptiv, nicht ausreichend berücksichtigt werden. Vor dem Hintergrund, dass etwa 70 000 der unter der europäischen Chemikalienverordnung registrierten Chemikalien ionogen oder geladenen sind, wird deutlich, dass hier ein besonders großer Forschungsbedarf besteht. Im Rahmen des DFG Projekts „Bilocation“ werden verschiedene organische Kationen und Anionen von ionischen Flüssigkeiten hinsichtlich ihres Biokonzentrationspotenzials in unterschiedlichen in vitro Systemen – in Abhängigkeit der Ionenstärke und des pH Wertes – untersucht, um bestehende Vorhersagekonzepte weiterzuentwickeln.

Textile Mikroplastik

Sport- und Outdoor-Bekleidung besteht hauptsächlich aus Polyesterfasern, die während des Waschens Mikropartikel emittieren und als eine wesentliche Eintragsquelle für Mikroplastik in die Umwelt gelten. Zielsetzung des BMBF- Verbundprojektes „TextileMission“ ist es, den Mikropartikeleintrag durch Sport- und insbesondere Fleece-Polyestertextilien mit Hilfe textiltechnischer Forschung und verfahrenstechnischer Optimierung der Herstellungs- und Waschprozesse signifikant zu

reduzieren und Biopolymer-Fasern für die Bekleidungsherstellung als vermarktungsfähige Alternative zu testen. Es sollen Daten über den Mikropartikelaustritt unterschiedlicher Textilien erhoben werden, um ein verbessertes Verständnis von Stoffströmen und dem Verbleib von textiler Mikroplastik in der Umwelt zu erzielen. Auf Basis dessen wird ein konkreter Maßnahmenkatalog mit Hinweisen zur Reduktion von Mikroplastikpartikeln in der Umwelt erarbeitet. Das Teilvorhaben des IWC beschäftigt sich mit der Größenfraktionierung und Analyse von textilen (fluoreszenzmarkierten) Mikropartikel und deren Rückhalt in den unterschiedlichen Stufen einer Laborkläranlage sowie Identifizierung effizienter Rückhaltstufen.

Lehre

Das Institut für Wasserchemie erfüllt Lehraufgaben in den Bachelorstudiengängen Hydrowissenschaften und in den Masterstudiengängen Chemie, Wasserwirtschaft, Hydrologie, Abfallwirtschaft und Altlasten sowie im internationalen Studiengang Hydro Science and Engineering. Darüber hinaus werden einzelne Lehrveranstaltungen auch für andere Studiengänge der TU Dresden sowie an der Universität Danzig und an der Technischen Universität Danzig angeboten.

Hier trägt das Institut mit Themen wie Hydrochemie (Studiengang Chemie), Wasseranalytik, Wasserinhaltsstoffe, Limnische Chemie, Verfahrenstechnik der Wasserbehandlung und Umweltchemie bei.

Team und Kontakt



Technische Universität Dresden
Institut für Wasserchemie
Prof. Dr. Stefan Stolte (Institutsleitung)
Dr. Hilmar Börnick (Laborleitung)
Neubau Chemie 2.BA, Bergstr. 66
01069 Dresden

Tel. 0351 463-32759
Fax 0351 463-37271
E-Mail: wasserchemie@mailbox.tu-dresden.de

