

Photochemischer Abbau von 9-Methylacridin

Palm, Wolf-Ulrich; Mänz, Jan Sebastian; Siemers, Anne-Kathrin; Ruck, Wolfgang

Published in:
Environmental Sciences Europe

DOI:
[10.1007/s12302-010-0152-3](https://doi.org/10.1007/s12302-010-0152-3)

Publication date:
2010

Document Version
Begutachtete Fassung (Peer reviewed)

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Palm, W.-U., Mänz, J. S., Siemers, A.-K., & Ruck, W. (2010). Photochemischer Abbau von 9-Methylacridin: Quantenausbeuten, Produkte und der Einfluss der photochemischen Senke im System Sediment-Wasser. *Environmental Sciences Europe*, 22(4), 337. <https://doi.org/10.1007/s12302-010-0152-3>

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



4. Gemeinsame Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe
Umweltchemie und Ökotoxikologie und der
Society of Environmental Toxicology and Chemistry Europe
(German-Language Branch) e.V. (SETAC GLB)

UMWELT 2010

Von der Erkenntnis zur Entscheidung

6. – 9. September 2010 · Dessau-Roßlau

Zum Titelbild: Tagungsort ist das Umweltbundesamt (UBA) in Dessau-Roßlau, Wörlitzer Platz 1, 06844 Dessau-Roßlau (www.uba.de; www.dessau.de).

Dessau-Roßlau liegt im Städtedreieck Leipzig-Halle-Dessau und ist neben Berlin und Weimar die einzige deutsche Stadt, die zweimal in der Welterbeliste der UNESCO vertreten ist.

2005 ist das 1974 gegründete Amt in das neue Dienstgebäude in Dessau (Sachsen-Anhalt) gezogen.

Das Titelbild dieser Ausgabe zeigt dieses neue Gebäude (mit freundlicher Genehmigung des UBA). Mit dem Bau wurden neue Maßstäbe für umweltgerechtes Bauen gesetzt.

„Für Mensch und Umwelt“ lautet das Motto Deutschlands zentraler Umweltbehörde. Das Umweltbundesamt versteht sich als eine Art Frühwarnsystem, das mögliche zukünftige Beeinträchtigungen des Menschen und der Umwelt rechtzeitig erkennt und bewertet. Dafür werden im UBA nicht nur Gesetze vollzogen, sondern es wird hier auch wissenschaftlich gearbeitet, um Umweltprobleme möglichst frühzeitig zu erkennen.

Eine weitere wichtige Aufgabe besteht darin, die Bevölkerung über Umweltthemen zu informieren.

Dass die Tagung erstmalig von einer Umweltbehörde organisiert wird, spiegelt sich im Tagungsmotto „Von der Erkenntnis zur Entscheidung“ wider. Hiermit soll betont werden, dass Umweltchemie und Ökotoxikologie

als relativ junge interdisziplinäre Wissenschaften Erkenntnisgewinn selten aus purem Selbstzweck verfolgen. Sie sind vielmehr geprägt durch das Selbstverständnis, einen aktiven Beitrag zum Schutz der Umwelt vor stoffbedingten Gefahren und Risiken leisten zu wollen. Gewünscht ist daher eine lebhafte Diskussion zur Frage: Welche Bedeutung haben die wissenschaftlichen Erkenntnisse für die Risikobewertung und Stoffregulation? Die Tagung wird ein breites Spektrum der etablierten umweltchemischen und ökotoxikologischen Themen abdecken. Exposition und Wirkung von Chemikalien in allen Umweltkompartimenten werden gleichermaßen behandelt. Für jüngere methodische Entwicklungen – wie „omics“, neue Ansätze zur Modellierung von Stoffverhalten und -effekten sowie expandierende Themen wie Nanomaterialien – sind eigene Vortragsblöcke vorgesehen.

Mit der Tagung soll insbesondere Nachwuchswissenschaftlern ein Forum für die Vorstellung ihrer Forschungsergebnisse in Form von Vorträgen und Postern eröffnet werden.



Inhalt

Danksagung an alle Sponsoren und Förderer der Tagung **270**

Grußwort vom lokalen Organisationskomitee in Dessau-Roßlau **271**

Grußwort von Gerhard Lammel, Vorsitzender der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie & Ökotoxikologie **272**

Grußwort von Tobias Frische, Präsident von SETAC GLB **273**

Wissenschaftliches Komitee und Lokale Organisation (UBA) **274**

Organisatorisches **275**

Tagungüberblick **279**

Sessionüberblick **280**

Tagungsprogramm—Vorträge **281**

Tagungsprogramm—Poster **289**

Plenarvorträge **297**

Vorträge der Nachwuchspreisträger **303**

Vorträge **307**

Poster **365**

Ohne unsere Sponsoren und Förderer hätten wir die Tagung auf diese Weise nicht gestalten können **491**

Hollert H, Heinrich AB (2010) UWSF – von der Sprache über das Konzept zum neuen Titel. Umweltwiss Schadst Forsch 22(4), DOI 10.1007/s12302-010-0148-z--371 - **495-498**

Barth, H-J, Heinrich AB (2010) „Super-Gau“ Golf von Mexiko. Umweltwiss Schadst Forsch 22(4), DOI 10.1007/s12302-010-0144-3 **499-502**

Chemicals in the Environment (CITE) 503-507

Report of the First Annual Conference of the Helmholtz research topic CITE

Rolf Altenburger · Anne E. Berns · Martin Bittens · Werner Brack · Peter Burauel · Florian Centler · Birgit Daus · Kai-Uwe Goss · Hauke Harms · Frank-Dieter Kopinke · Dana Kühnel · Matthias Liess · Katrin Mackenzie · Anja Miltner · Martin Thullner · Rainer Wennrich · Lukas Y. Wick
 Rolf Altenburger · Anne E. Berns · Martin Bittens · Werner Brack · Peter Burauel · Florian Centler · Birgit Daus · Kai-Uwe Goss · Hauke Harms · Frank-Dieter Kopinke · Dana Kühnel · Matthias Liess · Katrin Mackenzie · Anja Miltner · Martin Thullner · Rainer Wennrich · Lukas Y. Wick

gaiac – research institute for ecosystem analysis and assessment: a small and medium enterprise working hand in hand with RWTH Aachen University

Monika Hammers-Wirtz · Tido Strauss · Andreas Toschki · Richard Ottermanns · Gottfried Lennartz · Silke Classen · Martina Roß-Nickoll · Henner Hollert · Hans Toni Ratte · Andreas Schäffer

508-509

2nd SETAC Europe Young Environmental Scientists (YES) Meeting 2011 at RWTH Aachen University, 28 February till 2 March 2011 Environmental challenges in a changing world

Mirco Bundschuh · Jochen P. Zubrod · Nika Galic · André Dabrunz · Michael Melato · Claudia Mieiro · Stephanie Sdepanian · Ola Westman · Tao Liu · Dominic Kaiser · Markus Brinkmann

510-511

The Handbook of Environmental Chemistry Founded by: Otto Hutzinger – Publisher: Springer – Editors-in-chief: Damià Barceló · Andrey G. Kostianoy – ISSN: 1867-979X

512-514

**Danksagung an alle Sponsoren und Förderer
der Tagung**

Wir danken folgenden Firmen und Institutionen für die freundliche Unterstützung:

BASF SE

RLP **Agro**science

syngenta

SCC 

oekotoxzentrum
centre ecotox 

Schweizerisches Zentrum für angewandte
Oekotoxikologie | Eawag-EPFL

IBACON
Institut für Biologische Analytik und
Consulting IBACON GmbH

Umwelt
Bundes
Amt 
Für Mensch und Umwelt

 **VCI**

 **STADTWERKE**
DESSAU

ECT Oekotoxikologie GmbH
Research and Services in
Ecotoxicology

Procter & Gamble Germany
GmbH & Co Operations OHG

Grußwort vom lokalen Organisationskomitee in Dessau-Roßlau

Herzlich willkommen zur 4. Gemeinsamen Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie und SETAC GLB in den Räumen des Umweltbundesamtes in Dessau-Roßlau! Wir freuen uns, Sie hier begrüßen zu dürfen.

Spannende Monate der Vorbereitung liegen hinter und hoffentlich ebenso spannende Tage mit angeregten Diskussionen vor uns. Das Motto der Tagung „Umwelt 2010 – Von der Erkenntnis zur Entscheidung“ trägt den Räumlichkeiten Rechnung und soll verdeutlichen, dass die interdisziplinäre Forschung in den Bereichen Umweltchemie und Ökotoxikologie kein Selbstzweck ist. Vielmehr soll durch die Forschung die Risikobewertung und damit auch die Stoffregulation weiterentwickelt werden, um Mensch und Umwelt zu schützen.

Dass die Thematik Gehör findet, sieht man an den Anmeldezahlen. 18 Sessions, von denen immer jeweils drei parallel stattfinden werden, und knapp über 100 Poster bestätigen diese Annahme. Wir hoffen, Ihnen gefällt das Programm, das wir gemeinsam mit vielen Helfern zusammengestellt haben. An dieser Stelle möchten wir uns herzlich für die Unterstützung bedanken; bei den Mitgliedern des wissenschaftlichen Komitees sowie den Session-(Co-)Chairs für die Gestaltung des wissenschaftlichen Programms und bei den vielen Helfern vor Ort im Umweltbundesamt und in Frankfurt für die Unterstützung des lokalen Organisationskomitees.

Bei der Organisation haben wir Wert auf die nachhaltige Gestaltung der Tagung gelegt; eine genaue Beschreibung der Maßnahmen finden Sie auf der Tagungshomepage und auf S. 275–276 in diesem Band. Bei der Wahl der Örtlichkeiten haben wir Wert auf eine Tagung der kurzen Wege gelegt. Möglichst viele Programmpunkte finden im Umweltbundesamt statt, die Hotels liegen

nach Möglichkeit in fußläufiger Entfernung. Bitte sehen Sie uns nach, dass dadurch die Größe der Hörsäle unterschiedlich ist – wir hoffen, dass Sie die Vorteile zu schätzen wissen.

Neben dem wissenschaftlichen Programm möchten wir Sie auf unser Rahmenprogramm aufmerksam machen. Am Montag finden attraktive Exkursionen in die Dessauer Umgebung statt; außerdem besteht die Möglichkeit, die Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage des Umweltbundesamtes in Berlin-Marienfelde zu besichtigen. Während der Tagung werden Führungen durch das Umweltbundesamt in Dessau-Roßlau angeboten, für die man sich beim Tagungsbüro anmelden kann. Auch abends ist für Unterhaltung gesorgt. Am Dienstagabend lädt das Umweltbundesamt als gastgebende Institution zu einem Abendempfang mit musikalischer Unterhaltung ein, am Mittwochabend findet ein Gesellschaftsabend mit Büffet in den Räumen des Technikmuseums zwischen den Flugzeugen Hugo Junkers statt.

Noch etwas Organisatorisches zum Schluss: Im Umweltbundesamt wird an den Tagen, an denen die Tagung stattfindet, natürlich ganz normal weiter gearbeitet. Deshalb bitten wir Sie, sich nur in den für die Tagung vorgesehenen Räumen aufzuhalten, um die Mitarbeiter nicht bei Besprechungen zu stören. Zudem sind viele Daten, mit denen im Umweltbundesamt gearbeitet wird, vertraulich. Aus diesem Grund möchten wir Sie bitten, sich an die Zugangsbeschränkungen zu halten. Bitte tragen Sie Ihren Tagungsausweis während der ganzen Tagung sichtbar mit sich, denn ohne diesen erhalten Sie keinen Zugang zu den Vorträgen und zur Verpflegung.

Wir wünschen Ihnen eine gelungene Tagung mit vielen Diskussionen, Vorträgen und Postern und eine schöne Zeit bei uns in Dessau-Roßlau!

Ihr lokales Organisationskomitee in Dessau-Roßlau

Grußwort von Gerhard Lammel, Vorsitzender der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie & Ökotoxikologie

Sehr geehrte Kolleginnen und Kollegen,
sehr geehrte Damen und Herren,

Zur gemeinsam von der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh-UÖ) und der German Language Branch der Society for Environmental Chemistry and Ecotoxicology Europe (SETAC-GLB) veranstalteten Tagung „Umwelt 2010“ begrüße ich Sie sehr herzlich in Dessau.

Es ist dies die vierte gemeinsam veranstaltete Jahrestagung und für GDCh-UÖ gleichzeitig die vierte von – seit der Gründung – insgesamt 15 Jahrestagungen, die in den neuen Bundesländern stattfindet. GDCh-UÖ wurde unmittelbar nach der deutschen Einheit im Herbst 1990 aus einem westdeutschen Vorläufer hervorgehend gegründet, und im darauffolgenden Jahr waren bereits zwei Drittel der Mitglieder Ostdeutsche, zumeist ehemalige Mitglieder des bereits 1974 gebildeten Fachverbands „Chemische Toxikologie“ der zu Ende 1990 aufgelösten „Chemischen Gesellschaft“.

Umweltchemie und Ökotoxikologie waren insbesondere an der Forschungsstelle für chemische Toxikologie der Akademie der Wissenschaften der DDR in Leipzig betrieben worden, deren Arbeitsgebiete die chemische Schadstoffanalyse und die Untersuchung umwelttoxikologisch relevanter Wechselwirkungsprozesse waren, unter Einbeziehung von Ausbreitungs-, Depositions-, Havarie- und Altlastproblemen sowie Waldschadensforschung an der Forstlichen Versuchsanstalt Tharandt der TH Dresden.

In den zurückliegenden 20 Jahren ist die Umwelt in den neuen Bundesländern für jeden sichtbar restauriert worden. Dies war eine der größten Herausforderungen, vor denen das vereinigte Deutschland stand, weil die Energieversorgung noch auf der Kohle basierte und Umweltbelange seit Jahrzehnten volkswirtschaftlich hintan gestellt worden waren. Ein sehr fortschrittliches Umweltrecht war kaum umgesetzt worden.

Die mit den Umweltschutzmaßnahmen einher gehenden Umweltveränderungen waren von Forschungsprojekten flankiert worden, in denen west- und ostdeutsche Wissenschaftler häufig erstmals und sehr erfolgreich ko-

operierten. Stoff-bezogene Umweltdiagnostik und Prozessuntersuchungen sowie terrestrische Ökosystemforschung begleiteten etwa die Sanierung von Wasser und Böden im sog. „Chemiedreieck“ Sachsen-Anhalts, der Atmosphäre in Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen und grenzüberschreitend im sog. „Schwarzen Dreieck“, sowie die Rekultivierung der Bergbaufolgelandschaften in der Lausitz, im Leipziger Becken und im Erzgebirgevorland.

Heute vordringliche Umweltproblematiken sind weniger augenfällig, haben aber keineswegs geringeres Gefährdungspotenzial. Es geht dabei (u.a.) um ultrafeine Partikel in der Atemluft, das Vordringen toxischer und bioakkumulativer oder endokrin wirksamer Stoffe in Wasser und Böden, oder um den anthropogenen Klimaantrieb. Aufgrund regional und historisch spezifischer Emissionen und Umweltbedingungen können die Chemodynamik in Umweltkompartimenten und die Wirkungen von Stoffen auf Organismen und Ökosysteme historisch und regional durchaus sehr andersartig sein. Dies illustrieren Studien der letzten Jahre aus Ballungsräumen in Schwellenländern. Terrestrische Ökosystemforschung hat derzeit einen Schwerpunkt in tropischen Regenwäldern. Umweltchemie ist keineswegs nur eine Problemgetriebene, sondern gleichzeitig eine grundlagenorientierte Wissenschaft. Ihre Mission ist die Aufklärung der Verteilung und der chemischen Mechanismen anthropogener und natürlicher Stoffe in der Atmosphäre, in Meer- und Oberflächenwasser, Böden und Sedimenten in den verschiedenen Klimazonen und unter einem veränderlichen Klima.

Für die nächsten Tage wünsche ich Ihnen eine spannende und interessante „Umwelt 2010“ in Dessau, im Herzen der immer noch so genannten „neuen“ Bundesländer!

Mainz und Brno im Juli 2010



Gerhard Lammel

Vorsitzender GDCh-UÖ

Grußwort von Tobias Frische, Präsident von SETAC GLB

*Geschätzte Kolleginnen und Kollegen,
Sehr geehrte Damen und Herren,*

Im Namen des Vorstandes des deutschsprachigen Zweiges der Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Europe möchte ich Sie herzlich zur inzwischen vierten gemeinsamen Jahrestagung mit der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) begrüßen.

Das diesjährige Tagungsmotto „Von der Erkenntnis zur Entscheidung“ wurde vom lokalen Organisationskomitee gewählt, um ein Novum herauszustellen.

Erstmals fungiert nicht eine Universität, sondern eine Umweltbehörde als Gastgeber der Tagung. Zentrale Aufgabe der hier im Umweltbundesamt beschäftigten Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler ist es, fachlich fundierte Entscheidungen zum Schutz von Mensch und Umwelt vor unvertretbaren Risiken infolge der Nutzung von Chemikalien zu treffen. Im englischsprachigen Raum wird der Begriff „competent authority“ für Regulierungsbehörden verwendet. Für diese gilt generell: Fachkompetenz muss gepflegt werden. Sie bleibt nur dann dauerhaft erhalten, wenn die Regulatoren im kontinuierlichen Austausch mit ihren Kolleginnen und Kollegen in der forschenden Wissenschaft und in der Industrie stehen. Diese Tagung bietet insofern eine hervorragende Gelegenheit, um gemeinsam eine Kernfrage der Regulatoren zu diskutieren: „Inwiefern sind die neuesten Erkenntnisse der Forschung relevant für regulatorische Entscheidungen?“ Die vorgesehenen Plenarvorträge liefern – aus den unterschiedlichen Perspektiven von Behörde, Industrie und Wissenschaft – inspirierenden Diskussionsstoff passend zum Tagungsmotto.

Experimente sind eine ausgesprochen wichtige Methodik für den Erkenntnisgewinn in unseren Fachdisziplinen und damit auch für die Entscheidungsfindung. Das Experiment einer gemeinsamen Jahrestagung unserer bei-

den Fachgesellschaften wurde erstmals 2002 in Braunschweig durchgeführt, es folgten die Tagungen 2004 in Aachen und 2008 in Frankfurt/Main.

