

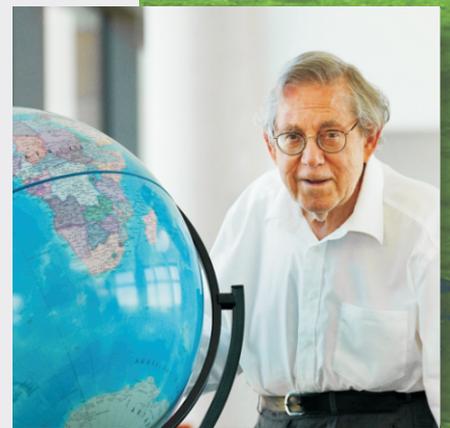


Mitteilungen der Fachgruppe

Umweltchemie und Ökotoxikologie

Gesellschaft Deutscher Chemiker

- Paul J. Crutzen - brillianter Wissenschaftler, Mahner und Vordenker
- Umweltverhalten von PFAS im Boden
- Atmosphärischer Eintrag von Quecksilber in alpinen Ökosystemen
- Bewertung von Pestizid-Transformationsprodukten
- Antibiotika und QSAR-Analyse
- Berichte aus dem Vorstand, dem AK Chemiekalibewertung und Ausschreibung des Paul-Crutzen-Preises 2021
- Kurz vorgestellt: AG Umweltchemie, Hildesheim
- Veranstaltungsankündigungen, Kurznachrichten und Personalien



1/2021

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:

Nobelpreisträger Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Paul J. Crutzen
(Quelle: Carsten Costard, MPIC)

Editorial/ Nachruf

- 2 Editorial
- 3 Paul J. Crutzen – brillanter Wissenschaftler, Mahner und Vordenker

Originalbeiträge

- 5 **E. Weidemann et al.:** Welche Prozesse sind für das Umweltverhalten von PFAS im Boden verantwortlich?
- 10 **P. Janz et al.:** Atmosphärischer Eintrag von Quecksilber und Anreicherung in alpinen Ökosystemen
- 15 **B. Hensen et al.:** Entwicklung eines mehrstufigen Screening-Verfahrens als Wegweiser zur ökotoxikologischen Bewertung von Pestizid-Transformationsprodukten
- 20 **M. Voigt et al.:** Bestimmung des ökotoxikologischen Potentials von Antibiotika mittels minimaler Hemmkonzentration (MHK) und QSAR-Analyse

Aus der Fachgruppe

- 25 Bericht aus dem Fachgruppen-Vorstand
- 25 Bericht aus dem Arbeitskreis Chemikalienbewertung
- 25 Ausschreibung Paul-Crutzen-Preis der Fachgruppe 2021

Kurz vorgestellt

- 26 Portrait der AG Umweltchemie, Institut für Biologie und Chemie, Universität Hildesheim

Informationen

Veranstaltungsankündigungen

- 28 Virtual Symposium: The Chemical Monitoring Station of the Future, April 13 – 15, 2021, Koblenz
- 28 QUO VADIS Life Sciences Conference, 23.-27.06.2021, Opole, Poland
- 28 Langenauer Wasserforum, 15. –16.11.2021

Kurznachrichten

- 29 Kurzzeitige Schadstoff-Konzentrationsspitzen in Gewässern werden stark unterschätzt
- 29 Agroscope-Untersuchung: Pestizide in Schweizer Landwirtschaftsböden
- 30 Deutscher Bundestag: Beratung über Pestizid-exportstopp
- 30 New rule on transparency of the EU risk assessment in the food chain
- 31 Forderung nach einem globalen Wissenschaftsrat für das Chemikalien- und Abfallmanagement
- 31 Änderung des Naturschutzgesetzes beschlossen
- 32 Court decision in the case of oil pollution of the Niger Delta by Shell
- 32 Aktuelle Texte und Informationen aus dem Umweltbundesamt
- 33 Buchempfehlungen

Personalialia

- 35 Eintritte in die FG 06.11.2020 - 08.02.2021
- 35 Geburtstage 2. Quartal 2021

Liebe Mitglieder der Fachgruppe „Umweltchemie und Ökotoxikologie“,

im letzten Jahr begann das erste Editorial des Jahres mit einem hoffnungsvollen Ausblick auf die geplanten Veranstaltungen in 2020. Wie wir alle wissen, wurden die Planungen danach ordentlich durcheinandergewirbelt. Was im Jahr 2021 möglich sein wird, wird die Zeit zeigen. Das letzte Jahr hat uns aber bereits vor Augen geführt, wie vielfältig sich auch Online-Formate nutzen lassen, um in Kontakt zu bleiben. Diese Erfahrungen wollen wir auch in Zukunft nutzen und uns möglichst viel untereinander austauschen.

Gesprächsstoff gibt es genug. Der [European Green Deal](#) (EGD) hat die Agenda der EU-Kommission für die kommenden Jahre definiert und enthält auch einige Ideen, die für unsere Fachgruppe relevant sind. Viele Elemente des EGD haben mittelbar und unmittelbar mit Chemikalien in der Umwelt zu tun. Neben den Elementen „*Vom Hof auf den Tisch: Entwicklung eines fairen, gesunden und umweltfreundlichen Lebensmittelsystems*“ mit einem klaren Bezug zu z.B. Pflanzenschutzmitteln oder „*Raschere Umstellung auf eine nachhaltige und intelligente Mobilität*“ mit dem Ziel von engeren Grenzwerten für Luftschadstoffemissionen, ist dies insbesondere das „*Null-Schadstoff-Ziel für eine schadstofffreie Umwelt*“. Im Rahmen dieses Ziels, das auch unter dem englischen Namen „*Zero pollution ambition*“ diskutiert wird, soll unter anderem ein Aktionsplan erarbeitet werden, wie man in Zukunft Verschmutzungen in Luft, Wasser und Boden besser vorbeugen und bestehende Schadstoffverunreinigungen besser entdecken und beseitigen kann. Dieser Aktionsplan wurde gerade öffentlich kommentiert und soll noch 2021 vorgelegt werden. Hier ergeben sich sicher spannende Ansatzpunkte für unsere vier Arbeitskreise.

Ein wichtiger Teil der „*Zero pollution ambition*“ ist die „[Chemikalien-Strategie für Nachhaltigkeit](#)“. Zwanzig Jahre nachdem sich die EU das letzte Mal grundlegende Gedanken über ihren Umgang mit Chemikalien gemacht hat, soll diese Strategie die Grundlagen neu definieren, wie in Europa Chemikalien zu einer nachhaltigeren Zukunft beitragen können. Die Vision beinhaltet folgende Aspekte:

1. Innovative Lösungen für sichere und nachhaltige Chemikalien in der EU
2. Stärkerer EU-Rechtsrahmen zur Bewältigung dringender Umwelt- und Gesundheitsprobleme
3. Vereinfachung und Konsolidierung des Rechtsrahmens
4. Eine umfassende Wissensbasis über Chemikalien
5. Vorbild für ein weltweites verantwortungsvolles Chemikalienmanagement

Die Berührungspunkte mit unseren AKs sind zu umfangreich, um sie hier alle darzustellen. Von Umweltmonitoring über PFAS, PMT und Kombinationswirkungen betrifft die Strategie viele konkrete Themen, die für uns relevant sind. Im Arbeitskreis „Chemikalienbewertung“ wird sicherlich auch das Konzept „One substance – One assessment“ in Zukunft noch für Diskussionen sorgen. Welche Eigenschaften einer Substanz am Ende tatsächlich über alle EU-Gesetzgebungen hinweg einheitlich bewertet werden können, ist derzeit noch offen.

Was für Lösungen die Chemie anbieten kann, ist auch Thema des in diesem Jahr vom 29. August bis 1. September stattfindenden Wissenschaftsforums der GDCh (www.wifo2021.de), „Chemists create solutions“. Unsere Fachgruppe bereitet gemeinsam mit der Fachgruppe „Analytische Chemie“ eine Session zu „Arzneimittel der Zukunft“ vor und freut sich auf eine große Zuhörerschaft. Abstracts für Poster aus unserer Fachgruppe zu diesen, aber auch anderen Themen der Umweltchemie und Ökotoxikologie können bis zum 23. April bzw. 21. Juni (Last-Minute-Poster) auf der o.g. Tagungshomepage eingereicht werden.

Angesichts der vielen spannenden aktuellen Themen hoffen wir umso mehr, dass wir uns 2021 mit Ihnen austauschen können - ob offline oder online.

Ihr Fachgruppen-Vorstand
Stefan Hahn, Jan Schwarzbauer, Markus Telscher, Stefanie Wieck und Christiane Zarfl

Paul J. Crutzen – brillanter Wissenschaftler, Mahner und Vordenker



(Bildarchiv MPG, Ingrid von Kruse)

Am 28. Januar 2021 starb Paul Crutzen, Meteorologe und Atmosphärenchemiker, Nobelpreis für Chemie (1995), langjähriger Direktor am Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz.

Er war in Amsterdam aufgewachsen, hatte eine Ingenieurschule absolviert, weil ein naturwissenschaftliches Studium aus finanziellen Gründen nicht möglich war, und war als Bauingenieur tätig gewesen, zunächst im Dienst seiner Heimatstadt und später in Gävle, Mittelschweden. Dorthin war er mit seiner Ehefrau, Terttu Soininen, gezogen, die er beim Bergwandern in der Schweiz kennengelernt hatte. Mit der Atmosphäre kam er erstmals 1959 am meteorologischen Institut der Universität Stockholm in Berührung, wo er ohne spezifische Vorbildung zunächst als Programmierer arbeitete. Dort befanden sich die damals weltweit schnellsten Rechner, u.a. zum Zweck der Wettervorhersage. Im Masterstudiengang studierte er Mathematik, Statistik und Meteorologie, promovierte 1968 zum stratosphärischen Ozon (Betreuer Bert Bolin, der spätere erste Direktor des Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) und habilitierte sich 1973. 1969-71 forschte er an der Universität Oxford und wechselte 1975 an das National Center for Atmospheric Research der USA in Boulder, Colorado, wo er ab 1977 die Air Quality Division leitete. Von 1980-2000 war er Direktor der Abteilung Atmosphärenchemie am MPI für Chemie. Währenddessen und einige Jahre darüber hinaus lehrte er an Universitäten in Chicago, San Diego, und Utrecht. Obwohl er nach der Emeritierung von einer chronischen Erkrankung gezeichnet war, blieb er wissenschaftlich aktiv.

Er engagierte sich in der Organisation globaler Forschungsprogramme, so im International Geosphere-Biosphere

Programme (IGBP) und beim Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE) des International Council of Scientific Unions, und stand vielen Forschungseinrichtungen weltweit beratend zur Seite.

Paul Crutzen war ein brillanter Wissenschaftler. Sein Ideenreichtum und sein Erfolg beim Aufspüren wesentlicher, noch unentdeckter chemischer Prozesse waren legendär. Er lieferte jeweils bahnbrechende Beiträge für das Verständnis des troposphärischen Ozons, der Biomassenverbrennung als Quelle für Spurenstoffe, der Bedeutung der Treibhausgase Methan und Lachgas für das stratosphärische Ozon, der Quellen des stratosphärischen Aerosols, sowie der heterogenen Chemie an Eispartikeln, der sog. polaren stratosphärischen Wolken (Ozonloch-Chemie). (1-5) Letztere Forschung wurde mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet (zusammen mit Sherwood Rowland und Mario Molina), das bislang einzige Mal, dass dieser für Leistungen in den Geo-/Umweltwissenschaften vergeben wurde. Das wissenschaftliche Werk ist in ca. 360 Fachartikeln publiziert. Einige Jahre war er der meistzitierte Geo-/Umweltwissenschaftler weltweit. Er war Mahner, Vordenker und überzeugter Vermittler zwischen Wissenschaft, Politik und Gesellschaft. In Deutschland war er u.a. Mitglied der Enquete-Kommission des Bundestages zum Schutz der Erdatmosphäre (1987-90). Angestoßen durch eine Initiative der Königlich Schwedischen Akademie der Wissenschaften während der Zeit des Kalten Krieges haben Paul Crutzen und John Birks die Auswirkungen eines Atomkrieges auf Atmosphäre und Klima untersucht. Die Brände würden soviel Ruß freisetzen, dass die Atmosphäre verdunkelt und abgekühlt würde (sog. Nuklearer Winter). Katastrophale Ernteausfälle würden direkte Kriegsschäden bei weitem übertreffen. (5-7) Diese Erkenntnisse beeinflussten die Politik zugunsten der nuklearen Abrüstung. Das Verständnis der Ozonloch-Chemie schuf erst die Voraussetzung dafür, dass die Staaten der Erde sich im Montreal-Protokoll (1987) dazu verpflichteten, den Ausstoß an ozonschädigenden Substanzen drastisch zu verringern. Paul Crutzen schlug den Begriff ‚Anthropozän‘ für unser Zeitalter vor, in dem Veränderungen und tiefe Einschnitte in atmosphärische, biologische und geologische Prozesse geschehen. (8-10, 5) Den dadurch initiierten wissenschaftlichen und gesellschaftlichen Diskurs sah er als eine Chance, zu einer dringend erforderlichen ökologischen Neuorientierung zu kommen. Neben zahlreichen wissenschaftlichen Auszeichnungen und Ehrungen, darunter 22 Dr. h.c., wurde er vielfach gewürdigt, so mit dem Bundesverdienstorden, dem Ritterschlag der niederländischen Königin und der Benennung eines Asteroiden, ‚9679 Crutzen‘.

Paul Crutzen war warmherzig, humorvoll, bescheiden und uneitel. Ihm war ein eher leiser Auftritt zu eigen, auch auf großer Bühne. In Mainz kam er täglich zu Fuß zur Arbeit. Außerhalb

der Wissenschaft war er sehr für Fußball begeistert. Zwischen mindestens vier Sprachen wechselte er als ob es alle Muttersprachen wären. Jedem trat er mit der gleichen Freundlichkeit und Achtung entgegen. Mit ihm zu arbeiten war sehr inspirierend, denn er war immer voller Ideen. Angetrieben von dem Ziel das System Erde zu verstehen und den schädlichen Einfluss des Menschen zu begrenzen, prägte er unser Forschungsgebiet. Sehr viele, die das Glück hatten mit ihm zusammen zu arbeiten, nahmen ihn sich als Vorbild, wie Wissenschaft in den Dienst der Gesellschaft gestellt werden kann. Viele seiner Vorträge im vergangenen Jahrzehnt endeten mit einem Bild von sich und seinem Enkel verbunden mit dem Appell an die Zuhörer, die Erde auch für nachfolgende Generationen zu erhalten. So hinterlässt er nicht nur ein Werk, sondern auch ein Vermächtnis.

Der Nachwuchsförderpreis der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie trägt seinen Namen seit 2011. Er stellte diesen hierfür spontan und sehr gerne zur Verfügung. Es ist uns eine Ehre das Gedenken an Paul Crutzen mit diesem Preis aufrecht halten zu können.

Geert K. Moortgat, John P. Burrows, Gerhard Lammel

Literatur:

1. Crutzen, P.J. (1970): The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Q. J. Royal Met. Soc.* 96, 320-325
2. Crutzen, P.J. (1973): A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere, *Pure and Applied Geophysics* 106, 1385-1399
3. Crutzen, P.J., Andreae, M.O. (1990): Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science* 250, 1669-1678
4. Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Schnell, R.C., Crutzen, P.J., Rasmussen, R.A. (1988): Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere, *Nature* 334, 138-141
5. Crutzen, P.J., Brauch, H.G. (Hrsg.) (2016): Paul J. Crutzen: A Pioneer on Atmospheric Chemistry and Climate Change in the Anthropocene, *Nobel Laureates* Vol. 50, Springer, 260 S., doi:10.1007/978-3-319-27460-7
6. Crutzen, P.J., Birks, J.W. (1982): The atmosphere after a nuclear war: Twilight at noon. *Ambio* 11, 114–125.
7. Crutzen, P.J., Hahn, J. (1985): *Schwarzer Himmel*, S. Fischer, 240 S.
8. Crutzen, P.J. (2002): Geology of mankind—The Anthropocene, *Nature* 415, 23
9. Steffen, W., Crutzen, P.J., Neill, J.R. (2007): The anthropocene: Are humans now overwhelming the great forces of nature? *Ambio* 36, 614-621
10. Rockström, J., Steffen, W., Noone, K., Persson, A., Chapin, F.S., Lambin, E.F., Lenton, T.M., Scheffer, M., Folke, C., Schellnhuber, H.J., Nykvist, B., de Wit, C.A., Hughes, T., van der Leeuw, S., Rodhe, H., Sörlin, S., Snyder, P.K., Costanza, R., Svedin, U., Falkenmark, M., Karlberg, L., Corell, R.W., Fabry, V.J., Hansen, J., Walker, B., Liverman, D., Richardson, K., Crutzen, P., Foley, J. (2009): A safe operating space for humanity, *Nature* 461, 472–475



Welche Prozesse sind für das Umweltverhalten von PFAS im Boden verantwortlich?

E. Weidemann (eva.weidemann@uni-kassel.de)¹, J. Kowalczyk (janine.kowalczyk@bfr.bund.de)², H. Just (hildegard.just@bfr.bund.de)², J. Breuer (joern.breuer@ltz.bwl.de)³, B. Göckener (bernd.goeckener@ime.fraunhofer.de)⁴, R. Lämmer (rene.laemmer@ime.fraunhofer.de)⁴, T. Stahl (thorsten.stahl@cvua-mel.de)⁵, M. Bücking (mark.buecking@ime.fraunhofer.de)^{4,6}, M. Gaßmann (gassmann@uni-kassel.de)¹

¹ Fachgebiet Hydrologie und Stoffhaushalt, Universität Kassel, Kurt-Wolters-Str. 3, 34125 Kassel

² Bundesinstitut für Risikobewertung, Max-Dohrn-Str. 8-10, 10589 Berlin

³ Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg (LTZ), Neßlerstraße 23, 76227 Karlsruhe

⁴ Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie IME, Auf dem Aberg 1, 57392 Schmallenberg

⁵ Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Münsterland-Emscher-Lippe (CVUA-MEL), Joseph-König-Str. 40, 48147 Münster

⁶ School of Chemistry, Monash University, Box 23, Victoria 3800 Australien

Zusammenfassung

Seit den letzten Jahrzehnten rückte die chemische Gruppe der PFAS (Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen) in den Fokus der Wissenschaft. PFAS gelangen durch Industrieprozesse, unsachgemäße Handhabung und Produktverwendungen in die Umwelt und stellen dort eine Gefahr für die Gesundheit von Lebewesen dar. Die Erforschung des Verhaltens von PFAS im Boden und deren Modellierung ist erforderlich, um Langzeitrisiken abschätzen zu können.

In vergangenen Modellierungsstudien wurde bereits festgestellt, dass neben den bekannten reversiblen Sorptionsprozessen weitere Bindungsvorgänge im Boden (irreversible Adsorption, Sorption an Grenzflächen), stattfinden müssen. Die irreversible Sorption wird innerhalb von PROSPeCT in die PFAS-Modellierung integriert.

Hintergrund

Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen (*engl. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances*, PFAS) sind fluorhaltige, anthropogen hergestellte Verbindungen, die die unterschiedlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften haben können. Derzeit sind 42 Gruppen und Untergruppen von PFAS (Buck et al. 2011) und etwa 5.000 Einzelverbindungen (FDA 2019) bekannt.

Viele PFAS werden aufgrund der hohen thermischen Stabilität (C-F-Bindung), der Verringerung von Oberflächenspannungen, sowie der Fähigkeit, gegenüber Wasser sowie Öl abweisend zu sein, industriell eingesetzt (Bell et al. 2019). PFAS werden unter anderem aufgrund der genannten Eigenschaften zur Herstellung von elektrischen Kabeln und Drähten (thermische Stabilität), in Feuerlöschschäumen (Verringerung der Oberflächenspannung von Wasser) und zur Oberflächenbehandlung von Papier (wasser- und ölabweisende Oberfläche) eingesetzt (Glüge et al. 2020).

Die Eigenschaften der Substanzen, die in der Industrie genutzt werden, können verschiedene unerwünschte Auswirkungen auf das Ökosystem haben. Die hohe Stabilität der

Verbindungen (Remde et al. 1996) beispielsweise erschwert die Substanzentfernung aus der Umwelt.

Der Eintrag von PFAS in die Umwelt ist vielfältig; es gibt zahlreiche Punktquellen sowie diffuse Verbreitungspfade. Zu den Punktquellen gehören beispielweise mit PFAS belasteter Kläranlagenablauf (Ahrens et al. 2011) oder mit PFAS belastete Feuerlöschschäume, die bei Übungen oder Einsätzen über den Boden in das Grundwasser gelangen können (Houtz et al. 2016). Zu den diffusen Verbreitungspfaden gehört der Eintrag über atmosphärische Deposition wie Niederschlag (Eschauzier et al. 2010; Miner et al. 2020).

Aus der Persistenz vieler PFAS, insbesondere der Untergruppe der PFAA (*engl. perfluoroalkyl acids*), resultiert eine Akkumulation im Boden und in auf ihm wachsenden Pflanzen, einschließlich Nutzpflanzen, die als Futtermittel und Lebensmittel angebaut werden. Persistente PFAS mit einer hohen Mobilität können hingegen zu einer langfristigen Kontamination des Grundwassers führen. Eine Vielzahl von PFAS wurde sowohl in besiedelten als auch abgelegenen unbesiedelten Gebieten nachgewiesen, wie z.B. auf der westlichen antarktischen Halbinsel (Vento et al. 2012). PFAS wurden bereits in zahlreichen Umweltmatrices gefunden, hierzu zählen unter anderem Messungen in Böden (Rankin et al. 2016), in Luft (Bell et al. 2019), in Gewässern (Ahrens et al. 2009), in Nahrungsnetzen (Tomy et al. 2004), in Tieren (Kannan et al. 2001) und in Menschen (Yeung et al. 2006).