Weitere Informationen unter:
<https://tu-dresden.de/bu/umwelt/hydro/ifw>

Labor für Biochemie und Nachhaltige Chemie an der Fachhochschule Münster

Im Labor für Biochemie und Nachhaltige Chemie an der FH Münster finden Praktika und Master-Projektarbeiten statt, die Fragen der Umweltchemie, Ökotoxikologie und Nachhaltigkeit adressieren. Hier werden die Master-Praktika zu den Modulen Biochemistry, Hazardous Substances sowie Process Design durchgeführt. Im Modul Biochemistry ist der Schwerpunkt auf Enzymisolierung und Enzymkinetik wie auch DNA-Isolierung und -Analytik gelegt. Dieses Modul bietet den Studierenden die Möglichkeit theoretische Grundlagen zu erwerben, welche im Modul „Hazardous Substances“ im Hinblick auf toxische Mechanismen hilfreich sind. Im Modul „Hazardous Substances“ – welches den Untertitel „Risk and Regulation“ trägt, werden grundlegende Kenntnisse zu (öko)toxikologischen Mechanismen vermittelt und herausgearbeitet, wie diese zu Dosis-Wirkungsbeziehungen führen. Die unterschiedlichen akuten wie auch chronischen ökotoxikologischen wie toxikologischen Endpunkte werden insoweit gelehrt, als es zum Verständnis der Einstufung und Kennzeichnung von Stoffen und Gemischen, sowie zur Herleitung von DNEL und PNEC erforderlich ist. Das Thema biologische Abbaubarkeit bildet den Schwerpunkt in der Lehreinheit „Degradation“. Direkter und indirekter photochemischer Abbau werden angesprochen. Expositions- und Risikoabschätzungen nach ECETOC TRA, dem Advanced REACh Tool (ART) und EUSES werden demonstriert.

Im Praktikum „Hazardous Substances“ werden die Studierenden in Gruppen aufgeteilt, die jeweils ihren eigenen Schwerpunkt haben bei der Untersuchung einer Substanz, welche sie in einem früheren Praktikum selbst hergestellt hatten. So wurden z. B. im Wintersemester 2018/19 vom 2-Methyl-2-heptanol die physikalisch-chemischen Größen Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, der Umweltparameter leichte biologische Abbaubarkeit nach OECD 301F, die Sicherheitskenngrößen Flammpunkt sowie die ökotoxikologischen Endpunkte akute Toxizität gegenüber *Allivibrio fischeri*, *Escherichia coli*, *Daphnia magna* und *Pseudokirchneriella subcapitata* ermittelt. Am Ende des Semesters präsentierte jede Arbeitsgruppe ihre Ergebnisse. Gemeinsam wurde diskutiert, welche Einstufung und Kennzeichnung des 2-Methyl-2-heptanols angemessen ist und welche weiteren Untersuchungen vorgeschlagen werden sollten.

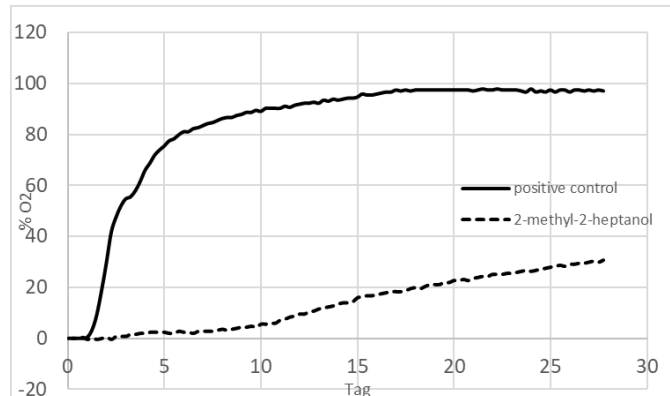


Abbildung 1: Ergebnis der OECD 301F Abbautests mit 2-Methyl-2-heptanol

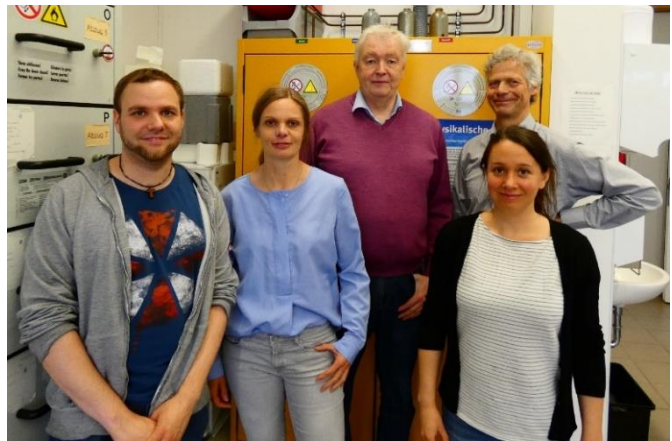


Abbildung 2: Das Team des Labors Biochemie und Nachhaltige Chemie (v. l. n. r.): M.Sc. Raffael Schwarz, Dipl.-Ing. Anja Lilienbecker, Prof. Dr. Ing. Andreas Wäsche, Prof. Dr. Thomas Schupp, Dr. Mira Meyer-Ács.