Sie alle, sehr geehrte Damen und Herren, tragen durch Ihre aktive Teilnahme dazu bei – dies zeigt sich bereits an der bisher höchsten Anzahl eingereichter Beiträge für Poster- und Vortragspräsentationen – dass wir hier in Dessau den Erfolg der bisherigen gemeinsamen Tagungen wieder reproduzieren können. Zugegebenermaßen wird dieses Experiment unter gut kontrollierten Bedingungen durchgeführt, für die ein engagiertes lokales Organisationskomitee sowie ein fachlich kompetentes und gut vernetztes wissenschaftlichen Komitee verantwortlich zeichnen.

Allen am Gelingen Beteiligten möchte ich im Namen von SETAC GLB herzlich für ihr Engagement danken.

Doch wie soll es zukünftig weitergehen? Seit etwa einem Jahr wird innerhalb des SETAC GLB Vorstand und im Rahmen von Perspektivsitzungen mit Vertretern der GDCh-Fachgruppe darüber diskutiert.

Konkret steht die Frage im Raum, ob zukünftig nur noch gemeinsame Jahrestagungen durchgeführt werden sollten. Eine abschließende Entscheidung wurde hierzu noch nicht getroffen, berührt sie doch empfindliche Fragen nach Identität und Autonomie der beiden Fachgesellschaften. Um hier voranzukommen, sollten wir uns also nochmals die Arbeitshypothese der bisherigen und des hier und heute neuerlich stattfindenden Experiments vergegenwärtigen: „Beide Fachgesellschaften und ihre Mitglieder profitieren, ebenso wie die fachlichen Inhalte, von der gemeinsamen Jahrestagung.“

Liebe Kolleginnen und Kollegen, lassen Sie uns gemeinsam auswerten: Was sind Ihre Erkenntnisse und wie würden Sie entscheiden?

Dessau im Juli 2010



*Tobias Frische
Präsident SETAC GLB 2010*

Wissenschaftliches Komitee

Roman Ashauer, EAWAG Dübendorf (CH)

Eric Bruns, BayerCropScience Monheim

Reinhard Dallinger, Universität Innsbruck
(AU)

Tobias Frische, UBA Dessau-Roßlau

Christiane Heiß, UBA Dessau-Roßlau

Juliane Hollender, EAWAG Dübendorf (CH)

Werner Kördel, Fraunhofer IME
Schmallenberg

Dana Kühnel, Helmholtz UFZ Leipzig

Carola Kussatz, UBA Berlin

Marion Letztel, LfU München

Johannes Ranke, Harlan Laboratories
Ittingen (CH)

Bettina Rechenberg, UBA Dessau-Roßlau

Andreas Schäffer, RWTH Aachen

Beatrice Schwarz-Schulz, UBA Dessau-Roßlau

Thomas Ternes, BfG Koblenz

Lennart Weltje, BASF Limburgerhof

Lokale Organisation (UBA)

Adolf Eisenträger

Tobias Frische

Birgit Heinicke

Carola Kussatz

Bettina Rechenberg

Beatrice Schwarz-Schulz

Stefanie Wieck

Organisatorisches

(siehe auch S. 271)

1 Umweltgerechte Tagung

Als Deutschlands oberste Umweltbehörde sieht sich das Umweltbundesamt (UBA) verpflichtet bei der Organisation der Tagung auf eine umweltgerechte Gestaltung zu achten. Aus diesem Grund hat sich das lokale Organisationskomitee an den vom Umweltbundesamt und dem vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit herausgegebenen „Leitfaden für die umweltgerechte Organisation von Veranstaltungen“ orientiert.

1.1 Mobilität

Bei der Anreise wird den TeilnehmerInnen nahe gelegt, mit der Bahn anzureisen, denn durch die gute Anbindung des Dessauer Bahnhofs an das UBA und die Innenstadt ist dies ohne weiteres möglich (Abb. 1, S. 277). Die Nutzung von Leihfahrrädern wird empfohlen und durch die Angabe von Anbietern in Dessau erleichtert. Sollten TeilnehmerInnen dennoch nicht auf eine Anreise mit dem Auto oder dem Flugzeug verzichten wollen, wird ihnen mit Links zu www.myclimate.de und www.atmosfair.de auf der Tagungshomepage die Möglichkeit gegeben, ihren CO₂-Ausstoß zu kompensieren. Durch die zentrale Lage des Tagungsortes in Dessau (siehe Abb. 1) gibt es kurze Wege zu den Hotels, so dass Autos zur Fortbewegung während der Tagung nicht nötig sind. Zudem werden Fahrausweise für den Dessauer ÖPNV bei der Registrierung gratis an die TeilnehmerInnen verteilt.

1.2 Tagungsort

Durch die Wahl des neuen UBA-Dienstgebäudes in Dessau-Roßlau als Tagungsort ist eine energiesparende Durchführung der Tagung möglich (Abb. 2, S. 278). Das Gebäude ist nach ökologischen Maßstäben gebaut worden und wurde mit dem Deutschen Gütesiegel für nachhaltiges Bauen in Gold der „Deutschen Gesellschaft für Nachhaltiges Bauen“ ausgezeichnet. Zudem ist das Gebäude nach „EMAS“ zertifiziert. Neben den ökologischen Gesichtspunkten wurde auch behindertengerechtes Bauen bei der Planung berücksichtigt. Das Gebäude ist barrierefrei und bietet ein behinderten-

gerechtes Orientierungssystem.

Bei der Tagung kann die vorhandene Infrastruktur zum Abfallmanagement genutzt werden. Müleimer mit der Möglichkeit zur Mülltrennung sind im Gebäude vorhanden.

1.3 Rahmenprogramm

(siehe auch S. 276, Abschnitt 4)

Das Rahmenprogramm ist auf die Gegebenheiten der Region Dessau-Roßlau abgestimmt. Es werden Exkursionen angeboten, in denen die fachlich interessierten TeilnehmerInnen mehr über spezifische Umweltprobleme der Region, speziell durch das ehemalige DDR-Chemie-Kombinat in Bitterfeld-Wolfen, erfahren. Dabei wird auch auf soziale Aspekte der Umweltverschmutzung eingegangen.

1.4 Beschaffung von Produkten

Während der Tagung wird Recyclingpapier verwendet. Zudem wird darauf geachtet, dass doppelseitig gedruckt wird. Bei dem Druck der Flyer wurde darauf geachtet, dass kein Hochglanzpapier verwendet wird. Die Namensschilder aus Plastik werden nach der Tagung eingesammelt und können dann wieder verwendet werden. Den TeilnehmerInnen werden die Tagungsunterlagen in Mappen aus Recyclingmaterial und Baumwolltaschen überreicht.

1.5 Catering

Bei der Verpflegung der TeilnehmerInnen durch den lokalen Vertragspartner in der Gastronomie wird darauf geachtet, dass regionale Produkte aus Sachsen-Anhalt verarbeitet werden. Bei jeder Mahlzeit besteht die Möglichkeit, vegetarisch zu essen. Die Verwendung von Plastikverpackungen wird auf das Notwendigste minimiert. Getränke werden nur aus Glas- oder Mehrweg-PET-Flaschen ausgeschenkt, Einweggeschirr wird nicht verwendet. Das Obst, das zur Pausenverpflegung gereicht wird, wird bei ökologischen Erzeugern aus der Region gekauft.

1.6 Gender mainstreaming

Eine geschlechtergerechte Organisation der Tagung ist gewährleistet, das lokale und das wissenschaftliche Komitee sind ausgewogen mit männlichen und weiblichen Mitgliedern besetzt. Durch die Möglichkeit, bei Voranmeldung Tagesmütter in Dessau-Roßlau Anspruch nehmen zu können, wird auch Eltern die Teilnahme erleichtert.

1.7 Gastgeschenke

Bei den Gastgeschenken wird auf nachhaltige Gesichtspunkte Wert gelegt.

1.8 Aufenthalt im Gebäude

Im Umweltbundesamt wird an den Tagen, an denen die Tagung stattfindet, natürlich ganz normal weiter gearbeitet. Deshalb bitten wir Sie, sich nur in den für die Tagung vorgesehenen Räumen aufzuhalten, um die Mitarbeiter nicht bei Besprechungen zu stören. Zudem sind viele Daten, mit denen im Umweltbundesamt gearbeitet wird, vertraulich. Aus diesem Grund möchten wir Sie bitten, sich an die Zugangsbeschränkungen zu halten. Bitte tragen Sie Ihren Tagungsausweis während der ganzen Tagung sichtbar mit sich, denn ohne diesen erhalten Sie keinen Zugang zu den Vorträgen und zur Verpflegung.

2 Stadt Dessau-Roßlau

Dessau-Roßlau liegt im Städtedreieck Leipzig – Halle – Dessau-Roßlau und ist neben Berlin und Weimar die einzige deutsche Stadt, die zweimal in der Welterbeliste der UNESCO vertreten ist. Bereits im 18. Jahrhundert wurde in Dessau das Dessau-Wörlitzer Gartenreich begründet und die Stadt entwickelte sich zu einem Zentrum der deutschen Aufklärung. 1926 zog das Bauhaus von Weimar nach Dessau. Hier wurde nach Walter Gropius Entwürfen das als Symbol für den Bauhausstil bekannte Bauhausgebäude errichtet. Für Naturfreunde bietet das Biosphärenreservat Mittlere Elbe in Mitteleuropas größtem zusammenhängendem Auenwald viele Ausflugsziele.

3 Tagungsort Umweltbundesamt

„Für Mensch und Umwelt“ lautet das Motto Deutschlands zentraler Umweltbehörde. Das Umweltbundesamt (UBA) versteht sich als eine Art Frühwarnsystem, das mögliche zukünftige Beeinträchtigungen des Menschen und der Umwelt rechtzeitig erkennt und bewertet.

Dafür werden im UBA nicht nur Gesetze vollzogen, sondern es wird auch wissenschaftlich gearbeitet, um Umweltprobleme möglichst frühzeitig zu erkennen.

Eine weitere wichtige Aufgabe besteht darin, die Bevölkerung über Umweltthemen zu informieren. 2005 ist das 1974 gegründete Amt in das neue Dienstgebäude in Dessau-Roßlau (Sachsen-Anhalt) gezogen. Mit dem Bau wurden neue Maßstäbe für umweltgerechtes Bauen gesetzt.

4 Informationen zum Rahmenprogramm

4.1 Exkursionen am Montag, 6. September 2010, 13.30 Uhr

- Radtour „Gartenreich im Auenland“
- Bus-Exkursion „Kohle-Dampf-Licht“
- Exkursion „Durch Arkadien zur Elbe“
- Exkursion zur Fließgewässersimulationsanlage Berlin-Marienfelde
- Anschließend empfehlen wir zum Abendessen das Brauhaus, Lange Gasse 16, in Dessau-Roßlau

4.2 UBA-Führungen am Dienstag, 7. September 2010, 17.30 Uhr und am Mittwoch, 8. September, 12.30 Uhr

Es besteht die Möglichkeit, an fachkundigen Führungen durch das 2005 fertiggestellte Dienstgebäude des Umweltbundesamtes teilzunehmen. Die Anmeldung erfolgt während der Tagung im Tagungsbüro.

4.3 Get-together am Dienstag, 7. September 2010, 19.45 Uhr

Das Umweltbundesamt lädt Sie herzlich zu einem geselligen „Get-together“ mit einem kleinen Imbiss in das Atrium (Eingangsbereich) des Umweltbundesamtes ein.

4.4 Gesellschaftsabend am Mittwoch, 8. September 2010, 19.30 Uhr

Der Gesellschaftsabend findet statt im Technikmuseum „Hugo Junkers“, Kühnauer Str. 161a, Dessau-Roßlau.



Abb. 1 Lage des Umweltbundesamtes in Dessau-Roßlau

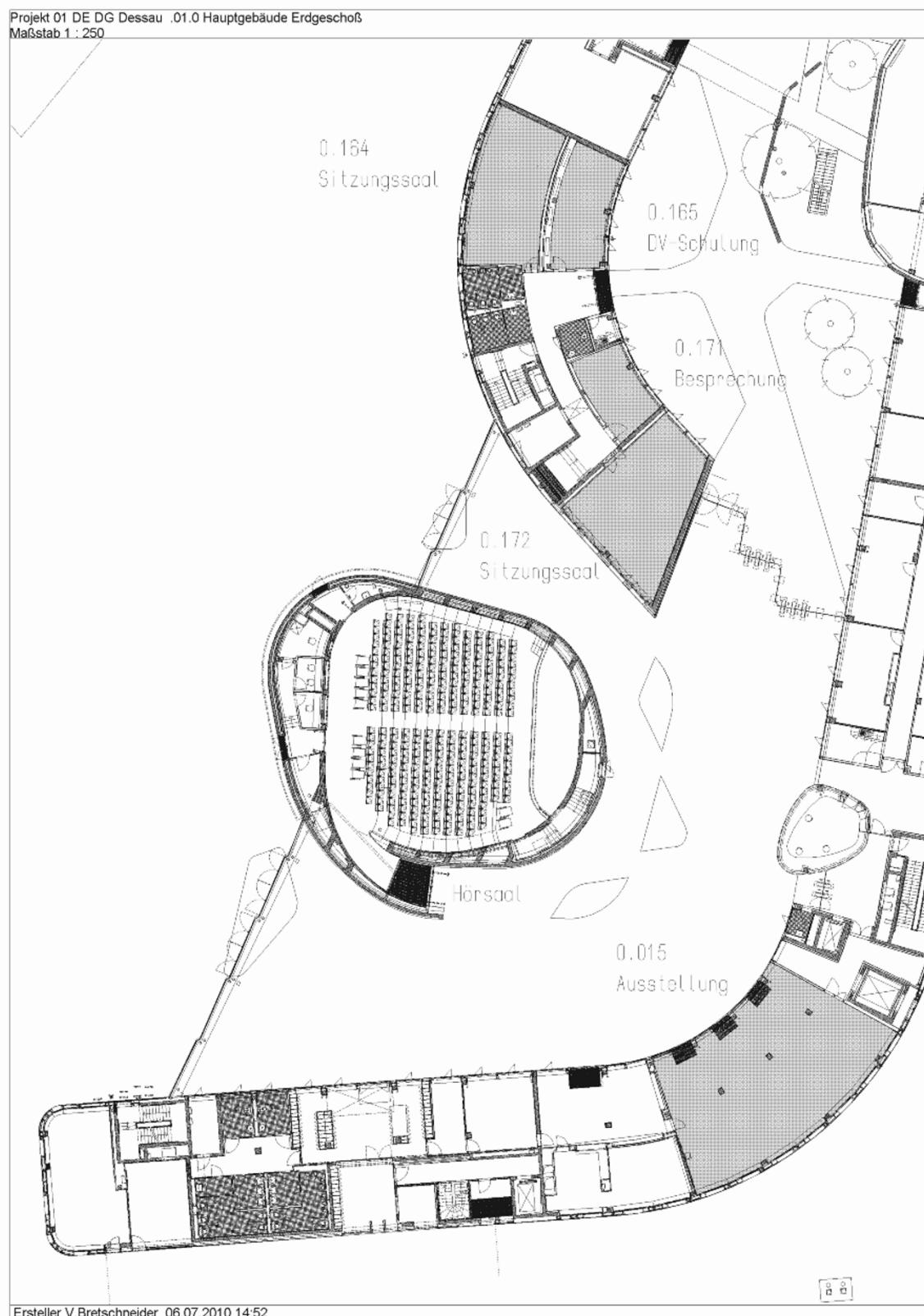


Abb. 2 Raumplan des UBA

Tagungsüberblick (siehe auch S. 280)

Montag, 06. September

13.30 **Exkursionen** (siehe S. 276)
Abends: **Restaurantempfehlung:** Brauhaus, Lange Gasse 16, in Dessau-Roßlau (<http://www.alter-dessauer.de>)

Dienstag, 07. September

8.30 *Registrierung & Kaffee*
9.30 Eröffnung
10.00 Plenarvortrag 1 (PLEN_V1):
Wie sollte Forschung geplant werden, um die Ergebnisse für regulatorische Zwecke nutzen zu können
Gärtner, S., Bonn/D
10.45 Vortrags-Sessions (AVAIL, RISK_CH, ANALY): 3 Parallelsessions, mit je 6 Vorträgen (15 min Vortrag + 5 min Diskussion)
Mittagspause
13.45 Vorträge der Nachwuchspreisträger
Postersession & Kaffee
15.30 Vortrags-Sessions (KOMBI, MONIT, BIODI): 3 Parallelsessions, mit je 6 bzw. 5 Vorträgen (15 min Vortrag + 5 min Diskussion)
17.30 Mitgliederversammlungen (SETAC GLB, GDCh) / Postersession / UBA-Führung
19.00 Abendvortrag (PLEN_V2):
Produktsicherheit in der chemischen Industrie: Von der Erkenntnis zur Entscheidung
Tillmann, U., Frankfurt/D
19.45 Abendempfang im Atrium des Umweltbundesamtes, mit Live-Musik; Eröffnung durch den UBA-Vize-Präsidenten

Mittwoch, 08. September

8.00 *Registrierung*
8.30 Vortrags-Sessions (CHEM_I, RISK_PF, GREEN): 3 Parallelsessions, mit je 6 bzw. 5 Vorträgen (15 min Vortrag + 5 min Diskussion)
Postersession & Kaffee
11.30 Plenarvortrag 3 (PLEN_V3):
Von der Erkenntnis zur Entscheidung: Was kann und soll die Umweltforschung bewirken?
Martin Scheringer
Mittagspause / UBA-Führung
14.00 Vortrags-Sessions (CHEM_II, OMICS, RECHT): 3 Parallelsessions, mit je 6 bzw. 5 Vorträgen (15 min Vortrag + 5 min Diskussion)
Postersession & Kaffee
16.30 Vortrags-Sessions (NANO, ENDO, EFATE): 3 Parallelsessions, mit je 6 Vorträgen (15 min Vortrag + 5 min Diskussion)
19.30 Gesellschaftsabend im Technikmuseum „Hugo Junkers“, Kühnauer Str. 161a, Dessau-Roßlau (ab 22 Uhr Tanzmusik mit DJ, bis 1 Uhr)