Ein aktueller Schadensfall in Deutschland ist die Kontamination von landwirtschaftlichen Flächen in Rastatt/Baden-Baden. Diese wurde durch Papierschlämme, die als Bodenverbesserer eingesetzt wurden, und PFAS-Verbindungen enthielten, verursacht (Regierungspräsidium Karlsruhe 2018). Innerhalb des Förderprogramms BWPLUS des Landes Baden-Württemberg wurde eine Forschungsreihe gestartet, um PFAS und ihr Verhalten in der Umwelt näher zu beleuchten. Innerhalb des Projektes PROSPeCT (PFAA and Precursors Soil Plant Contamination) aus der BWPLUS-Forschungsreihe, wird das Verhalten verschiedener PFAS im Boden, der Transfer in Maispflanzen sowie die Transformation von sogenannten Vorläuferverbindungen (*engl. precursors*) untersucht. Als Vorläuferver-

bindungen werden die PFAS bezeichnet, die in der Umwelt zu den persistenten PFAA abgebaut werden können.

Informationen über das physikalisch-chemische Verhalten von PFAS sind notwendig, um Langzeitfolgen bei Kontaminationsfällen wie bspw. in Rastatt/Baden-Baden abschätzen zu können und um langfristig Grenzwerte für den Vollzug festzulegen. Bei einer Bodenkontamination können Risiken für Landwirtschaft und Grundwasser entstehen und somit über den Eintrag in die Nahrungskette für den Endverbraucher. Mithilfe von Modellierungstools sollen Sorptions- und Abbauprozesse von PFAS sowie der Transfer in die Pflanze nachgebildet werden. Im Folgenden werden mögliche Prozesse, die im Boden ablaufen (können), Experimente, die hierfür durchgeführt werden, sowie die Nutzung von Modellen zur Prozessbeschreibung fokussiert.

Das Sorptionsverhalten von PFAS

Das Sorptionsverhalten der PFAS im Boden ist abhängig von ihrer Kettenlänge und funktionellen Gruppe (Gellrich et al. 2012; Milinovic et al. 2015), den jeweiligen Bodeneigenschaften wie u.a. pH-Wert, Gehalt an organischem Kohlenstoff, Salzgehalt und Huminsäuren (Campos Pereira et al. 2018; Chen et al. 2013), den Substanzeigenschaften und vermutlich dem Vorhandensein von weiteren Kontaminanten (Brusseau 2020). Der Einfluss verschiedener Parameter wurde in vielen Studien bereits belegt (Campos Pereira et al. 2018; Du et al. 2014; Li et al. 2019). Eine Untersuchung durch Li et al. (2018) ergab jedoch, dass der relative Einfluss der in Studien untersuchten Parameter, aufgrund einer zu geringen Informationslage nicht quantifiziert werden konnte.

Die Sorption von einzelnen PFAS wird häufig mittels Verteilungskoeffizienten (K_D , K_{OC}) quantifiziert. Aufgrund verschiedener Umstände, die die Sorption eines Stoffes beeinflussen, sind diese Werte oft lediglich für den untersuchten Boden innerhalb der gewählten Versuchsbedingungen gültig und nicht direkt auf einen anderen Boden übertragbar.

Zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens von PFAS im Boden werden Leachingexperimente oder Batchversuche durchgeführt. In Leachingexperimenten wird eine bekannte Menge einer Substanz auf oder in einen Bodenkörper gemischt. Der Bodenkörper wird mit Wasser durchflossen, wobei beide vertikalen Fließrichtungen möglich sind. Die Konzentration der Substanz wird im Sickerwasser ermittelt. Die Durchbruchkurve wird mit der eines nicht-sorptiven Tracers verglichen. Zusätzlich können die Substanzen in den Bodenschichten gemessen werden, um eine Massenbilanz der Substanz aufzustellen zu können.

In Batchversuchen wird das Sorptionsverhalten von Substanzen unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Hierzu wird eine definierte Menge der Substanz, Wasser und Boden in ein Gefäß gefüllt und meistens für ein paar Tage mechanisch geschüttelt. Nach dem Einstellen eines Sorptionsgleichgewichts wird die Menge der Substanz im Wasser und im Boden

gemessen. Hieraus kann der Sorptionskoeffizient berechnet werden. Wird der Versuch mit mehreren Konzentrationen wiederholt, kann eine Sorptionsisotherme angepasst werden.

Der Aufwand für Batchversuche ist im Gegensatz zu Leachingversuchen wesentlich geringer, jedoch können in Leachingversuchen die realen Gegebenheiten aus dem Feld genauer nachgebildet werden. Bei Leachingexperimenten kann zwischen der Verwendung von Freilandlysometern und Säulenexperimenten (s. Abbildung 1) unterschieden werden. Freilandlysimeter sind baulich abgegrenzte Bodenkörper, die auf der Unterseite offen sind, um das Sickerwasser aufzufangen. Die Lysimeter sind den natürlichen Wetterverhältnissen ausgesetzt.



Abb.1: Bodensäulenversuch aus dem Projekt PROSPeCT

Die Wahl der Versuchsbedingungen ist abhängig von der Forschungsfrage. Wenn das Verhalten unter natürlichen (klimatischen) Bedingungen untersucht werden soll, eignet sich ein Freilandlysimeterexperiment (McLachlan et al. 2019; Stahl et al. 2013). Sollen die Einflüsse kontrollierter untersucht werden, eignet sich hingegen ein Säulenexperiment (Gellrich et al. 2012; Lyu et al. 2018). Ebenfalls können die Größe der Versuchsanlagen, die Beschaffenheit des Bodens (gestochen, geschüttet), klimatische Faktoren (natürlich, kontrolliert), die Anzahl der untersuchten Verbindungen (einzeln, Gemisch) und die Wassersättigung (ungesättigt, gesättigt) variieren. Mit der dauerhaften Wassersättigung des Bodens kann das Verhalten in der gesättigten Bodenzone (Grundwasser) untersucht

werden. Mit einem ungesättigten Boden steht die obere Bodenzone im Fokus.

Modelle zur Prozessbeschreibung

Mit den Sickerwassermodellen MACRO (Larsbo et al. 2003) und PELMO (Klein 1995), wurden bereits PFAS-Leachingstudien nachgebildet (Gassmann et al. 2021; McLachlan et al. 2019). Die Software wurde ursprünglich zur Simulation der Pestizidverlagerung im Boden entwickelt. In McLachlan et al. (2019) wurden PFAA innerhalb eines Lysimeterexperiments untersucht und mit PELMO modelliert. Eine PFAA-Massenbilanz wurde aus Analysen der Kompartimente Pflanze, Boden und Sickerwasser ermittelt. Es wurde festgestellt, dass eine erhebliche Masse der Ausgangsmenge nicht wiedergefunden wurde. Die Mengen wurden als NER (Nicht-extrahierbare Rückstände) bezeichnet.

In Gassmann et al. (2021) wurde ein Lysimeterexperiment (Stahl et al. 2013) mit zwei PFAA modelliert. Das PFAA-Verhalten im Boden konnte mit den Prozessen der Konvektion und der Dispersion sowie der reversiblen Sorption nicht abgebildet werden. Durch die Persistenz der simulierten PFAA konnte ein Abbau ausgeschlossen werden. Mit einem zusätzlichen Prozess, bei dem die Substanz in Abhängigkeit von der Zeit an Bodenpartikeln irreversibel adsorbiert, konnte das Verhalten abgebildet werden. Hierbei sind die PFAS in der wässrigen Phase teilweise reversibel und teilweise irreversibel als NER an Bodenpartikeln adsorbiert (vgl. Abbildung 2).

Der Ansatz der irreversiblen Sorption oder des Entstehens von NER wurde bereits in verschiedenen Studien aufgegriffen (Gassmann et al. 2021; McLachlan et al. 2019; Milinovic et al. 2015). Der Begriff der irreversiblen Sorption bezieht sich auf die Beschreibung "einer chemischen Umordnung in der festen Phase nach der Adsorption" (übersetzt aus Kan et al. 1997) und wurde bereits in Milinovic et al. (2015) als zur Beschreibung der Substanzmenge verwendet, die nicht desorbiert werden konnte (Milinovic et al. 2015). In McLachlan et al. (2019) wurden die NER als Rückstände beschrieben, welche unter Umständen durch Verwitterungsprozesse entstanden sein könnten. Durch das Nutzen aggressiverer Extraktionsmethoden, als in dem Versuch angewandt wurden, könnten möglicherweise weitere PFAS extrahiert werden (McLachlan et al. 2019).

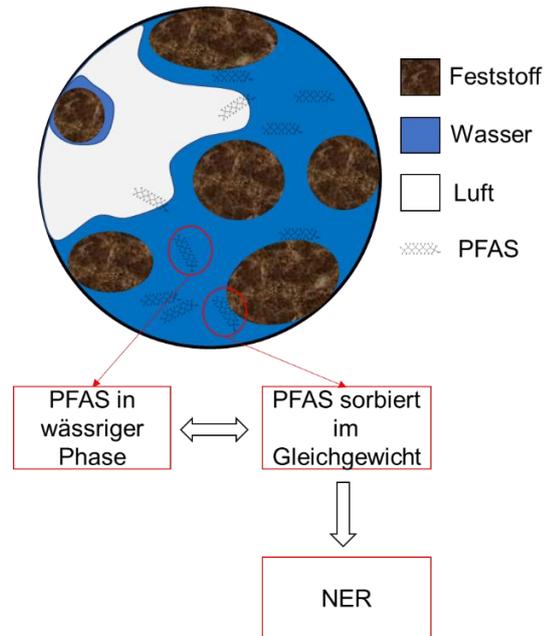


Abb. 2: Ansatz: Reversible und irreversible Sorption (NER) von PFAS an Bodenpartikeln, nicht maßstabsgetreu nach Gassmann et al. (2021)

Ein weiterer Ansatz (vgl. Abbildung 3), beschreibt die Adsorption an den Grenzflächen

- **Luft-Wasser**
engl. *Air-Water-Interface, AWI*
- **Wasser-NAPL**
engl. *water-non-aqueous phase liquid (NAPL)*
- **Bodenpartikel-NAPL**
engl. *bulk-NAPL*

als signifikante Retentionsprozesse die für eine verzögerte Bewegung von PFAS durch den Boden verantwortlich sind (Brusseau (2018)).

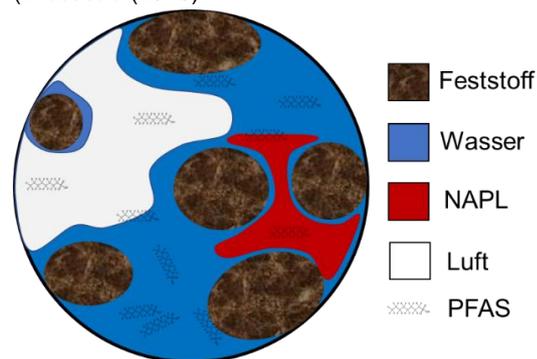


Abb. 3: Ansatz: Sorption von PFAS in Boden mit AWI und NAPL, nicht maßstabsgetreu nach Brusseau (2018)

Hierbei wird jedoch im Gegensatz zu anderen Veröffentlichungen durch den Begriff der Verzögerung die Möglichkeit einer Desorption aufgezeigt, welche in den oben genannten Studien nicht in Betracht gezogen wurde. Dieser Ansatz wurde in einer Modellierungsstudie und dem daraus entwickelten Softwaretool HYDRUS implementiert und mit einem Datensatz erfolgreich getestet (Silva et al. 2020). In diesem Zusammenhang wurde jedoch darauf verwiesen, dass die Interaktion

zwischen sorbierten PFAS und Bodenpartikeln weiter untersucht werden sollte, da dieser Prozess in verschiedenen Fällen dominanter sein könnte als die Adsorption am AWI.

Des Weiteren wurde in einem Literaturreview beschrieben, dass elektrostatische und hydrophobe Interaktionen zwischen den Substanzen und den Bodenpartikeln die Hauptprozesse der Sorption von PFAS darstellen (Du et al. 2014). Anhand dieser Ergebnisse wäre die Bildung von kovalenten Bindungen (Chemosorption) kein dominierender Prozess, der für die Resistenz gegenüber Desorption verantwortlich sein könnte.

Diskussion und Ausblick

Es wurden verschiedene Möglichkeiten vorgestellt, anhand derer das Verhalten von PFAS in Böden untersucht werden kann. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist jedoch häufig nicht gegeben, da oftmals unterschiedliche Parameter erhoben werden. Einige Bodenparameter wie z.B. der Anteil an organischem Kohlenstoff werden in den meisten Studien erhoben. Andere Parameter wie z.B. der pH-Wert fehlen jedoch oft. So kann der relative Einfluss einzelner Parameter nicht genau festgestellt werden. Es kann oft jedoch ein qualitativer Vergleich beeinflussender Parameter erstellt werden. Eine einheitliche Durchführung von Experimenten und Erhebung von Parametern würde eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse erzeugen. Die Festlegung von Sorptionsparametern ist oft lediglich innerhalb der Versuchsbedingungen eines Experiments gültig und nicht ohne weiteres auf andere Bedingungen übertragbar, wodurch die Modellierung erschwert wird. Hierbei ist ein Lösungsansatz, Parameterbereiche zu wählen, die aus der Literatur bekannt sind.

Durchgeführte Leachingversuche wurden bereits mit den Modellen MACRO, PELMO und HYDRUS nachgebildet. In allen Fällen wurde festgestellt, dass die implementierten Sorptionsprozesse nicht ausreichen, um die Verlagerung von PFAS im Boden zu beschreiben. Vorgeschlagene und bereits erfolgreich getestete Prozesse sind die irreversible Sorption (MACRO) und die Sorption am AWI (HYDRUS). Die beiden Ansätze unterscheiden sich vorrangig durch den Ort der Sorption. Irreversible Sorption bezieht sich auf die Sorption an Bodenpartikeln und die AWI-Sorption an der Grenzfläche Luft-Wasser, wodurch sich die beiden Ansätze nicht gegenseitig ausschließen, sondern theoretisch kombinierbar sind.

Innerhalb des Projektes PROSPeCT werden u.a. Leachingexperimente durchgeführt und modelliert, um Informationen über das reversible sowie das irreversible Sorptionsverhalten von PFAS sowie über das Abbauverhalten von Präkursoren, die sich in PFAA transformieren, in Abhängigkeit verschiedener Böden zu erhalten. Das Verhalten wird hierbei unter Labor- sowie Freilandbedingungen untersucht. Wesentliche Parameter der Versuchsböden wurden dabei erhoben, um das Sickerwassermodell zu erstellen. Die mechanistische Modellierung der Leachingexperimente kann so Aufschluss über das Verhalten von PFAA und Präkursoren in den kontaminierten Böden aus Baden-

Baden geben. Eine Verallgemeinerung der Ergebnisse soll durch den prozessbasierten Ansatz des gewählten Modells erreicht werden, insbesondere durch die Parametrisierung der irreversiblen Sorption.

Danksagung

Die Autoren möchten sich bei dem Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg für die Förderung des Projektes PROSPeCT (BWPFC19006) innerhalb des BWPLUS Forschungsprogramms bedanken.

Literatur

- Ahrens, L.; Felizeter, S.; Sturm, R.; Xie, Z.; Ebinghaus, R. (2009): Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the river Elbe, Germany. *Marine Pollution Bulletin*, 58 (9), 1326–1333.
- Ahrens, L.; Shoeib, M.; Harner, T.; Lee, S. C.; Guo, R.; Reiner, E. J. (2011): Wastewater treatment plant and landfills as sources of polyfluoroalkyl compounds to the atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 45 (19), 8098–8105.
- Bell, C. H.; Gentile, M.; Kalve, E.; Ross, I.; Horst, J.; Suthersan, S. (2019): *Emerging Contaminants Handbook*. Milton: Chapman and Hall/CRC.
- Brusseau, M. L. (2018): Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface. *Science of the Total Environment*, 613-614, 176–185.
- Brusseau, M. L. (2020): Simulating PFAS transport influenced by rate-limited multi-process retention. *Water Research*, 168, 115179.
- Buck, R. C.; Franklin, J.; Berger, U.; Conder, J. M.; Cousins, I. T.; Voogt, P. de; Jensen, A. A.; Kannan, K.; Mabury, S. A.; van Leeuwen, S. P. J. (2011): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 7 (4), 513–541.
- Campos Pereira, H.; Ullberg, M.; Kleja, D. B.; Gustafsson, J. P.; Ahrens, L. (2018): Sorption of perfluoroalkyl substances (PFASs) to an organic soil horizon - effect of cation composition and pH. *Chemosphere*, 207, 183–191.
- Chen, Y.-C.; Lo, S.-L.; Li, N.-H.; Lee, Y.-C.; Kuo, J. (2013): Sorption of perfluoroalkyl substances (PFASs) onto wetland soils. *Desalination and Water Treatment*, 51 (40-42), 7469–7475.
- Du, Z.; Deng, S.; Bei, Y.; Huang, Q.; Wang, B.; Huang, J.; Yu, G. (2014): Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents--a review. *Journal of Hazardous Materials*, 274, 443–454.
- Eschazquier, C.; Haftka, J.; Stuyfzand, P. J.; Voogt, P. de (2010): Perfluorinated compounds in infiltrated river rhine water and infiltrated rainwater in coastal dunes. *Environmental Science & Technology*, 44 (19), 7450–7455.

- Gassmann, M.; Weidemann, E.; Stahl, T. (2021): Combined leaching and plant uptake simulations of PFOA and PFOS under field conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 28 (2), 2097–2107.
- Gellrich, V.; Knepper, T. P. (2012): Sorption and Leaching Behavior of Perfluorinated compounds in soil. Knepper, T. P.; Lange, F. T. (Hrsg.): *Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 63–72.
- Glüge, J.; Scheringer, M.; Cousins, I. T.; DeWitt, J. C.; Goldenman, G.; Herzke, D.; Lohmann, R.; Ng, C. A.; Trier, X.; Wang, Z. (2020): An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environmental Science. Processes & Impacts*, 22 (12), 2345–2373.
- Houtz, E. F.; Sutton, R.; Park, J.-S.; Sedlak, M. (2016): Poly- and perfluoroalkyl substances in wastewater: significance of unknown precursors, manufacturing shifts, and likely AFFF impacts. *Water Research*, 95, 142–149.
- Kan, A. T.; Fu, G.; Hunter, M. A.; Tomson, M. B. (1997): Irreversible adsorption of naphthalene and tetrachlorobiphenyl to lula and surrogate sediments. *Environmental Science & Technology*, 31 (8), 2176–2185.
- Kannan, K.; Koistinen, J.; Beckmen, K.; Evans, T.; Gorzelany, J. F.; Hansen, K. J.; Jones, P. D.; Helle, E.; Nyman, M.; Giesy, J. P. (2001): Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals. *Environmental Science & Technology*, 35 (8), 1593–1598.
- Klein, M. (1995): Pesticide Leaching Model. User Manual Version 2.01, Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie. Schmallenberg, Germany.
- Larsbo, M.; Jarvis, N. (2003): MACRO 5.0. A model of water flow and solute transport in macroporous soil. Technical Description, Swedish University of Agricultural Sciences.
- Li, F.; Fang, X.; Zhou, Z.; Liao, X.; Zou, J.; Yuan, B.; Sun, W. (2019): Adsorption of perfluorinated acids onto soils: kinetics, isotherms, and influences of soil properties. *Science of the Total Environment*, 649, 504–514.
- Li, Y.; Oliver, D. P.; Kookana, R. S. (2018): A critical analysis of published data to discern the role of soil and sediment properties in determining sorption of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Science of the Total Environment*, 628-629, 110–120.
- Lyu, Y.; Brusseau, M. L.; Chen, W.; Yan, N.; Fu, X.; Lin, X. (2018): Adsorption of PFOA at the air-water interface during transport in unsaturated porous media. *Environmental Science & Technology*, 52 (14), 7745–7753.
- McLachlan, M. S.; Felizeter, S.; Klein, M.; Kotthoff, M.; Voogt, P. de (2019): Fate of a perfluoroalkyl acid mixture in an agricultural soil studied in lysimeters. *Chemosphere*, 223, 180–187.
- Milinic, J.; Lacorte, S.; Vidal, M.; Rigol, A. (2015): Sorption behaviour of perfluoroalkyl substances in soils. *Science of the Total Environment*, 511, 63–71.
- Miner, K. R.; Clifford, H.; Taruscio, T.; Potocki, M.; Solomon, G.; Ritari, M.; Napper, I. E.; Gajurel, A. P.; Mayewski, P. A. (2020): Deposition of PFAS 'forever chemicals' on Mt. Everest. *Science of the Total Environment*.
- Rankin, K.; Mabury, S. A.; Jenkins, T. M.; Washington, J. W. (2016): A North American and global survey of perfluoroalkyl substances in surface soils: distribution patterns and mode of occurrence. *Chemosphere*, 161, 333–341.
- Regierungspräsidium Karlsruhe (2018): PFC-Problematik: Zwischenbilanz und Ausblick. Eine Bürgerinformation. Online verfügbar unter <https://rp.baden-wuerttemberg.de/> zuletzt geprüft am 09.02.2021.
- Remde, A.; Debus, R. (1996): Biodegradability of fluorinated surfactants under aerobic and anaerobic conditions. *Chemosphere*, 32 (8), 1563–1574.
- Silva, J. A. K.; Šimůnek, J.; McCray, J. E. (2020): A modified HYDRUS model for simulating PFAS transport in the vadose Zone. *Water*, 12 (10).
- Stahl, T.; Riebe, R. A.; Falk, S.; Failing, K.; Brunn, H. (2013): Long-term lysimeter experiment to investigate the leaching of perfluoroalkyl substances (PFASs) and the carry-over from soil to plants: results of a pilot study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61 (8), 1784–1793.
- Tomy, G. T.; Budakowski, W.; Halldorson, T.; Helm, P. A.; Stern, G. A.; Friesen, K.; Pepper, K.; Tittlemier, S. A.; Fisk, A. T. (2004): Fluorinated organic compounds in an eastern arctic marine food web. *Environmental Science & Technology*, 38 (24), 6475–6481.
- U.S. Food and Drug Administration. (20.12.2019): Per and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). FDA. Online verfügbar unter <https://www.fda.gov/food/chemicals-and-polyfluoroalkyl-substances-pfas>, zuletzt geprüft am 22.06.2020.
- Vento, S. D.; Halsall, C.; Gioia, R.; Jones, K.; Dachs, J. (2012): Volatile per- and polyfluoroalkyl compounds in the remote atmosphere of the western Antarctic Peninsula: an indirect source of perfluoroalkyl acids to Antarctic waters? *Atmospheric Pollution Research*, 3 (4), 450–455.
- Yeung, L. W. Y.; So, M. K.; Jiang, G.; Taniyasu, S.; Yamashita, N.; Song, M.; Wu, Y.; Li, J.; Giesy, J. P.; Guruge, K. S.; Lam, P. K. S. (2006): Perfluorooctane-sulfonate and related fluorochemicals in human blood samples from China. *Environmental Science & Technology*, 40 (3), 715–720.