Kontakt:

Prof. Dr. Thomas Schupp

FH Münster – Chemieingenieurwesen

Stegerwaldstraße 39

48565 Steinfurt

E-Mail: thomas.schupp@fh-muenster.de

<https://www.fh-muenster.de/ciw/laboratorien/oc/>

[organischebiochemie.php](https://www.fh-muenster.de/ciw/laboratorien/oc/organischebiochemie.php)

Veranstaltungsankündigungen

Symposium "Innovative Chemistry for Environmental Enhancement", 7.-12. 07. 2019, Paris

The symposium is part of the 'Chemistry for the Environment' programme in the 47th IUPAC World Chemistry Congress 2019 in Paris and will comprise three half-day sessions: 3.5.1 Innovative chemistry in industrial solutions 3.5.2 Advanced techniques for pollution and waste reduction 3.5.3 Novel approaches to tackle global environmental challenges This symposium will enable scientific and professional exchange related to themes and topics associated with the work and expertise of Division VI membership.

Further information:

<https://www.iupac2019.org/chemistry-for-the-environment>



23. Jahrestagung der SETAC-GLB unter Beteiligung der GDCh-Fachgruppe „Umweltchemie & Ökotoxikologie“, 4.-6.09.2019, Landau (Pfalz)

Liebe GDCh-Mitglieder,

die 23. Jahrestagung der SETAC GLB findet vom 04. bis 06. September 2019 am Landauer Campus der Universität Koblenz-Landau unter Beteiligung der GDCh-FG Umweltchemie und Ökotoxikologie statt. Die Tagung, zu der wir Sie hiermit herzlich einladen, steht diesmal unter dem Motto „Biodiversität im Wasser und an Land - Die Rolle chemischer Stressoren“.

Themenschwerpunkte (Auswahl):

- Nanopartikel & Mikroplastik
- Adverse Effekte auf Biodiversität (multipler Stress, indirekte Effekte)
- Effekte & Transport von Schadstoffen über Ökosystemgrenzen hinweg
- Umweltmonitoring
- Modellierung von Schadstoffverhalten & ökologischen Effekten
- Risikobewertung, -management & -kommunikation
- Schadstoffbelastung in Böden, Gewässern und Luft
- Ökotoxikologie & Umweltchemie im sozioökonomischen Spannungsfeld

Weitere Informationen entnehmen Sie bitte der Tagungs-Homepage unter <https://www.setac-qlb.de/tagung-2019.html>

Wir freuen uns darauf, Sie in Landau begrüßen zu dürfen!

Für die Tagungsorganisation

Dr. Jochen Zubrod & Jun.-Prof. Dr. Mirco Bundschuh

SWEMSA-2019 Workshop, 21.- 23. Oktober 2019, Erding b. München

Non-Target Screening embedded in (Open Access) Platforms and Multidisciplinary Applications

This workshop will extend the discussion in view on Non-Target Screening (NTS) main topics like the following: Computational Mass Spectrometry',

- NTS in Forensics
- NTS in Food(omics)
- NTS in Metabolomics
- NTS in Commercial Solutions
- NTS (Guideline) in Water Analysis
- NTS in Environmental Analysis

Further information: <https://www.swemsa.eu/>

21. DECHEMA-Symposium Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung, 25.-26. 11. 2019, Frankfurt a. M.

Das 21. Symposium „Strategien zur Sanierung von Boden & Grundwasser“ adressiert aktuelle Themen und künftigen Fragestellungen. Der fachliche Rahmen 2019 ist breit gefächert, er reicht von PFAS - Kontaminationen in Boden und Grundwasser, verschiedenste Aspekte der Erkundung, Sanierung und Überwachung bis hin zur Digitalisierung in der Altlastenbearbeitung.

Weitere Themen adressieren aktuelle rechtliche Fragestellungen und Erfahrungen sowie den Umgang mit Sanierungszielwerten. Neues aus der Forschung und deren Schnittstelle zur Praxis sind traditionelle Schwerpunkte des Symposiums. Sie bilden einen eigenständigen Themenblock, sind darüber hinaus aber zu allen Themen willkommen.