Donnerstag, 09. September

9.00 Vortrags-Sessions (ALTER, TEST, METAB): 3 Parallelsessions, mit je 6 Vorträgen (15 min Vortrag + 5 min Diskussion)
Postersession & Kaffee
12.00 Abschluss-Veranstaltung mit Preisverleihung (Poster / Vortrag)
Ende der Tagung, anschließend Möglichkeit zur Bauhaus-Führung

Sessionüberblick

Dienstag, 07.09.2010				
Zeit	Raum	Hörsaal (> 300 Hörer)	Raum „Dessau“ (ca. 100 Hörer)	Raum „Roßlau“ (ca. 50 Hörer)
10:45 – 12:45		Session AVAIL: Bioverfügbarkeit: Zusammenhang von Fate und Effekt Leitung: A. Schäffer, A. Focks	Session RISK_CH: Neue Entwicklungen in Risikobewertung und -management: Chemikalien Leitung: J. Ahlers, B. Schwarz-Schulz	Session ANALY: Neue Entwicklungen in der Umweltanalytik Leitung: M. Krauss, J. Hollender
15:30 – 17:30		Session KOMBI: Multiple Exposition und Kombinationswirkungen Leitung: A. Coors, T. Frische	Session MONIT: Stoff- und Effektbezogenes Umweltmonitoring Leitung: M. Letzel, H. Rüdel	Session BIODI: Biodiversität als Schutzziel: Erfassung und Bewertung Leitung: J. Wogram, C. Brühl

Mittwoch, 08.09.2010				
Zeit	Raum	Hörsaal (> 300 Hörer)	Raum „Dessau“ (ca. 100 Hörer)	Raum „Roßlau“ (ca. 50 Hörer)
08:30 – 10:30		Session CHEM_I: Chemie der Umweltmedien und Stoffverhalten I Leitung: G. Schüürmann, M. Letzel	Session RISK_Pf: Neue Entwicklungen in Risikobewertung und -management: Pflanzenschutzmittel Leitung: E. Bruns, L. Weltje	Session GREEN: Green Chemistry Leitung: J. Metzger
14:00 – 16:00		Session CHEM_II: Chemie der Umweltmedien und Stoffverhalten II Leitung: G. Schüürmann, J. Ranke	Session OMICS: "Omics" in der Ökotoxikologie Leitung: S. Scholz, M. Fenske	Session RECHT: Stoffbezogenes Umweltrecht Leitung: H. Ginzky, C. Heiß
16:30 – 18:30		Session NANO: Nanomaterialien und Umwelt(risiken) Leitung: D. Kühnel, D. Völker	Session ENDO: Endokrine Disruption: Erfassung, Bewertung, Regulation Leitung: L. Weltje, D. Kaiser	Session EFATE: Expositions- und Fate- Modellierung Leitung: J. Ranke, M. Scheringer

Donnerstag, 09.09.2010				
Zeit	Raum	Hörsaal (> 300 Hörer)	Raum „Dessau“ (ca. 100 Hörer)	Raum „Roßlau“ (ca. 50 Hörer)
09:00 – 11:00		Session ALTER: Alternativen zu Tierversuchen (QSAR, in-vitro) Leitung: F. Stock, K. Schirmer	Session TEST: Biotoxung und wirkungsbezogene Analytik Leitung: C. Kussatz	Session METAB: Metabolismus und Bioakkumulation Leitung: C. Schlechtriem, C. Rauert

Tagungsprogramm—Vorträge

Montag, 06. September

13.30 Exkursionen (siehe S. 276)
 Abends: Restaurantempfehlung: Brauhaus, Lange Gasse 16, in Dessau-Roßlau (<http://www.alter-dessauer.de>)

Dienstagvormittag, 07. September

8.30-9.30 *Registrierung & Kaffee*
 9.30-10.00 *Eröffnung und Begrüßung*

10.00-10.45 • PLEN_V1 • UBA Hörsaal
Plenarvortrag 1

Wie sollte Forschung geplant werden, um die Ergebnisse für regulatorische Zwecke nutzen zu können
Gärtner, S., Bonn/D

Es folgen am Dienstag, 10.45-12.45, drei parallele Vortragsessions:

- **AVAIL: Bioverfügbarkeit: Zusammenhang von Fate und Effekt**
- **RISK_CH: Neue Entwicklungen in Risikobewertung und -management: Chemikalien**
- **ANALY: Neue Entwicklungen in der Umweltanalytik**

Parallelsession (1) Dienstagvormittag

10.45-12.45 • Session (AVAIL) • UBA Hörsaal

*Bioverfügbarkeit:
 Zusammenhang von Fate und Effekt*
Leitung: Schäffer, A. und Focks, A.

10.45-11.05 • AVAIL_V 01

Einbeziehung der Bioverfügbarkeit in Schadstoffbewertung und Flächenmanagement
Kördel, W., Schmallenberg/D, Terytze, K., Dessau/D

11.05-11.25 • AVAIL_V 02

Erfassung der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen zur Abschätzung abbaubarer Anteile in Böden und Sedimenten
Derz, K., Schmallenberg/D, Bernhardt, C., Schmallenberg/D

11.25-11.45 • AVAIL_V 03

Biodegradation of pharmaceuticals and their effect on microbial communities in soil and water systems
Girardi, C., Leipzig/D, Greve, J., Mankato/USA, Lamshöft, M., Dortmund/D, Miltner, A., Leipzig/D, Kästner, M., Leipzig/D

11.45-12.05 • AVAIL_V 04

Verfügbarkeit von Sulfonamiden für Aufnahme und Effekt in Mikroorganismen
Focks, A., Osnabrück/D, Richter, M. K., Zürich/CH, Krauss, M., Zürich/CH, Matthies, M., Osnabrück/D, Hollender, J., Zürich/CH

12.05-12.25 • AVAIL_V 05

Formation and fate of 'bound' residues from biomass and CO₂ during the microbial degradation of 2,4-D in soil
Nowak, K. M., Leipzig/D, Miltner, A., Leipzig/D, Schäffer, A., Aachen/D, Kästner, M., Leipzig/D

12.25-12.45 • AVAIL_V 06

Residual aged pesticide fractions in soils influenced by drying and wetting cycles
Jablonowski, N. D., Jülich/D, Thiele, B., Jülich/D, Goebbels, D., Jülich/D, Esser, S., Jülich/D, Burauel, P., Jülich/D

12.45-13.45 Mittagspause

13.45-14.45 Vorträge der Nachwuchspreisträger

14.45-15.30 *Postersession & Kaffee*

Parallelsession (2) Dienstagvormittag

10.45-12.45 • Session RISK_CH • Raum Dessau

*Neue Entwicklungen in Risikobewertung und -management:
 Chemikalien*
Leitung: Ahlers, J. und Schwarz-Schulz, B.

10.45-11.05 • RISK_CH_V 01

Einfluss der toxischen Belastung auf aquatische Ökosysteme – Was lehrt uns MODELKEY
Brack, W., Leipzig/D, van Gils, J., Delft/NL, Kooi, B., Amsterdam/NL, Lamoree, M., Amsterdam/NL, Marcomini, A., Venedig/I, von der Ohe, P., Leipzig/D, Segner, H., Bern/CH, de Zwart, D., Bilthoven/NL, Hein, M., Leipzig/D

11.05-11.25 • RISK_CH_V 02

Ecological component of the ecological risk assessment and ecotoxicology – what is there and what is missing?
Beketov, M. A., Leipzig/D, Liess, M., Leipzig/D

11.25-11.45 • RISK_CH_V 03

Auswahl und Priorisierung potentiell besorgniserregender Substanzen (SVHC) entsprechend der Umweltschutzkriterien der REACH-VO
Veen, A. v. d., Flörsheim/Main/D, Knacker, T., Flörsheim/D, Neumann, M., Dessau/D, Pritzsche, M., Dessau/D, Stock, F., Dessau/D

11.45-12.05 • RISK_CH_V 04

Sozioökonomische Analyse von Chemikalien unter REACH: Erste Erfahrungen und aktuelle Entwicklungen
Thiele, K., Dessau/D

12.05-12.25 • RISK_CH_V 05

Umsetzung der REACH-Verpflichtungen in der Recyclingwirtschaft
Kummer, B., Bad Honnef/D

12.25-12.45 • RISK_CH_V 06

Efficiency and practicability of risk mitigation measures for biocidal products
Gartiser, S., Freiburg/D, Fischer, J., Dessau-Roßlau/D, Petersohn, E., Dessau-Roßlau/D, Kasper, M., Dessau-Roßlau/D, Ziegler, K., Dessau-Roßlau/D

12.45-13.45 Mittagspause

13.45-14.45 Vorträge der Nachwuchspreisträger

14.45-15.30 *Postersession & Kaffee*

Parallelsession (3) Dienstagvormittag

10.45-12.45 • Session ANALY • Raum Roßlau
Neue Entwicklungen in der Umweltanalytik BA
Leitung: Krauss, M. und Hollender, J.

10.45-11.05 • ANALY_V 01

Ein nasschemisches System zur Quantifizierung von Partikeln und Gasen im Aerosol (MARGA): Funktion, Ergebnisse und Vergleiche
Spindler, G., Leipzig/D, Fahlbusch, B., Leipzig/D, Grüner, A., Leipzig/D, Müller, K., Leipzig/D, Wallasch, M., Langen/D, Herrmann, H., Leipzig/D

11.05-11.25 • ANALY_V 02

Determination of Organophosphate Esters in Soil using a Combination of Soxhlet Extraction, Solid-phase Microextraction (SPME) and GC-MS
Mihajlovic, I., Osnabrück/D, Fries, E., Osnabrück/D

11.25-11.45 • ANALY_V 03

Entwicklung eines *In-situ*-Passivsammlers zur Analyse hydrophober organischer Spurenstoffe in Sedimenten
Schmidt, K.M., Hamburg/D, Schaffrath, G., Hamburg/D, Ullmann, D., Hamburg/D, Schulz-Bull, D., Rostock/D, Witt, G., Hamburg/D

11.45-12.05 • ANALY_V 04

Neue Wege zur Analytik polarer organischer Mikroverunreinigungen im Rhein mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie
Ruff, M., Zürich/CH, Singer, H., Zürich/CH, Mazacek, J., Basel/CH, Leu, C., Bern/CH, Hollender, J., Zürich/CH

12.05-12.25 • ANALY_V 05

Eine Multimethode zum Nachweis von 150 Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in Oberflächenwasser, Grund- und Trinkwasser – Befruchtung von Risikobewertung und Analytik
Reemtsma, T., Berlin/D, Lahrssen-Wiederholz, M., Berlin/D, Alder, L., Berlin/D, Banasiak, U., Berlin/D

12.25-12.45 • ANALY_V 06

Identifizierung strukturverwandter Stoffe und Transformationsprodukte von Pharmaka in Wasserproben mittels LC-ELISA-Kopplung
Schneider, R. J., Berlin/D, Bahlmann, A., Berlin/D, Weller, M. G., Berlin/D, Panne, U., Berlin/D

12.45-13.45 Mittagspause**13.45-14.45 Vorträge der Nachwuchspreisträger****14.45-15.30 Postersession & Kaffee****Dienstagnachmittag, 07. September**

12.45-13.45 Mittagspause
13.45-14.45 Vorträge der Nachwuchspreisträger
14.45-15.30 Postersession & Kaffee

Es folgen am Dienstag, 15.30-17.30, drei parallele Vortragsessions:

- **KOMBI: Multiple Exposition und Kombinationswirkungen**
- **MONIT: Stoff- und Effektbezogenes Umweltmonitoring**
- **BIODI: Biodiversität als Schutzziel: Erfassung und Bewertung**

Parallelsession (1) Dienstagnachmittag

15.30-17.30 • Session KOMBI • UBA Hörsaal
Multiple Exposition und Kombinationswirkungen
Leitung: Coors, A. und Frische, T.

15.30-15.50 • KOMBI_V 01

Is standard ecotoxicological risk assessment protective for effects of pesticides under climate change conditions?
Seeland, A., Frankfurt/D, Müller, R., Frankfurt/D, Oehlmann, J., Frankfurt/D

15.50-16.10 • KOMBI_V 02

Does Climate Change affect the Sensitivity of Soil Organisms for Chemical Stressors? – A study with Terrestrial Model Ecosystems

Bandow, C., Frankfurt/D, Coors, A., Flörsheim/D, Förster, B., Flörsheim/D, Ng, E. L., Coimbra/P, Römbke, J., Flörsheim/D, Sousa, P. J., Coimbra/P, Oehlmann, J., Frankfurt/D

16.10-16.30 • KOMBI_V 03

Belastungssituation kleinerer Fließgewässer in Hessen – Biotestbatterie und chemische Analytik mobiler organischer Fremdstoffe

Heß, M., Frankfurt (Main)/D, Quednow, K., Frankfurt(Main)/D, Völker, C., Frankfurt(Main)/D, Püttmann, W., Frankfurt(Main)/D, Oehlmann, J., Frankfurt(Main)/D

16.30-16.50 • KOMBI_V 04

Ist Drift von Makrozoobenthos ein relevanter Endpunkt für die Risikobewertung?

Berghahn, R., Berlin/D, Mohr, S., Berlin/D, Schmiediche, R., Berlin/D, Hübner, V., Berlin/D, Feibicke, M., Berlin/D, Loth, S., Berlin/D, Schmidt, R., Berlin/D

16.50-17.10 • KOMBI_V 05

Current regulatory status on the risk assessment of mixtures

Barletta-Bergan, A., Lamstedt/D

17.10-17.30 KOMBI_V 06

Beurteilung ökotoxischer Kombinationswirkungen von Mischungen bei Pestiziden und Bioziden

Altenburger, R., Leipzig/D, Backhaus, T., Göteborg/S, Coors, T., Flörsheim/D, Faust, T., Bremen/D, Frein, D., Dessau/D, Frische, T., Dessau/D, Zitzkat, D., Leipzig/D

Parallelsession (2) Dienstagnachmittag

15.30-17.30 • Session MONIT • Raum Dessau
Stoff- und Effektbezogenes Umweltmonitoring
 Leitung: Letzel, M. und Rüdel, H.

15.30-15.50 • MONIT_V 01

Einfluss von Kläranlageneinleitern auf die Populationsstruktur von Amphipoden (*Gammarus spec.*)
 Schneider, I., Frankfurt am Main/D, Oetken, M., Frankfurt (Main)/D, Oehlmann, J., Frankfurt (Main)/D

15.50-16.10 • MONIT_V 02

Retrospektives Monitoring von PFCs in marinen Proben der Umweltprobenbank und Vergleich mit der aktuellen Belastungssituation limnischer Ökosysteme
 Rüdel, H., Schmallenberg/D, Müller, J., Schmallenberg/D, Jürling, H., Schmallenberg/D, Bartel-Steinbach, M., Trier/D, Schröter-Kermani, C., Dessau-Roßlau/D, Koschorreck, J., Dessau-Roßlau/D

16.10-1630 • MONIT_V 03

Trendmonitoring von Schadstoffen in Sedimenten und Schwebstoffen der Binnenelbe
 Claus, E., Koblenz/D, Pelzer, J., Koblenz/D, Kling, I., Koblenz/D, Möhlenkamp, C., Koblenz/D, Hoffmann, B., Koblenz/D, Heininger, P., Koblenz/D

16.30-16.50 • MONIT_V 04

Verkehrsbedingter Eintrag von Schwermetallen in den Straßenseitenraum
 Beer, F., Bergisch Gladbach/D, Kocher, B., Bergisch Gladbach/D

16.50-17.10 • MONIT_V 05

Bestimmung von Benzotriazolfrachten in einem Flusseinzugsgebiet
 Kiss, A., Osnabrück/D, Fries, E., Osnabrück/D

Organische Kontaminanten in Prozess- und Abwasser eines Altpapier-verarbeitenden Betriebs
 Schwarzbauer, J., Aachen/D, Illguth, S., Aachen/D, Botalova, O., Aachen/D

Parallelsession (3) Dienstagnachmittag

15.30-17.30 • Session BIODI • Raum Roßlau
Biodiversität als Schutzziel: Erfassung und Bewertung
 Leitung: Wogram, J. und Brühl, C.