Korrespondenzadresse

Eva Weidemann, M.Sc.
 Universität Kassel
 Fachgebiet Hydrologie und Stoffhaushalt
 Kurt-Wolters-Str. 3
 34125 Kassel
 E-Mail: eva.weidemann@uni-kassel.de
 Tel.: +49 561 804-3254



Atmosphärischer Eintrag von Quecksilber und Anreicherung in alpinen Ökosystemen

Patricia Janz (patricia.janz@lfu.bayern.de), Dr. Jürgen Diemer (Juergen.Diemer@lfu.bayern.de),
Dr. Korbinian P. Freier (Korbinian.Freier@lfu.bayern.de)
Bayerisches Landesamt für Umwelt Augsburg, Deutschland

Zusammenfassung

Im Monitoring „PureAlps“ werden in den bayerischen und österreichischen Alpen persistente, toxische und bioakkumulierende Schadstoffe überwacht, unter anderem Quecksilber. Von 2017 bis 2019 wurden Unterschiede im Eintrag von Quecksilber zwischen Flachland, Voralpen und Hochalpen untersucht. Außerdem wurde die Anreicherung von Quecksilber in Tieren unterschiedlicher alpiner Ökosystemtypen erfasst.

Hintergrund

Quecksilber (Hg) ist überall auf der Welt zu finden. Ein kleinerer Teil stammt aus natürlichen Quellen, etwa vier Fünftel der Belastung stammen heutzutage direkt oder indirekt aus anthropogenem Eintrag. In Deutschland führt die ubiquitäre Belastung dazu, dass die Quecksilbergehalte von Fischen nahezu in allen Gewässern die Umweltqualitätsnorm (UQN) für Biota überschreiten (EEA Report 2018). Global betrachtet sind die Hauptemittenten die kleingewerbliche Goldgewinnung, gefolgt von Kohleverbrennung (AMAP/UN Environment 2019). Der direkte Eintrag in die Atmosphäre sowie eine komplexe Redoxchemie ermöglichen eine globale Verbreitung über gasförmiges elementares Hg (0). Über nasse und trockene Deposition wird Hg aus der Atmosphäre in Ökosysteme eingetragen (Driscoll et al. 2013, Lyman et al. 2020). In aquatischen Ökosystemen wird Hg zu einem Großteil von Mikroorganismen zum deutlich toxischeren und bioakkumulierenderen Methyl-Hg metabolisiert. Methyl-Hg wirkt stark neurotoxisch und beeinträchtigt die Fortpflanzung, Entwicklung und Gesundheit von Lebewesen im Wasser und an Land (Wiener et al. 2003).

Ziel der PureAlps-Projektphase von 2016 – 2020 war, neben persistenten organischen Schadstoffen auch den Eintrag und die Anreicherung von Hg in der alpinen Umwelt zu erfassen. In Kooperation zwischen dem Bayerischen Landesamt für Umwelt und dem Umweltbundesamt Österreich wurden folgende Fragestellungen bearbeitet:

1. Ist die Quecksilberdeposition in alpine Ökosysteme vergleichbar mit den bekannten Depositionsraten aus dem europäischen Tiefland?
2. Gibt es Unterschiede in der Deposition zwischen präalpinen, alpinen und hochalpinen Standorten?
3. Wie wirkt sich die Quecksilberdeposition auf die Belastungen der Tiere in aquatischen und terrestrischen Ökosystemen der Alpen aus?

Material und Methoden

Es wurden in umfangreichen Probenahmekampagnen Stichproben der unterschiedlichen alpinen Ökosystembestandteile genommen. Der atmosphärische Eintrag von Hg wurde als nasse und trockene Deposition (Bulk-Deposition) zwischen März 2017 und März 2018 in Augsburg, in Garmisch-Partenkirchen und an der Zugspitze (Umweltforschungsstation Schneefernerhaus) sowie am Sonnblick-Observatorium in Österreich von März 2017 bis März 2019 erfasst. Die Sammlung und Quantifizierung erfolgte gemäß DIN EN 15853 beziehungsweise DIN EN ISO 17852.

Neben der Deposition wurden auch Böden, Sedimente und Gewässer beprobt. An Biota wurden für den terrestrischen Bereich 18 Völker von Honigbienen (*Apis mellifera*), 19 Muskel- und Leberproben von Gämsen (*Rupicapra rupicapra*), 6 Füchse (*Vulpes vulpes*) und 5 Murmeltiere (*Marmota marmota*) untersucht. Repräsentativ für den Topprädatoren Steinadler (*Aquila chrysaetos*) wurden drei aufgegebene Eier analysiert. Im aquatischen Bereich wurden in der Partnach Poolproben von Eintagsfliegen (*Ephemeroptera*), Köcherfliegenlarven (*Trichoptera*), Steinfliegenlarven (*Plecoptera*) und Zweiflüglern (*Diptera*) entlang eines Höhen transekts untersucht, sowie insgesamt 18 Fische (*Salmoniden*) aus Fließ- und Stillgewässern. Die Fische waren mit Ausnahme des Standortes Loisach bei Farchant, an dem das Alter vier Jahre betrug, drei Jahre alt. 14 verwaiste Haubentauchereier (*Podiceps cristatus*) repräsentierten für den Eibsee an der Zugspitze aquatische (Top)Prädatoren.

Die Analyse der Boden-, Sediment- und Biotaprobe erfolgte gemäß EPA Methode 7473.

Ergebnisse

Die Depositionsraten zeigen signifikante Unterschiede zwischen dem Flachland (Augsburg) und dem alpinen Standorten Garmisch-Partenkirchen und Zugspitze, jedoch nicht zum alpinen Standort Hoher Sonnblick. Im Jahresmittel wurden in Augsburg 7,6 g Hg/km²/a, Garmisch-Partenkirchen 14,9 g Hg/km²/a, Zugspitze 17,3 g Hg/km²/a und Hoher Sonnblick 9,8 g Hg/km²/a (Mittelwerte) eingetragen (siehe Abb. 1).

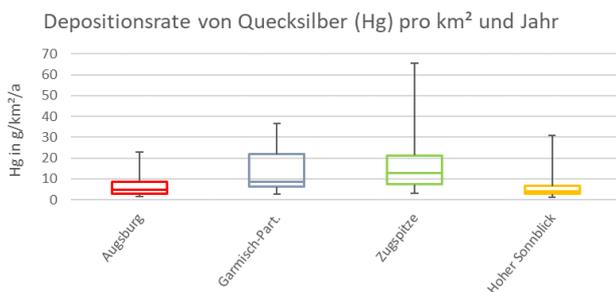


Abb. 1: Boxplot-Darstellung der Depositionsrates von Quecksilber im Zeitraum März 2017 bis März 2018 an den Standorten Augsburg, Garmisch-Partenkirchen, Zugspitze (Umweltforschungsstation Schneefernerhaus) und Hoher Sonnblick (Sonnblick Observatorium)

Die Depositionsrates von Quecksilber korreliert nur in Augsburg deutlich ($R^2=0,68$) mit der monatlichen Niederschlagsmenge. An den anderen Standorten ist die Korrelation weniger stark ausgeprägt (Garmisch-Partenkirchen 0,004; Zugspitze 0,34; Hoher Sonnblick 0,53;). Neben der Niederschlagsmenge scheinen am nördlichen Alpenrand zusätzliche Faktoren ausschlaggebend zu sein, wie die Ausprägung von Gewittern (Toth et al. 2013), vermehrte Stauniederschläge (Bieser et al. 2014) und die unterschiedliche Ausdehnung der atmosphärischen Mischungsschicht (Sigmund et al. 2019). So konnte gezeigt werden, dass sich die Depositionsrates bei Gewittern in konvektiven Wolken im Vergleich zu stratiformen Wolken um das Anderthalbfache erhöht (Holmes et al 2016).

Im Vergleich zu Messergebnissen aus 2017 der Stationen des European Monitoring and Evaluation Programms (EMEP), die zwischen 1,17 g Hg/km²/a (Diabla Gora, Polen) und maximal 8,18 g Hg/km²/a (Birkenes, Norwegen) liegen, erscheinen die in PureAlps gemessenen Werte an den Standorten Garmisch-Partenkirchen und Zugspitze deutlich erhöht (MSC-E 2020). Allerdings wird im EMEP nur die nasse Deposition erfasst. Ein Vergleich dieser Daten mit einer Bulk-Deposition, wie sie in PureAlps erfasst wurde, ist nicht ohne weiteres möglich. Unter Berücksichtigung der gemessenen Unterschiede zwischen dem Alpenvorland und dem nördlichen Alpenrand sowie der besonderen meteorologischen Bedingungen am Alpenrand kann jedoch darauf geschlossen werden, dass das alpine Ökosystem stärker durch Quecksilberdeposition aus dem atmosphärischen Hintergrund belastet ist. Diese Schlussfolgerung wird auch durch die Ergebnisse der Bodenproben gestützt.

Vergleicht man die gemessenen Depositionsrates mit modellierten Daten für Deutschland, zeigt sich, dass die Werte für Augsburg und Garmisch-Partenkirchen unterhalb der modellierten Durchschnittswerte liegen. So wurde eine Depositionsrates von 10 bis 25 g Hg/km²/a im Jahr 2017 für die meisten Teile Deutschlands abgeschätzt ([Schwermetalldepositionen | Umweltbundesamt](#)). Damit läge die Zugspitze im durchschnittlichen Bereich. Für Österreich liegen modellierte Wert zwischen 6,4 und 40 g Hg/km²/a (Umweltbundesamt Österreich 2016). Die Modelle tendieren jedoch dazu, Depositionsrates zu überschätzen (MSC-E 2020, EMEP 2020).

Die Gehalte von Gesamtquecksilber in 21 Oberböden ergeben einen Mediangehalt von 255 µg/kg Trockensubstanz. In einer umfangreichen Studie wurde der Quecksilbergehalt im europäischen Mittel auf 38 µg/kg (Median) in Oberböden bestimmt, wobei 10 % der getesteten Böden über 85 µg/kg lagen (Ballabio et al. 2021). Dies zeigt, dass die Gehalte in den alpinen Oberböden teilweise deutlich erhöht sind und möglicherweise erhöhte atmosphärische Einträge widerspiegelt.

Die Quecksilbergehalte von Bienen liegen in Augsburg im Mittel bei 0,0003 mg Hg/kg Frischgewicht (FG), in Garmisch-Partenkirchen bei 0,0021 mg Hg/kg FG und in Bozen bei 0,0008 mg Hg/kg FG. Die Werte zeigen erneut, dass am Alpenrand bei Garmisch-Partenkirchen die Werte signifikant höher liegen, auch wenn sie im Vergleich zu Literaturwerten im unteren Bereich einzuordnen sind (Toth et al. 2016, Gizaw et al. 2020). Vergleichbare Gehalte von Hg in Imagos und Larven der Honigbienen deuten darauf hin, dass das Quecksilber über die Nahrung aufgenommen wird.

Im Projekt untersuchte bayerische Gämsen wiesen in Muskelfleisch und Leber Quecksilbergehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze auf. Die Gämsen aus Österreich zeigen 0,0012 mg/kg FG (Median) im Muskelfleisch. In den Lebern betragen die Werte circa das Sechsfache. Die Konzentrationen liegen somit weit unter dem in Österreich gültigen Grenzwert von 0,03 mg/kg FG für Wildfleisch. Ähnliches gilt für die Werte in Murmeltieren. Man würde erwarten, dass die höheren Depositionsrates im bayerischen Alpengebiet auch bei Gämsen zu höheren Werten führen, was nicht nachgewiesen werden konnte.

Muskulatur und Leber von Füchsen aus dem Gebiet um die Zugspitze weisen deutlich höhere Quecksilbergehalte als Gämsen und Murmeltiere auf. Im Muskelgewebe wurden im Mittel 0,050 mg/kg FG (Median) gefunden, die Gehalte in der Leber sind mit 0,17 mg Hg/kg FG (Median) nochmals höher. Ob die bestimmten Konzentrationen bereits negative Auswirkungen auf die Tiere haben, ist unklar. Quecksilberkonzentrationen größer 30 mg Hg/kg FG können tödlich bei Füchsen sein (Wiener et al. 2003). In der weiteren Nahrungskette können sich diese Konzentrationen weiter akkumulieren, so dass möglicherweise Top-Prädatoren wie der Steinadler (*A. chrysaetos*) noch höhere Belastungen aufweisen. Allerdings setzt sich dessen Nahrung in den Voralpen zu weniger als 12 % (bezogen auf die Masse) und in den Alpen zu weniger als 5,8 % aus *V. vulpes* zusammen (Pedrini und Sergio 2002). Die im Projekt untersuchten beiden Steinadlereier aus Bayern weisen relativ niedrige Gehalte von 0,025 und 0,024 µg Hg/g TG auf. Das Steinadlereier aus Südtirol hatte einen weit höheren Quecksilbergehalt von 0,11 µg Hg/g TG. Untersuchungen zu Wanderfalken geben Quecksilbergehalte um die 0,5 µg Hg/g TG für Wanderfalkeneier in Baden-Württemberg (n=40) an (Schwarz et al 2016).

Die aquatischen Insektenlarven wurden nach Filtrierern und Prädatoren eingeteilt. Die Werte für Filtrierer von 0,054 mg Hg/kg TM unterscheiden sich geringfügig, aber signifikant von den räuberisch lebenden Insektenlarven 0,041 mg Hg/kg TM. Dies erscheint plausibel, da Quecksilber im freien Gewässer meist an Partikel gebunden vorliegt (Harding et al. 2006) und die Filtrierer aktiv Partikel aus dem Wasser aufnehmen.

Die Fische aus den Gebirgsbächen weisen fast alle ausschließlich Quecksilbergehalte von kleiner 0,05 mg Hg/kg FG im Muskelgewebe auf (Abb. 2). Vergleicht man die Quecksilbergehalte mit den Durchschnittswerten aus Bayern für Bach- und Seeforellen, die bei etwa 0,15 mg Hg/kg FG liegen (LFU 2013), scheinen die Werte niedrig. Dennoch lag ein Großteil der Quecksilbergehalte bei den Fischen über der von der WRRL vorgegebenen UQN von 0,02 mg Hg/kg FG. Die Quecksilbergehalte in den Seesaiblingen und Seeforellen aus dem Eibsee und Seebensee liegen deutlich höher als die der Fische aus den Gebirgsflüssen, mit besonders auffälligen Werten am Eibsee (bis zu 0,250 mg Hg/kg FG). Diese Belastung lässt sich möglicherweise mit hohen Quecksilbergehalten von 0,33 bis 0,35 mg Hg/kg TG im Sediment erklären. Die hohen Gehalte im Sediment des abgelegenen Sees sind konsistent mit den hohen Depositionsraten. Zusätzlich wird der Eibsee aus Schmelzwassern der Altschneefelder gespeist (LfU 2020). Über diesen Weg könnte möglicherweise ebenfalls Quecksilber eingetragen werden (Sun et al. 2017, Guigueno et al. 2012). Außerdem ist durch anoxische Bedingungen im Feinsediment des Sees die Biomethylierung von Hg deutlich ausgeprägter als im gut durchlüfteten Schotterbett der Bäche.

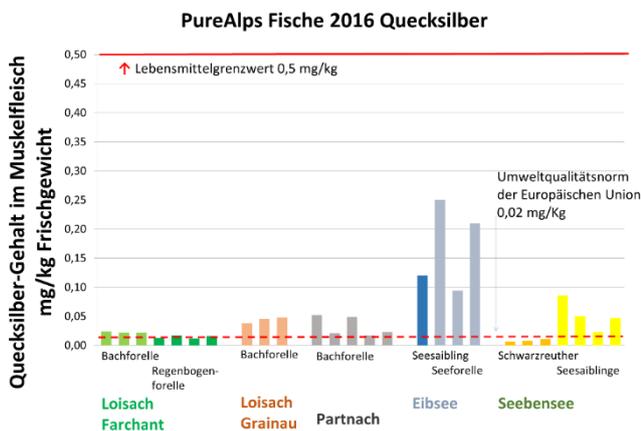


Abb. 2: Gehalte von Gesamtquecksilber im Muskelgewebe von Fischen (Probenahme 2016).

Ausblick und Diskussion

Die Stichproben aus den verschiedenen Ökosystemen zeigen deutlich, dass sich in den Alpen Hg in aquatischen Ökosystemen stärker anreichert als in terrestrischen Ökosystemen (Abb. 3). Die Quecksilbergehalte von Fischen und Haubentauchereiern am Eibsee fallen mit erhöhten Werten auf. Die Daten, insbesondere die UQN-Überschreitungen in naturnahen alpinen Gewässern, unterstreichen, dass eine weitere Reduktion der Quecksilberemissionen notwendig ist.

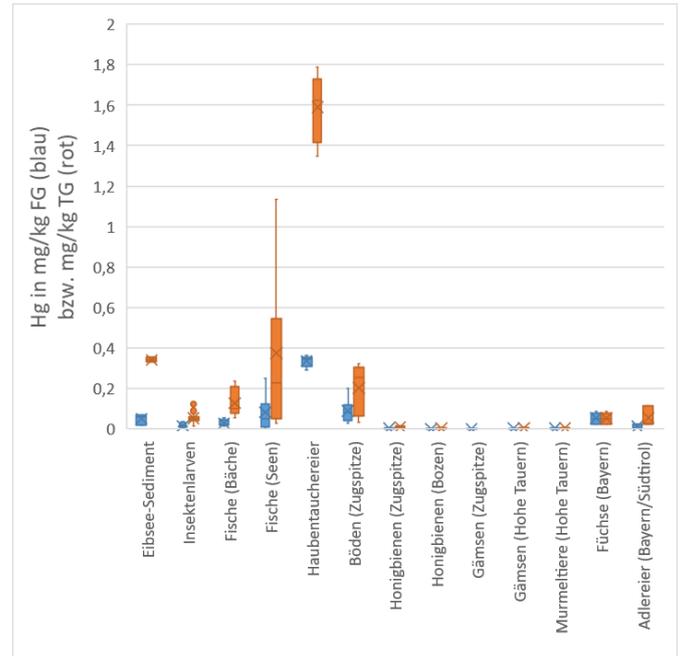


Abb. 3: Vergleich der Quecksilbergehalte in aquatischen und terrestrischen Ökosystemen. Dargestellt sind die Konzentrationen bezogen auf Frischgewicht (FG, blau) und Trockengewicht (TG, rot). Bei Säugetieren und Fischen bezieht sich die Konzentration auf Muskelgewebe.

Eine Trendaussage kann aus den Daten, die im Rahmen von PureAlps erfasst wurden, nicht gemacht werden. Um die Entwicklung der Belastung längerfristig zu beobachten, bietet sich eine Überwachung der Quecksilberkonzentrationen in Vogelfedern an. Vögel sind in der Lage, Schadstoffe wie Hg in ihren Federn einzulagern. So konnten signifikante Korrelationen zwischen dem Quecksilbergehalt in Federn und Blut von Eistaucherküken gezeigt werden (Evers et al. 1998). Abgestoßene Federn können gesammelt werden, ohne das Tier selber stören zu müssen, sie kommen in ausreichender Zahl vor, sind lange haltbar und eignen sich als Indikator für die Schadstoffbelastung des Tieres (Ganz et al. 2018, Badry 2019).

Die Notwendigkeit, die anthropogenen Quecksilbereinträge weiter zu senken bedingt sich nicht nur aus den aktuell schlechten chemischen Zuständen der europäischen Gewässer aufgrund von Hg, sondern zusätzlich aus Beobachtungen, dass durch den Klimawandel verstärkt Hg freigesetzt wird. Zum einen aus schmelzenden Gletschern (Sun et al. 2017), auftauenden Permafrostböden (Schuster et al. 2018), verstärktem Luft-Wasser Austausch und Veränderungen der Schwefel-Biogeochemie und Aktivität von Mikroorganismen in Gewässern (Sundseth et al. 2015, AMAP/UN Environment 2019). Auch wenn bisher schlecht abschätzbar ist, wie sich diese Veränderungen auf biotische Systeme auswirken werden, ist klar, dass dieses zusätzlich freiwerdende Hg sich zu den bisherigen Emissionen addiert.

Danksagung

Wir bedanken uns bei allen Unterstützern des Projekts PureAlps, insbesondere bei unserem Projektpartner dem Umweltbundesamt Österreich mit Wolfgang Moche, der Umweltforschungsstation Schneesfernerhaus/Zugspitze mit Till Rehm, dem Sonnblick Observatorium mit Elke Ludewig und dem KIT mit Mathias Mauder. Außerdem danken wir herzlich den vielen lokalen Partnern (siehe LFU & Umweltbundesamt Österreich 2021). PureAlps wurde finanziert vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz und vom Österreichischen Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie sowie unterstützt vom Österreichischen Bundesministerium für Soziales, Gesundheit, Pflege und Konsumentenschutz.