Weitere Informationen unter:

<https://dechema.de/sanierung19.html>

Kurznachrichten

Forschungsinitiative zum Erhalt der Artenvielfalt - Eine FONA-Leitinitiative

Die biologische Vielfalt nimmt weltweit rapide ab. Dieser Entwicklung liegen gravierende Wissens- und Maßnahmenlücken zugrunde, die dringend in Angriff genommen werden müssen. Das BMBF stellt sich dieser Herausforderung mit einer langfristig angelegten Forschungsinitiative zum Erhalt der Artenvielfalt. Diese wird die Biodiversitätsforschung maßgeblich vorantreiben, die Forschungsaktivitäten stärker bündeln und einen nachhaltigen Beitrag gegen den anhaltenden Verlust an biologischer Vielfalt leisten.

Es werden dringend wissenschaftlich untermauerte Handlungsoptionen und zielgerichtete Strategien benötigt, die eine Trendwende beim Artenverlust einleiten und die für unser Wohlergehen wichtigen Ökosystemleistungen sichern. Mit der Forschungsinitiative zum Erhalt der Artenvielfalt des BMBF sollen die hierfür notwendigen wissenschaftlichen Grundlagen geschaffen werden. Hierfür wird die Forschungsinitiative in drei Aktionsfeldern:

- innovative Technologien und Methoden entwickeln, um die Erfassung des Zustandes der Artenvielfalt zu verbessern und zu beschleunigen
- das systemische Verständnis der Ursachen, Dynamiken und Folgen von Biodiversitätsveränderungen vertiefen
- sowie Systemlösungen und Maßnahmen-Portfolien im Dialog mit Anwendern entwickeln.

Ziel ist es, mittels konkreter Handlungsoptionen und eines „Werkzeugkastens“ an Maßnahmentypen Entscheider aus Politik, Wirtschaft und Gesellschaft in die Lage zu versetzen, dem Verlust der Biodiversität verlässlich entgegenzuwirken.

Mit dieser Initiative trägt das BMBF zum Erreichen internationaler Ziele bei, zu denen sich Deutschland u. a. mit den Aichi-Zielen der UN-Konvention zur biologischen Vielfalt (CBD) verpflichtet hat. Sie leistet aber auch einen zentralen Beitrag zur Umsetzung der EU-Biodiversitätsstrategie, der Nationalen Strategie zur biologischen Vielfalt (NBS) sowie der Hightech-Strategie 2025 der Bundesregierung. Die Forschungsinitiative ist die vierte Leitinitiative des BMBF-Rahmenprogramms Forschung für Nachhaltige Entwicklung (FONA).

Neben thematischen Förderbekanntmachungen sind zur raschen Sondierung und Klärung vordringlicher Forschungsfragen auch Sofortmaßnahmen vorgesehen.

FONA-Homepage:

<https://www.fona.de/de/forschungsinitiative-zum-erhalt-der-artenvielfalt-eine-fona-leitinitiative-24079.html>

Pestizideinsatz in Hunderten Naturschutzgebieten erlaubt

Viele Bundesländer gestatten den Einsatz von Pestiziden in Naturschutzgebieten - und das trotz der katastrophalen Bilanz der Bundesrepublik beim Artenschutz.

Eine Recherche des ARD-Magazins "FAKT" ergab, dass Hunderte Naturschutzgebiete betroffen sind - schätzungsweise jedes dritte. Möglich wird das, weil in diesen Gebieten die landwirtschaftliche Bodennutzung nach der sogenannten "guten fachlichen Praxis" von vielen Verboten zum Schutz der Natur ausgenommen ist. Das heißt: ein nahezu uneingeschränkter Einsatz von Pestiziden ist dort legal möglich.

Derartige Regelungen gelten beispielsweise in Brandenburg in 184 Naturschutzgebieten, in Sachsen in 102 und in Rheinland-Pfalz ebenfalls in 102 Gebieten. In Bayern ist der Pestizideinsatz sogar in sämtlichen 674 FFH-Gebieten (Fauna-Flora-Habitats, also europäische Naturschutzgebiete) grundsätzlich möglich. Gerade dort aber soll ein hoher Artenschutz gewährleistet sein. Einige Bundesländer machten unvollständige Angaben, NRW gar keine.