15.30-15.50 • BIODI_V 01

Geschützte Arten in der Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln
 Kattwinkel, M., Leipzig/D, Liess, M., Leipzig/D, Beketov, M., Leipzig/D, Wogram, J., Dessau/D

15.50-16.10 • BIODI_V 02

Schutzziel, Zeitpfeil und Kulturlandschaft – Wie notwendig ist diese Verknüpfung?
 Künast, C., Otterstad/D, Riffel, M., Heidelberg/D

16.10-16.30 • BIODI_V 03

Fledermäuse in der Kulturlandschaft - Vorkommen und Versuch einer Risikoabschätzung von Pestiziden
 Stahlschmidt, P., Landau/D, Brühl, C. A., Landau/D

16.30-16.50 • BIODI_V 04

Das Verzeichnis regionalisierter Kleinstrukturanteile als Risikomanagementmaßnahme im Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel – Ein Beitrag zum Erhalt der Biodiversität in der Agrarlandschaft?
 Kula, C., Braunschweig/D, Matezki, S., Dessau/D, Streloke, M., Braunschweig/D, Wogram, J., Dessau/D

16.50-17.10 • BIODI_V 05

Erfassung der Breiten von Saumstrukturen landwirtschaftlicher Flächen auf digitalen Orthophotos (DOP) am Beispiel der Südpfalz
 Hahn, M., Landau/D, Lenhardt, P., Landau/D, Brühl, C. A., Landau/D

17.10-17.30 Gesamtdiskussion zur Session

17.30 Mitgliederversammlungen (SETAC GLB, GDCh Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie) / Postersession / UBA-Führung

- Mitgliederversammlung SETAC GLB (UBA, Raum Dessau)
- Mitgliederversammlung GDCh-FGUÖ (UBA, Raum Roßlau)

Tagesordnung

1. Aktivitäten der Fachgruppe
2. Mitteilungsblatt und UWSF
3. Berichte aus den Arbeitskreisen
4. Verschiedenes

19.00-19.45 • PLEN_V2 • UBA Hörsaal**Abendvortrag (Plenarvortrag 2)**

Produktsicherheit in der chemischen Industrie: Von der Erkenntnis zur Entscheidung
 Tillmann, U., Frankfurt/D

19.45 Abendempfang im Atrium des Umweltbundesamtes, mit Live-Musik; Eröffnung durch den UBA-Vize-Präsidenten

Mittwochvormittag, 08. September**8.00-8.30 Registrierung**

Es folgen am Mittwoch, 8.30-10.30, drei parallele Vortragsessions:

- **CHEM_I: Chemie der Umweltmedien u. Stoffverhalten I**
- **RISK_PF: Neue Entwicklungen in Risikobewertung und -management: Pflanzenschutzmittel**
- **Green: Green Chemistry**

Parallelsession (1) Mittwochvormittag**8.30-10.30 • Session CHEM_I • UBA Hörsaal****Chemie der Umweltmedien und Stoffverhalten I**
Leitung: Schüürmann, G. und Letzel, M.**8.30-8.50 • CHEM_I_V 01**

Analytik von Lidocain, Tramadol, Venlafaxin und deren Metaboliten in Kläranlagen
Rúa-Gómez, P. C., Deutschland/D, Püttmann, W., Deutschland/D

8.50-9.10 • CHEM_I_V 02

Occurrence and distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in anthropogenically-affected groundwater

Regnery, J., Frankfurt am Main/D, Püttmann, W., Frankfurt/D, Merz, C., Müncheberg/D, Berthold, G., Wiesbaden/D

9.10-9.30 • CHEM_I_V 03

Analytik und Vorkommen ausgewählter persistenter organischer Umweltchemikalien in Bodenproben aus dem Raum Bitterfeld
Sommer, M., Halle/D, Koch, M., Halle/D, Schmidt, Ch., Leipzig/D, Lorenz, W., Halle/D

9.30-9.50 • CHEM_I_V 04

TMDD in Fließgewässer Hessens
Guedez, A., Frankfurt (Main)/D, Püttmann, W., Frankfurt(Main)/D

9.50-10.10 • CHEM_I_V 05

Kläranlagen als Quelle für polyfluorierte Verbindungen in der Atmosphäre
Vierke, L., Lüneburg/D, Ahrens, L., Toronto/CDN, Shoeib, M., Toronto/CDN, Harner, T., Toronto/CDN, Palm, W.-U., Lüneburg/D, Ebinghaus, R., Geesthacht/D

10.10-10.30 • CHEM_I_V 06

Auftreten von Plastikpellets in der Nordsee und deren Einfluss auf das Schicksal von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)
Fries, E., Osnabrück/D, Dekiff, J., Osnabrück/D, König, S., Osnabrück/D, Zarfl, C., Osnabrück/D

10.30-11.30 Postersession & Kaffee

Parallelsession (2) Mittwochvormittag**8.30-10.30 • Session RISK_PF • Raum Dessau****Neue Entwicklungen in Risikobewertung und -management: Pflanzenschutzmittel**
Leitung: Bruns, E., Weltje, L.**8.30-8.50 • RISK_PF_V 01**

Myriophyllum spicatum als ökotoxikologischer Testorganismus; Vergleich von zwei unterschiedlichen methodischen Ansätzen
Hünken, A., Berlin/D, Maletzki, D., Berlin/D, Kussatz, C., Berlin/D

8.50-9.10 • RISK_PF_V 02

Can population modelling answer urgent unresolved questions for ecological risk assessment – lessons learnt from daphnia
Preuss, T.G., Aachen/D, Bruns, E., Monheim/D, Thorbek, P., Berkshire/GB, Hammers-Wirtz, M., Aachen/D, Schäfer, D., Monheim/D, Görlitz, G., Mohnheim/D, Ratte, H.T., Aachen/D, Strauss, T., Aachen/D

9.10-9.30 • RISK_PF_V 03

Risikominderungsmaßnahmen für Pflanzenschutzmitteleinträge in Gewässer
Ohliger, R., Landau/D, Streloke, M., Braunschweig/D, Schulz, R., Landau/D

9.30-9.50 • RISK_PF_V 04

Weiterentwicklung der Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln für das Umweltkompartiment Boden unter Berücksichtigung der Ökologie der Bodenorganismen
Jänsch, S., Flörsheim/D, Römbke, J., Flörsheim/D, Murillo, L., Coimbra/P, Sousa, J. P., Coimbra/P, Osterwald, A., Dessau/D, Scholz-Starke, B., Dessau/D, Pieper, S., Dessau/D

9.50-10.10 • RISK_PF_V 05

Beizen – Stäube – Umweltrisiken?
Süßenbach, D., Dessau-Roßlau/D

10.10-10.30 • RISK_PF_V 06

Post-registration monitoring studies for effects on birds
Ebeling, M., Monheim/D, Barfknecht, R., Monheim/D, Grau, R., Monheim/D, Weidner, T., Monheim/D

10.30-11.30 Postersession & Kaffee

Parallelsession (3) Mittwochvormittag**8.30-10.30 • Session GREEN • Raum Roßlau****Green Chemistry**
Leitung: Metzger J.**8.30-8.50 • GREEN_V 01**

Organische Synthese in Kugelmühlen – Ein Konzept für die grüne Synthesechemie ohne Lösungsmittel
Stolle, A., Jena/D, Thorwirth, R., Jena/D, Szuppa, T., Jena/D, Ondruschka, B., Jena/D, Hopfe, W., Idar-Oberstein/D, Simon, W., Idar-Oberstein/D

8.50-9.10 • GREEN_V 02

Atomökonomische Zykloisomerisierungsreaktionen unter Verwendung homogener Goldkatalysatoren
Ackermann, M., Heidelberg/D, Hashmi, A. S. K., Heidelberg/D

9.10-9.30 • GREEN_V 03

Wasser und Ionische Flüssigkeiten:
 Grüne Chemie mittels Computerchemie
Kirchner, B., Leipzig/D

9.30-9.50 • GREEN_V 04

An eco(geno)toxicity system for testing oil aging by oxidation
Bressling, J., Aachen/D, Dott, W., Aachen/D, Greiner, L., Aachen/D

9.50-10.10 • GREEN_V 05

Kriterien für Nachhaltige Chemikalien: Ein Leitfaden für Stoffhersteller, Formulierer und Endanwender
Blum, C. T. F., Dessau-Roßlau/D, Bunke, D., Freiburg/D, Reihlen, A., Hamburg/D

10.10-10.30 • Abschlussarbeit im Postgradualstudium GDCh/SETAC GLB

Ecotoxicological characterization of sediment cores from the western Baltic Sea (Mecklenburg Bight) using GC-MS and *in vitro* biotests
Wölz, J., Aachen/D, Borck, D., Warnemünde/D, Witt, G., Hamburg und Warnemünde/D, Hollert, H., Aachen/D

10.30-11.30 Postersession & Kaffee**11.30-12.30 • PLEN_V3 • UBA Hörsaal**
 Plenarvortrag 3

Von der Erkenntnis zur Entscheidung: Was kann und soll die Umweltforschung bewirken?
Martin Scheringer

12:30-14.00 Mittagspause / UBA-Führung**Mittwochnachmittag, 08. September**

Es folgen am Mittwoch, 14.00-16.00, drei parallele Vortragsessions:

- **CHEM_II: Chemie der Umweltmedien und Stoffverhalten II**
- **OMICS: „OMICS“ in der Ökotoxikologie**
- **RECHT: Stoffbezogenes Umweltrecht**

Parallelsession (1) Mittwochnachmittag**14.00-16.00 • Session CHEM_II • UBA Hörsaal**
 Chemie der Umweltmedien und Stoffverhalten II
 Leitung: Schüürmann, G. und Ranke, J.**14.00-14.20 • CHEM_II_V 01**

Photochemischer Abbau von 9-Methylacridin:
 Quantenausbeuten, Produkte und der Einfluss der photochemischen Senke im System Sediment-Wasser
Palm, W.-U., Lüneburg/D, Mänz, J. S., Lüneburg/D, Siemers, A.-K., Lüneburg/D, Ruck, W., Lüneburg/D

14.20-14.40 • CHEM_II_V 02

pH-Wert Abhängigkeit des Sorptionskoeffizienten K_{oc} für organische Basen
Hammer, H., Leipzig/D, Paschke, A., Leipzig/D, Schüürmann, G., Leipzig/D

14.40-15.00 • CHEM_II_V 03

Einfluss der Bodenfeuchte auf die Verflüchtigung von Pflanzenschutzmitteln von der Bodenoberfläche
Schneider, M., Leipzig/D, Goss, K. U., Leipzig/D

15.00-15.20 • CHEM_II_V 04

Ökotoxikologische Auswirkung von Acrylatinjektionsmitteln auf Böden und Grundwasser
Wagner, R., Berlin/D, Dumm, M., Berlin/D, Terytze, K., Berlin/D

15.20-15.40 • CHEM_II_V 05

Persistence of plant protection products as cut-off criterion in the EU regulation
Gottesbüren, B., Limburgerhof/D

15.40-16.00 • CHEM_II_V 06

Bewertung der Trinkwasserrelevanz von Chemikalien im Rahmen der REACH-Verordnung
Kuhlmann, B., Schwerte/D, Skark, C., Schwerte/D, Neumann, M., Dessau-Roßlau/D, Klein, A., Dessau-Roßlau/D

16.00-16.30 Postersession & Kaffee**Parallelsession (2) Mittwochnachmittag****14.00-16.00 • Session OMICS • Raum Dessau**
 „OMICS“ in der Ökotoxikologie
 Leitung: Scholz, S. und Fenske, M.**14.00-14.20 • OMICS_V 01**

DanTox – a joint research project identification of specific toxicity and molecular modes-of-action of sediment-bound pollutants using zebrafish (*Danio rerio*)
Keiter, S., Aachen/D, Peddinhaus, S., Aachen/D, Feiler, U., Koblenz/D, Kais, B., Heidelberg/D, Hafner, C., Freiburg/D, Ho, N. Y., Karlsruhe/D, Ratnagar, S., Karlsruhe/D, Otte, J. C., Karlsruhe/D, Ottermanns, R., Heidelberg/D, Reifferscheid, G., Koblenz/D, Strähle, U., Karlsruhe/D, Braunbeck, T., Heidelberg/D, Hammer-Wirtz, M., Aachen/D, Hollert, H., Aachen/D

14.20-14.40 • OMICS_V 02

Comparative toxicogenomic response in zebrafish embryos – identification of molecular markers of potential neurotoxic compounds
Klüver, N., Leipzig/D, Renner, P., Leipzig/D, Yang, L., Karlsruhe/D, Strähle, U., Karlsruhe/D, Scholz, S., Leipzig/D

14.40-15.00 • OMICS_V 03

Towards an understanding on the interplay between sex and oestrogenic effect pathways in roach using microarray-based analyses

Lange, A., Exeter/GB, Fang, Y., Liverpool/GB, Chatzandreas, N., Liverpool/GB, Li, W., Liverpool/GB, Hughes, M. A., Liverpool/GB, Williams, D. R., Liverpool/GB, Gregory, R., Liverpool/GB, Wit, E., Lancaster/GB, Katsu, Y., Okazaki/JP, Iguchi, T., Okazaki/JP, Cossins, A. R., Liverpool/GB, Tyler, C. R., Exeter/GB

15.00-15.20 • OMICS_V 04

Genom-weite Analyse des Einflusses von Tributylzinn (TBT) auf die Gonaden- Entwicklung des Huhns durch SuperTAG Digital Gene Expression (STDGE) Profiling
Scheider, J., Frankfurt/D, Hoffmeier, K., Frankfurt/D, Grohe, F., Frankfurt/D, Poggensee, L., Frankfurt/D, Winter, P., Frankfurt/D, Oehlmann, J., Frankfurt/D

15.20-15.40 • OMICS_V 05

Analyse des Proteoms von *Chlamydomonas reinhardtii* nach Herbizidexposition
Nestler, H., Dübendorf/CH, Schönenberger, R., Dübendorf/CH, Suter, M. J.-F., Dübendorf/CH

15.40-16.00 • OMICS_V 06

Metabolomics using aquatic macrophytes in ecotoxicology
Riedl, J., Leipzig/D, Arts, G., Wageningen/NL, Belgiers, D., Wageningen/NL, Heilmeier, H., Freiberg/D, Altenburger, R., Leipzig/D, Schmitt-Jansen, M., Leipzig/D

16.00-16.30 Postersession & Kaffee

Parallelsession (3) Mittwochnachmittag

14.00-16.00 • Session RECHT • Raum Roßlau
Stoffbezogenes Umweltrecht
Leitung: Ginzky, H. und Heiß, C.

14.00-14.20 • RECHT_V 01

Der Stoffbegriff im Umweltrecht: Unendliche naturwissenschaftliche Vielfalt und begrenztes juristisches Abstraktionsvermögen
Merenyi, S., Schöneck/D

14.20-14.40 • RECHT_V 02

Gleicher Recht für alle Böden? Inkonsistenzen in Umweltbewertung und -gesetzgebung diskutiert am Beispiel von Kupfer
Frische, T., Dessau/D, König, W., Dessau/D, Wogram, J., Dessau/D

14.40-15.00 • RECHT_V 03

Umweltrelevante Arzneimittel: Die Bewältigung der Gefährdungslage durch Arzneimittel- und Umweltrecht
Kern, K., Leipzig/D

15.00-15.20 • RECHT_V 04

Die Bewertung von REACH-Informationen am Beispiel des anlagenbezogenen Umweltschutzes
Geldsetzer, F., Augsburg/D

15.20-15.40 • RECHT_V 05

Nanomaterialien im Anwendungsbereich der REACH-Verordnung
Rucireto, D., Würzburg/D

15.40-16.00 Gesamtdiskussion zur Session

16.00-16.30 Postersession & Kaffee

Es folgen am Mittwoch, 16.30-18.30, drei parallele Vortragsessions:

- *NANO: Nanomaterialen und Umwelt(risiken)*
- *ENDO: Endokrine Disruption: Erfassung, Bewertung, Regulation*
- *EFATE: Expositions- und Fate-Modellierung*

Parallelsession (4) Mittwochnachmittag

16.30-18.30 • Session NANO • UBA Hörsaal
Nanomaterialen und Umwelt(risiken)
Leitung: Kühnel, D. und Völker, D.

16.30-16.50 • NANO_V 01

Verhalten von Nanosilber in der Kläranlage
Burkhardt, M., Rapperswil/CH, Zuleeg, S., St. Gallen/CH, Kägi, R., Dübendorf/CH, Sinnet, B., Dübendorf/CH, Eugster, J., Dübendorf/CH, Boller, M., Dübendorf/CH, Siegrist, H., Dübendorf/CH

16.50-17.10 • NANO_V 02

Langzeiteffekte von Nano-Silber: Eine Multigenerationsstudie mit *Daphnia magna*
Völker, C., Frankfurt/D, Giebner, S., Frankfurt/D, Kaiser, D., Frankfurt/D, Oetken, M., Frankfurt/D, Oehlmann, J., Frankfurt/D

17.10-17.30 • NANO_V 03

Wirkung von zwei TiO₂-Produkten im Regenwurm Reproduktionstest
Schlich, K., Schmallenberg/D, Hund-Rinke, K., Schmallenberg/D

17.30-17.50 • NANO_V 04

Bioverfügbarkeit von Carbon Nanotubes (CNT) für Organismen an der Basis der aquatischen Nahrungskette
Rhiem, S., Aachen/D, Maes, H. M., Aachen/D, von Lochow, H. E. C., Aachen/D, Stibany, F., Aachen/D, Deutschmann, B., Aachen/D, Daniels, B., Aachen/D, Weth, A., Aachen/D, Baumgartner, W., Aachen/D, Schmidt, B., Aachen/D, Ratte, H.-T., Aachen/D, Schäffer, A., Aachen/D

17.50-18.10 • NANO_V 05

Toxikologische Untersuchungen von technischen Nanopartikeln in Vertebratenzellen
Busch, W., Leipzig/D, Kühnel, D., Leipzig/D, Hildebrand, H., Leipzig/D, Scholz, S., Leipzig/D, Schirmer, K., Dübendorf/CH

18.10-18.30 • NANO_V 06

Genotoxicity and chemical characteristics of fine particle samples from the region of Aachen
Michael, S., Aachen/D, Lehnert, G., Aachen/D, Möller, M., Aachen/D, Dott, W., Aachen/D

Parallelsession (5) Mittwochnachmittag

16.30-18.30 • Session ENDO • Raum Dessau
Endokrine Disruption: Erfassung, Bewertung, Regulation
Leitung: Weltje, L. und Kaiser, D.

16.30-16.50 • ENDO_V 01

Lebensmittelverpackungen als Quelle endokriner Disruptoren: Relevanz für Mensch und Umwelt
Muncke, J., Cham/CH

16.50-17.10 • ENDO_V 02

Auswirkungen von Bisphenol A auf die embryonale Geschlechtsentwicklung von Hühnerembryonen
Modenbach, A. C., Frankfurt (Main)/D, Scheider, J., Frankfurt(Main)/D, Oehlmann, J., Frankfurt(Main)/D, Winter, P., Frankfurt(Main)/D

17.10-17.30 • ENDO_V 03

Endokrine Disruptoren – Reversibilität der Vitellogenininduktion beim Zebrabärbling (*Danio rerio*)
Baumann, L., Heidelberg/D, Kreuter, L., Heidelberg/D, Braunbeck, T., Heidelberg/D, Holbech, H., Odense/DK

17.30-17.50 • ENDO_V 04

Fish embryos in endocrine disruptor testing – a transcriptional approach to identify endocrine modes of action
Schiller, V., Aachen/D, Wichmann, A., Aachen/D, Schäfers, C., Schmallenberg/D, Fenske, M., Aachen/D

17.50-18.10 • ENDO_V 05

Mollusken als Testorganismen – Neue Spielwiese oder notwendiges Schließen von Bewertungslücken?
Bachmann, J., Dessau-Roßlau/D, Oehlmann, J., Frankfurt/D, Schulte-Oehlmann, U., Frankfurt/D, Sieratowicz, A., Frankfurt/D, Rechenberg, B., Dessau-Roßlau/D

18.10-18.30 • ENDO_V 06

Temperature dependency of bisphenol a and cadmium effects in *Potamopyrgus antipodarum* and a comparison of effects in *Lymnaea stagnalis*
Sieratowicz, A., Frankfurt/D, Kipourou, E., Frankfurt/D, Matthiessen, P., London/GB, Bachmann, J., Dessau-Roßlau/D, Roberts, M., London/GB, Oehlmann, J., Frankfurt/D

Parallelsession (6) Mittwochnachmittag

16.30-18.30 • Session EFATE • Raum Roßlau
EFATE: Exposition- und Fate-Modellierung
Leitung: Ranke, J. und Scheringer, M.