Literatur

- AMAP/UN Environment, 2019. Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2018. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch, Geneva, Switzerland. viii + 426 pp including E-Annexes.
- Badry, A., Palma, L., Beja, P., Ciesielski, T.M., Dias, A., Lierhagen, S., Jenssen, B.M., Sturaro, N., Eulaers, I., Jaspers, V.L.B. 2019. Using an apex predator for large-scale monitoring of trace element contamination: Associations with environmental, anthropogenic and dietary proxies. *Science of the Total Environment*, 676, 746-755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.217>
- Ballabio, C., Jiskra, M., Osterwalder, S., Borrelli, P., Montanarella, L., Panagos, P. 2021. A spatial assessment of mercury content in the European Union topsoil. *Science of the Total Environment*, 769, 144755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144755>
- Barr, J. F. 1986. Population dynamics of the common loon (*Gavia immer*) associated with mercury-contaminated waters in northwestern Ontario. Canadian Wildlife Service. Occasional Paper No. 56. Canadian Wildlife Service, Ottawa, Ontario, 25 pp. [CW69-1-56-eng.pdf \(publications.gc.ca\)](http://www.cw69-1-56-eng.pdf)
- Bieser, J., Simone, F. de, Gencarelli, C., Geyer, B., Hedgecock, I., Matthias, V., Travnikov, O., Weigelt, A. 2014. A diagnostic evaluation of modeled mercury wet depositions in Europe using atmospheric speciated high-resolution observations. *Environmental Science and Pollution Research International*, 21 (16), 9995–10012. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2863-2>
- Caldwell, C., Arnold, M., Gould, W. 1999. Mercury distribution in blood, tissues, and feathers of double-crested cormorant nestlings from arid-lands reservoirs in South Central New Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 36, 456–461. <https://doi.org/10.1007/PL00006618>
- Driscoll, C. T., Mason, R. P., Chan, H., Man, J., Daniel, J., Pirrone, N. 2013. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects. *Environmental Science & Technology*, 47 (10), 4967–4983. <https://doi.org/10.1021/es305071v>
- EEA Report 2018. European Environment Agency. *European Waters — Assessment of Status and Pressures*. 85 pp. doi:10.2800/303664
- Evers, D.C., Kaplan, J.D., Meyer, M.W., Reaman, P.S., Braselton, W.E., Major, A., Burgess, N., Scheuhammer, A.M. 1998. Geographic trend in mercury measured in common loon feathers and blood. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 173-183. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170206>
- Ganz, K., Jenny, D., Kraemer, T., Jenni, L., Jenni-Eiermann, S. 2018. Prospects and pitfalls of using feathers as a temporal archive of stress events and environmental pollutants: a review and case study. *Journal of Ornithology*, 159 (3), 771–783. <https://doi.org/10.1007/s10336-018-1547-y>
- Gizaw, G., Kim, Y., Moon, K., Choi, J.B., Kim, Y.H., Park, J.K. 2020. Effect of environmental heavy metals on the expression of detoxification-related genes in honey bee *Apis mellifera*. *Apidologie*, 51 (4), 664-674. <https://doi.org/10.1007/s13592-020-00751-8>
- Guigueno, M.F., Elliott, K.H., Levac, J., Wayland, M., Elliott, J.E. 2012. Differential exposure of alpine ospreys to mercury: Melting glaciers, hydrology or deposition patterns? *Environment International*, 40, 24-32. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.11.004>
- Harding, K.M., Gowland, J.A., Dillon, P. 2006. Mercury concentration in black flies *Simulium* spp. (diptera, Simuliidae) from soft-water streams in Ontario, Canada. *Environmental Pollution*, 143 (3), 529–535.
- Holmes, C.D., Krishnamurthy, N.P., Caffrey, J.M., Landing, W.M., Edgerton, E.S., Knapp, K.R., Nair, U.S. 2016. Thunderstorms increase mercury wet deposition. *Environmental Science & Technology*, 50 (17), 9343–9350. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02586>
- Ilyin, I., Rozovskaya, O., Travnikov, O., Strijkina, I. 2020. Assessment of transboundary pollution by toxic substances: Heavy metals and POPs. Part I. Supplementary Materials for heavy metals. MSC-E Data Report 1/2020. http://en.msceast.org/reports/1_2020_datrep.pdf
- LFU – Bayerisches Landesamt für Umwelt. 2013. Bayerisches Fisch- und Muschel-Schadstoffmonitoring. Umwelt Spezial, Augsburg.
- LFU – Bayerisches Landesamt für Umwelt. 2020. Der Eibsee - ein alpiner Grundwasser- und Wärmespeicher. *Geologica Bavarica* Band 117.
- LFU & Umweltbundesamt Österreich – Bayerisches Landesamt für Umwelt und Umweltbundesamt Österreich (2021): PureAlps 2016–2020. Monitoring von persistenten organischen Schadstoffen und Quecksilber im Alpenraum (Immission, Deposition und Biota). Abschlussbericht. Umweltbundesamt Österreich, Wien, 2020. ISBN 978-3-99004-567-1.

- Lyman, S.N., Cheng, I., Gratz, L.E., Weiss-Penzias, P., Zhang, L. 2020. An updated review of atmospheric mercury. *Science of the Total Environment*, 707, 135575. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135575>.
- Pedriani, P., Sergio, F. 2002. Regional conservation priorities for a large predator: golden eagles (*Aquila chrysaetos*) in the Alpine range. *Biological Conservation*, 103 (2) 163-172. [https://doi.org/10.1016/S0006-3207\(01\)00116-1](https://doi.org/10.1016/S0006-3207(01)00116-1).
- Schuster, P.F., Schaefer, K.M., Aiken, G.R., Antweiler, R.C., Dewild, J.F., Gryziec, J.D., Gusmeroli, A., Hugelius, G., Jafarov, E., Krabbenhoft, D.P., Liu, L., Herman-Mercer, N., Mu, C., Roth, D.A., Schaefer, T., Striegl, R.G., Wickland, K.P., Zhang, T. 2018. Permafrost stores a globally significant amount of mercury. *Geophysical Research Letters*, 45, 1463-1471. <https://doi.org/10.1002/2017GL075571>
- Schwarz, S., Rackstraw, A., Behnisch, P.A., Brouwer A., Köhler, H.R., Kotz, A., Kuballa, T., Malisch, R., Neugebauer, F., Schilling, F., Schmidt, D., von der Trenck, K.T. 2016. Peregrine falcon egg pollutants. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 98 (8), 886-923. <https://doi.org/10.1080/02772248.2015.1126717>
- Sigmund, A., Freier, K.P., Rehm, T., Ries, L., Schunk, L., Menzel, A., Thomas, K. 2019. Multivariate statistical air mass classification for the high-alpine observatory at the Zugspitze Mountain, Germany. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19 (19), 12477–12494. <https://doi.org/10.5194/acp-19-12477-2019>
- Sun X., Wang K., Kang S., Guo J., Zhang G., Huang J., Cong Z., Sun S., Zhang Q. 2017. The role of melting alpine glaciers in mercury export and transport: An intensive sampling campaign in the Qugaqie Basin, inland Tibetan Plateau. *Environmental Pollution*, 220 (Pt B), 936-945. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.079>
- Sundseth, K., Pacyna, J., Banel, A., Pacyna, E., Rautio, A. 2015. Climate change impacts on environmental and human exposure to mercury in the arctic. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12 (4), 3579-3599. <https://doi.org/10.3390/ijerph120403579>
- Toth, T., Kopernicka, M., Sabo, R., Kopernicka, T. 2016. The evaluation of mercury in honey bees and their products from Eastern Slovakia. *Animal Science and Biotechnologies*, 49 (1), 257-260.
- Travnikov, O., Batrakova, N., Gusev, A., Ilyin, I., Kleimenov, M., Rozovskaya, O., Shatalov, V., Strijkina, I., Aas, W., Breivik, K., Nizzetto, P.B., Pfaffhuber, K., Mareckova, K., Poupa, S., Wankmueller, R., Seussall, K. Assessment of Transboundary Pollution by Toxic Substances: Heavy Metals and POPs. Joint MSC-E & CCC & CEIP & Ineris Report. EMEP Status Report 2/2020. http://en.msceast.org/reports/2_2020.pdf
- Uhl, M., Leitner, S., Clara M., Denner, M., Haider, S., Offenthaler, I., Pazdernik, K., Müller-Grabherr, D., Reisinger, H., Tulipan, M., Winter, B. 2016. Umsetzung des Minamataübereinkommens über Quecksilber in Österreich - Datengrundlagen/Monitoring Umweltbundesamt Wien, Report REP-0578, ISBN 978-3-99004-391-2, S. 55. <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0578.pdf>
- Wiener, J.G., Krabbenhoft, D.P., Heinz, G.H., Scheuhammer, A.M. 2003. *Ecotoxicology of Mercury*. In: Handbook of Ecotoxicology. Eds. David J. Hoffman, Barnett A. Rattner, G. Allen Burton Jr., John Cairns Jr. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. 2nd edition. Pp 409-463.

Korrespondenzadresse

Patricia Janz
Projektmanagerin OPTIMON
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Referat 76 – Stoff- und Chemikalienbewertung
Bürgermeister-Ulrich-Str. 160
86179 Augsburg
Tel.: +49 (0)821 9071-5284
E-Mail: patricia.janz@lfu.bayern.de

Internetquellen:

[Projekt PureAlps - Schutz der Bayerischen Alpen vor Umweltchemikalien - LfU Bayern](#)
[Schneefernerhaus - Freistaat Bayern](#)
[ZAMG - Sonnblick Observatorium](#)



Entwicklung eines mehrstufigen Screening-Verfahrens als Wegweiser zur ökotoxikologischen Bewertung von Pestizid-Transformationsprodukten

Birte Hensen (birte.hensen@leuphana.de), Oliver Olsson (oliver.olsson@leuphana.de),

Klaus Kümmerer (klaus.kuemmerer@leuphana.de)

Leuphana Universität Lüneburg, Universitätsallee 1, 21335 Lüneburg

Zusammenfassung

Um ein schnelles und aussagefähiges Screening der bakteriellen Toxizität von Transformationsprodukten (TP) zu ermöglichen, wurde erstmalig ein mehrstufiger Ansatz entwickelt und für 45 Pestizid-TP angewendet. In Stufe I wurden Literaturdaten ausgewertet und Stoffeigenschaften mit Hilfe computerbasierter Methoden vorhergesagt. Im Falle von ökotoxikologischen Hinweisen erfolgte in Stufe II die experimentelle Untersuchung einer in Photolyseexperimenten erzeugten Mischung aus Pestizid und TP im Leuchtbakterientest. In Stufe III wurden die Tests mit Einzelsubstanzen wiederholt, wenn sich Hinweise durch die Mischungsexperimente ergaben und ein analytischer Standard vorhanden war. Mittels des Ansatzes konnten 96 % der TP initial bewertet werden. 62 % wurden als *sehr wahrscheinlich* oder *wahrscheinlich* ökotoxisch eingestuft. Der mehrstufige Ansatz kann als Wegweiser für die Bewertung der Ökotoxizität genutzt werden, um der Vielzahl an Substanzen inklusive TP gerecht zu werden und der stofflichen Belastung von Gewässern vorzubeugen.

Einleitung

Transformationsprodukte von chemischen Stoffen, die durch abiotische oder biotische Abbauprozesse z.B. in der Umwelt gebildet werden, sind schon lange bekannt (Burrows et al., 2002; Fenner et al., 2013) und werden in zunehmendem Maße nachgewiesen und ihre Struktur aufgeklärt (Wang et al., 2020). Ihre Bewertung steht aber meist noch aus, da u.a. häufig keine Standardsubstanzen für Testzwecke zur Verfügung stehen. Die Fortschritte der Non-Target-Analyse (Bader et al., 2017; Wang et al. 2020) wird die Lücke zwischen Nachweis/Identifizierung und ihrer Bewertung („Assessment Gap“) zunehmend vergrößern. Die Berücksichtigung der TP erhöht dementsprechend auch die Anzahl der Substanzen, die im Rahmen ökotoxikologischer Risikobewertungen für eine umfassendere und tragfähigere Risikoabschätzung berücksichtigt werden müssen. Nichtsdestotrotz werden TP oftmals selbst in prospektiven Bewertungsvorschlägen vernachlässigt (Schäfer et al., 2019) bzw. ist es lediglich erforderlich die bekannten und relevanten Metabolite zu bewerten (Europäische Union, 2009).

Die (öko-)toxikologischen Eigenschaften der TP können stark von der Ausgangssubstanz abweichen. So können TP in manchen Fällen sogar toxischer als ihre Ausgangssubstanz sein (Belfroid et al., 1998; Bustos et al., 2019; Sinclair and Boxall, 2009). Vor dem Hintergrund der zunehmenden Anzahl an Substanzen und den zugehörigen bekannten und unbe-

kannten TP (Kümmerer et al. 2019) stellt sich die Frage, wie zukünftig mit der ökotoxikologischen Bewertung umgegangen werden kann. Sowohl experimentelle als auch computerbasierte Methoden stoßen dabei an ihre Grenzen: Beispielsweise ist die Durchführung von Experimenten aufgrund fehlender analytischer Standards oder des zeitlichen Aufwands begrenzt. Die Bewertung auf Basis computerbasierter Methoden ist hingegen durch die Anzahl der Test- und Trainingssubstanzen und den begrenzten Anwendungsbereich der Modelle limitiert. Die Nutzung beider Ansätze in Kombination ist dementsprechend ein sinnvoller und vielversprechender Ansatz (Menz et al., 2017, Westphal et al., 2020).

In unserer Studie wurde daher dieses kombinatorische Vorgehen weiterentwickelt und in einem mehrstufigen Verfahren angewendet (Hensen et al., 2020; Abbildung 1). Somit konnte der zeitliche und finanzielle Aufwand minimiert werden. Zu diesem Zweck wurden innerhalb der ersten Stufe Literaturdaten bezüglich der Ökotoxizität zu den jeweiligen TP ausgewertet. Für bekannte TP-Strukturen mit noch unbekanntem Eigenschaften wurden quantitative Strukturaktivitätskorrelationsmethoden (QSAR/QSPR) angewendet, um TP zu selektieren, die möglicherweise ökotoxisch sind. In der zweiten Stufe wurden für Mischungen aus eigens durchgeführten Photolyseexperimenten, welche Ausgangssubstanzen und TP enthalten, Bakterientoxizitätstests durchgeführt, um weitere Hinweise auf mögliche ökotoxikologische Wirkungen zu erhalten. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde für einzelne auffällige TP, für die ein analytischer Standard zur Verfügung stand, der Bakterientoxizitätstest wiederholt. Analog können andere Tests und Endpunkte wie z.B. Algentoxizität gewählt werden, der zeitliche Aufwand dafür ist aber größer.

Für die Untersuchung wurden die TP der sechs Pestizide Boscalid, Penconazol, Terbutryn, Diuron, Octhilinon (OIT) und Mecoprop als Modellschubstanzen ausgewählt. Diese Ausgangssubstanzen stellen ein breites Spektrum an Substanzklassen innerhalb der Pestizide dar und weisen verschiedene Anwendungsgebiete (Pflanzenschutzmittel und Biozide) auf. Darüber hinaus besitzen diese Substanzen verschiedene Wirkungsweisen und Toxizitätslevel (Bollmann et al. 2017; Mottier et al., 2014; Rodríguez-Cabo et al., 2018; Strachan et al., 2001), welche sich unter Umständen, z.B. bei genügend ähnlicher Struktur durch Stoffgruppen- und Analogiekonzepte auch auf ihre TP übertragen lassen.

Methoden

Um die Eingabedaten für das Stufenverfahren zu generieren, d.h. den Ausgangssubstanzen bekannte TP zuzuordnen, wurden einerseits Literaturdaten ausgewertet als auch eigene experimentell erzeugte Photolysemischungen und resultierender TP analysiert. Der Abbauprozess der Photolyse wurde gewählt, da er ein im Vergleich zu Bioabbau oder Hydrolyse schnelles Verfahren darstellt, aber aufgrund des gewählten sonnenähnlichen Lampenspektrums dennoch TP liefert, die unter Umweltbedingungen gebildet werden können. Oftmals werden ähnliche TP gebildet und im Fall der Photolyse eine deutlich größere Anzahl.

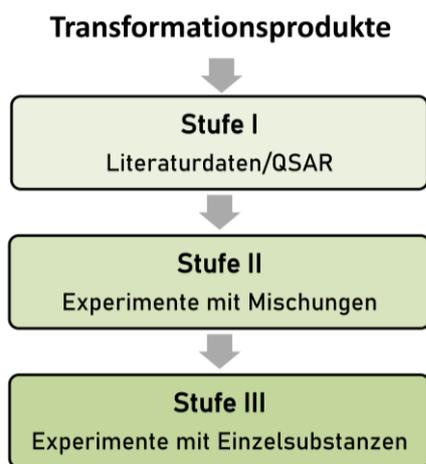


Abb.1: Übersicht über das methodische Vorgehen

Die schematische Vorgehensweise ist in Abbildung 1 dargestellt. Im Zuge der Literaturrecherche wurden sowohl Primärliteratur als auch Zulassungsberichte von Pestiziden herangezogen. Es wurden lediglich TP ausgewählt, die durch Umweltprozesse entstehen, wie beispielsweise durch Photolyse oder Bioabbau. Für die experimentelle Untersuchung der entstehenden TP wurden die Ausgangssubstanzen in Wasser gelöst und über einen Zeitraum von acht Stunden mit einer Xenonlampe mit sonnenähnlichem Spektrum bestrahlt. Die in den Photolysemischungen enthaltenen TP wurden soweit möglich mittels hochauflösender Massenspektrometrie (LTQ Orbitrap; Thermo Scientific, Dreieich, Germany) identifiziert und aufgeklärt. Durch Non-Target-Analytik lassen sich ggf. weitere TP identifizieren.

Die identifizierten TP wurden in der ersten Stufe des mehrstufigen Ansatzes mittels QSAR analysiert. Hierfür wurde das Modell TOX_EB des kommerziellen CASE Ultra Software Pakets (v. 1.7.0.5, MultiCASE Inc. Beachwood, OH, USA) angewendet, um die akute Toxizität gegenüber Leuchtbakterien zu berechnen. Dieses QSAR-Softwareprogramm hat gegenüber anderen den Vorteil, dass es dem Nutzer eine Aussage darüber gibt, ob die geprüfte Struktur innerhalb der Anwendungsdomäne liegt. Die Ergebnisse werden zudem den hohen Qualitätsanforderungen der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) gerecht und von

der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) anerkannt. Weiterhin kann der Nutzer durch die Eingabe neuer Daten die Modelle erweitern und verbessern. Auf diese Weise konnten die TP anhand ihrer bakteriellen Ökotoxizität klassifiziert und entweder als „positiv“ (ökotoxisch) oder „negativ“ (nicht ökotoxisch) oder „außerhalb der Anwendungsdomäne“ eingestuft werden.

In der zweiten Stufe wurden die sechs Ausgangssubstanzen einzeln photolysiert. Die dabei entstehenden Photolysemischungen wurden in einem modifizierten Leuchtbakterien-test (LBT) getestet. Anhand der Leuchthemmung wurden drei Endpunkte ermittelt: akute Toxizität (30 Minuten), chronische Toxizität (24 Stunden) und Wachstumshemmung (14 Stunden). War die Leuchthemmung für mindestens einen Endpunkt größer 20 % wurde ein TP als „positiv“ eingestuft. Alle anderen Ergebnisse wurden als „negativ“ eingestuft. Auf gleiche Weise wurde die bakterielle Ökotoxizität der Einzelsubstanzen im LBT in der dritten Stufe getestet.

Ergebnisse

Auf Basis der untersuchten Literatur und der vorangestellten Photolyseexperimente konnten insgesamt 45 TP als Eingabedaten für die Durchführung des mehrstufigen Ansatzes generiert werden (Tabelle 1). Diese Zahl zeigt noch einmal deutlich, wie stark der Untersuchungsaufwand durch die Berücksichtigung von TP im Vergleich zu der alleinigen Untersuchung der Ausgangssubstanzen erhöht wird. Die Benennung der TP erfolgte anhand ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses (m/z).

Im Detail wurden sieben TP von Boscalid, zehn TP von Penconazol, fünf TP von Diuron, zwölf TP von Terbutryn, sieben TP von OIT und vier TP von Mecoprop identifiziert, die alle bereits durch vorherige Studien bekannt waren, d.h. in den vorangeschalteten Photolyse-Experimenten wurde kein bisher unbekanntes TP identifiziert. Die Literaturrecherche ergab ebenfalls, dass etwa ein Drittel der TP in unterschiedlichen Umweltkompartimenten nachgewiesen wurden, was die Relevanz der Untersuchung unterstreicht. Weiterhin konnte durch die Recherche belegt werden, dass die Ökotoxizität von 60 % der ausgewählten TP bisher nicht bekannt war.

Durch die Durchführung des hier entwickelten mehrstufigen Ansatzes konnte die Bakterientoxizität von insgesamt 96 % der TP initial bewertet werden (Tabelle 1). 62 % der TP sind *sehr wahrscheinlich* oder *wahrscheinlich* ökotoxisch, von denen viele bis dato nicht im Pestizid-Zulassungsverfahren berücksichtigt werden. Die restlichen TP wurden entweder als *sehr wahrscheinlich* oder *wahrscheinlich* nicht ökotoxisch eingestuft.

Tabelle 1: Ergebnisse der Analyse der bakteriellen Ökotoxizität anhand des mehrstufigen Ansatzes.