Der Staatssekretär im Bundesumweltministerium, Jochen Flasbarth, sieht beim Einsatz von Pestiziden in Naturschutzgebieten Handlungsbedarf. Der Bund habe zwar keine Weisungsbefugnis, zuständig seien die Bundesländer. Geplant sei aber ein neues Aktionsprogramm zum Insektenschutz. Jochen Flasbarth im "FAKT"-Interview: "In den Kernzonen von Nationalparks, Biosphärenreservaten und in Naturschutzgebieten möchten wir, dass der Pflanzenschutzmitteleinsatz ganz verboten wird."

Flasbarth beklagt generell den Rückgang der biologischen Vielfalt in Deutschland: "Die Art, wie wir Landwirtschaft betreiben, hat den Artenschwund ganz enorm nach vorne gebracht."

Gekürzte Pressemitteilung (presse@mdr.de) des ARD-Magazins „FAKT“ vom 30.04.2019

Feldversuch mit Neonicotinoiden: Honigbienen sind deutlich robuster als Hummeln

Das Insektizid Clothianidin wirkt im Freiland bei verschiedenen Bienenarten unterschiedlich: Während das Mittel keine nachweisbaren negativen Folgen für Honigbienen hat, stört es das Wachstum von Hummeln und bedroht das Überleben ganzer Völker. Beide Arten werden durch das Insektizid aber nicht anfälliger für Krankheiten, wie ein bislang weltweit einmaliger Feldversuch in Schweden zeigt. Über neue Erkenntnisse des Projekts berichtet ein internationales Forscherteam unter Beteiligung der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (MLU)

Informationen

und der Schwedischen Universität für Agrarwissenschaften in der Fachzeitschrift "Nature Communications".

Diese Ergebnisse bestätigen nicht nur die Analysen einer früheren Feldstudie. Sie zeigen den Forschern zufolge auch die Bedeutung von Versuchen an Wildbienen für die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln. Gleichzeitig lege die Studie nahe, dass es schwierig sein kann, Ergebnisse aus Laborversuchen auf reelle Bedingungen im Feld zu übertragen. Beides könnte bedeuten, dass die Risikobewertung für Pflanzenschutzmittel möglicherweise geändert werden müsste.

Publikationen:

Osterman et al. Clothianidin seed-treatment has no detectable negative impact on honeybee colonies and their pathogens. *Nature Communications* (2019).
doi: 10.1038/s41467-019-08523-4

Wintermantel et al. Field-level clothianidin exposure affects bumblebees but generally not their pathogens. *Nature Communications* (2018).
doi: 10.1038/s41467-018-07914-3

Pressemitteilung der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Nummer 054/2019 vom 23. April 2019 (gekürzt, modifiziert).

IPBES Global Assessment Report on Biodiversity and Ecosystem Services



Key statements:

Nature's dangerous decline 'unprecedented'

Species extinction rates 'accelerating'

Current global response insufficient

'Transformative changes' needed to restore and protect nature

Opposition from vested interests can be overcome for public good

1,000,000 species threatened with extinction

Nature is declining globally at rates unprecedented in human history — and the rate of species extinctions is accelerating, with grave impacts on people around the world now likely, warns a landmark new report from the Intergovernmental

Science-Policy Platform on Biodiversity and Ecosystem Services (IPBES), the summary of which was approved at the 7th session of the IPBES Plenary meeting (29 April – 4 May) in Paris.

"The overwhelming evidence of the IPBES Global Assessment, from a wide range of different fields of knowledge, presents an ominous picture," said IPBES Chair, Sir Robert Watson. "The health of ecosystems on which we and all other species depend is deteriorating more rapidly than ever. We are eroding the very foundations of our economies, livelihoods, food security, health and quality of life worldwide."

The IPBES Global Assessment Report on Biodiversity and Ecosystem Services is the most comprehensive ever completed. It is the first intergovernmental Report of its kind and builds on the landmark Millennium Ecosystem Assessment of 2005, introducing innovative ways of evaluating evidence. Based on the systematic review of about 15,000 scientific and government sources, the Report also draws (for the first time ever at this scale) on indigenous and local knowledge, particularly addressing issues relevant to Indigenous Peoples and Local Communities.

The Report finds that around 1 million animal and plant species are now threatened with extinction, many within decades, more than ever before in human history.

The average abundance of native species in most major land-based habitats has fallen by at least 20%, mostly since 1900. More than 40% of amphibian species, almost 33% of reef forming corals and more than a third of all marine mammals are threatened. The picture is less clear for insect species, but available evidence supports a tentative estimate of 10% being threatened. At least 680 vertebrate species had been driven to extinction since the 16th century and more than 9% of all domesticated breeds of mammals used for food and agriculture had become extinct by 2016, with at least 1,000 more breeds still threatened.