16.30-16.50 • EFATE_V 01

Entwicklung von Kriterien für das Ferntransportpotential von organischen Substanzen im Wasser
Zarfl, C., Osnabrück/D, Matthies, M., Osnabrück/D

16.50-17.10 • EFATE_V 02

Berücksichtigung des Ferntransportpotentials im Rahmen der PBT-Bewertung am Beispiel der Trichlorbenzene
Bernd Scharenberg, B., Dessau-Roßlau/D, Böhnhardt, A., Dessau-Roßlau/D

17.10-17.30 • EFATE_V 03

Unterstützung von zielgerichtetem Monitoring durch georeferenzierte Expositions-Modellierung
Kehrein, N., Osnabrück/D, Lutz, S., Osnabrück/D, Berlekamp, J., Osnabrück/D, Klasmeier, J., Osnabrück/D

17.30-17.50 • EFATE_V 04

Die Verteilung von Polychlorierten Biphenylen in der Umwelt im 20. Jahrhundert – Untersuchungen mit einem globalen Atmosphären-Ozean Zirkulationsmodell
Stemmler, I., Mainz/D, Lammel, G., Mainz/D

17.50-18.10 • EFATE_V 05

Expositionsabschätzung von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässern: Länderanforderungen oder Europaweite Harmonisierung?
Erlacher, E., Heidelberg/D, Kind, B., Heidelberg/D, Gericke, D., Heidelberg/D, Wang, M., Heidelberg/D

18.10-18.30 • EFATE_V 06

Comparison of total consumer exposure to PBDEs between Europe and North America
Trudel, D., Zürich/CH, Scheringer, M., Zürich/CH, von Götz, N., Zürich/CH, Hungerbühler, K., Zürich/CH

19.30 Gesellschaftsabend im Technikmuseum „Hugo Junkers“, Kühnauer Str. 161a, Dessau-Roßlau (ab 22 Uhr Tanzmusik mit DJ, bis 1 Uhr)

Donnerstagvormittag, 09. September

Es folgen am Donnerstag, 9.00-11.00, drei parallele Vortragsessions:

- **ALTER: Alternativen zu Tierversuchen (QSAR, *in vitro*)**
- **TEST: Biotestung und wirkungsbezogene Analytik**
- **METAB: Metabolismus und Bioakkumulation**

Parallelsession (1) Donnerstagvormittag

9.00-11.00 • Session ALTER • UBA Hörsaal
Alternativen zu Tierversuchen (QSAR, *in vitro*)
Leitung: Stock, F. und Schirmer, K.

9.00-9.20 • ALTER_V 01

Quantitatives Read-across zur Vorhersage physikochemischer Eigenschaften und der Toxizität organischer Verbindungen
Schüürmann, G., Leipzig, Freiberg/D, Ebert, R.-U., Leipzig/D, Kühne, R., Leipzig/D

9.20-9.40 • ALTER_V 02

Elektrophile Reaktivität und reaktive Toxizität – Ableitung von Strukturalarmen durch Analyse akuter und chronischer aquatischer Toxizität elektrophiler Stoffe gegenüber *Vibrio fischeri*
Blaschke, U., Leipzig/D, Paschke, A., Leipzig/D, Schüürmann, G., Leipzig/D

9.40-10.00 • ALTER_V 03

Methodik zur Identifikation von nicht bioakkumulierenden Chemikalien unter Berücksichtigung von REACH
Stremmel, S., Zürich/CH, Nendza, M., Luhnstedt/D, Scheringer, M., Zürich/CH, Hungerbühler, K., Zürich/CH

10.00-10.20 • ALTER_V 04

Alternativen zum akuten Fischtest: Sensitivität subletaler und alternativer Endpunkte und metabolische Aktivierung von Substanzen im Zebrafärblingsembryotest

Knöbel, M., Dübendorf/CH, Klüver, B., Leipzig/D, Ortmann, J., Leipzig/D, Renner, P., Leipzig/D, Klüver, N., Leipzig/D, Busser, F. J. M., Utrecht/NL, Kramer, N. I., Utrecht/NL, Rico-Rico, A., Utrecht/NL, Hermens, J. L. M., Utrecht/NL, Tanneberger, K., Dübendorf/CH, Schirmer, K., Dübendorf/CH, Scholz, S., Leipzig/D

10.20-10.40 • ALTER_V 05

Alternativen zu chronischen Tierversuchen in der Umweltbewertung aus Sicht der Regulatorik
Maack, G., Dessau/D

10.40-11.00 Gesamtdiskussion zur Session

11.00-12.00 Postersession & Kaffee

Parallelsession (2) Donnerstagvormittag

9.00-11.00 • Session TEST • Raum Dessau
Biotoxung und wirkungsbezogene Analytik
Leitung: Kussatz, C.

9.00-9.20 • TEST_V 01

Passive dosing: an approach to control mutagen exposure in the Ames fluctuation test
Bougeard, C., Leipzig/D, Gallampois, C., Leipzig/D

9.20-9.40 • TEST_V 02

Comparison of bioassays for screening dioxin-like activities in food samples
Schiwy, A. S., Aachen/D, Seiler, T. B., Aachen/D, Hollert, H., Aachen/D, Thiem, I., Braunschweig/D

9.40-10.00 • TEST_V 03

Der Einfluss von lambda-Cyhalothrin auf die ökologische Funktion des benthischen Grazings
Rybicki, M., Dresden/D, Jungmann, D., Dresden/D

10.00-10.20 • TEST_V 04

Neue Zell-basierte Tests zum Nachweis pharmazeutisch wirksamer Substanzen im Wasser
Sokolis, D., Braunschweig/D, Bilitewski, U., Braunschweig/D

10.20-10.40 • TEST_V 05

Organische UV-Filtersubstanzen in der Umwelt – Wirkungen auf aquatische Invertebraten
Kaiser, D., Frankfurt (Main)/D, Oetken, M., Frankfurt (Main)/D, Oehlmann, J., Frankfurt (Main)/D

10.40-11.00 • TEST_V 06

Nullhypotesen-Signifikanztestung – Kritik und Alternativen
Bundschuh, M., Landau/D, Zubrod, J. P., Landau/D, Newman, M. C., Gloucester Point/USA, Schulz, R., Landau/D

11.00-12.00 Postersession & Kaffee

Parallelsession (3) Donnerstagvormittag

9.00-11.00 • Session METAB • Raum Roßlau
Metabolismus und Bioakkumulation
Leitung: Schlechtriem, C. und Rauert, C.

9.00-9.20 • METAB_V 01

Bioakkumulations- und Metabolismusstudien an Fischen: Konzepte und Herausforderungen
Schlechtriem, C., Schmallenberg/D, Rauert, C., Dessau-Roßlau/D, Schäfers, C., Schmallenberg/D

9.20-9.40 • METAB_V 02

Eignung der Festphasenmikroextraktion (SPME) zur Bestimmung von Analytikonzentrationen in der Wasserphase in Biokonzentrationstests
Böhm, L., Gießen/D, Schlechtriem, C., Schmallenberg/D, Düring, R-A., Gießen/D

9.40-10.00 • METAB_V 03

Bioakkumulation von organischen Chemikalien in der Nahrungskette
Geisler, A., Leipzig/D, Goss, K.-U., Leipzig/D

10.00-10.20 • METAB_V 04

Die Rolle von Proteinen für die Bioakkumulation organischer Spurenstoffe
Goss, K.-U., Leipzig/D, Endo, S., Leipzig/D

10.20-10.40 • METAB_V 05

Bioanalytische und radioaktive Untersuchungsmethoden zum Verteilungsverhalten von Monosubstanzen im Sediment-Wasser-Organismus-System
Simon, A., Aachen/D, Zielke, H., Aachen/D, Schmidt, B., Aachen/D, Seiler, T.-B., Aachen/D, Schäffer, A., Aachen/D, Hennert, H., Aachen/D, Kukkonen, J., Yliopistokat/FIN

10.40-11.00 • METAB_V 06

Hexabromcyclododecan - Untersuchungen zum Phase I Metabolismus
Esslinger, S., Berlin/D, Becker, R., Berlin/D, Maul, R., Berlin/D, Nehls, I., Berlin/D

11.00-12.00 Postersession & Kaffee

12.00-13.00 Abschluss-Veranstaltung mit Preisverleihung (Poster / Vortrag) und Schlussworte

13:00 Ende der Tagung, anschließend Möglichkeit zur Bauhaus-Führung

Tagungsprogramm—Poster (im Atrium)

Dienstag, 07. September, im Atrium

14.45-15.30	Postersession & Kaffee
17.30-19.00	Postersession Mitgliederversammlungen (SETAC GLB, GDCh Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie) / UBA-Führung

Mittwoch, 08. September, im Atrium

10.30-11.30	Postersession & Kaffee
16.00-16.30	Postersession & Kaffee

Donnerstag, 09. September, im Atrium

11.00-12.00	Postersession & Kaffee
-------------	------------------------

Alternativen zu Tierversuchen (QSAR, in-vitro)

ALTER_P 01_P 16

ALTER_P 01 Erfassung der differentiellen Genexpression in Zebrabärblingsembryonen mit einem Multiplex-RT-PCR-basierten Testsystem zur Vorhersage chronischer Fischtoxizität: Effekte von Substanzen aus unterschiedlichen Wirkklassen
Vorberg, L., Flörsheim am Main/D, Rooth, J., Flörsheim am Main/D, Klüver, N., Leipzig/D, Scholz, S., Leipzig/D, Yang, L., Karlsruhe/D, Lampert, J., Karlsruhe/D, Straehle, U., Karlsruhe/D, Sacher, F., Karlsruhe/D, Weil, M., Flörsheim am Main/D, Duis, K., Flörsheim am Main/D

ALTER_P 02 Toxizität 3- und 4- gliedriger Heterozyklen und deren Strukturalarme gegenüber *Tetrahymena pyriformis*
Schramm, F., Leipzig/D, Müller, A., Leipzig/D, Hammer, H., Leipzig/D, Paschke, A., Leipzig/D, Schüürmann, G., Leipzig/D

ALTER_P 03 An Embryo Test with the Great Pond Snail *Lymnaea stagnalis* as Screening Method to assess Substance Effects on the Developmental Stages
Kipourou, E., Frankfurt (Main)/D, Gatzke, J., Frankfurt(Main)/D, Sieratowicz, A., Frankfurt(Main)/D, Oehlmann, J., Frankfurt(Main)/D

ALTER_P 04 In silico Module für integrierte Teststrategien (ITS) zur Bioakkumulation
Nendza, M., Luhnstedt/D

ALTER_P 05 Mischungstoxizität von Biozid-Produkten im *Danio rerio* Embryo Test
Coors, A., Flörsheim/D, Heinrich, J., Flörsheim/D, Kehler, A., Dessau/D, Küster, E., Leipzig/D, Möder, M., Leipzig/D

ALTER_P 06	The Influence of Different Exposure Scenarios on the Sensitivity of the Zebrafish-Embryo-Test (ZFET) for Pesticide Testing <u>Bodewein, L., Aachen/D, Wichmann, A., Aachen/D, Hollert, H., Aachen/D, Fenske, M., Aachen/D</u>
ALTER_P 07	Einfluss von Lösungsmittel und Dosierungsmethode auf die Toxizität von Chemikalien im zell-basierten <i>in vitro</i> Testsystem <u>Schirmer, K., Dübendorf/CH, Tanneberger, K., Dübendorf/CH, Rico-Rico, A., Madrid/E, Kramer, N. I., Utrecht/NL, Busser, F. J. M., Utrecht/NL, Hermens, J. L. M., Utrecht/NL</u>
ALTER_P 08	DFT Reaktionsbarrieren elektrophiler Michael-Reaktionen: Modellierung reaktiver Toxizität <u>Mulliner, D., Leipzig/D, Schüürmann, G., Leipzig/D</u>
ALTER_P 09	Entwicklung eines Chemoassays mit einem Lysinanalogen zur Bestimmung toxizitätsrelevanter Reaktivitäten <u>Finsterbusch, S., Leipzig/D, Paschke, A., Leipzig/D, Schüürmann, G., Leipzig/D</u>
ALTER_P 10	Modellierung der metabolischen Halbwertszeit organischer Umweltchemikalien <u>Janzen, W., Leipzig/D, Kühne, R., Leipzig/D, Schüürmann, G., Leipzig/D</u>
ALTER_P 11	Atomzentrierte Fragmente zur Charakterisierung der chemischen Domäne von QSAR-Modellen <u>Kühne, R., Leipzig/D, Ebert, R.-U., Leipzig/D, Schüürmann, G., Leipzig/D</u>
ALTER_P 12	Tautomerengeneration mittels Branch-and-Bound <u>Thalheim, T., Leipzig/D, Ebert, R. U., Leipzig/D, Kühne, R., Leipzig/D, Schüürmann, G., Leipzig/D</u>
ALTER_P 13	Entwicklung einer Ersatzmethode am Hühnerei zur Testung endokriner Disruptoren <u>Winter, P., Frankfurt/D, Scheider, J., Frankfurt/D, Oehlmann, J., Frankfurt/D</u>
ALTER_P 14	Etablierung der intestinalen Fischzelllinie, RTgutGC, als <i>in vitro</i> Modell für Physiologie und Toxikologie <u>Bramaz, N., Dübendorf/CH, Schirmer, K., Dübendorf/CH</u>
ALTER_P 15	PropertEst: Bestimmung der Anwendungsdomäne von QSAR-Modellen mittels ACF und Klassifizierungsmodellen <u>Müller, M., Schmallenberg/D, Stock, F., Dessau-Roßlau/D</u>
ALTER_P 16	CEISens: Entwicklung einer Strategie zur Vorhersage der akuten Fischtoxizität mittels Fischzelllinien und Fischembryonen <u>Schirmer, K., Dübendorf/CH, Tanneberger, K., Dübendorf/CH, Kramer, N. I., Utrecht/NL, Knöbel, M., Dübendorf/CH, Busser, F., Utrecht/NL, Scholz, S., Leipzig/D, Bols, N. C., Waterloo/CDN, Lee, L. E. J., Waterloo/CDN, Hafner, C., Freiburg/D, Hermens, J., Utrecht/NL</u>

Neue Entwicklungen in der Umweltanalytik ANALY P_01_P 05

ANALY_P_01	Chemometrische Bewertung des Gewässerzustandes in der Tatra Prikler, S., Jena/D, Chesy, P., Kraków/PL, Parczewski, A., Kraków/PL, Einax, J. W., Jena/D	AVAIL_P_05	Bewertung der Metalltoxizität in resuspendierten Sedimenten anhand der Quantifizierung von Metallothionein als Biomarker <u>Kuckelkorn, J., Aachen/D</u> , Erdinger, L., Heidelberg/D, Buchinger, S., Koblenz/D, Reifferscheid, G., Koblenz/D, Cofalla, C., Aachen/D, Roger, S., Aachen/D, Schüttrumpf, H., Aachen/D
ANALY_P_02	Probenahme und Analyse von Polybromdiphenylethern und Hexabrombenzen in der Luft Knoth, W., Langen/D, Mann, W., Langen/D, Meyer-Arnold, R., Langen/D, Nebhuth, J., Langen/D	AVAIL_P_06	Bioverfügbarkeit und Toxizität geogener polzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Kohle <u>Meyer, W., Münster/D</u> , Seiler, T., Aachen/D, Schwarzbauer, J., Aachen/D, Püttmann, W., Frankfurt(Main)/D, Hollert, H., Aachen/D, Achten, C., Münster/D
ANALY_P_03	Untersuchung der Gentoxizität am Zebrafischembryo (<i>Danio rerio</i>) mit der Fast Micromethod® Bartzke, M., Leipzig/D, Altenburter, R., Leipzig/D, Küster, E., Leipzig/D	AVAIL_P_07	Einfluss von Sedimentalterung auf die Biozugänglichkeit von Pentachlorphenol im Bakterienkontakttest mit <i>Arthrobacter globiformis</i> <u>Conrad, R., Aachen/D</u> , Zielke, H., Aachen/D, Spira, D., Koblenz/D, Feiler, U., Koblenz/D, Seiler, T.-B., Aachen/D, Hollert, H., Aachen/D
ANALY_P_04	Determination of the Total Metal Content of Soil by Different Extraction Methods Oeztan, S., Giessen/D, Duering, R.-A., Giessen/D	AVAIL_P_08	Bioverfügbarkeit, chronische Toxizität und Bioakkumulation von polyaromatischen Heterozyklen im Sediment-Porenwasser-System <u>Schneider, A. J., Aachen/D</u> , Seiler, T. B., Aachen/D, Schmidt, K., Hamburg/D, Witt, G., Hamburg/D, Schmidt, B., Aachen/D, Schäffer, A., Aachen/D, Hollert, H., Aachen/D
ANALY_P_05	Development of a new Long Path Absorption Photometer (LOPAP) Instrument for the Sensitive Detection of NO ₂ in the Atmosphere Kleffmann, J., Wuppertal/D, Villena, G., Wuppertal/D, Bejan, I., Cork/IRL, Kurtenbach, R., Wuppertal/D, Wiesen, P., Wuppertal/D		