TP	Stufe I		Stufe II		Stufe III		W
	LIT	QSAR	PM	LBT MIX	STD	LBT SINGLE	
Boscalid-TP-157		--	-		+		-
Boscalid-TP-158		--	-		+		-
Boscalid-TP-307(a)		+	x	NA	-		+
Boscalid-TP-307(b)		+	x	NA	-		+
Boscalid-TP-309		+	-		-		+
Boscalid-TP-325(a)		+	x	NA	-		+
Boscalid-TP-325(b)		+	x	NA	-		+
Penconazol-TP-70	+ [1]**	AD	-		+	-	--
Penconazol-TP-130		AD	-		-		0
Penconazol-TP-184		AD	x	+	-		+
Penconazol-TP-248(a)	+ [2]*	(+)	x	+	-		+
Penconazol-TP-248(b)	+ [2]*	(+)	x	+	-		+
Penconazol-TP-264(a)		(+)	x	+	-		+
Penconazol-TP-264(b)		+	x	+	-		+
Penconazol-TP-266(a)		(+)	x	+	-		+
Penconazol-TP-266(b)		+	x	+	-		+
Penconazol-TP-286	+ [1]**	+	-		-		+
Diuron-TP-162	+ [3]	+	-		+		++
Diuron-TP-205	+ [3]	+	-		+		++
Diuron-TP-215(a)	- [3]	(+)	x	+	-		+
Diuron-TP-215(b)	- [3]	+	x	+	-		+
Diuron-TP-219	+ [3]	+	x	+	+		++
Terbutryn-TP-140	- [4]	-	-		-		--
Terbutryn-TP-156		-	-		-		-
Terbutryn-TP-168	- [4]	AD	x	+`	-		-
Terbutryn-TP-184		AD	x	+`	-		+
Terbutryn-TP-186		AD	x	+`	-		+
Terbutryn-TP-196	- [4]	AD	x	+`	-		-
Terbutryn-TP-210		AD	x	+`	-		+
Terbutryn-TP-212		AD	x	+`	+	-	--
Terbutryn-TP-214		AD	x	+`	+		+
Terbutryn-TP-226	- [5]	AD	x	+`	+	-	--
Terbutryn-TP-256		AD	x	+`	-		+
Terbutryn-TP-258		AD	x	+`	-		+
OIT-TP-130		-	x	+	-		-
OIT-TP-158		AD	-		-		0
OIT-TP-172	- [4]	-	-		-		-
OIT-TP-184	+ [4]	-	-		-		+
OIT-TP-202		-	-		-		-
OIT-TP-214	+ [4]	(+)	x	+	-		++
OIT-TP-216		-	-		-		-
Mecoprop-TP-107	- [6]	-	-		-		--
Mecoprop-TP-141	+ [7]*	+	x	+	+	+	++
Mecoprop-TP-195		+	x	+	-		+
Mecoprop-TP-213		+	x	+	-		+

Stufe I: Literaturdaten und berechnete Daten durch das CASE Ultra-Model „TOX_EB“ (MultiCASE Inc.). Stufe II: TP, die in der Photolysemischung identifiziert wurden (PM) und LBT der Mischung (LBT MIX). Stufe III: TP, für die ein analytischer Standard zur Verfügung stand (STD) und LBT der Einzelsubstanzen (LBT SINGLE). Ergebnisse werden dargestellt als + (positiver Befund), - (negativer Befund), (+) (uneindeutiger pos. Befund) und AD (außerhalb d. Anwendungsdomäne) bzw. nicht analysierbar (NA). Wahrscheinlichkeitseinstufung (W) anhand der Anzahl der Stufen in sehr wahrscheinlich (++) oder (+) wahrscheinlich ökotoxisch bzw. sehr wahrscheinlich (-) oder wahrscheinlich (-) nicht ökotoxisch oder konnte nicht ermittelt werden (0).

Referenzen: [1]: EFSA, 2008; [2] Rodríguez-Cabo et al., 2018; [3]: Tixier et al., 2001; [4]: Bollmann et al., 2017; [5]: Villa et al., 2012; [6]: Jennings et al., 2001; [7]: Mottier et al., 2014.

* Testorganismus: *Daphnia magna* (QSAR); +` positiver Befund nur für akute Toxizität;

** Testorganismus: Wasserorganismen; +`` positiver Befund nur für chronische Toxizität

Insgesamt konnten 42 % der TP durch mehr als eine Stufe bewertet werden, was eine hohe Wahrscheinlichkeit für die Toxizitätseinstufung ergab. Für 53 % der TP konnte nur eine geringere Wahrscheinlichkeit ermittelt werden, da sie lediglich durch die erste oder die zweite Stufe bewertet werden konnten. Das Wissen über die ökotoxikologischen Risiken konnten insgesamt deutlich gesteigert werden, da lediglich 4 % der TP durch keine der hier angewandten Methoden bewertet werden konnten.

Die Grenzen der einzelnen Methoden im Rahmen des mehrstufigen Ansatzes wurden z.B. dadurch deutlich, dass 31 % der TP im Rahmen der computerbasierten Methoden nicht in die Anwendungsdomäne des eingesetzten Modells fielen. Dies verdeutlicht, dass die Vorhersageergebnisse stark von einer ausreichenden Menge an Test- und Trainingssubstanzen in den Modellen abhängig sind, aber auch von der Verwendung von Software, die ein solches Ergebnis mit anzeigt. Aufgrund fehlender Literaturdaten und Vorhersagen konnte knapp ein Drittel der Substanzen in der ersten Stufe nicht bewertet werden. Andererseits wurden in den photolytischen Mischungen nur 60 % der aus der Literatur bekannten TP wiedergefunden. Folglich konnten für 40 % der TP keine Mischungstoxizitätstests in der zweiten Stufe durchgeführt werden.

Die kombinatorische Anwendung von experimentellen und computerbasierten Methoden ist aufgrund der oben genannten jeweiligen Limitierungen sehr vorteilhaft. So konnte beispielsweise einerseits die Ökotoxizität der TP der sehr schlecht wasserlöslichen Substanz Boscalid im Rahmen der computerbasierten Methoden bewertet werden, welche im Rahmen der hier durchgeführten Tests aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit nicht untersucht werden konnte. Im Falle der Terbutryn-TP konnten andererseits die computerbasierten Methoden nicht greifen, da die Struktur der TP nicht in den Anwendungsbereich des Modells fällt. Die TP konnten aber durch die Experimente in der zweiten Stufe bewertet werden.

Der mehrstufige Ansatz ist vor allem für Substanzen, deren Ökotoxizität als nicht wahrscheinlich eingestuft wurde, vorteilhaft. Sollte die bakterielle Ökotoxizität sowohl in der ersten als auch in der zweiten Stufe als negativ eingestuft worden sein, ist eine weitere Bewertung nicht notwendig, was den zeitlichen und finanziellen Aufwand im Vergleich zur Analyse jedes einzelnen TP stark minimiert. Erst wenn eine Substanz auf den vorherigen Stufen nicht bewertet werden konnte oder sich die Hinweise darauf verdichten, dass ein TP ökotoxisch ist, sind Einzelökotoxizitätstests erforderlich.

Schlussfolgerungen

Der hier entwickelte Ansatz kann als einleitendes Screening- und Priorisierungsverfahren betrachtet werden, welches als Wegweiser für die Durchführung eingehenderer Tests genutzt werden kann. Die kombinatorische Anwendung von Literaturdaten, computerbasierten und experimentellen Methoden im Rahmen des mehrstufigen Ansatzes zeigte sich als hilfreicher

Startpunkt, um der Bewertung der steigenden Anzahl an Chemikalien und insbesondere ihren TP gerecht zu werden.

Im Anschluss an das Screening könnten Synthesen von analytischen Standards und darauf aufbauend Einzeltests für TP vorgenommen werden, deren Ökotoxizität als wahrscheinlich eingestuft wurde oder deren Ökotoxizität auf den ersten beiden Stufen nicht ermittelt werden konnte. Weiterhin können weitere für die Bewertung relevante Endpunkte hinzugezogen werden.

Auch wenn computerbasierte Methoden zwar generell bei der Zulassung von Chemikalien durch den Rechtsrahmen der EU empfohlen werden (ECHA, 2016), so gibt es bis dato keine Empfehlung für die Anwendung von QSAR-Methoden bei der Bewertung von Pestiziden (EFSA, 2010). Dennoch sollte die Zulassung von Pestiziden stets dem aktuellen wissenschaftlichen und technischen Wissensstand angepasst werden, um proaktive Risikobewertungsmethoden im Rahmen gesetzlicher Regulierungen zu implementieren. Dadurch kann dem Vorkommen und den Effekten von TP im Wasserkreislauf nachhaltig vorgebeugt werden.

Literatur

- Bader, T., Schulz, W., Kümmerer, K., Winzenbacher, R. (2017): LC-HRMS data processing strategy for reliable sample comparison exemplified by the assessment of water treatment processes. *Anal. Chem.* 89 (24), 13219-13226.
- Belfroid, A., van Drunen, M., Beek, M., Schrap, S., van Gestel, C., van Hattum, B., 1998. Relative risks of transformation products of pesticides for aquatic ecosystems. *Sci. Total Environ.* 222 (3), 167–183.
- Bollmann, U.E., Minelgaite, G., Schlüsener, M., Ternes, T.A., Vollertsen, J., Bester, K., 2017. Photodegradation of octylisothiazolinone and semi-field emissions from facade coatings. *Sci. Rep.* 7 (41501), 1–9.
- Burrows, H.D., Canle, L.M., Santaballa, J.A., Steenken, S., 2002. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *J. Photochem. Photobiol.* 67, 71–108.
- Bustos, N., Cruz-Alcalde, A., Iriel, A., Fernández Cirelli, A., Sans, C., 2019. Sunlight and UVC-254 irradiation induced photodegradation of organophosphorus pesticide dichlorvos in aqueous matrices. *Sci. Total Environ.* 649, 592–600.
- ECHA, 2016. Practical guide - How to use and report (Q)SARs.
- EFSA, 2008. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance penconazole, EFSA Scientific Report 175, 1-104.
- EFSA, 2010. Applicability of QSAR analysis to the evaluation of the toxicological relevance of metabolites and degradates of pesticide active substances for dietary risk assessment. DOI: 10.2903/sp.efsa.2010.EN-50

- Europäische Union. 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.
- Fenner, K., Canonica, S., Wackett, L.P., Elsner, M., 2013. Evaluating pesticide degradation in the environment: blind spots and emerging opportunities. *Science* 341 (6147), 752–758.
- Hensen, B., Olsson, O., Kümmerer, K., 2020. A strategy for an initial assessment of the ecotoxicological effects of transformation products of pesticides in aquatic systems following a tiered approach. *Env. Int.* 137, 105533.
- Jenning, V., Rayner-Brandenburg, M.H., Bird, D.J., 2001. Assessing chemical toxicity with the bioluminescent photobacterium (*Vibrio fischeri*): a comparison of three commercial systems. *Water Res.* 35 (14), 3448–3456.
- Kümmerer, K., Dionysiou, D.D., Olsson, O., Fatta-Kassinos, D., 2019. Reducing aquatic micropollutants - increasing the focus on input prevention and integrated emission management. *Sci. Total. Environ.* 652, 836–850.
- Menz, J., Toolaram, A.P., Rastogi, T., Leder, C., Olsson, O., Kümmerer, K., et al., 2017. Transformation products in the water cycle and the unsolved problem of their proactive assessment: a combined in vitro/in silico approach. *Environ. Int.* 98, 171–180.
- Mottier, A., Kientz-Bouchart, V., Dubreule, C., Serpentine, A., Lebel, J.M., Costil, K., 2014. Effects of acute exposures to mecoprop, mecoprop-p and their biodegradation product (2-MCP) on the larval stages of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*. *Aquat. Toxicol.* 146, 165–175.
- Rodríguez-Cabo, T., Rodríguez, I., Ramil, M., Cela, R., 2018. Evaluation of the aqueous phototransformation routes of phenyl ethyl azolic fungicides by liquid chromatography accurate mass spectrometry. *Sci. Total. Environ.* 615, 942–954.
- Schäfer, R.B., Liess, M., Altenburger, R., Filser, J., Hollert, H., Roß-Nickoll, M., et al., 2019. Future pesticide risk assessment: narrowing the gap between intention and reality. *Environ. Sci. Eur.* 31 (1), 244.
- Sinclair, C.J., Boxall, A.B., 2009. Ecotoxicity of Transformation Products. In: Boxall, A.B.A. (Ed.), *Transformation Products of Synthetic Chemicals in the Environment: The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol 2, Part P. Springer, Berlin Heidelberg, pp. 177–204.
- Strachan, G., Preston, S., Maciel, H., Porter, A.J., Paton, G.I., 2001. Use of bacterial biosensors to interpret the toxicity and mixture toxicity of herbicides in freshwater. *Water Res.* 35 (14), 3490–3495.
- Tixier, C., Sancelme, M., Bonnemoy, F., Cuer, A., Veschambre, H., 2001. Degradation products of a phenylurea herbicide, diuron: Synthesis, ecotoxicity, and biotransformation. *Environ. Toxicol. Chem.* 20 (7), 1381–1389.
- Villa, S., Migliorati, S., Monti, G.S., Vighi, M., 2012. Toxicity on the luminescent bacterium *Vibrio fischeri* (Beijerinck). II: Response to complex mixtures of heterogeneous chemicals at low levels of individual components. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 86, 93–100.
- Wang, X., Yu, N., Yang, J., Jin, L., Guo, H., Shi, W., Zhang, X., Yang, L., Yu, H., Wei, S. (2020): Suspect and non-target screening of pesticides and pharmaceuticals transformation products in wastewater using QTOF-MS. *Environ. Int.* 137, 105599.
- Westfal, J., Kümmerer, K., Olsson, O., 2020. Experimental and in silico assessment of fate and effects of the UV filter 2-phenylbenzimidazole 5-sulfonic acid and its phototransformation. *Water Res.* 171, 115393.

Korrespondenzadresse

Birte Hensen
Fakultät Nachhaltigkeit
Leuphana Universität Lüneburg
Universitätsallee 1
21335 Lüneburg
E-Mail: birte.hensen@leuphana.de



Bestimmung des ökotoxikologischen Potentials von Antibiotika mittels minimaler Hemmkonzentration (MHK) und QSAR-Analyse

Melanie Voigt (melanie.voigt@hs-niederrhein.de), Benjamin Hentschel (benjovi@ish.de),
Indra Bartels (indra.bartels@stud.uni-due.de), Anna Nickisch-Hartfiel (Anna.Nickisch@hs-niederrhein.de)
und Martin Jäger (martin.jaeger@hs-niederrhein.de)

Abstract

Antibiotika werden weltweit in verschiedenen Gewässern gefunden, so dass in den letzten Jahren die Erforschung verschiedener Verfahren zur Beseitigung dieser Mikroschadstoffe intensiviert wurde. Im Fokus steht unter anderem die Verwendung von UV-Strahlung, die zu den Advanced Oxidation Processes gehört. Durch Anwendung dieser Verfahren können auch Produkte entstehen, die noch ökotoxi-

kologisch gefährlicher als ihre Ausgangssubstanz sind. Um die Giftigkeit dieser Substanzen abschätzen zu können gibt es Methoden, die in diesem Artikel näher betrachtet werden. Als Beispiel für diese Analysen werden das Fluorchinolon Ciprofloxacin und dessen photoinduzierte Abbau- bzw. Transformationsprodukte ausgewählt, die weltweit eine Gefahr für die aquatische Umwelt darstellen können.

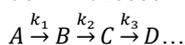
Einleitung

Weltweit werden eine große Anzahl anthropogener Mikroschadstoffe, wie zum Beispiel Pharmazeutika, Pflanzenschutzmittel oder Körperpflegeprodukte, in verschiedenen Gewässern nachgewiesen (Balakrishna *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2017; Voigt und Jaeger, 2021). Haupteintragswege sind Kläranlagen, die mit den herkömmlichen drei Reinigungsstufen, der mechanischen, biologischen und chemischen, ausgestattet sind. Diese Verfahren reichen nicht aus, um Mikroschadstoffe vollständig aus dem Abwasser zu eliminieren. Somit gelangen diese Mikroschadstoffe ungehindert in die aquatische Umwelt und stellen eine potentielle Gefahr für die dort befindlichen Pflanzen und Tiere dar. Mittels hochauflösender Massenspektrometrie, wie Q-TOF-MS oder Orbitrap-

MS, konnten Konzentrationen ohne vorherige Aufarbeitung der Probe bis in den Nanogrammbereich in Wässern nachgewiesen werden. Die EU hat deswegen neben der Wasserrahmenrichtlinie auch eine Watchlist eingeführt, auf der besonders Substanzen stehen, für die unzureichende Analyse- daten vorhanden sind. Auch das Antibiotikum Ciprofloxacin steht im Fokus der zweiten EU Watchlist (Decision 2018/840, 2018). Ciprofloxacin wird in Konzentrationen von ca. 15 bis 325 ng·L⁻¹ in Oberflächengewässern und Grundwasser gefunden. Auch im Trinkwasser konnte dieses Antibiotikum mit Konzentrationen zwischen 10 und 35 ng·L⁻¹ nachgewiesen werden (Voigt *et al.*, 2020).

Beseitigung von Mikroschadstoffen mittels Advanced Oxidation Processes

In den letzten Jahrzehnten wurden verschiedene Verfahren zur Beseitigung von Mikroschadstoffen erforscht. Es existieren biologische, physikalische und chemische erweiterte Reinigungsverfahren (Voigt *et al.*, 2020). Zu den chemischen Reinigungsverfahren zählen sogenannte Advanced Oxidation Processes. Bei diesen Prozessen werden z. B. OH-Radikale generiert, die als starke Oxidationsmittel die Mikroschadstoffe zerstören. Zu den Prozessen zählen zum Beispiel die Ozonung, die UV



Die Konzentration c des Eduktes A nimmt in Abhängigkeit von

$$c_A = c_{A_0} \cdot e^{-k_1 t}$$

Auch die Abbau- bzw. Transformationsprodukte können kinetisch als Folge- bzw. Folge-Folge-Reaktion erster Ordnung

$$c_B = c_{A_0} \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$c_C = (c_{A_0} \cdot k_1 \cdot k_2) \cdot \left(\frac{e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right)$$

In Abbildung 1 sind die MS-Peak-Area gegen Bestrahlungszeit als Repräsentationen der Konzentrations-Zeitkurven von Ciprofloxacin und seiner vier am häufigsten entstandenen Abbau- bzw. Transformationsprodukte dargestellt. Der Abbau

Bestrahlung mit verschiedenen Photokatalysatoren und die Sonolyse (Voigt *et al.*, 2020).

All diese Verfahren können nach Reaktion 1. oder pseudo-1. Ordnung beschrieben werden. Dabei entstehen aus einer Substanz A verschiedene Abbau- oder Transformationsprodukte (B , C , ...), siehe Gleichung 1. Dieser Ansatz beschreibt nur die sukzessive Bildung von Transformationsprodukten, nicht ihr paralleles Entstehen.

Gl. 1

der Zeit t mit der Geschwindigkeitskonstante k_1 wie in Gleichung 2 beschrieben, ab.

Gl. 2

mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 und k_3 beschrieben werden, siehe Gleichungen 3 und 4 (Mauser, 1974).

Gl. 3

Gl. 4

erfolgte mit Hilfe einer Niederdruck UVC-Lampe mit einem Photonenfluss von 2.03 mmol·min⁻¹·L⁻¹ und emittierten Strahlungswellenlängen von 185, 254, 313, 365, 405, 437, 547, 578, und 580 nm.

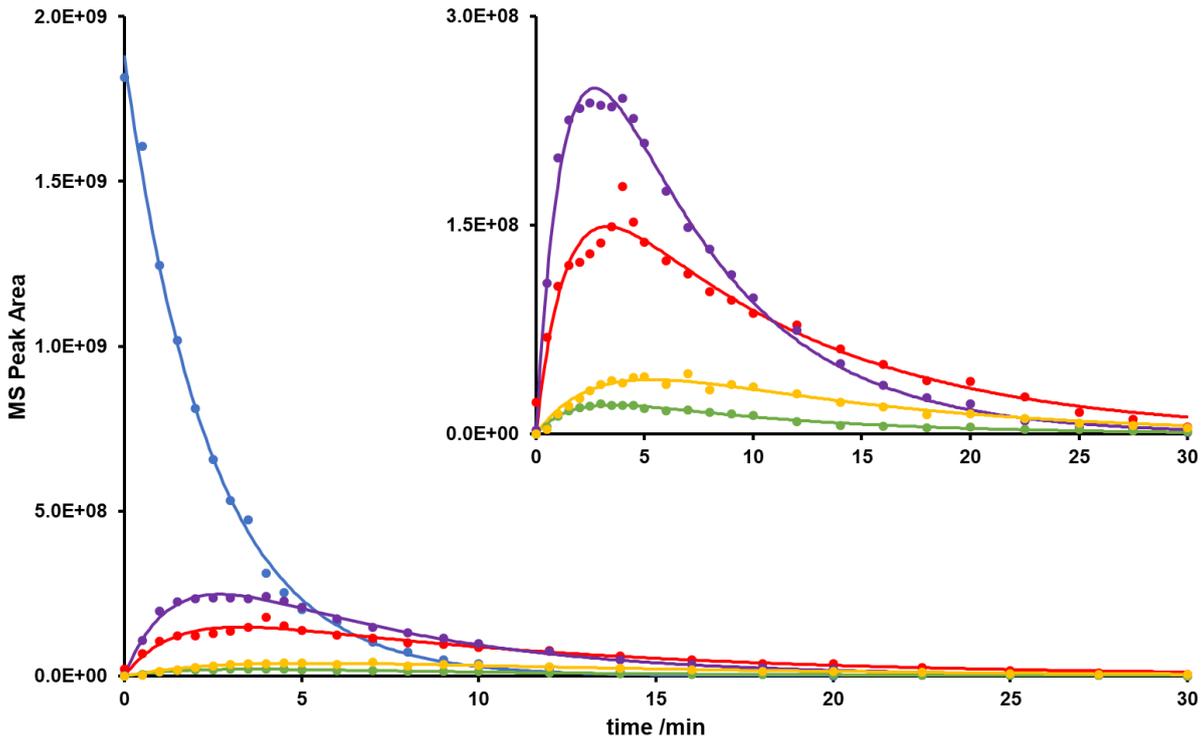


Abbildung 1: Konzentrations (MS-Peak-Area)-Zeit-Kurven von Ciprofloxacin (blau), Cip330 (lila), Cip288 (rot), Cip348 (gelb), Cip304 (grün); aufgenommen mittels HPLC-ESI-Q-TOF-MS (Agilent 1200er Series und Agilent 6530)

Ciprofloxacin war nach 15 min UVC-Bestrahlung nicht mehr nachweisbar; allerdings waren zu diesem Zeitpunkt noch die Abbau- bzw. Transformationsprodukte erkennbar. Hier musste

die UVC-Bestrahlung mindestens 30 min erfolgen, um auch diese Folgeprodukte zu eliminieren. Die dazu ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Geschwindigkeitskonstanten der photoinduzierten Degradation von Ciprofloxacin und die entstandenen Abbau- bzw. Transformationsprodukte

Substanz	k_1 / min^{-1}	k_2 / min^{-1}
Ciprofloxacin	0.42	
Cip288	0.10	0.69
Cip304	0.11	0.57
Cip330	0.17	0.69
Cip348	0.09	0.34

Alle entstandenen Produkte konnten als Folgeprodukte beschrieben werden. Die zu den Konzentrations-Zeit Kurven

beschriebenen Produkte sind mit ihren vorgeschlagenen Strukturformeln in Abbildung 2 dargestellt.