To increase the policy-relevance of the Report, the assessment's authors have ranked, for the first time at this scale and based on a thorough analysis of the available evidence, the five direct drivers of change in nature with the largest relative global impacts so far. These culprits are, in descending order: (1) changes in land and sea use; (2) direct exploitation of organisms; (3) climate change; (4) pollution and (5) invasive alien species.

Further information: <https://www.ipbes.net/news/Media-Release-Global-Assessment>

Zu viele Pflanzenschutzmittel in kleinen Bächen der Schweiz

Zwei Studien der Eawag und des Ökotoxenzentrums der Schweiz zeigen erneut, dass Gewässer in landwirtschaftlich genutzten Einzugsgebieten stark mit Pflanzenschutzmitteln belastet sind. Die Konzentrationen einzelner Stoffe stellen über Monate hinweg ein Risiko für chronische Schäden dar und liegen längere Zeit über Werten, ab denen für Pflanzen und Tiere im Wasser ein akut toxisches Risiko besteht. In den meisten Proben wurden 30 oder mehr verschiedene Wirkstoffe gemessen. Untersuchungen der Artenvielfalt in den Bächen und Biotests bestätigen die Gefahr, welche von diesen Stoffgemischen ausgeht.

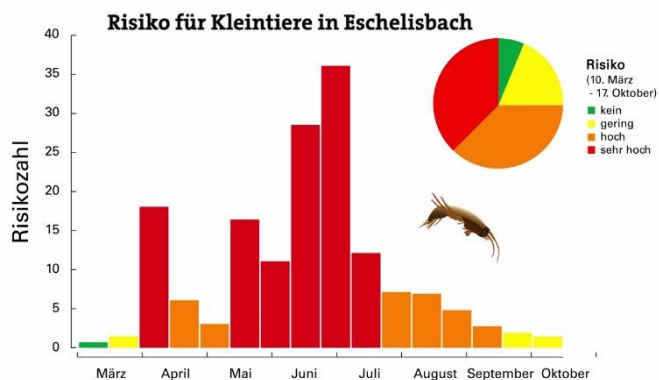


Abbildung 1: Risiko einer chronischen Schädigung wirbelloser Kleintiere (z.B. Bachflohkrebse) durch Pestizidmischungen im Eschelisbach/TG vom März bis Oktober 2017. Eine Risikozahl von 1 bedeutet, dass die im Bach gemessenen Konzentrationen gleich hoch sind wie die Umweltqualitätskriterien. Bis zur doppelten Konzentration (Risikozahl 2) geht man noch von einem geringen Risiko aus, bis zur 10fachen von einem hohen und über der 10fachen Konzentration von einem sehr hohen Risiko.

Mischungen führen zu langanhaltendem Risiko

Pro Standort wurden zwischen 71 und 89 Wirkstoffe gefunden, insgesamt 145 Stoffe. Umweltqualitätskriterien, für jeden Stoff aus Tests abgeleitet, wurden in allen fünf Bächen überschritten. Über dreieinhalb bis sechseinhalb Monate lang, das heisst stellenweise während der ganzen Vegetationszeit, bestand ein Risiko für eine chronische, also schleichende Schädigung der Organismen im Bach. Während 14 bis 74 Tagen war das Risiko so hoch, dass mit akuten Beeinträchtigungen der Lebensgemeinschaften gerechnet werden muss. Zu diesem Befund führten einzelne besonders problematische Stoffe, aber schliesslich auch die ganze Mischung aus Herbiziden, Fungiziden, Insektiziden und weiteren Mitteln: Im Eschelisbach (TG) lag dieses berechnete Risiko bis 36 mal und im Weierbach (BL) bis 50 mal über der Schwelle, ab welcher negative Effekte auf Fortpflanzung, Entwicklung und Gesundheit von Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen befürchtet werden müssen. Für Pflanzen wurde dies zusätzlich mit einem Algentest überprüft. Bei den wirbellosen Tieren

zeigte sich, dass empfindliche Arten an belasteten Standorten schlicht fehlten.