Bioverfügbarkeit: Zusammenhang von Fate und Effekt AVAIL_P_01_P 08

AVAIL_P_01	Erfassung der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen für Bodenorganismen <u>Hund-Rinke, K., Schmallenberg/D</u>
AVAIL_P_02	Chemische Extraktionsmethoden zur Bestimmung der Bioverfügbarkeit organischer Schadstoffe im Boden: Erste Validierungen der 3-Phasen-Extraktion mit Tenax bzw. 2-Hydroxypropyl-β-Cyclodextrin <u>Bernhardt, C., Schmallenberg/D</u> , Derz, K., Schmallenberg/D, Kördel, W., Schmallenberg/D, Terytze, K., Berlin/D
AVAIL_P_03	Ansatz der Bioverfügbarkeit zur Beurteilung von Schadstoffen in Böden <u>Schatten, R., Berlin/D</u> , Wagner, R., Berlin/D, Terytze, K., Berlin/D, Vogel, I., Berlin/D
AVAIL_P_04	Einfluss von Orthophenylphenol (OPP) auf die mikrobielle Lebensgemeinschaft und Prozesse des Bodens <u>Hemkemeyer, M., Osnabrück/D</u> , Eggers, T., Limburgerhof/D, Fries, E., Osnabrück/D

Biodiversität als Schutzziel: Erfassung und Bewertung BIODI P_01_P 04

BIODI_P_01	Akute toxische Wirkung organischer Insektizide auf terrestrische Gehäuseschnecken <u>Swarowsky, K., Landau/D</u> , Brühl, C. A., Landau/D
BIODI_P_02	Auswirkungen des Eintrags von Pflanzenschutzmitteln und Dünger auf die Biodiversität von Feldsäumen <u>Schmitz, J., Landau/D</u> , Brühl, C. A., Landau/D
BIODI_P_03	Modellbasierte Abschätzung der potenziellen PSM-Exposition adulter Amphibien in der Agrarlandschaft (Weinaugebiet Südpfalz) <u>Lenhardt, P., Landau in der Pfalz/D</u> , Brühl, C. A., Landau in der Pfalz/D
BIODI_P_04	Plant Protection Products and Amphibians: Are Terrestrial Amphibian Life Stages more Susceptible to Pesticides than Estimated by Current Risk Assessment Practice? <u>Weber, B., Itingen/CH</u> , Schmidt, T., Itingen/CH, Bruehl, C. A., Landau/D, Hahn, M., Landau/D, Alischer, A., Landau/D

Chemie der Umweltmedien und Stoffverhalten
CHEM_P 01_P 10

CHEM_P 01 Elektroanalytische Untersuchung der Komplexierungskapazität von ausgewählten Organophosphonsäuren
 Möller, S., Jena/D, Prikler, S., Jena/D, Einax, J. W., Jena/D

CHEM_P 02 New Chlorinated Disinfection by-Product of Polycyclic Musk AHTN
 Kuhlich, P., Berlin/D, Göstl, R., Berlin/D, Piechotta, C., Berlin/D, Nehls, I., Berlin/D

CHEM_P 03 Literaturstudie zur Exposition und zum Transfer von PCBs und dl-PCBs
 Becker, L., Gießen/D, Hennecke, D., Schmallenberg/D, Düring, R.-A., Gießen/D

CHEM_P 04 Analyse und Vorkommen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Hausstaub
 Anders, N., Halle/D, Abb, M., Halle/D, Sorkau, E., Halle/D, Lorenz, W., Halle/D

CHEM_P 05 Natürliche Umwelt- und Lebensmitteltoxine: Herstellung eines Referenzmaterials für die Mykotoxine T-2 und HT-2
 Köppen, R., Berlin/D, Koch, M., Berlin/D, Klein-Hartwig, K., Berlin/D, Nehls, I., Berlin/D

CHEM_P 06 Abbau von Cylindrospermopsin in Sedimenten – Die Rolle der lag-Phase
 Apelt, S., Berlin/D, Fastner, J., Berlin/D, Klitzke, S., Berlin/D

CHEM_P 07 Untersuchung zum Stofftransport des basischen Betablockers Atenolol in gesättigten Aquiferen unterschiedlicher Kationenaustauschkapazität
 Schaffer, M., Dresden/D, Börnick, H., Dresden/D, Licha, T., Göttingen/D, Worch, E., Dresden/D

CHEM_P 08 Einfluss der Teerölaltlast "Zeche Victoria" in Lünen auf die Belastung des Fließgewässersedimentes der Lippe durch NSO-Heterocyclen, PAK und Phenole
 Mänz, J.S., Lüneburg/D, Siemers, A.-K., Lüneburg/D, Palm, W.-U., Lüneburg/D, Ruck, W., Lüneburg/D

CHEM_P 09 Hydrolysis as a Function of pH: Meeting the Information Requirements of REACH in a Reliable Way and Avoiding Unnecessary Studies
 Scholten, E., Ludwigshafen/D

CHEM_P 10 Covalently Immobilized MCPA Residues in Soil Derived Organo-Clay Complexes: Distribution, Incorporation Behavior and the Influence of Microorganisms
 Riefer, P., Aachen/D, Klausmeyer, T., Aachen/D, Schäffer, A., Aachen/D, Schmidt, B., Aachen/D

Expositions- und Fate-Modellierung
EFATE_P 01_P 06

EFATE_P 01 Dynamic Modeling of Hydraulic Residence Time Distribution coupled with Biodegradation for Organic Micropollutants during Wastewater Treatment
Majewsky, M., Esch-sur-Alzette/L, Gallé, T., Esch-sur-Alzette/L, Fischer, K., Trier/D

EFATE_P 02 Lokale Optima bei der Inversen Schätzung von Substanzparametern
Kahl, G., Mannheim/D, Hammel, K., Moheim/D

EFATE_P 03 Erarbeitung eines harmonisierten Emissions Szenario Dokumentes (ESD) für die Anwendung im Genehmigungsverfahren von Ballastwasserbehandlungsanlagen
Zipperle, A. M., Hamburg/D, Wieck, S., Dessau/D, Kehrer, A., Dessau/D, van Hattum, B., Amsterdam/NL, van Gils, J., Delft/NL, Heise, S., Hamburg/D

EFATE_P 04 Experimentelle Untersuchung der Ausgasung von organischen Substanzen in einer Fließgewässersimulationsanlage
Priegnitz, J., Osnabrück/D, Klasmeier, J., Osnabrück/D

EFATE_P 05 Vorhersage des Blut/Luft-Verteilungskoeffizienten ausgehend von der chemischen Struktur
Stöckl, S., Leipzig/D, Kühne, R., Leipzig/D, Ebert, R.-U., Leipzig/D, Schüürmann, G., Leipzig/D

EFATE_P 06 Open Source Tools für die Ableitung kinetischer Endpunkte aus chemischen Abbaudaten
Ranke, J., Itingen/CH

**Endokrine Disruption:
 Erfassung, Bewertung, Regulation**
ENDO_P 01_P 05

ENDO_P 01 Effects of the Biocide Cybutryne (Irgarol 1051) on Reproduction and Growth of the Pond Snail *Lymnaea stagnalis*
Habekost, M., Limburgerhof/D, Weltje, L., Limburgerhof/D, Hundsbuchler, D., Basel/CH, Unger, S., Basel/CH

ENDO_P 02 Eine gestufte Teststrategie zur Detektion einer endokrinen Wirkung im Fisch – Erfahrungen aus der Praxis
Teigeler, M., Schmallenberg/D, Fenske, M., Schmallenberg/D, Wenzel, A., Schmallenberg/D, Segner, H., Bern/CH, Schäfers, C., Schmallenberg/D

*(Continued) Endokrine Disruption:
Erfassung, Bewertung, Regulation*
ENDO_P 03_P 05

ENDO_P 03 Bioanalytical Investigation of Different Treatment Methods with Regard to the Endocrine Disrupting Potential of Hospital Wastewater
Maletz, S., Aachen/D. Floehr, T., Aachen/D, Beier, S., Aachen/D, Higley, E., Saskatchewan/CDN, Giesy, J., Saskatchewan/CDN, Hecker, M., Saskatchewan/CDN, Brouwer, A., Amsterdam/NL, Behnisch, P., Amsterdam/NL, Pinnekamp, J., Aachen/D, Hollert, H., Aachen/D

ENDO_P 04 Vitellogenininduktion beim Zebrafärbling (*Danio rerio*) nach phasenweiser Belastung mit dem Fungizid Prochloraz
Kreuter, L., Heidelberg/D. Baumann, L., Heidelberg/D, Holbech, H., Odense/DK, Braunbeck, T., Heidelberg/D

ENDO_P 05 The ECETOC Guidance on Identifying Endocrine Disrupting Effects: Environment
Weltje, L., Limburgerhof/D. Fegert, I., Limburgerhof/D, Wheeler, J. R., Bracknell/GB, Lewis, D., Bracknell/GB, Panter, G., Brixham/GB, Weyers, A., Monheim/D, Bars, R., Sophia Antipolis/F, Broekaert, F., Brussels/B, Hallmark, N., Brussels/B, Kedwards, T., Camberley/GB, O'Hagan, S.

Green Chemistry—GREEN_P01_P02

GREEN_P 01 Biofuels in an Ecotoxicological Context: A Literature Review
Bluhm, K., Aachen/D. Heger, S., Aachen/D, Ernst, M., Aachen/D, Hallare, A. V., Aachen/D, Seiler, T.-B., Aachen/D, Schäffer, A., Aachen/D, Hollert, H., Aachen/D

GREEN_P 02 Ecotoxicological Behavior of Carbon Dioxide Functionalized Methyl Oleate
Viveros Uehara, T., Aachen/D. Bressling, J., Aachen/D, Dott, W., Aachen/D, Langanke, J., Aachen/D, Leitner, W., Aachen/D

Multiple Exposition und Kombinationswirkungen
KOMBI_P 01_P 08

KOMBI_P 01 Auswirkungen umweltrelevanter wiederholter Imidacloprid-Kurzzeitpulse auf *Gammarus roeseli*
Böttger, R., Berlin/D. Feibicke, M., Berlin/D, Dudel, E. G., Tharandt/D

KOMBI_P 02 Beglücken oder Stressen – Ermutigung und Alarmzeichen für Lehramtsstudierende Chemie
Klein, I., Rottenburg/D

KOMBI_P 03 Interactive Effects of Temperature and Lambda-Cyhalothrin on the Invasive Asian Tiger Mosquito *Aedes (Stegomyia) albopictus* (Skuse) and the Indigenous

Mosquito *Culex pipiens*

Kreß, A., Frankfurt(Main)/D., Müller, R., Frankfurt(Main)/D
Effects of Temperature and the Fungicide Pyrimethanil on the Invasive Snail *Melanoides tuberculata*
Ruppert, K., Frankfurt/D. Seeland, A., Frankfurt/D, Müller, R., Frankfurt/D, Oehlmann, J., Frankfurt/D

KOMBI_P 05 Development of a Concept for Cumulative Environmental Exposure Assessment of Biocides
Müller, C., Dessau-Roßlau/D. Kasper, M., Dessau-Roßlau/D, Michaelis, K., Dessau-Roßlau/D, Groß, R., Freiburg/D, Gartiser, S., Freiburg/D

KOMBI_P 06 Kombinationswirkung der drei Pharmazeutika Carbamazepin, Diclofenac und Ibuprofen auf die Wassermelze (*Mentha aquatica*)
Binder, M., Giessen/D. Ebke, K.-P., Homberg/D, Düring, R.-A., Giessen/D

KOMBI_P 07 Mischtoxizität der drei Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Diclofenac und Ibuprofen am Beispiel der Zuckmückenlarve (*Chironomus riparius*)
Busch, M., Herborn/D. Düring, R.-A., Giessen/D, Ebke, K. P., Homberg/D

KOMBI_P 08 FET – Ein geeignetes Modell für die Bestimmung und Bewertung der Ökotoxizität von Holzschutzmittel-Eluaten?
Kehrer, A., Dessau-Roßlau/D. Polleichtner, C., Berlin/D

Metabolismus und Bioakkumulation
METAB_P 01_P_03

METAB_P 01 Enantiomerenspezifischer Vergleich von HBCD-Gehalten maritimer Lebewesen zweier norwegischer Fjorde
Esslinger, S., Berlin/D. Köppen, R., Berlin/D, Becker, R., Berlin/D, Nehls, I., Berlin/D

METAB_P 02 Bioconcentration of an Alkyl Phenol Derivative in Rainbow Trouts
Goller, S., Sarstedt/D. Scheerbaum, D., Sarstedt/D, Noack, U., Sarstedt/D

METAB_P 03 Anwendbarkeit von QSAR-Modellen zur Schätzung der Biokonzentration
Schönenfeld, J., Dessau-Roßlau/D. Willhaus, K., Dessau-Roßlau/D, Müller, M., Schmallenberg/D, Nendza, M., Luhnstedt/D

Stoff- und Effektbezogenes Umweltmonitoring
MONIT_P 01_P 07

MONIT_P 01 Arzneimittelmetaboliten in der Umwelt: Eintrag, Auftreten und Verbleib von Ritalinsäure im aquatischen System
Letzel, M., München/D. Weiß, K., München/D, Schüßler, W., München/D, Sengl, M., München/D

MONIT_P 02	Mundwerkzeug-Deformationen bei <i>Chironomus riparius</i> : Ein geeigneter Indikator für Schadstoffbelastungen? <u>Langer-Jaesrich, M., Tübingen/D.</u> , Köhler, H.-R., Tübingen/D., Gerhardt, A., Ibbenbüren/D	NANO_P 04	DaNa – Erfassung, Bewertung und breitenwirksame Darstellung von gesellschaftlich relevanten Daten und Erkenntnissen zu Nanomaterialien <u>Kühnel, D., Leipzig/D.</u> , Scholz, S., Leipzig/D., Nau, K., Karlsruhe/D., Richter, V., Dresden/D., Krug, H., F., St. Gallen/CH, Zimmer, R., Berlin/D., Mathes, B., Frankfurt/D., Steinbach, C., Frankfurt/D
MONIT_P 03	Akkumulation von Kupfer in Böden von Sonderkulturen als Folge wiederholter langjähriger Anwendung von Pflanzenschutzmitteln <u>König, W., Dessau-Roßlau/D.</u> , Frische, T., Dessau-Roßlau/D., Pickl, C., Dessau-Roßlau/D	NANO_P 05	UMSICHT: ein Projektverbund zur Minimierung von Umweltrisiken durch Textilien mit Silbernanomaterialien <u>Filser, J., Bremen/D.</u>
MONIT_P 04	Analyse von Fischproben der Umweltprobenbank auf Malachitgrün/Leukomalachitgrün <u>Apel, P., Dessau/D.</u> , Effkemann, S., Cuxhaven/D., Schroeter-Kermani, C., Berlin/D	NANO_P 06	Ökotoxikologische Untersuchungen mit oxidischen Eisennanopartikeln: Toxizität, Kombinationseffekte und Bioakkumulation bei <i>Daphnia magna</i> <u>Baumann, J., Bremen/D.</u> , Bertrand, C., Angers/F., Arndt, D., Bremen/D., Filser, J., Bremen/D
MONIT_P 05	Angewandte Bodenökotoxikologie: Anwendung und Optimierung von funktionalen Methoden für den Bodenschutz in der Schweiz <u>Campiche, S., Lausanne/CH.</u> , Zumbühl, A., Winterthur/CH, Gachet Aquillon, C., Lausanne/CH, Grand, E., Lausanne/CH, Kienle, C., Dübendorf/CH, Werner, I., Dübendorf/CH		"Omics" in der Ökotoxikologie OMICS_P 01_P03
MONIT_P 06	Summertime Photochemical Ozone Formation in Santiago, Chile <u>Elshorbany, Y. F., Wuppertal/D.</u> , Kleffmann, J., Wuppertal/D., Kurtenbach, R., Wuppertal/D., Rubio, M., Santiago/CL, Lissi, E., Santiago/RCH, Villena, G., Wuppertal/D., Gramsch, E., Santiago/RCH, Rickard, A. R., Leeds/GB, Pilling, M. J., Leeds/GB	OMICS_P 01	Geht uns im FET ein Licht auf? Leuchtende Fischembryos spüren vasotoxische Schadstoffwirkung auf <u>Delov, V., Aachen/D.</u> , Muth-Köhne, E., Aachen/D., Schäfers, C., Schmallenberg/D., Fenske, M., Aachen/D
MONIT_P 07	Ökotoxikologische Bewertung der Effekte von 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol (TMDD) <u>Vincze, K., Heidelberg/D.</u> , Gehring, M., Berlin/D., Braunbeck, T., Heidelberg/D	OMICS_P 02	Verknüpfung von Phänotypischen und Molekularen Veränderungen in <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> nach Silber Exposition <u>Pillai, S., Duebendorf/CH</u>
		OMICS_P 03	Gene Expression Analysis of <i>Danio rerio</i> Embryos after Exposure to Sediments and Sediment Extracts <u>Bluhm, K., Aachen/D.</u> , Yang, L., Eggenstein-Leopoldshafen/D., Zinsmeister, C., Eggenstein-Leopoldshafen/D., Kosmehl, T., Heidelberg/D., Reifferscheid, G., Koblenz/D., Braunbeck, T., Heidelberg/D., Strähle, U., Eggenstein-Leopoldshafen/D., Hollert, H., Aachen/D

Nanomaterialien und Umwelt(risiken)

NANO_P 01_P 06

NANO_P 01	Chronic effects of TiO ₂ Nanoparticles on <i>Daphnia magna</i> and <i>Lumbriculus variegatus</i> <u>Giebner, S., Frankfurt (Main)/D.</u> , Völker, C., Frankfurt(Main)/D., Kaiser, D., Frankfurt(Main)/D., Oehlmann, J., Frankfurt(Main)/D., Oetken, M., Frankfurt(Main)/D
NANO_P 02	Testanforderungen unter REACH: Sind die bestehenden Anforderungen ausreichend für Nanomaterialien? <u>Schwirn, K., Dessau-Roßlau/D.</u> , Beer, I., Dessau-Roßlau/D., Tietjen, L., Dessau-Roßlau/D
NANO_P 03	OECD Datenbank zur Sicherheitsforschung an technisch hergestellten Nanomaterialien <u>Schwirn, K., Dessau-Roßlau/D.</u> , Völker, D., Dessau-Roßlau/D