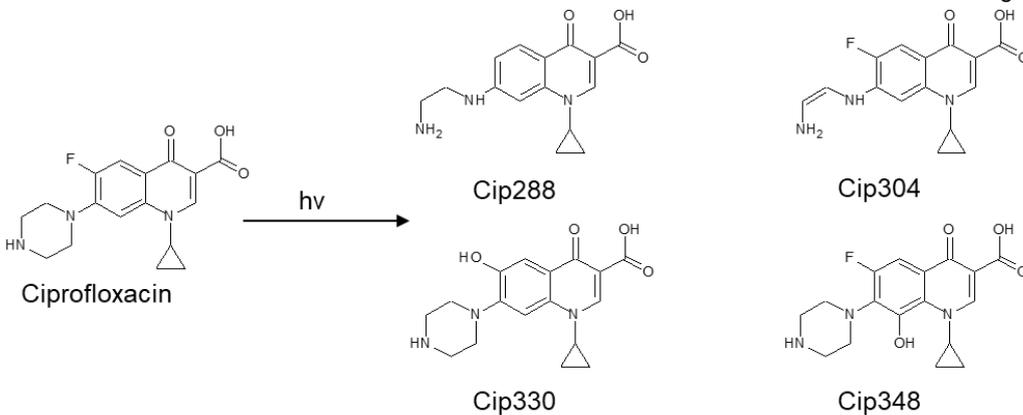


Abbildung 2: Vorgeschlagene Abbau- bzw. Transformationsprodukte des photoinduzierten Abbaus von Ciprofloxacin

Durch diese Verfahren können aber auch Produkte entstehen, die toxischer wirken als ihre Ursprungssubstanz (Vasconcelos *et al.*, 2009; Fatta-Kassinos, Vasquez und Kümmerer, 2011). Dadurch, dass die Synthese dieser Produkte sehr aufwendig

und kostspielig ist und diese Produkte auch nicht als Referenz-Standards bestellbar sind, müssen Verfahren zur Beurteilung der Ökotoxizität angewendet werden, die nachfolgend vorgestellt werden.

Experimentelle Bestimmung des ökotoxikologischen Potentials bei photoinduzierter Degradation mittels MHK

Zunächst wurde die minimale Hemmkonzentration (MHK) nach ISO 20776-1:2007 (EUCAST 2007) bestimmt. Der MHK ist die geringste Konzentration einer Substanz, die das Wachstum *in vitro* eines Mikroorganismus unterbindet. Demgegenüber beschreibt der Lowest Observed Effect Level (LOEL) die

niedrigste Konzentration, die eine statistisch messbare Wirkung auf den jeweiligen Organismus erzielt. Eine Übersicht über die MHK-Werte von Ciprofloxacin aus der Literatur ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: MHK-Werte von Ciprofloxacin

<i>Bacillus subtilis</i> /µg·mL ⁻¹	<i>Escherichia coli</i> /µg·mL ⁻¹	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> /µg·mL ⁻¹	<i>Pseudomonas fluorescens</i> /µg·mL ⁻¹	<i>Staphylococcus aureus</i> /µg·mL ⁻¹	Literatur
<0.10			<0.10		(Voigt <i>et al.</i> , 2019)
0.02	0.13	1.00		0.50	(Foroumadi <i>et al.</i> , 2003, 2005)
0.12	0.01	0.25		0.15	(Goyal and Jain, 2013; Jain <i>et al.</i> , 2016)
	0.02	0.25		0.12 - 0.50	(Andrews, 2001)
	0.12 - 0.24			7.68	(Sturini <i>et al.</i> , 2012)
		0.12		0.50	(EUCAST - European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing, 2017)

Sowohl gegen grampositive Mikroorganismen, wie zum Beispiel *Bacillus subtilis*, als auch gegen gramnegative Mikroorganismen, wie zum Beispiel *Pseudomonas fluorescens*, ist Ciprofloxacin wirksam.

Die ermittelten MHK-Werte können nun als Basis für die Berechnung der gegen den jeweiligen Mikroorganismus wirk-

same Zeit t_{akt} der Substanz eines Abbaus verwendet werden, siehe Gleichung 5.

$$t_{akt} = - \frac{\ln\left(\frac{MHK}{c_{A0}}\right)}{k_1} \quad \text{Gl. 5}$$

Die nun daraus resultierenden Aktivitätszeiten sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Wirksame Zeit t_{akt} von Ciprofloxacin gegen verschiedene Mikroorganismen; [t_{akt}]=min⁻¹

<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
<12.6			<12.6	
16.4	12.0	7.1		8.8
12.2	18.1	10.4		11.6
	16.4	10.4		8.8 – 12.2
	10.5 – 12.2			2.3
		12.2		8.8

Innerhalb von 20 min UVC-Bestrahlung war keine Wirksamkeit von Ciprofloxacin gegen die untersuchten Mikroorganismen vorhanden. Eine weitere Möglichkeit um eine Abschätzung der Ökotoxizität vorzunehmen ist der Vergleich der MHK-Werte bei

unterschiedlichen Bestrahlungszeiten. Steigt der Wert an, so ist eine niedrigere Toxizität entstanden bzw. die gebildeten Produkte weisen eine niedrigere Ökotoxizität auf. Die Ergebnisse hierzu sind für Ciprofloxacin in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: MHK-Werte in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit

Mikroorganismus	MHK /mg L ⁻¹ bei Bestrahlungszeit X:					
	0 min	1 min	2.5 min	3.5 min	5 min	7 min
<i>Ps. fluorescens</i>	0.16	0.16	0.64	0.64	> 0.64	> 0.64
<i>B. subtilis</i>	0.08	0.16	0.64	0.64	> 0.64	> 0.64

Auch hier konnte nach 5 min UVC-Bestrahlung die Wirksamkeit gegen *Pseudomonas fluorescens* und *Bacillus subtilis* deutlich verringert werden. Alternativ zu den MHK-Werten kann

auch der IC₅₀-Wert verwendet werden (Niu, Glady-Croué und Croué, 2017; Hain, Wammer and Blaney, 2018; Voigt *et al.*, 2019).

Vorhersage des ökotoxikologischen Potentials mittels QSAR-Analyse

Mittels QSAR-Analyse wurde eine erste Abschätzung der Ökotoxizität der einzelnen gebildeten Produkte erhalten. Hierzu wurde aus bekannten Strukturen die Ökotoxizität bestimmt und daraus Modelle erstellt, um eine Ökotoxizitätsvorhersage für unbekannte Substanzen zu ermöglichen.

Für die in Abbildung 2 erhaltenen Substanzen wurde diese QSAR-Analyse für verschiedene Organismen mit der Software OECD QSAR Toolbox durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 5 dargestellt. Bewertet wurden die Gesamtstrukturen bezüglich der Endpunkte, wobei die Untereinheit oder funktionelle Gruppe angegeben ist, auf die die Toxizität hauptsächlich zurückgeführt wurde.

Tabelle 5: QSAR-Analyse von Ciprofloxacin und der photoinduzierten Abbau- bzw. Transformationsprodukte

QSAR	Ciprofloxacin /mg L ⁻¹	Cip330 /mg L ⁻¹	Cip288 /mg L ⁻¹	Cip304 /mg L ⁻¹	Cip348 /mg L ⁻¹
DAPHNID 48 h LC50 Mortality Aliphatic Amines	1.24E+03	3.18E+03	4.99E+03	5.42E+03	2.54E+03
DAPHNID 48 h LC50 Mortality Vinyl/Allyl Ketones	1.40E+05	5.68E+05	1.18E+06	1.30E+06	3.96E+05
DAPHNID ChV Aliphatic Amines	81.2	193	289	313	158
DAPHNID ChV Vinyl/Allyl Ketones	1.40E+04	4.92E+04	9.35E+04	1.02E+05	3.58E+04
Fish (SW) 96 h LC50 Mortality Vinyl/Allyl Ketones	1.28E+07	9.00E+07	2.63E+08	2.95E+08	5.34E+07
Fish (SW) ChV Vinyl/Allyl Ketones	4.49E+05	1.71E+06	3.41E+06	3.75E+06	1.21E+06
FISH 96 h LC50 Mortality Aliphatic Amines	1.31E+04	3.65E+04	6.01E+04	6.53E+04	2.84E+04
FISH 96 h LC50 Mortality Vinyl/Allyl Ketones	1.13E+05	3.71E+05	6.77E+05	7.40E+05	2.75E+05
FISH ChV Aliphatic Amines	1.55E+03	5.49E+03	1.05E+04	1.15E+04	3.98E+03
FISH ChV Vinyl/Allyl Ketones	7.91E+04	3.46E+05	7.55E+05	8.33E+05	2.36E+05
GREEN ALGAE 96 h EC50 Aliphatic Amines	1.62E+03	4.87E+03	8.40E+03	9.16E+03	3.71E+03
GREEN ALGAE 96 h EC50 Growth Vinyl/Allyl Ketones	5.55E+04	1.97E+05	3.76E+05	4.12E+05	1.43E+05
GREEN ALGAE ChV Aliphatic Amines	455	1.29E+03	2.15E+03	2.34E+03	999
GREEN ALGAE ChV Vinyl/Allyl Ketones	7.68E+03	2.04E+04	3.27E+04	3.55E+04	1.61E+04
MYSID (SW) 96 h LC50 Mortality Vinyl/Allyl Ketones	2.69E+05	1.54E+06	3.96E+06	4.40E+06	9.71E+05
MYSID (SW) ChV Vinyl/Allyl Ketones	8.68E+04	6.75E+05	2.10E+06	2.35E+06	3.89E+05

Alle Produkte, die durch UV-Bestrahlung von Ciprofloxacin entstanden sind, weisen höhere Werte auf als Ciprofloxacin. Das bedeutet, dass die Wirkung der Produkte gegen die Organismen nachließ und somit die Wahrscheinlichkeit einer Umweltgefährdung abnahm. Allerdings muss hierbei berücksichtigt werden, dass die Datenlage in den Datenbanken unzureichend für eine verlässliche Aussage ist. Diese Analyse kann aber erste Hinweise geben, ob ein entstandenes Produkt toxischer oder weniger toxisch wirkt.

Schlussfolgerungen

Die UV-Bestrahlung eignet sich für die Eliminierung von Substanzen in Gewässern. Wie hier am Beispiel von Ciprofloxacin gezeigt wurde, nimmt nicht nur die Konzentration der Substanz durch UV-Bestrahlung ab, sondern auch ihre Ökotoxizität. Als Modell für die Abschätzung der Ökotoxizität lassen sich MHK-Werte gegen kompartimentrelevante Bakterien heranziehen. Die Werte korrelieren mit Bestrahlungshalbwertzeiten, sodass sich UV-Expositionszeiten für eine Abwasserbehandlung abschätzen lassen. Außerdem lässt sich die Ökotoxizität von

Substanzen und ihren Transformationsprodukten bei bekannter chemischer Struktur schnell und einfach mittels QSAR abschätzen. Dies erfordert jedoch eine umfangreichere Datenlage.

Referenzen

- Andrews, J. (2001) 'Determination of minimum inhibitory concentrations', *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 48, pp. 5–16. doi: 10.1093/jac/48.suppl.
- Balakrishna, K. et al. (2016) 'A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies', *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 137 (November), pp. 113–120. doi: 10.1016/j.ecoenv.2016.11.014.
- Commission Implementing Decision (EU) 2018/840 of 5 June 2018 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council and repealing Commission Implementing Decision (EU) 2015/495 (notified under document C(2018) 3362).
- EUCAST - European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing (2007). Available at: www.eucast.org (Accessed: 31 January 2017).
- Fatta-Kassinos, D., Vasquez, M. I. and Kümmerer, K. (2011) 'Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency', *Chemosphere*, 85(5), pp. 693–709. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.06.082.
- Forumadi, A. et al. (2003) 'Synthesis and in vitro antibacterial evaluation of N-[5-(5-nitro-2-thienyl)-1,3,4-thiadiazole-2-yl] piperazinyl quinolones', *European Journal of Medicinal Chemistry*, 38(9), pp. 851–854. doi: 10.1016/S0223-5234(03)00148-X.
- Forumadi, A. et al. (2005) 'Synthesis and antibacterial activity of N-[2-(5-bromothiophen-2-yl)-2-oxoethyl] and N-[(2-5-bromothiophen-2-yl)-2-oximinoethyl] derivatives of piperazinyl quinolones', *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 15(20), pp. 4536–4539. doi: 10.1016/j.bmcl.2005.07.005.
- Goyal, A. and Jain, S. (2013) 'Syntheses and antibacterial studies of some 1-phenyl-3-(4-(2-ethanoloxy) phenyl)-5-aryl-1H-pyrazoles', *Journal of Chemistry* (2090-9063), DOI: 10.1155/2013/950491
- Hain, E., Wammer, K. H. and Blaney, L. (2018) 'Comment on " Photodegradation of sulfathiazole under simulated sunlight : Kinetics , photo-induced structural rearrangement , and antimicrobial activities of photoproducts " by Niu et al . [Water Research 124 2017 576 e 583]', *Water Research*, 131, pp. 205–207. doi: 10.1016/j.watres.2017.12.041.
- Jain, S. et al. (2016) 'Synthesis and antibacterial studies of 2-aryl-3-alkanamido-4H-thiazolidin-4-one derivatives', *Arabian Journal of Chemistry*. King Saud University, 9, pp. S290–S295. doi: 10.1016/j.arabjc.2011.04.009.
- Mauser, H. (1974) 'Formale Kinetik. Experimentelle Methoden der Physik und der Chemie [Formal Kinetics. Experimental Methods of Physics and Chemistry]', Düsseldorf: Bertelsmann-Universitätsverlag.
- Niu, X., Gladly-Croué, J. and Croué, J. (2017) 'Photodegradation of sulfathiazole under simulated sunlight: Kinetics, photo-induced structural rearrangement, and antimicrobial activities of photoproducts', *Water Research*, 124, pp. 576–583. doi: 10.1016/j.watres.2017.08.019.
- Sturini, M. et al. (2012) 'Photodegradation of fluoroquinolones in surface water and antimicrobial activity of the photoproducts', *Water Research*, 46(17), pp. 5575–82. doi: 10.1016/j.watres.2012.07.043.
- Vasconcelos, T. G. et al. (2009) 'Photo-degradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH: Identification and biodegradability assessment of the primary by-products', *Chemosphere*, 76(4), pp. 487–493. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.03.022.
- Voigt, M. et al. (2019) 'Determination of minimum inhibitory concentration and half maximal inhibitory concentration of antibiotics and their degradation products to assess the eco-toxicological potential', *Toxicological & Environmental Chemistry*, 101(3–6), pp. 315–338. doi: 10.1080/02772248.2019.1687706.
- Voigt, M. et al. (2020) 'Prior art for the development of a fourth purification stage in wastewater treatment plant for the elimination of anthropogenic micropollutants - a short-review', *AIMS Environmental Science*, 7(1), pp. 69–98. doi: 10.3934/environsci.2020005.
- Voigt, M. and Jaeger, M. (2021) 'Structure and QSAR analysis of photoinduced transformation products of neonicotinoids from EU watchlist for ecotoxicological assessment', *Science of the Total Environment*, 751, p. 141634. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141634.
- Yang, Y. et al. (2017) 'Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review', *Science of the Total Environment*, 596–597, pp. 303–320. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.102.

Korrespondenzadresse

Dr. Melanie Voigt
Labor für organische Spurenanalytik, Fachbereich Chemie und ILOC-Institut
Hochschule Niederrhein
Frankenring 20
47798 Krefeld
Tel.: 02151 822 4039
E-Mail: melanie.voigt@hs-niederrhein.de

Bericht aus dem Fachgruppen-Vorstand

Am 12. November 2020 sowie am 14. Januar 2021 traf sich der Vorstand der GDCh-Fachgruppe „Umweltchemie & Ökotoxikologie“ virtuell. Schwerpunkt der Sitzungen war die Vorbereitung des GDCh-Wissenschaftsforums 2021, bei welchem die FG eine Session mit dem Thema „Arzneimittel der Zukunft“ organisiert.

Im Zeichen der Pandemie wurde auch über das zukünftige Organisieren von Workshops, Mitgliederversammlungen und Tagungen gesprochen: virtuell vs. Präsenz-Veranstaltungen, bzw. ein Hybrid aus beiden. Möglichkeiten für die Jahrestagung „Umwelt 2021“ wurden diskutiert, mittlerweile gab es auch schon ein erstes virtuelles Treffen mit der SETAC GLB dazu.

Die Mitgliederzahlen haben sich zum 01. Januar 2021 leicht erhöht. Dabei setzt sich der Trend der Zunahme an studentischen Mitgliedern fort. Deshalb ist dem Vorstand die Einbindung eines Jungmitglieds der FG in die Vorstandsarbeit als Gast wichtig und es wurde ein Aufruf an alle Mitglieder verschickt. Mit den Interessierten wird es demnächst ein Online-Treffen geben, um die Beteiligung weiter zu planen.

Bericht aus dem Arbeitskreis Chemikalienbewertung

Der Arbeitskreis Chemikalienbewertung traf sich am 17.2. 2021 zu einem Online-Meeting. Hauptthema war der Vortrag von Dr. Michael Cleuvers, dem Managing Director der Dr. Knoell Consult GmbH. Er trug vor zu seinen Erfahrungen bei der Registrierung und Evaluierung von Chemikalien in der EU, den USA und asiatischen Ländern. Unterschiede und Gemeinsamkeiten bei den betrachteten Chemikalien, bei den Datenanforderungen und dem grundsätzlichen Vorgehen wurden dargestellt. Die anschließenden Fragen der 26 Teilnehmerinnen und Teilnehmer befassten sich u.a. mit der Einstufung und Klassifizierung nach dem UN-GHS-System, mit der Regulation von Bioziden und Pflanzenschutzmitteln und der Frage, wie die aktuellen politischen Aktivitäten der EU zur Zero Pollution Ambition nach seiner Ansicht außerhalb der EU angenommen werden.

Ausschreibung Paul-Crutzen-Preis der Fachgruppe 2021

Zielsetzung

Die Fachgruppe Umweltchemie & Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) verleiht in der Regel einmal jährlich den Paul-Crutzen-Preis zur Würdigung einer herausragenden Publikation des wissenschaftlichen Nachwuchses auf dem Gebiet der Umweltchemie/Ökotoxikologie in einer begutachteten wissenschaftlichen Fachzeitschrift.

Der Preis

Mit der Auszeichnung verbunden sind eine Verleihungsurkunde und ein von der Fachgruppe Umweltchemie & Ökotoxikologie gestiftetes Preisgeld in Höhe von 1000 Euro. Der Preis wird im Rahmen der Fachgruppentagung „Umwelt 2021“ verliehen; im Anschluss an die Preisverleihung wird die prämierte Veröffentlichung in einem Kurzvortrag vorgestellt.* Die Kosten für die Tagungsteilnahme trägt die Fachgruppe. Über die Preisvergabe entscheidet ein vom Vorstand der Fachgruppe berufenes Gremium.

Nominierungen/Bewerbungen

Nominierungen können durch die wissenschaftliche Betreuung erfolgen, aber auch Bewerbungen sind möglich. Die vorgeschlagene oder sich bewerbende Person muss die Erst- oder Haupt-Autorenschaft der Publikation innehaben und sollte möglichst promoviert sein. Die Publikation muss im Zeitraum 2018 bis 2021** und darf nicht später als zwei Jahre nach Abschluss der Promotion publiziert worden sein.

Einreichung

Dem formlosen Vorschlag mit kurzer Begründung sind ein Lebenslauf, eine Publikationsliste, die Veröffentlichung selbst und – im Falle einer Bewerbung – ein Unterstützungsschreiben der wissenschaftlichen Betreuung beizufügen. Bitte schicken Sie alle Unterlagen zusammengefasst in einer PDF-Datei per E-Mail an die GDCh-Geschäftsstelle ([Maïke Fries](mailto:maike.fries@gdch.de)).

Einreichungsfrist: 2. Mai 2021

* Sollte die „Umwelt 2021“ Corona-bedingt nicht stattfinden können, wird der Vorstand der Fachgruppe eine würdige Alternative für die Preisverleihung auswählen.