(EAWAG-Pressemitteilung vom 2.04.2019, gekürzt)

Originalartikel in Aqua&Gas 4/2019:

- [Ökotoxikologische Untersuchungen bestätigen Risiko von Pflanzenschutzmitteln](#) [2.0MB]
- [Anhaltend hohe Pflanzenschutzmittel-Belastung in Bächen](#) [1.9MB]

Risikobewertung von Pestiziden: Wissenschaftler fordern Überarbeitung des Zulassungsverfahrens

Nach Vorgaben der Europäischen Union darf die Anwendung von Pestiziden nicht zu einem Rückgang der Biodiversität führen. Eine Vielzahl von Studien zeigt aber, dass der derzeitige Einsatz chemischer Pflanzenschutzmittel schädliche Wirkungen auf Ökosysteme und die biologische Vielfalt hat. Deshalb fordert ein interdisziplinäres Wissenschaftlerteam Politik und Behörden in einer Studie auf, die reale Situation der Ökosysteme stärker zu berücksichtigen und das Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel entsprechend anzupassen. Die Studie, veröffentlicht in „Environmental Sciences Europe“, enthält auch Vorschläge, wie sich vorgegebene Umweltziele erreichen lassen.

Die aktuelle Zulassungspraxis von Pflanzenschutzmitteln verfehlt die angestrebten Umweltstandards und trägt zum Verlust von Biodiversität bei. Deshalb fordert nun eine Expertengruppe, an der unter anderem Wissenschaftler des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung (UFZ) und der Universität Koblenz-Landau beteiligt waren, Politik und Behörden auf, die reale Situation der Ökosysteme stärker als bislang zu berücksichtigen und das Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel anzupassen. Damit soll die Lücke zwischen aktueller gesetzlicher Intention und Realität geschlossen werden.

Publikation:

Schäfer R.B., Liess M., Altenburger R. et al.: Future pesticide risk assessment - narrowing the gap between intention and reality, Environmental Sciences Europe, 2019, <https://enveurope.springeropen.com/articles/10.1186/s12302-019-0203-3>

(Pressemitteilung des UFZ Halle-Leipzig vom 3.04.2019, gekürzt und modifiziert)

Ergebnisse der Phase 2 des Stakeholder-Dialogs »Spurenstoffstrategie des Bundes« zur Umsetzung von Maßnahmen für die Reduktion von Spurenstoffeinträgen in die Gewässer

Das Ziel der Ergebnisse des Stakeholder-Dialogs "Spurenstoffstrategie des Bundes" ist es, den Eintrag von relevanten Spurenstoffen in die aquatische Umwelt orientiert am Vorsorge- und Verursacherprinzip zu vermeiden bzw. zu reduzieren. Die beteiligten Stakeholder haben basierend auf den Ergebnissen der Phase 1 des Stakeholder-Dialogs (11/2016 – 06/2017) 2 Maßnahmen und Vorgehensweisen zum Umgang mit Spurenstoffen im Rahmen ihres jeweiligen Verantwortungsbereiches diskutiert und erarbeitet sowie Rahmenbedingungen identifiziert, die das BMU für deren erfolgreiche Umsetzung schaffen muss. Die erarbeiteten Maßnahmen bilden ergänzend zur ersten Phase des Stakeholder-Dialogs die Grundlage für eine weitere Konkretisierung einer Spurenstoffstrategie des Bundes.

Dokument-Download:

<https://www.bmu.de/download/ergebnisse-der-phase-2-des-stakeholder-dialogs-spurenstoffstrategie-des-bundes/>

coastMap - das marine Geoportal des Instituts für Küstenforschung



ist das marine Geoportal des Instituts für Küstenforschung am Helmholtz-Zentrum Geesthacht

(HZG). Es bündelt Analysen und Modelldaten des Meeresgrundes, der darüber liegenden Wassersäule in der Nordsee und der Atmosphäre. Es bietet Zugang zu Daten des HZG und seiner Partnerinstitutionen. Schwerpunkte des Portals sind Kampagnendaten, Modellanalysen und verständliche Wissenschaft. coastMap wird Teil des neuen Helmholtz Coastal Data Centers werden.