Stoffbezogenes Umweltrecht

RECHT_P 01_P 05

RECHT_P 01	Registrierung unter REACH – Risiken bei registrierten Zwischenprodukten? <u>Geldsetzer, F., Augsburg/D.</u>
RECHT_P 02	Überwachung von PBT und vPvB-Stoffen im Rahmen der Zulassung – Impuls für eine kooperative Wirksamkeitskontrolle? <u>Heiß, C., Dessau-Roßlau/D</u>
RECHT_P 03	Zuständigkeiten im behördlichen Vollzug der REACH-Verordnung auf EU-Ebene und in Deutschland <u>Schmolke, A. E., Berlin/D</u>

(Continued) Stoffbezogenes Umweltrecht
RECHT_P 04_P 05

RECHT_P 04	PBT-Bewertung: Bewertung von Stoffeigenschaften <u>Rauert, C. A., Dessau-Roßlau/D,</u> Böhnhardt, A., Dessau-Roßlau/D, Jöhncke, U., Dessau-Roßlau/D, Kehrer, A., Dessau-Roßlau/D, Neumann, M., Dessau-Roßlau/D, Prutz, I., Dessau-Roßlau/D, Schönfeld, J., Dessau-Roßlau/D, Wiemann, A., Dessau-Roßlau/D, Willhaus, K., Dessau-Roßlau/D, Wogram, J./D
RECHT_P 05	Das neue Einstufungs- und Kennzeichnungssystem nach GHS – Was ändert sich insbesondere für die Betrachtung aquatischer Gefahren? <u>Koch, J., Dessau/D,</u> Stark, C., Dessau/D

Neue Entwicklungen in Risikobewertung und -management
RISK_P 01_P 09

RISK_P 01	Optimierung von Probennahmestrategien für die Erkundung von Hotspots in terrestrischen Kompartimenten Hildebrandt, T., Jena/D, Pick, D., Jena/D, Einax, J. W., Jena/D
RISK_P 02	Sind zusätzliche Makrophytentests für eine sichere Risikobewertung von Auxinen und Fettsäuresynthese-Hemmern notwendig? Schott, J., Berlin/D, Langer-Jaesrich, M., Tübingen/D, Friede, K., Berlin/D, Mohr, S., Berlin/D
RISK_P 03	<i>Myriophyllum aquaticum</i> in der Risikobewertung von Chemikalien: Vergleich der Sensitivitäten emers und submers vorkultivierter Pflanzen gegenüber Atrazin Feige, D.F., Homberg (Ohm)/D, Dören, L., Homberg/D, Ebke, K. P., Homberg/D
RISK_P 04	<i>Anabaena flos-aquae</i> als Modellorganismus für die ökotoxikologische Risikobewertung Polleichtner, C., Berlin/D, Maletzki, D., Berlin/D, Hünken, A., Berlin/D, Kussatz, C., Berlin/D
RISK_P 05	Insecticides Evaluation as Biocidal Active Substances: A Study on Availability of Insects and Non-Target-Arthropods Data Segantin, R., Varese/I, Kretschmar, E., Dessau/D, Riehammer, C., Dessau/D, Schwarz-Schulz, B., Dessau/D
RISK_P 06	Thematische Strategie zur nachhaltigen Nutzung von Pflanzenschutzmittel – Möglichkeiten und Voraussetzungen zur Übertragung der Vorschläge für Pflanzenschutzmittel auf Biozide Kretschmar, E., Dessau-Roßlau/D, Gartiser, S., Freiburg/D, Lüskow, H., Hamburg/D, Groß, R., Freiburg/D

RISK_P 07	Review und Diskussion aktueller Sediment-Qualitätskriterien und Herleitungsmethoden Flück, R., Lausanne/CH, Campiche, S., Lausanne/CH, Kienle, C., Dübendorf/CH, Chèvre, N., Lausanne/CH, Werner, I., Dübendorf/CH
RISK_P 08	Risiken von Pestiziden im Gewässer: Ein Vergleich verschiedener Risikobeurteilungsstrategien zur Anwendung in Schweizer Oberflächengewässern Junghans, M., Dübendorf/CH, Junghans, M., Dübendorf/CH, Di Paolo, C., Dübendorf/CH, Homazava, N., Dübendorf/CH, Eggen, R., Dübendorf/CH, Ashauer, R., Dübendorf/CH, Fennen, K., Dübendorf/CH, Perazzolo, C., Lausanne/CH, Gregorio, V., Lausanne/CH, Chèvre, N., Lausanne/CH, Gälli, R., Sc
RISK_P 09	Integrierte Teststrategien zur Risikobewertung von Chemikalien im Rahmen von REACH: Das webbasierte OSIRIS Tool Richarz, A., Leipzig/D, Pauné, E., Tarragona/E, Cronin, M. T. D., Liverpool/GB, Vermeire, T. G., Bilthoven/NL, Benfenati, E., Mailand/I, Scheringer, M., Zürich/CH, Schüürmann, G., Leipzig/D

Biotestung und wirkungsbezogene Analytik
TEST_P 01_P 09

TEST_P 01	Bakterientestsystem zur Risikoabschätzung von Feinstaub aus der Holzverbrennung <u>Gutiérrez, I. R., Hamburg/D,</u> Ahlf, W., Hamburg/D, Dietrich, D. R., Konstanz/D
TEST_P 02	Entwicklung eines Biotests mit <i>Caenorhabditis elegans</i> zur Charakterisierung des Gesundheitsrisikos von Feinstäuben aus der Holzverbrennung <u>Hegemann, B., Konstanz/D,</u> Ahlf, W., Hamburg/D, Dietrich, D. R., Konstanz/D
TEST_P 03	Trickreiche Substanzen & besondere Organismen <u>Avramov, M., Neuherberg/D,</u> Griebler, C., Neuherberg/D, Schmidt, S. I., Birmingham/GB
TEST_P 04	Potassium Chloride as Reference Toxicant in Sediment Water Studies with <i>Lumbriculus variegatus</i> and <i>Chironomus riparius</i> <u>Krome, K., Sarstedt/D,</u> Noack, U., Sarstedt/D
TEST_P 05	Modellierung der zeitabhängigen Kinetik des Zellvolumenwachstums der <i>Scenedesmus vacuolatus</i> von N-Phenyl-2-naphthylamin <u>Vogs, C., Leipzig/D,</u> Altenburger, R., Leipzig/D
TEST_P 06	Populationsentwicklung von Daphnien in Labor- und Freilandversuchen unter Winter- und Frühjahrsbedingungen <u>Schapke, J., Aachen/D,</u> Strauss, T., Aachen/D, Hammerz-Wirtz, M., Aachen/D, Preuss, T. G., Aachen/D, Ratte, H. T., Aachen/D

TEST_ Ah-Receptor-Agonist Activity of Sediment
P 07 Extracts from Hamburg Harbor and the
Rhine River in *Danio rerio*
Peddinghaus, S., Aachen/D. Bräunig, J.,
Aachen/D, Bui, T., Aachen/D, Hoen, T., Aache/D,
Winkens, K., Aachen/D, Feiler, U., Koblenz/D,
Kais, B., Aachen/D, Ho, N. Y., Karlsruhe/D,
Rastegar, S., Karlsruhe/D, Otte, J. C., Karlsruhe/D,
Ottermanns, R., Aachen/D, Reifferscheid, G.,
Koblenz

TEST_ Ökotoxikologische Untersuchungen lotischer
P 08 Insektenlarven mit Imidacloprid
Becker, D., Aachen/D. Claßen, S., Aachen/D,
Liedtjens, K., Aachen/D, Preuß, T. G., Aachen/D,
Ratte, H. T., Aachen/D

TEST_ Comparison of the Embryotoxic, Teratogenic
P 09 and Genotoxic Hazard Potentials of
Sediment Extracts and Native Sediments
from the Rhine River and Hamburg Harbor
using Zebrafish (*Danio rerio*) embryos.
Hoen, T., Aachen/D. Peddinghaus, S., Aachen/D,
Bräunig, J., Aachen/D, Reifferscheid, G.,
Koblenz/D, Kais, B., Heidelberg/D, Hollert, H.,
Aachen/D, Keiter, S., Aachen/D

Plenarvorträge

Dienstagvormittag, 07. September

8:30-9.30 *Registrierung & Kaffee*
9:30-10.00 **Eröffnung und Begrüßung**

10.00-10.45 • PLEN_V1 • UBA Hörsaal
Plenarvortrag 1

Wie sollte Forschung geplant werden, um die Ergebnisse für regulatorische Zwecke nutzen zu können?

Sabine Gärtner

Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn, Deutschland (sabine.gaertner@bmu.bund.de)

Regierungsdirektorin Dr. Sabine Gärtner ist Leiterin des Referats IG II 5 – Pflanzenschutzmittel, Biozide, Arzneimittel – der Abteilung IG (Umwelt und Gesundheit, Immissionsschutz, Anlagensicherheit und Verkehr, Chemikaliensicherheit) des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.

Auf Grund dringender Reiseverpflichtungen war es ihr nicht möglich, rechtzeitig eine Zusammenfassung ihres Vortrags vorzulegen.

Wir möchten stattdessen verweisen auf ihre Publikationen in Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung (UWSF):

Gärtner S (1998) Arzneimittel in der Umwelt: Umweltschutz im Arzneimittelrecht. *Umweltwiss Schadst Forsch* 10 (3): 154–156

Gärtner S (1997) Die EU-Biozid-Richtlinie. Regelungen zum Inverkehrbringen von Bioziden. *Umweltwiss Schadst Forsch* 9(2):110–111

Dienstagabend, 07. September

19.00-19.45 • PLEN_V2 • UBA Hörsaal
Abendvortrag (Plenarvortrag 2)

Produktsicherheit in der chemischen Industrie: Von der Erkenntnis zur Entscheidung

Utz Tillmann

Hauptgeschäftsführer des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI), Frankfurt/M., Deutschland

Ein zunehmendes Interesse von Politik und Öffentlichkeit richtet sich auf die Sicherheit von Produkten. Auch von der chemischen Industrie wird erwartet, dass ihre Produkte sicher für Mensch und Umwelt sind. Die Unternehmen der chemischen Industrie in Deutschland bekennen sich zur Verantwortung über den gesamten

Lebensweg eines Chemieprodukts: Von der Forschung und Entwicklung über Produktion, Transport und Weiterverarbeitung bis zur Verwendung und schließlich der Entsorgung.

Die chemische Industrie trägt mit ihren Produkten und Technologien wesentlich zum Gesundheits-, Umwelt- und Klimaschutz bei. Dennoch bringt die Gesellschaft die chemische Industrie überdurchschnittlich oft mit Risiken in Verbindung. Eine Vielzahl von gesetzlichen Schutz- und Sicherheitsvorschriften regulieren detailliert sämtliche Bereiche der Chemie. Und ihre Einhaltung wird stringent überwacht.

Die chemische Industrie selbst ist sich ihrer hohen Verantwortung bewusst. Deshalb engagieren sich die Unternehmen über die gesetzlichen Vorgaben hinaus in zahlreichen freiwilligen Initiativen, wie *Responsible Care* und der *Global Product Strategy* des Weltchemieverbandes ICCA. Ziel dieser freiwilligen Verpflichtungen ist es, einen kontinuierlichen Verbesserungsprozess zu fördern. Außerdem werden für die Bereiche, in denen keine detaillierten gesetzlichen Vorgaben bestehen, konkrete Empfehlungen für die Unternehmenspraxis gegeben.

In dem Vortrag werden Umfang und Ziel sowie die wichtigsten Grundsätze der Produktverantwortung in der chemischen Industrie aufgezeigt.

Mittwochvormittag, 08. September

10.30-11.30 Postersession & Kaffee

11.30-12.30 • PLEN_V3 • UBA Hörsaal
Plenarvortrag 3

Von der Erkenntnis zur Entscheidung: Was kann und soll die Umweltforschung bewirken?

Martin Scheringer

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Wolfgang-Pauli-Str. 10, 8083 Zürich, Schweiz (scheringer@chem.ethz.ch)

Zusammenfassung

Umweltwissenschaftliche Resultate sind eine wichtige Grundlage für Entscheidungsfindungen in Politik, Behörden und Industrie. Gleichzeitig ist es oft nicht einfach, einen regelmäßigen und effizienten Austausch zwischen Umweltforschung einerseits und Anwendern umweltwissenschaftlichen Wissens andererseits zu gewährleisten. Die interne Logik (Zielsetzungen, Vorgehensweisen, Prioritäten) von Umweltforschung und von Behörden, Politik und Industrie ist sehr unterschiedlich. Die Unterschiede zwischen diesen internen Logiken sollten anerkannt werden; sie können durch gezielte und längerfristige Zusammenarbeit von Wissenschaftlern und Anwendern umweltwissenschaftlichen Wissens

überbrückt werden. Gremien oder Plattformen, welche diesem Zweck dienen („Brückennstitutionen“, die über das bisherige Modell der Expertenkommission hinausgehen), könnten erheblich dazu beitragen, umweltwissenschaftliche Resultate besser verfügbar und verständlich zu machen. Innerhalb der Umweltforschung selbst ist eine stärkere Integration einzelner Resultate im Rahmen von theoretischen Konzepten wünschenswert. Ein umweltchemisches Beispiel für ein solches Konzept ist die Massenbilanz-Modellierung der Zirkulation von Chemikalien in Systemen aus mehreren gekoppelten Umweltkompartimenten. Solch eine theoriegestützte Integration kann die Verständlichkeit und Zugänglichkeit umweltwissenschaftlicher Resultate ebenfalls verbessern.

Schlüsselwörter Politikberatung • Transdisziplinarität • Umweltforschung • Wissenstransfer

Abstract

From scientific insights to decision-making: how can environmental research contribute more effectively?

Findings from environmental research are an important input to decision-making processes in government institutions, international organizations, and industry. At the same time, it is not simple to establish an effective and continuous exchange of knowledge between environmental scientists and the various users of knowledge from environmental research. The internal logic (aims, working procedures, priorities) of environmental science is different from that in government institutions, international organizations, or industry. To bridge these differences, environmental scientists and users of knowledge from environmental research need to collaborate in a systematic way and on a long-term basis. For this purpose, interface institutions going beyond the model of an expert panel need to be established. Such interface institutions hold a significant potential to make results of environmental research available for decision makers. In addition, it is desirable to increasingly use theoretical frameworks that make it possible to integrate individual findings from various areas of environmental research. Such a framework is, for example, the approach of mass-balance modeling for chemicals circulating in systems of several coupled environmental media (multi-media modeling). Theory-based integration and interpretation of results is an important strategy that will increase the contribution of environmental research to decision-making.

Keywords Decision support • Environmental research • Science-policy interface • Transdisciplinarity

1 Umweltforschung zwischen Geschehen und Handlung

Unter dem Titel dieses Beitrags – Was kann und soll die Umweltforschung im Hinblick auf Entscheidungen bewirken? – ist zunächst zu klären, warum die Umweltforschung überhaupt etwas zur außerwissenschaftlichen Entscheidungsfindung beitragen soll. Mit anderen Worten, warum sollte die Umweltforschung nicht „selbstgenügsam“ auf ihre aus wissenschaftlichem Erkenntnisinteresse heraus gewonnenen Einsichten verweisen und die Entscheidungsfindung in Umweltpolitik, Risikomanagement, etc., anderen überlassen? Um diese Frage zu beantworten, möchte ich zunächst festhalten, was ich im Folgenden unter Umweltforschung verstehe. Da ich von naturwissenschaftlicher Seite aus argumentiere, schränke ich den Begriff „Umweltforschung“ ein auf die naturwissenschaftliche Untersuchung von Folgen menschlicher UmwelteinigriFFE, z.B. die Ausbreitung anthropogener Chemikalien bei und nach ihrem Gebrauch und die Effekte solcher Chemikalien auf Organismen und Ökosysteme, und verwende dafür den Begriff „Umweltforschung mit Handlungsbezug“ (Jaeger und Scheringer 2010). Vor 30 Jahren wurde die Ökologische Chemie genau im Hinblick auf die „langfristigen Konsequenzen anthropogener stofflicher Veränderungen“ als Forschungsgebiet definiert (Korte et al. 1980, S. 1), und Umweltchemikalien wurden eingeführt als „Stoffe, die durch menschliches Zutun in die Umwelt gebracht werden“ (Korte et al. 1980, S. 2). Auch wenn natürliche chemische Prozesse in der Umwelt, z.B. die Bildung sekundären organischen Aerosols, und das Verhalten von Umweltchemikalien im obigen Sinne mit den gleichen Methoden und oft auch in Verbindung miteinander untersucht werden, ist die Unterscheidung zwischen natürlichen Prozessen einerseits und den Folgen menschlicher Handlungen andererseits wichtig. Die Folgen menschlicher Handlungen haben einen ganz anderen moralischen Status als natürliches Geschehen. Löw (1987) hat auf diesen Unterschied zwischen Geschehen und Handlung hingewiesen und seine Bedeutung für die Umweltforschung betont. Natürliches Geschehen kann keiner verantwortlichen Person zugewiesen und daher auch nicht moralisch oder rechtlich beurteilt werden. Menschliche Handlungen und ihre Folgen hingegen unterliegen dem Anspruch, dass sie einem verantwortlichen Subjekt zugewiesen und moralisch und ggf. auch rechtlich bewertet werden können.

Damit lässt sich festhalten: Umweltforschung mit Handlungsbezug – also naturwissenschaftliche Forschung, die sich mit den Folgen menschlicher Handlungen auf Organismen und Ökosysteme beschäftigt – steht grundsätzlich unter dem Anspruch, mit ihren Resultaten zur Klärung von Fragen wie den folgenden beizutragen: Welche Veränderungen in Organismen und Ökosystemen treten als Folgen eines menschlichen UmwelteinigriFFE auf und können diesem Eingriff kausal

zugerechnet werden? Wie schwerwiegend oder relevant sind diese Veränderungen im Vergleich zu den Folgen anderer menschlicher Umweltingriffe und auch im Vergleich zum Hintergrund aus natürlich auftretenden Ereignissen ähnlicher Art?

Dieser letzte Aspekt, der Vergleich mit dem natürlichen Hintergrund, zeigt auch, dass es im Kontext von Umweltchemie und Ökotoxikologie essentiell ist, auch natürliche oder geogene umweltchemische Phänomene zu untersuchen. Die Unterscheidung zwischen Umweltforschung, welche gezielt die Folgen menschlicher Handlungen untersucht, und solcher Umweltforschung, welche das nicht tut, bedeutet nicht, dass erstere wichtiger wäre als letztere. Sie bedeutet jedoch, dass es einen Bereich der Umweltforschung gibt, welcher grundsätzlich unter dem Anspruch steht, etwas zur Entscheidungsfindung beizutragen, z.B. zur Vorbereitung von Maßnahmen, die dazu dienen, gewisse Umweltingriffe zu vermeiden oder ihre Folgen zu vermindern.