** Verlängerter Zeitraum aufgrund der Aussetzung des Paul-Crutzen-Preises im Jahr 2020.



Portrait der AG Umweltchemie, Institut für Biologie und Chemie, Universität Hildesheim



Dr. Jan Hinrichs

Profil und Schwerpunkte

Die Arbeitsgruppe Umweltchemie wurde 2016 von Herrn Dr. Hinrichs und seinem Team am Institut für Biologie und Chemie der Universität Hildesheim infolge der fachlichen Neuausrichtung der Abteilung Chemie hin zu umwelt- und nachhaltigkeitsbezogenen Themenschwerpunkten und zur Stärkung einer Bildung für nachhaltige Entwicklung (BNE) in der Lehramtsausbildung gegründet.

Herr Hinrichs ist Organiker, war zuvor im Bereich der Wirkstoffforschung tätig und erlangte dort u. a. eine profunde Expertise in der Analytik organischer Moleküle, v. a. mittels spektroskopischer und chromatographischer Methoden (MS, NMR, UV/

Vis, IR, GC und LC). Aufgrund seiner tiefen Verbundenheit zur Organik und Analytik einerseits und zur Natur und Umwelt andererseits entwickelt er in der AG Umweltchemie umweltchemische und -analytische Fragestellungen zum anthropogenen Eintrag organischer Spurenstoffe in die Umwelt und dessen Auswirkungen auf die Gewässergüte. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Untersuchung lokaler Umweltbelastungen.

Analytische Ausstattung

Zur Untersuchung der Fragestellungen initiierte Herr Hinrichs den Aufbau eines bis dahin an der Universität Hildesheim nicht vorhandenen, umweltanalytischen Forschungslabors für die organische Spurenanalytik, dessen Leitung und stetigen Ausbau er übernahm. In diesem Zuge wurden ein Gaschromatograph mit stickstoff- und phosphorsensitivem Detektor (GC-NPD) und ein GC-MS in Betrieb genommen. Darüber hinaus wurde die Ausstattung u. a. um Fließgewässer-Probenahmegeräte wie einen Mischprobenehmer zur Ermittlung von Stofffrachten oder Sedimentationskästen für die Schwebstoffanalytik erweitert. Für die Elementanalytik steht mittlerweile zusätzlich ein HR-CS-Atomabsorptionsspektrometer zur Verfügung.

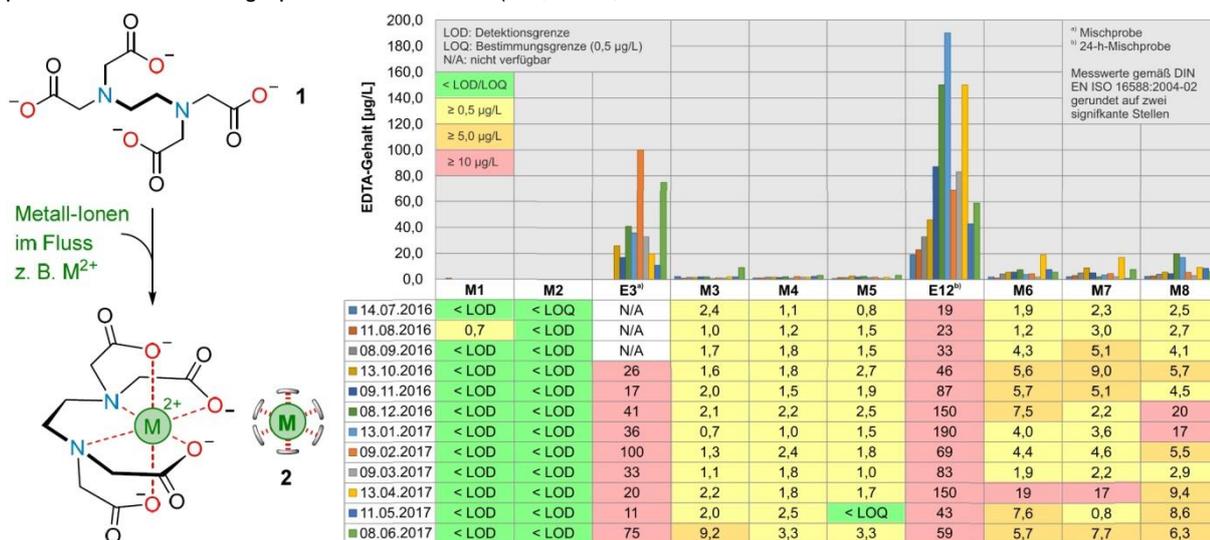


Abb.1. Ergebnisse der monatlichen Messungen zum EDTA-Gehalt ($\mu\text{g/L}$) an ausgewählten Messpunkten und Einleitern entlang der Innerste innerhalb eines Jahres sowie Struktur von EDTA (1) und einem Metall-EDTA-Komplex 2.

Eintrag des Komplexbildners EDTA in den Fluss Innerste und Remobilisierung von Schwermetallen

In einem ersten Projekt im Verbund mit dem Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) und mit finanzieller Unterstützung des

Niedersächsischen Ministeriums für Umwelt, Energie, Bauen und Klimaschutz konnte u. a. gezeigt werden, dass der in Detergenzien (sowohl für Haushalts- als auch Industriezwecke) eingesetzte organische Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA, 1) im Jahresverlauf in beachtlichen Mengen

(bis zu 190 µg/L, Frachten bis zu 4,8 kg/d) im Abwasser der beiden größten kommunalen Kläranlagen (E3 und E12, siehe Abbildung 1) entlang des Flusses Innerste nachweisbar ist. Dies hatte einen signifikanten Anstieg der EDTA-Konzentrationen im Flusswasser unterhalb beider Kläranlagen (M3 bis M8) zur Folge.

Neben dem EDTA-Eintrag in Gewässer steht das Potential des Komplexbildners zur Remobilisierung von Schwermetallen aus verschiedenen gewässerrelevanten, festen Matrices (z.B. Schwebstoffen) bei umweltrelevanten Konzentrationen im Fokus der Forschung (Abbildung 2).

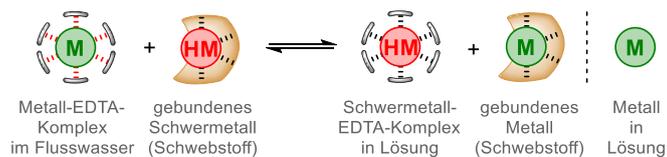


Abb. 2. Vereinfachtes Schema zur Remobilisierung von (an Schwebstoffen oder Sedimenten) gebundenen Schwermetallen durch EDTA bzw. im Flusswasser vorliegende Metall-EDTA-Komplexe.

In Hinblick auf die bereits bedenkliche Schwermetallbelastung der Innerste aufgrund des ehemaligen Harzer Bergbaus und der damit verbundenen Altlasten könnte eine zusätzliche Remobilisierung von, z. B. in Schwebstoffen und Sedimenten, gebundenen Metallen durch Komplexbildner wie EDTA eine bislang unterschätzte, negative Beeinflussung der Gewässergüte des Flusses zur Folge haben.

Welche Faktoren die Remobilisierung unter den gegebenen Umweltbedingungen beeinflussen (z.B. EDTA- und Schwebstoff-Gehalte, pH oder ursprüngliche EDTA-Spezierung), ist Gegenstand der aktuellen Forschung der AG Umweltchemie. Daneben werden in der Arbeitsgruppe gaschromatographische Methoden zur stickstoffsensitiven Bestimmung anderer organischer Spurenstoffe (v. a. Arzneistoffe und Pflanzenbehandlungsmittel) weiterentwickelt und optimiert.

Lehre

Die Forschungsergebnisse der AG Umweltchemie finden immer wieder Eingang in Lehrveranstaltungen, die im Lehrbereich des polyvalenten Zwei-Fächer-Bachelorstudiengangs, in der definierten Studienvariante „Umweltsicherung“ sowie im Masterstudiengang „Umwelt, Naturschutz und Nachhaltigkeit“ verortet sind. Hierbei werden die Grundlagen analytischer Methoden und umweltchemischer Sachverhalte mit starkem Praxisbezug vermittelt.

Ebenfalls werden in studentischen Projekten und Abschlussarbeiten als Teil der Lehrer/-innenausbildung umwelt-analytische Messmethoden für die Vermittlung umweltbezogener Kontexte im sekundären und tertiären Bildungsbereich genutzt und einer breiten Öffentlichkeit zugänglich gemacht. So konnten z. B. durch Kombination von eigens angefertigten Passivsammlern zur Stickoxid-Immissionsmessung (Palmes,

E. D. et al.; Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1976, 37, 570-577) und eines an der HAW Hamburg entwickelten und mittels 3D-Drucker selbst hergestellten Smartphone-Photometers Messungen zur Stickoxidbelastung der Hildesheimer Innenstadt realisiert werden. Dies geschah in engem Austausch mit der Lufthygienischen Überwachung Niedersachsen (LÜN). Die Ergebnisse sind vergleichbar mit denen bei Verwendung kommerziell erhältlicher Passivsammler (Passam) in Kombination mit einem herkömmlichen UV/Vis-Spektrometer (Jasco V-650) (Abbildung 3).

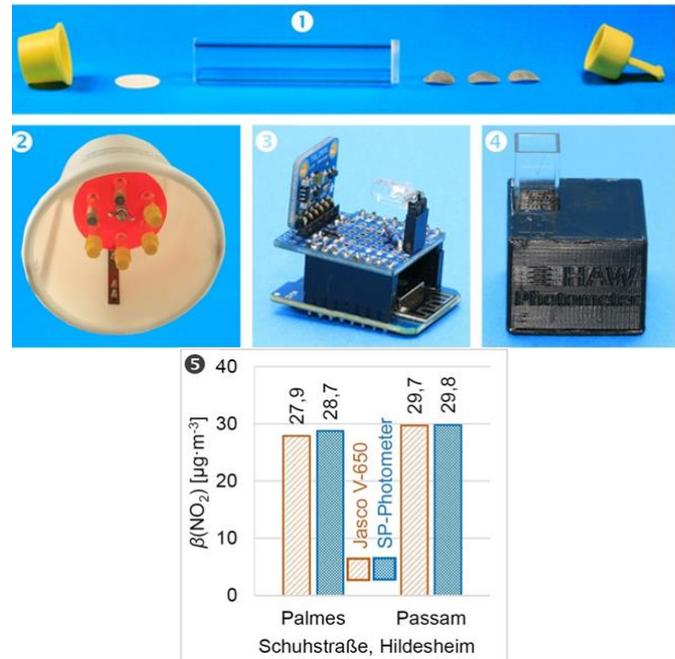


Abb 3. Aufbau eines Palmes-Passivsammlers zur Stickoxidbestimmung (1), Passivsammler im Wetterschutzgehäuse (2), technisches Innenleben des Smartphone-Photometers (3), Küvette im 3D-gedruckten Gehäuse (4) und Messergebnisse im Vergleich mit einem kommerziell erhältlichen Passivsammlertyp (Passam) und einem UV/Vis-Spektrometer (5).

Die AG Umweltchemie möchte mit derartigen Projekten junge und technisch interessierte Menschen für umweltchemische und -analytische Fragestellungen begeistern und das Bewusstsein für umwelt- und nachhaltigkeitsbezogene Themen stärken.

Kontakt und Homepage

Dr. Jan Hinrichs
 Institut für Biologie und Chemie / Abteilung Chemie
 Universität Hildesheim
 Universitätsplatz 1
 31141 Hildesheim
 Tel.: 05121/883-40764
 E-Mail: jan.hinrichs@uni-hildesheim.de
 Homepage:

<https://www.uni-hildesheim.de/fb4/institute/biologie/abteilung-chemie/schwerpunkte/ag-umweltchemie/>

Veranstaltungsankündigungen

Virtual Symposium: The Chemical Monitoring Station of the Future, April 13 – 15, 2021, Koblenz

Background

Two major, recent and future, challenges in monitoring of chemical water quality are: (i) the almost unmanageable amount of different chemical species present from anthropogenic sources and (ii) a delay in measurements and data evaluation due to the predominant use of offline analysis techniques. A comprehensive, close to real-time assessment of the chemical water status will foster better prediction tools (e.g. for drinking water management), quicker responses to spills, the ability to backtrack contamination sources, as well as improved information distribution techniques.

The symposium offers an exchange platform for those willing to think out of the box. Following topics will be covered:

- Inline/ online/ atline techniques in surface water monitoring
- Close to real-time data verification, evaluation and provision
- *In-situ* monitoring and observation interfaces
- Non-stationary, autonomous monitoring
- Automatization of sampling, enrichment and preservation
- Bridging the gap from the lab to monitoring stations
- Tracer-, speciation- and fate-modeling
- Close to real-time mass spectrometry based on multiparameter analysis

The symposium will be held in a virtual platform organized by the German Federal Institute of Hydrology Am Mainzer Tor 1, 56068 Koblenz, <http://www.bafg.de>

More information and the registration form can be found at: https://www.bafg.de/DE/05_Wissen/02_Veranst/2021_04_13.html



QUO VADIS Life Sciences Conference, 23.-27.06.2021, Opole, Poland

Supported by the EuChemS-Division of Chemistry and the Environment

Due to the pandemic situation the EuChemS-DCE 2021 conference was postponed to 2023. For 2021 in cooperation with the Analytical Chemistry Committee Polish Academy of Sciences, we would like to invite you to Opole **23-27 JUNE 2021** at the **QUO VADIS Life Sciences** conference.

The conference includes the XIIth Polish Chromatography Conference, the XIIIth International Scientific Conference Ion Chromatography and Related Techniques and the IInd International Conference on Ion Analysis as well as topics from DCE conferences. The conference is focused on: **separation sciences**, (chromatography, related techniques, MS, ion determination, sample preparation, application, speciation analysis, biological active compounds, validation techniques, etc.); **environmental sciences** related to: water, wastewaters, sediments, soil and air pollution, modeling, green chemistry/technology and inorganic & organic pollutants, xenobiotics, toxicity aspects, etc.

The conference program, in its classic form, will include keynote lectures, lectures, short communications as well as an oral poster presentation (e-poster) for scientists from the country and guests. A panel for discussions, open for all conference guests will be organized.

The conference is an opportunity for developing a large scientific cooperation.

The address for the conference is:

<http://opoleconference2021.wch.uni.opole.pl>

Due to the Covid 19 situation the traditional ICCE conferences will be held as follows:

ICCE 2023 in Venice, Italy;

ICCE 2025 in Belgrade, Serbia;

ICCE 2027 in Gdańsk, Poland.

LANGENAUER WASSERFORUM Chemische und mikrobiologische Spurensuche und Ursachenfahndung, 15. und 16. November 2021

Das Langenauer Wasserforum (LWF) widmet sich aktuellen



Entwicklungen im Bereich der Wasser- und Umweltanalytik und deren Bedeutung für die Wasserwirtschaft. Es soll eine Diskussionsplattform für Anwender, Wissenschaftler und Hersteller bieten und den Erfahrungsaustausch fördern. Das LWF wird von der Landeswasserversorgung(LW) alle zwei Jahre veranstaltet.

Den Kern des 14. Langenauer Wasserforums bildet ein Vortrags- und Diskussionsprogramm mit Postern und Kurzvorträgen zu den Themenschwerpunkten:

- Analytik neuer Parameter nach EG-Trinkwasserrichtlinie
- Screening-Methode
- Source Tracking: Identifikation von Eintragsquellen
- Digitalisierung im Labor

Zur Überwachung von organischen Spurenstoffen haben die Techniken der GC-MS(/MS) und LC-MS/MS eine zentrale Rolle. Vorgestellt und diskutiert werden neueste Anwendungen, Analysensysteme, Auswertungsmöglichkeiten für die zielgerichtete Einzelstoffanalytik, aber auch für das Non-Target-Screening.

Betrachtet werden sollen vor allem:

- die neuen Parameter der EG-Trinkwasserrichtlinie
- Screening-Methoden mit der hochauflösenden Massenspektrometrie und der wirkungsbezogenen Analytik
- mikrobiologische Methoden und das Erkennen von neuen Stoffen und deren Eintragsquellen

Das LWF wird von einer Fachausstellung zu neuesten Analysensystemen und Laborprodukten begleitet und durch ein Rahmenprogramm abgerundet. Es findet in gewohntem Umfeld auf dem Gelände des Wasserwerks Langenau statt. Weitere Informationen unter www.lw-online.de

Kurznachrichten

Kurzzeitige Schadstoff-Konzentrationsspitzen in Gewässern werden stark unterschätzt



Prototyp des mobilen Massenspektrometers MS2field (Photo: EAWAG)

Das mobile und automatisierte Massenspektrometer MS2field macht zeitlich hoch aufgelöste Messungen von Schadstoffen in

einem Gewässer möglich. Erste Einsätze des Geräts zeigen, wie stark Konzentrationsspitzen, zum Beispiel von Pestiziden, mit herkömmlichen Methoden bisher unterschätzt werden.

Akuttoxische Spitzen

Weil MS2field alle 20 Minuten automatisch eine Probe nimmt, aufbereitet und analysiert, konnten die grossen Veränderungen der Konzentrationen – mehrere Grössenordnungen innerhalb von Stunden und Tagen – erstmals derart deutlich nachgewiesen werden. In derselben Messperiode wurden auch herkömmliche Mischproben, in diesem Fall jeweils über 3,5 Tage, entnommen und herkömmlich im Labor analysiert. So konnte aufgezeigt werden, wie stark mit der traditionellen Methode Konzentrationsspitzen unterschätzt werden, weil sie verpasst, respektive verdünnt werden. Am Beispiel des Insektizids Thiacloprid wurde auch klar, dass die kurzzeitigen Konzentrationsspitzen ökotoxikologisch bedeutend sind: So wurde das in der Gewässerschutzverordnung verankerte Qualitätskriterium, das eine akute Schädigung von Gewässerorganismen verhindern soll, mehrmals und um ein Vielfaches (bis zu 30-fach) überschritten. Für viele Pestizide übertrafen die Höchstkonzentrationen der 20minütigen MS2field-Messungen die Konzentrationsmittelwerte wie sie mit den 3.5-Tagesmischproben ermittelt wurden bis um das 170fache.

(EAWAG News, 4.12.2020, gekürzt; vollständiges Dokument: <https://www.eawag.ch/de/news-agenda/news-plattform/news/kurzzeitige-konzentrationsspitzen-werden-stark-unterschaetzt/>)

Originalartikel

Anne Dax, Michael Stravs, Christian Stamm, Christoph Ort, Daniele La Cecilia, Heinz Singer (Eawag)

- [Mikroverunreinigungen mobil messen mit MS2field; Aqua&Gas 12/2020](#)

Agroscope-Untersuchung: Pestizide in Schweizer Landwirtschaftsböden

Bern, 04.02.2021 - Agroscope analysierte in einer umfassenden Studie die Verbreitung von Pflanzenschutzmittelrückständen in Schweizer Landwirtschaftsböden und deren potenzielle Auswirkungen auf das Bodenleben. Die Resultate zeigen, dass Rückstände in Böden weit verbreitet sind und sich negativ auf das mikrobielle Bodenleben und nützliche Bodenpilze auswirken könnten. [...] In der Schweiz werden jährlich bis zu 2000 Tonnen aktive Wirkstoffe ausgebracht.

100 Acker- und Gemüsebaufelder auf 46 Pflanzenschutzmittel untersucht

Agroscope [untersuchte] in einer schweizweiten Studie 100 Acker- und Gemüsebaufelder, welche biologisch, konventionell oder mit Direktsaat bewirtschaftet wurden. Analysiert wurden

Forderung nach einem globalen Wissenschaftsrat für das Chemikalien- und Abfallmanagement

Eine internationale Gruppe von Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern unter Federführung der ETH Zürich und unter Beteiligung der RWTH Aachen fordert die Einrichtung eines globalen zwischenstaatlichen Gremiums für Wissenschaft und Politik, um politische Entscheidungsträger und die Öffentlichkeit über die Belastung der Umwelt mit Chemikalien und Abfällen zu informieren. In der aktuellen Ausgabe der Fachzeitschrift *Science* erklären die Forschenden, wie die unzureichende Kommunikation zwischen Wissenschaft und Politik in der aktuellen internationalen Chemikalienpolitik zu weit verbreiteten Gesundheits- und Umweltschäden beigetragen hat.

„Wir brauchen ein internationales Aufsichtsgremium, um uns mit grenzüberschreitenden Umweltproblemen mit Chemikalien wie Schwermetallen und persistenten organischen Schadstoffen und mit Abfällen aus beispielsweise Plastik oder Elektronikschrott zu lösungsorientiert zu befassen“, sagte der Hauptautor Dr. Zhanyun Wang, leitender Wissenschaftler an der ETH Zürich in der Schweiz. „Solche Umweltprobleme sind besonders für Länder mit niedrigem Einkommen kritisch, die oft ohne die nötigen Kapazitäten für das Chemikalien- und Abfallmanagement zu Mülldeponien für Abfälle anderer Länder geworden sind.“ [...].

Der weltweite Umsatz mit Chemikalien erreichte 2017 über 5,6 Billionen US-Dollar und wird sich bis 2030 schätzungsweise fast verdoppeln. Ähnliches gilt auch für das Abfallaufkommen - die Menge an Plastikmüll, die 2025 ins Meer gelangen wird, wird voraussichtlich zehnmal höher sein als im Jahr 2010.

Die Autoren des Artikels argumentieren, dass ein globales zwischenstaatliches Gremium aus Wissenschaft und Politik helfen würde, Probleme mit dem Management von Chemikalien und Abfällen anzugehen, ähnlich wie es die Wissenschaftsräte „Intergovernmental Panel on Climate Change“ (IPCC) für den Klimawandel und „Intergovernmental Science-Policy Platform on Biodiversity and Ecosystem Service“ (IPBES) für den Verlust der Artenvielfalt leisten. Eine solche Organisation im Bereich Chemikalien und Abfälle wird dringend benötigt, um die politischen Entscheidungsträger von übergeordneter Stelle in ähnlicher Weise zu informieren wie IPCC die Verhandlung und Umsetzung des Pariser Klimaabkommens unterstützt. Außerdem kann eine solche Organisation beitragen, falsch oder irreführende Angaben zu korrigieren, die Maßnahmen zum Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt verzögern.