Über coastmap sind auch viele Daten zur chemischen Belastung mariner Ökosysteme abrufbar, die von den Mitarbeiter*innen der Abteilung "Umweltchemie" des Teilinstituts "Biogeochemie im Küstenmeer" gemessen wurden. Kürzlich wurden Ergebnisse zur Belastung mit PFC multimedial aufbereitet, so dass jeder Schritt von der Planung eines marinen Umweltmonitorings bis hin zur Dateninterpretation sehr anschaulich nachverfolgt werden kann.

Link:

<https://coastmap.hzg.de/portal/apps/Cascade/index.html?appid=1927b193f78848699755bab024af3d3b>

Feinstaub belastet die Luft über Afrika



Verkehr, Müllverbrennung und Staub aus der Sahara belasten die Luft über afrikanischen Städten – mit schweren gesundheitlichen Folgen (Foto: Sébastien Chastanet)

Auswirkungen der Luftverschmutzung auf Klima, Mensch und Umwelt sowie die Rolle des westafrikanischen Sommermonsuns – Deutsch-afrikanisches Konsortium legt Ergebnisbericht vor

Explosives Bevölkerungswachstum, Urbanisierung und eine wachsende Wirtschaft – die Luft über Westafrika ist vielen Belastungen ausgesetzt. Bisher fehlten jedoch aussagekräftige Informationen zu den Auswirkungen auf Gesundheit, Wetter und Klima. Das Karlsruher Institut für Technologie (KIT) koordinierte das europäisch-afrikanische Konsortium „DACCIIWA“, das eine Vielzahl neuer Daten erhoben hat, um Ursachen und Einfluss der Luftverschmutzung zu untersuchen. Dabei ging es auch um die Wechselwirkung von Luftzusammensetzung und Sommermonsun. Seine Ergebnisse hat das Forschungsteam nun in einem Abschlussbericht veröffentlicht.

Weitere Informationen über DACCIIWA: www.dacciwa.eu

Weitere Materialien: Abschlussbericht DACCIIWA:

<https://zenodo.org/record/1476843#.XOr8R49CRPa>

Quelle: KIT-Presseinformation 038 vom 12.03.2019

Unsere neuen Mitglieder

Neuaufnahmen in die Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie vom 21.02. – 16.05.2019

Abel, Ken Luca, FG-Eintritt: 26.03.2019

Bayer, Viviane, FG-Eintritt 12.04.2019

Biermann, Ursula (Dr.), FG-Eintritt 16.05.2019

Botros, Demian, FG-Eintritt 02.05.2019

Cipura, Claudia (StD.), FG-Eintritt 16.05.2019

Deysenroth, Tabea (Chem.Ing.), FG-Eintritt 06.05.2019

Fiedler, Stephanie, FG-Eintritt 01.03.2019

Jahnel, Tabea, FG-Eintritt 25.02.2019

Kilian, Vincent, FG-Eintritt 08.05.2019

Kniep, Carina S. (Dr.), FG-Eintritt 07.05.2019

Koch, Leora, FG-Eintritt 01.03.2019

Krause, Mathias, FG-Eintritt 19.03.2019

Lange, Helge, FG-Eintritt 06.05.2019

Meyer, Jakob, FG-Eintritt 27.03.2019

Nötzel, Robin, FG-Eintritt 02.05.2019

Plaschke, Johann, FG-Eintritt 25.03.2019

Tauchert, Elias (Dr.), FG-Eintritt 14.05.2019

Tauer, Sebastian, FG-Eintritt 27.03.2019

Zimbardi, Christopher (Dr.), FG-Eintritt 25.03.2019

Geburtstage

Der Vorstand und die Redaktion der Mitteilungen unserer Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie gratulieren unseren Jubilaren aufs herzlichste

Geburtstagsliste Juli bis September 2019

60 Jährige

Dr. Heinz Theo Kämmerling, Geburtstag: 23.07.1959

Dr. Bernd G. Müller, Geburtstag: 25.08.1959

Dr. Harald Färber, Geburtstag: 23.09.1959

65 Jährige

Sibylle Künkel (Dipl. Chem.), Geburtstag: 28.07.1954

Axel Wichmann, Geburtstag: 05.09.1954

70 Jährige

Erhard Krebs (Dipl. Chem.), Geburtstag: 10.08.1949

Dr. Wolfgang Pahlmann, Geburtstag: 15.09.1949

Dr. Hartmut Höke, Geburtstag: 19.09.1949