Publikation: Zhanyun Wang, Rolf Altenburger, Thomas Backhaus, Adrian Covaci, Miriam L. Diamond, Joan O. Grimalt, Rainer Lohmann, Andreas Schäffer, Martin Scheringer, Henrik

Selin, Anna Soehl, Noriyuki Suzuki: We need a global science-policy body on chemicals and waste / Major gaps in current efforts limit policy responses; *Science* 371(6531), p. abe9090 (gekürzte Nachricht von „myScience“-Portal 18. Februar 2021: https://www.myscience.de/news/2021/wissenschaftler_fordern_einen_globalen_wissenschaftsrat_fuer_das_chemikalien_und_abfallmanagement-2021-RWTH)

Änderung des Naturschutzgesetzes beschlossen

Neue Regeln für den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln, mehr Rückzugsgebiete und weniger Lichtverschmutzung sollen dabei helfen, die Lebensbedingungen für Insekten zu verbessern. Zugleich werden die Interessen der Landwirtschaft berücksichtigt. Das hat das Bundeskabinett am 10.02.2021 beschlossen - wichtige Fragen und Antworten [Auszugsweise wiedergegeben].

[...]

Welche Regelungen sind vorgesehen, um den Einsatz von Glyphosat zu mindern beziehungsweise den Ausstieg voranzutreiben?

Nach den heute ebenfalls beschlossenen Änderungen der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung darf die Anwendung von Glyphosat im Ackerbau und auf Grünland nur noch dann erfolgen, wenn es keine alternativen Möglichkeiten gibt, zum Beispiel bei schwer zu bekämpfenden Unkräutern oder auf erosionsgefährdeten Flächen. Außerdem wird die Anwendung auf Flächen, die der Allgemeinheit dienen sowie im Haus- und Kleingartenbereich verboten.

Nach dem Auslaufen der EU-Wirkstoffgenehmigung für Glyphosat Ende 2022 und einer anschließenden einjährigen Abverkaufs- und Aufbrauchfrist dürfen dann ab 2024 keine nationalen Zulassungen für glyphosathaltige Pflanzenschutzmittel mehr erteilt und diese Mittel auch nicht mehr angewendet werden.

Welche Änderungen sind zum Einsatz von Herbiziden und bestimmten Insektiziden vorgesehen?

Mit Bezug auf das Aktionsprogramm Insektenschutz wird die Anwendung von Herbiziden und bestimmten Insektiziden insbesondere in Naturschutzgebieten und Nationalparks verboten. Entsprechende Regeln gelten zukünftig auch für die Anwendung dieser Pflanzenschutzmittel in Flora-Fauna-Habitat-Gebieten. Ausgenommen davon sind der Gartenbau, Obst- und Weinbau, Hopfenanbau, die Saatgut- und Pflanzgutvermehrung sowie der Ackerbau auf Flächen in Flora-Fauna-Habitat-Gebieten, die nicht gleichzeitig als Nationalpark, Naturschutzgebiet, Nationales Naturmonument oder Naturdenkmal ausgewiesen sind. Beim Ackerbau soll zunächst durch freiwillige Maßnahmen, wie Vertragsnaturschutz, Agrarumwelt- und Klimamaßnahmen und die vorgesehenen Öko-Regelungen im Rahmen der Reform der Gemeinsamen Agrarpolitik, eine Reduktion dieser Pflanzenschutzmittel erreicht werden.

Das Bundeslandwirtschaftsministerium wird bis 2024 evaluieren, wie sich die Anwendung dieser Pflanzenschutzmittel entwickelt. Wenn erforderlich, sollen Vorschläge für weitere Maßnahmen zur Reduzierung unterbreitet werden.

Weitere Neuerungen betreffen den Schutz von Gewässern. Welche Regelungen wurden im Einzelnen getroffen?

Der heutige Kabinettsbeschluss sieht vor, dass Pflanzenschutzmittel künftig grundsätzlich nicht mehr an Gewässern innerhalb eines Abstands von zehn Metern angewendet werden dürfen. Bei ganzjährig begrünten Gewässerstreifen soll ein Abstand von fünf Metern gelten. Bereits landesrechtlich festgelegte Gewässerabstände bleiben von dieser Regelung unberührt. Auch können die Länder abweichende Gewässerabstände vorsehen.

Für bestimmte Pflanzenschutzmittel werden die Anwendungsverbote erweitert. Welche Biotoptypen werden zusätzlich einbezogen?

Entsprechend dem Aktionsprogramm Insektenschutz werden zukünftig auch Streuobstwiesen, artenreiches Grünland, Steinriegel sowie Trockenmauern (außer Weinbau) in das Anwendungsverbot einbezogen.

[...]

Mittwoch, 10. Februar 2021. Vollständiger Text:

<https://www.bundesregierung.de/breg-de/aktuelles/insekten-schuetzen-1852558>

Court decision in the case of oil pollution of the Niger Delta by Shell

The Hague, 29 January 2021 - The Court of Appeal in The Hague has ruled in favour of Milieudefensie/Friends of the Earth Netherlands and four Nigerians on essential points in an oil pollution case that was first brought against Shell in 2008. Shell Nigeria in particular is liable for oil pollution at three locations in the Niger Delta, but according to the court, the parent company Royal Dutch Shell also had a duty of care to make sure that a leak detection system was installed. Three of the four Nigerian plaintiffs and their fellow villagers must now be compensated for the damage caused and Shell must ensure that there is a leak detection system in the pipelines in Nigeria. It is the first time that a court has held a Dutch multinational accountable for its duty of care abroad.

Regulation of multinationals needed

The Nigeria case has lasted almost 13 years, which shows how difficult it is for victims of harm by the business activities of multinationals to obtain justice, says Friends of the Earth Netherlands. Friends of the Earth calls for ambitious European and international legislation to hold businesses accountable for harms overseas. Thousands of European citizens are participating in an online action that calls on the European Commission to introduce binding due diligence legislation.

Source: <https://en.milieudefensie.nl/news/nigerian-farmers-and-friends-of-the-earth-win-oil-pollution-case-against-shell-in-historic-ruling>



Aktuelle Texte und Informationen aus dem Umweltbundesamt

UBA-Texte 29/2021: Effects of ground-level ozone on vegetation modified by nitrogen and components of climate change: a literature study

Tropospheric ozone is an air pollutant that causes risks to human health and vegetation. This literature study summarises results of experiments, in which the effects of ozone on plants has been investigated in combination with factors of climate change, enhanced concentration of carbon dioxide in the air as well as nitrogen deposition. The results are needed for a sound risk assessment for plants under current and future environmental conditions. Such model-based risk assessments are the scientific basis for deriving and settling of measures for emission reduction of ozone precursors. [Downloaden](#)

Positionspapier: Plastik und andere persistente „neue“ Stoffe im Boden - Weitere Herausforderungen im Bodenschutz
Position der Kommission Bodenschutz beim Umweltbundesamt (KBU)

Mit dem Eintritt ins Anthropozän werden den Böden zahlreiche neue Stoffe zugeführt, die allesamt die natürlichen Eigenschaften von Böden beeinflussen können und das fast immer negativ. Sie reichern sich in Böden kontinuierlich an, weil sie biologisch oder chemisch nicht abbaubar, das heißt persistent sind. Aktuelle Beispiele sind die beiden Stoffgruppen menschengemachte Kohlenstoff-Polymere (das heißt Plastik) und per- und polyfluorierter Verbindungen (sogenannte PFAS). Die KBU zeigt für diese nicht nur die möglichen Eintragspfade in die Umwelt und die Konsequenzen für den Boden auf. Darüber hinaus leitet sie darauf aufbauend 5 konkrete Handlungsempfehlungen zur Minderung und Begrenzung der Einträge ab. [Downloaden](#)

Positionspapier: 20 Jahre Wasserrahmenrichtlinie: Empfehlungen des Umweltbundesamtes

Seit 20 Jahren ist die europäische Wasserrahmenrichtlinie eine Säule des Gewässerschutzes. Eine ökologisch ausgerichtete Richtlinie, die die Wasserwirtschaft und alle weiteren Akteure vor große Herausforderungen stellt. Es wurde viel erreicht - das Ziel „guter Zustand“ wird aber oft verfehlt. Es gibt weiterhin viel zu tun, um den Schutz der Gewässer voran zu bringen. Dieses Positionspapier zeigt, wie und welche zukünftigen Aufgaben aus Sicht des UBA und auf Basis einer Vielzahl von Erkennt-

nissen in den Fokus rücken müssen. Mit *Neun Empfehlungen für den guten Zustand unserer Gewässer* enthält das Papier ein Plädoyer für eine ambitionierte Wasserpolitik an alle beteiligten Akteure. [Downloaden](#)

UBA-Texte 08/2021:

Advancing REACH - REACH and substitution

Enhancing substitution of substances of concern with less hazardous alternatives will remain a key challenge for chemicals management in the coming years and is a central aim of REACH. This study analyses the support of substitution, which is the use of less hazardous alternatives for substances of concern, by instruments of the REACH regulation as for example during restriction and authorisation procedures and elaborated concrete recommendations for improvements. The analysis addresses two key questions: How does REACH actually support substitution of substances of concern? How could changes in REACH or its implementation enhance the support of substitution by REACH? [Downloaden](#)

UBA-Texte 02/2021:

Inventarermittlung der F-Gase 2017/2018

Daten von HF(C)KW, FKW, SF₆, NF₃, SF₅CF₃, H(C)FE und PFPME für die nationale Emissionsberichterstattung gemäß Klimarahmenkonvention für die Berichtsjahre 2017 und 2018. Als Vertragsstaat der Klimarahmenkonvention ist Deutschland verpflichtet, jährlich nationale Emissionsdaten von Treibhausgasen zu erheben, zu denen auch die fluorierten Treibhausgasen (F-Gase) gehören. Ziel des Projektes war eine qualifizierte Datenlage des F-Gas-Inventars für die Jahre 2017 und 2018. Die Emissionen der F-Gase, die seit 2010 leicht anstiegen, sanken 2017 erstmals geringfügig ab. Im Jahr 2018 fand ein deutlicher Rückgang auf 15,1 Mio. t CO₂-Äquivalente statt. Dieser Abwärtstrend ist zurückzuführen auf die Regelungen der EU F-Gas-Verordnung, die u.a. eine schrittweise Reduktion der erlaubten Verwendungsmengen von teilfluorierten Kohlenwasserstoffen bis 2030 vorschreibt. [Downloaden](#)

UBA-Texte 233/2020: Umweltqualitätsnormen für

Binnengewässer

Überprüfung der Gefährlichkeit neuer bzw. prioritärer Substanzen

Zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) sind in der Oberflächengewässer-Verordnung (OGewV) für Schadstoffe Umweltqualitätsnormen (UQN) festzulegen. Für viele Spurenstoffe ist eine realitätsnahe UQN-Ableitung nicht möglich, da valide Testergebnisse fehlen. In Teilvorhaben A wurden Daten für umweltrelevante Schadstoffe anhand ökotoxikologischen Standardtests (Algen-, Daphnien-, Fischeitest) erhoben und Vorschläge für Umweltqualitätsnormen (UQN-V) abgeleitet. Im Teilvorhaben B wurden Untersuchungen zu chronischen, subletalen Wirkungen des Antidiabetikums Metformin sowie Guanylurea an Regenbogenforellen

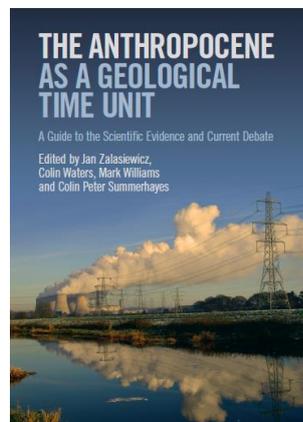
(*Oncorhynchus mykiss*) über 28 Tage durchgeführt und UQN-V abgeleitet. [Downloaden](#)

UBA-Texte 230/2020: PBT - Quo vadis? Examination and further development of the PBT assessment approach for identification of environmental SVHC

The project "PBT - Quo vadis?" includes an examination of the concept currently valid under REACH for evaluating the PBT properties of chemicals from a scientific and regulatory point of view. A main focus of the examination was on chemicals which, despite their worrying properties, have not yet been covered by the PBT concept. Specific topics with further research need were identified, such as the evaluation of the bioaccumulation of very hydrophobic substances or the consideration of the hydrolysis in the persistence evaluation of substances. In addition, the extreme persistence of substances was highlighted as a property to be particularly considered. [Downloaden](#)

Buchempfehlungen

The Anthropocene as a Geological Time Unit



The Anthropocene, a term launched into public debate by Nobel Prize winner Paul Crutzen, has been used informally to describe the time interval during which human actions have had a drastic effect on the Earth and its ecosystems, including anthropogenic climate change. This book presents the underpinning geological evidence for defining the Anthropocene as a geological epoch, written by the high-profile international team tasked with analysing its potential addition to the Geological Time Scale. It discusses Anthropocene stratigraphy and ongoing changes to the Earth system, including the climate, oceans and biosphere.

The evidence for the Anthropocene is examined in detail, ranging from chemical signals arising from pollution, to physical changes to the landscape associated with urbanisation and biological changes associated with species invasion and extinctions. The scale, manner and rate of global environmental change is placed within the context of planetary processes and deep geological time, allowing the reader to appreciate the scale of human-driven change to the Earth system, and compare the global transition taking place today with major transitions in Earth history. Key aspects of the geological background are explained, providing an

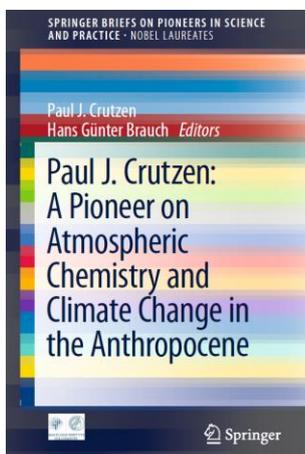
The evidence for the Anthropocene is examined in detail, ranging from chemical signals arising from pollution, to physical changes to the landscape associated with urbanisation and biological changes associated with species invasion and extinctions. The scale, manner and rate of global environmental change is placed within the context of planetary processes and deep geological time, allowing the reader to appreciate the scale of human-driven change to the Earth system, and compare the global transition taking place today with major transitions in Earth history. Key aspects of the geological background are explained, providing an

authoritative review of the Anthropocene for graduate students and academic researchers across a broad range of scientific, social science and humanities disciplines.

ISBN: 9781108475235

Die Autoren sind Mitglieder der "Working Group on the Anthropocene" der „Subcommission on Quaternary Stratigraphy“ der „International Union of Geological Sciences (IUGS)“. Die "Working Group" unterhält eine eigene Homepage. <http://quaternary.stratigraphy.org/working-groups/anthropocene/>

Paul J. Crutzen: A Pioneer on Atmospheric Chemistry and Climate Change in the Anthropocene



photos on his life and career.

The selection of texts is representing Paul Crutzen's scientific oeuvre as his research interests span from ozone depletion to the climatic impacts of biomass burning, the consequences of a worldwide atomic war—the Nuclear Winter—to geoengineering and the Anthropocene. It includes a comprehensive collection of key scientific papers of Prof. Crutzen and an autobiographic chapter with

9. The Indian Ocean Experiment: Widespread Air Pollution from South and South-East Asia (Lelieveld/Crutzen/Ramanathan/Andreae et al.)
10. Geology of Mankind (Crutzen)
11. Albedo Enhancement by Stratospheric Sulfur Injections: A Contribution to Resolve a Policy Dilemma? An editorial essay (Crutzen)
12. N₂O Release from Agro-biofuel Production Negates Global Warming Reduction by Replacing Fossil Fuels (Crutzen/Mosier/Smith et al.)

A book website with additional information on Prof. Dr. Paul J. Crutzen, including videos is at: http://afes-press-books.de/html/SpringerBriefs_PSP_Crutzen.htm .
SpringerBriefs on Pioneers in Science and Practice / Nobel Laureates Volume 50
ISBN (Print): 978-3-319-27459-1,
DOI 10.1007/978-3-319-27460-7

Part 1: On Paul J. Crutzen

1. The Background of an Ozone Researcher
2. Complete Bibliography of his Writings (1965–2015)

Part 2: Scientific Texts by Paul J. Crutzen

3. Influence of Nitrogen Oxides on Atmospheric Ozone Content (Crutzen)
4. Biomass Burning as a Source of Atmospheric Gases CO₂, H₂, N₂O, NO, CH₃Cl and COS (Crutzen/Heidt/Krasnec/Pollock/Seiler)
5. The Atmosphere after a Nuclear War: Twilight at Noon (Crutzen/Birks)
6. Nitric–Acid Cloud Formation in the Cold Antarctic Stratosphere—A Major Cause for the Springtime Ozone Hole (Crutzen/Arnoldt)
7. Biomass Burning in the Tropics: Impact on Atmospheric Chemistry and Biogeochemical Cycles (Crutzen/Andreae)
8. A Mechanism for Halogen Release from Sea-Salt Aerosol in the Remote Marine Boundary Layer (Vogt/Crutzen/Sander)

Unsere neuen Mitglieder

Neuaufnahmen in die Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie vom 06.11.2020.-08.02.2021

Andert, Aline Kathrin, FG-Eintritt: 15.01.2021
Apfelbaum, Ronja (Dr.), FG-Eintritt: 07.12.2020
Arndt, Julia (Dr.), FG-Eintritt: 18.01.2020
Baker, Yare, FG-Eintritt: 01.12.2020
Bayer, Kira, FG-Eintritt: 26.01.2021
Becker, Antje (Dipl. Biochem.), FG-Eintritt: 08.02.2021
Benthues, Konstantin, FG-Eintritt: 30.12.2020
Brinkhofer, Julian, FG-Eintritt: 09.11.2020
Cirigliano, Francesco, FG-Eintritt: 17.12.2020
Eiglsperger, Simon, FG-Eintritt: 01.12.2020
Ergün, Asena, FG-Eintritt: 25.01.2021
Foest, Daniel (M.Sc.), FG-Eintritt: 25.01.2021
Freiberg, Jelena, FG-Eintritt: 25.11.2020
Frick, Henry (M.Sc.), FG-Eintritt: 27.01.2021
Fries, Maike, FG-Eintritt: 21.12.2020
Galoglu, Ozan Deniz, FG-Eintritt: 10.12.2020
Gasber, Martin (Dipl.Chem.Ing.), FG-Eintritt: 26.11.2020
Gatzka, Eva Maria (M.Sc.), FG-Eintritt: 08.02.2021
Gelies, Isabel, FG-Eintritt: 12.11.2020
Genz, Anna, FG-Eintritt: 17.11.2020
Goclik, Lisa (M.Sc.), FG-Eintritt: 01.12.2020
Gorlier, Philippe (Dipl. Chem.), FG-Eintritt: 12.01.2021
Gropper, Tobias, FG-Eintritt: 27.01.2021
Gust, Domenic (B.Sc.), FG-Eintritt: 20.01.2021
Heinzmann, Hanna, FG-Eintritt: 22.12.2020
Huber, Maximilian, FG-Eintritt: 05.01.2021
Klein, Michelle (M.Sc.), FG-Eintritt: 26.11.2020
Konomi, Melissa, FG-Eintritt: 18.01.2021
Lichau, Larissa, FG-Eintritt: 18.01.2021
Overbeck, Nils, FG-Eintritt: 23.11.2020
Pfanterstill, Eva (Dr.), FG-Eintritt: 25.11.2020

Pichler, Alexander, FG-Eintritt: 18.01.2021
Poprawa, Simone, FG-Eintritt: 12.01.2021
Rausch, Anna (B.Sc.), FG-Eintritt: 15.01.2021
Scerri, Mark (Dr.), FG-Eintritt: 13.01.2021
Schimmelpfennig, Sophie Viktoria, FG-Eintritt: 05.01.2021
Seidensticker, Sven (Dr.), FG-Eintritt: 12.01.2021
Sieweck, Raphael, FG-Eintritt: 13.11.2021
Tröster, Marco, FG-Eintritt: 17.11.2021
Voicu, Stefanie, FG-Eintritt: 25.01.2021
Wagner, Viktoria (Prof.Dr.), FG-Eintritt: 04.12.2020
Wollenweber, Nancy, FG-Eintritt: 08.12.2020

Geburtstage

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

Geburtstagsliste April bis Juni 2021

60 Jährige

Gunnar Hirschfeld, Geburtstag 22.05.1961
Prof. Dr. Thorsten Hoffmann, Geburtstag 09.06.1961
Dr. Martin Kaimer, Geburtstag 13.06.1961

65 Jährige

Prof. Dr. Astrid Rehorek, Geburtstag 30.04.1956
Dr. Horst Büther, Geburtstag 03.06.1956
Dr. Erwin Pfleging, Geburtstag 18.06.1956

70 Jährige

Dr. Renate Hoer, Geburtstag 03.04.1951
Dr. Reinhold Rühl, Geburtstag 09.05.1951
Dr. Ernst Kundinger, Geburtstag 27.05.1951

75 Jährige

Dr. Hans Jürgen Klüppel, Geburtstag 19.04.1946

80 Jährige

Prof. Dr. Walter Kaminsky, Geburtstag 07.05.1941
Dr. Ulrich Brühlmann, Geburtstag 10.05.1941
Dr. Gerd Bochmann, Geburtstag 14.05.1941
Prof. Dr. Bernhard Adler, Geburtstag 22.05.1941
Dr. Klaus Nestler, Geburtstag 01.06.1941