Auch Umweltforschung ohne Handlungsbezug – z.B. die Untersuchung des natürlichen Kreislaufes von Mangan – kann entscheidungsrelevante Resultate beisteuern, wie z.B. die natürliche Hintergrundkonzentration von Substanzen, welche auch aus anthropogenen Quellen emittiert werden. Erst der Vergleich von natürlichem Hintergrund und anthropogenem Anteil ermöglicht eine Beurteilung der anthropogenen Emissionen. Es geht also bei der Unterscheidung zwischen Geschehen und Handlung und zwischen Umweltforschung mit und ohne Handlungsbezug nicht darum, einen künstlichen Gegensatz zu konstruieren, sondern darum, dass es bei Umweltforschung mit Handlungsbezug sinnvoll und legitim ist, einen Beitrag zu Entscheidungsprozessen zu erwarten. Der Kürze halber verwende ich im Folgenden meistens „Umweltforschung“, meine damit aber immer „Umweltforschung mit Handlungsbezug“.

2 Erkenntnisfokussierte und entscheidungs-fokussierte Umweltforschung

Für die nächste Frage, nämlich wie die Resultate der Umweltforschung dem außerwissenschaftlichen Entscheidungsprozess zugeführt werden oder in ihn einfließen können, gibt es zwei Extrempositionen, die ich hier mit Absicht überzeichnet darstelle. Die erste Position („erkenntnisfokussierte Umweltforschung“) besagt, dass die Umweltforschung in großer Unabhängigkeit von der Gesellschaft arbeiten können soll und die Resultate der Forschung im Laufe der Zeit „so oder so“ ihren Weg in den Entscheidungsprozess finden werden. Diese Position wird hier in Anlehnung an das „puristische Modell“ der wissenschaftlichen Politikberatung (Renn 1984) skizziert (Böschens et al. 2001). Aus Sicht dieser Position wird die Relevanz wissenschaftlicher Resultate für außerwissenschaftliche Entscheidungsprozesse zwar grundsätzlich anerkannt, aber eine Orientierung

der wissenschaftlichen Untersuchung auf den Bedarf der Entscheidungsprozesse hin wird abgelehnt.

Die zweite Position („entscheidungsfokussierte Umweltforschung“) besagt, dass die Umweltforschung bereits von ihren Themenstellungen her möglichst konkret und explizit auf den Bedarf außerwissenschaftlicher Entscheidungsprozesse ausgerichtet werden sollte, so dass es auch ohne besondere Schwierigkeiten möglich sein sollte, die Resultate der Forschung in die Entscheidungsprozesse einzuspeisen.

Die Überzeichnung dieser beiden Positionen lässt auch ihre jeweiligen Defizite deutlich werden. Im ersten Fall orientiert sich die Umweltforschung ausschließlich am innerwissenschaftlichen Erkenntnisinteresse, und es bleibt dem Anwender überlassen, die für ihn allenfalls relevanten Resultate in der wissenschaftlichen Literatur zu finden. In diesem Fall ist erstens nicht gewährleistet, dass ein relevantes Problem überhaupt wissenschaftlich bearbeitet wird, und zweitens ist es selbst dann, wenn das Problem bearbeitet wird, für die Anwender des Wissens kaum möglich, die benötigten Resultate im äußerst umfangreichen und unübersichtlichen Bestand an wissenschaftlichen Publikationen zu finden, diese Resultate – möglicherweise im Lichte anderer, gelenkäufiger Resultate – zu interpretieren und für den Anwendungskontext auszuwerten. Das Reservoir umweltwissenschaftlicher Resultate ist mittlerweile so umfangreich und unübersichtlich geworden, dass ein „automatischer“ Transfer, bei dem die Anwender der Resultate von sich aus auf die relevanten Angaben stoßen, nicht mehr angenommen werden kann.

Andererseits führt eine externe Steuerung von Umweltforschung in Form von umsetzungsorientierten Programmen leicht zu einer Einengung der wissenschaftlichen Perspektive, die ebenfalls kontraproduktiv ist. In vielen Fällen ist selbst dann, wenn ein lebensweltliches Problem „auf dem Tisch liegt“, noch nicht klar, welche korrespondierenden umweltwissenschaftlichen Forschungsfragen und Herangehensweisen gewählt werden sollen. Wenn z.B. eine chemische Substanz mit hohen Konzentrationen in einem Gewässer auftritt, reichen dann regelmäßige Messungen und eine verbesserte Rückhaltetechnik in gewissen Industrieanlagen aus, oder müssen zunächst verschiedene Quellen dieser Substanz überhaupt erst identifiziert und allenfalls Ersatzprodukte und ihre Anwendungsformen evaluiert werden? Allgemein gilt: Lebensweltliche Probleme und umweltwissenschaftliche Forschungsfragen korrespondieren oftmals nicht direkt. In vielen Fällen ist Umweltforschung, auch wenn sie sich auf praktische Probleme bezieht, keine angewandte Forschung, bei der das praktische Problem relativ direkt in Forschungsfragen bekannten Typs übersetzt werden kann. Vielmehr ergeben sich bei Umweltforschung, auch wenn der Ausgangspunkt ein prak-

tisches Problem ist, oftmals neue, vielschichtige und auch grundsätzliche methodische oder konzeptionelle Fragen. Für die Untersuchung solcher Fragen kann eine große methodische und konzeptionelle Breite des wissenschaftlichen Vorgehens erforderlich sein.

3 Brückeninstitutionen zwischen Umweltforschung und Praxis

Neben den vorangehend skizzierten Positionen einer erkenntnisfokussierten und einer entscheidungsfokussierten Umweltforschung lässt sich eine dritte Position finden, welche sich an das sozial-integrative Modell der wissenschaftlichen Politikberatung gemäß Renn (1984) anlehnt. Bei dieser Position werden Wissenschaftler und Anwender des umweltwissenschaftlichen Wissens (welche oftmals Behördenvertreter sind) an der Nahtstelle zwischen Wissenschaft und Umsetzung zusammengeführt und gemeinsam an einem Arbeitsprozess beteiligt. Um einen organisatorischen und inhaltlichen Rahmen für diesen Prozess zu bilden, werden „Brückeninstitutionen“ benötigt. Dieser Ansatz, der Umweltforschung und Praxis in Brückeninstitutionen gezielt zusammenführt, wird m.E. bisher viel zu wenig verfolgt. Er bietet erhebliches Potential für wirksamere Beiträge der Umweltforschung zu Problemlösungsprozessen auf allen Ebenen von der lokalen/kommunalen Ebene über Bundesländer oder Regionen bis hin zum nationalen und internationalen Chemikalienmanagement. Auf allen Ebenen geht es darum, nicht nur wissenschaftlichen Sachverstand in Form einzelner Gutachten oder Stellungnahmen einzuholen, sondern Wissenschaftler und Anwender von der Problemdefinition über die Untersuchung des jeweiligen Falles bis hin zur Evaluierung und Umsetzung möglicher Lösungswege in einem Arbeitsprozess zusammenzubringen.

Die hier anvisierten Brückeninstitutionen gehen einen Schritt weiter als beratende Expertenkommissionen, wie sie bereits häufig eingesetzt werden, da in den Brückeninstitutionen Wissenschaftler und Anwender des wissenschaftlichen Wissens in weitgehend symmetrischer Weise und bei Bedarf auch über einen längeren Zeitraum zusammenarbeiten würden. In diese Brückeninstitutionen müssten von beiden Seiten Vertreter entsandt werden, welche die Sichtweisen, Ziele und Bedürfnisse der anderen Seite relativ gut kennen.

4 Das „International Panel on Chemical Pollution“, IPCP

Eine Organisation, die ebenfalls das Ziel hat, umweltwissenschaftliches Wissen für Vertreter von Behörden und Politik zu bündeln und verfügbar zu machen, ist das *International Panel on Chemical Pollution*, IPCP (Scheringer et al. 2006, IPCP 2010). Das IPCP wurde 2008 gegründet; es ist ein globales Netzwerk von Wis-

senschaftlern, welche mit verschiedenstem disziplinären Hintergrund zu Chemikalienproblemen forschen. Es hat das Ziel, wissenschaftliche Resultate zu ausgewählten Problemen zu bündeln, zu interpretieren, und für Nicht-Wissenschaftler zugänglich und anwendbar zu machen. Ein weiteres Ziel des IPCP ist es, Methoden, Daten und Modellen, die in Industriestaaten entwickelt worden sind und nun in der Chemikalienbewertung verwendet werden, auch für Entwicklungsländer verfügbar zu machen. Zur Zeit führt das IPCP mit den Regierungen von Armenien, Chile und Ghana ein Projekt durch, das vom *Quick Start Programme des Strategic Approach to International Chemicals Management (SAICM)* finanziert wird und das in den drei Ländern eine längerfristige, auf länderspezifische Anwendungsfälle gestützte Schulung zu verschiedenen Methoden der Stoffbewertung initiiert.

Das IPCP ist keine symmetrische Brückeninstitution, wie sie in Abschnitt 3 beschrieben ist, sondern es handelt sich um eine Plattform, die von wissenschaftlicher Seite aus aufgebaut wird, um umweltwissenschaftliche Resultate gezielt zur Verfügung zu stellen. Das IPCP unterhält jedoch zahlreiche Kontakte zu nationalen Behörden und internationalen Organisationen wie dem Umweltprogramm der Vereinten Nationen (UNEP), der Weltgesundheits-Organisation sowie zu den Sekretariaten internationaler Übereinkommen wie der Stockholm-Konvention zu Persistenten Organischen Schadstoffen.

Während das IPCP eine Initiative von Seiten der Wissenschaft ist und rechtlich den Status einer Nicht-Regierungs-Organisation hat, gibt es auch bei UNEP eine ähnliche Initiative. UNEP richtet zur Zeit eine *Scientific Expert Group on Chemicals and the Environment (SECE)* ein. Diese Gruppe hat Berührungspunkte mit dem IPCP und hat ebenfalls zum Ziel, umweltwissenschaftliches Wissen zu bündeln und es für den Bedarf von Entwicklungsländern verfügbar zu machen. Der derzeitige Aufbau von Institutionen wie dem IPCP und der UNEP SECE zeigt, dass ein starker Bedarf besteht, den Austausch zwischen Umweltforschung und Politik und den Transfer von umweltwissenschaftlichem Wissen zu verstärken.

5 Innerwissenschaftliche Ansätze

Neben der Frage, wie die Brücke zwischen Wissenschaft und Praxis geschlagen werden kann und soll, ist es für den Beitrag der Umweltforschung zu Entscheidungsprozessen auch relevant, welche Fragen die Umweltforschung überhaupt untersucht und welche Methoden dabei angewendet werden. In anderen Worte: Wie kann das innerwissenschaftliche Potential für Beiträge der Umweltforschung zu außerwissenschaftlichen Entscheidungsprozessen vergrößert werden?

Die Komplexität von Umweltsystemen führt dazu, dass in der Umweltforschung viele einzelne, oftmals voneinander isolierte Aspekte untersucht werden und dass ein einzelner solcher Aspekt leicht den Bezug zu einem übergeordneten oder umfassenden Kontext verliert. Diese Situation ist nicht allein eine Folge der innerwissenschaftlichen Tendenz zu stärkerer Spezialisierung, welche in allen Wissenschaftsgebieten besteht, sondern wird durch die enorme Komplexität der Umweltsysteme verschärft, die den Untersuchungsgegenstand der Umweltforschung bilden. Umweltsysteme umfassen so viele verschiedene Komponenten und Prozesse, dass die Anzahl potentiell relevanter Forschungsfragen unbegrenzt ist. Nahezu jeder Aspekt kann im Gesamtgefüge eine wichtige Rolle spielen, und es ist von vornherein nicht möglich, relevante und irrelevante Aspekte klar zu unterscheiden. Was kann die Umweltforschung in dieser Situation tun, um sich nicht in ihrer eigenen Thematik zu verlieren?

Es bleibt einerseits unerlässlich, einzelne Aspekte des Verhaltens und der Wirkungen chemischer Substanzen in der Umwelt – im Labor und/oder im Feld – zu untersuchen und auf diesem Weg ein mechanistisches Verständnis auf der Ebene einzelner Prozesse aufzubauen. Daneben ist es jedoch auch erforderlich, solche Resultate verstärkt auf ihre Funktion und ihren Stellenwert in einem umfassenderen Bild zu prüfen. Dies ist möglich mit Hilfe von Modellen oder Theorien, welche verschiedene Komponenten nach einem konsistenten Prinzip in ein Gesamtbild integrieren. Im Bereich des Stoffverhaltens in der Umwelt sind dies Massenbilanzmodelle, welche Zirkulation, Umwandlung und Transport von Chemikalien in der Umwelt nach einem einheitlichen Prinzip beschreiben (Massenbilanzgleichungen als „Klammer“ für das Zusammenwirken von diffusiven und advektiven Transportprozessen sowie Abbauprozessen in mehreren gekoppelten Umweltmedien). Mit Hilfe dieser Modelle lässt sich ein Zusammenhang zwischen Emissionen einer Substanz in die Umwelt, einzelnen Prozessen in der Umwelt sowie den resultierenden Konzentrationen in verschiedenen Umweltmedien und Regionen herstellen; die mit solch einem Modell berechneten Konzentrationen können mit im Feld gemessenen Daten verglichen werden, siehe z.B. Schenker et al. (2008) und Bogdal et al. (2010). Durch das gezielte An- und Abschalten einzelner Prozesse im Modell lässt sich untersuchen, in welcher Weise und wie stark jeder Prozess zu den berechneten Resultaten beiträgt, was das Modell transparent macht. Auf dieser Grundlage lassen sich diejenigen Prozesse und Stoffeigenschaften identifizieren, welche den stärksten Einfluss auf das Gesamtbild haben; damit bieten sich Ansatzpunkte für vertiefte weitere Untersuchungen auf der Ebene dieser einzelnen Prozesse und Stoffeigenschaften (MacLeod et al. 2010). Die beiden Stränge,

Untersuchung von Einzelprozessen und integrative Modellierung, ergänzen sich also wechselseitig.

Als eine forschungspolitische Strategie bedeutet dies, dass man Einzelbefunde zu verschiedenen Aspekten des Umweltverhaltens und der Wirkungen von Chemikalien auf einer oder auch mehreren Integrationsebenen systematisch zu interpretieren versucht. Jede solche Integrationsebene benötigt einen theoretischen Rahmen, der die Interpretation einzelner Befunde ermöglicht. Durch diese Art von „Verdichtung“ auf einer oder mehreren Integrationsebenen wird sich das umweltwissenschaftliche Wissen auch für Anwender dieses Wissens leichter greifbar und nutzbar machen lassen.

Danksagung Ich danke Jochen Jaeger und Beatrix Falch für hilfreiche Kommentare.

Literatur

Böschen S, Scheringer M, Jaeger J (2001) Wozu Umweltforschung? – Über das Spannungsverhältnis zwischen Forschungstraditionen und umweltpolitischen Leitbildern. Teil II: Zum Leitbild „Reflexive Umweltforschung“. GAIA 10:201–210

Bogdal C, Nikolic D, Lüthi M, Schenker U, Scheringer M, Hungerbühler K (2010) Release of legacy pollutants from melting glaciers: model evidence and conceptual understanding. Environ Sci Technol 44:4063–4069

IPCP (2010) International Panel on Chemical Pollution. <http://www.ipcp.ch>

Jaeger J, Scheringer M (2010) Aufgaben der Umweltwissenschaften. In: Schroeder W, Fränzle O, Müller, F. Handbuch der Umweltwissenschaften. Wiley-VCH, Weinheim

Korte F, Klein W, Parlar H, Scheunert I (1980) Ökologische Chemie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart u. New York

Löw R (1987) Ethik und Technik. In: Lübbe H (Hrsg): Fortschritt der Technik – gesellschaftliche und ökonomische Auswirkungen. Honnefer Protokolle Bd 3, R. v. Decker's Verlag, S 29–48

MacLeod M, Scheringer M, McKone T, Hungerbühler K (2010) The state of multimedia mass-balance modeling in environmental science and decision-making. Environ Sci Technol (in Begutachtung)

Renn O (1984) Wissenschaftliche Politikberatung im Spannungsfeld von Wertwandel und Legitimationskrise. In: Klages H (ed) Arbeitsperspektiven Angewandter Sozialwissenschaft. Westdeutscher Verlag, Opladen

Scheringer M, Bergman A, Fiedler H, Holoubek I, Suzuki N, Zetzs C (2006) Initiative for an International Panel on Chemical Pollution. Environ Sci Pollut Res 13:432–434

Schenker U, Scheringer M, MacLeod M, Martin JW, Cousins IT, Hungerbühler K (2008) Contribution of volatile precursor substances to the flux of perfluorooctanoate to the Arctic. Environ Sci Technol 42:3710–3716

Vorträge der Nachwuchspreisträger

Dienstagnachmittag, 07. September

12.45-13.45 Mittagspause

13.45-14.45 Vorträge der Nachwuchspreisträger

14.45-15.30 Postersession & Kaffee

Nachwuchspreisträgerin SETAC GLB, Diplomarbeit

Gefährdung von Heuschrecken durch Pflanzenschutzmitteln in Kulturlandschaften

SETAC GLB Preisträgerin 2010 Beste Diplom/Master-Arbeit¹

Rebecca Pierstorf • Carsten A. Brühl

Universität Koblenz-Landau, Fortstraße 7, 76829 Landau, Deutschland (pierstorf@uni-landau.de)

Hintergrund und Ziel Nach dem Pflanzenschutzgesetz darf die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (PSM) keine unannehbaren Auswirkungen auf terrestrische Nichtzielorganismen in ihrer Gesamtheit haben. Somit muss eine mögliche Gefährdung von Nichtzielarthropoden nicht nur auf den Kulturflächen sondern auch in den angrenzenden Saumbiotopen durch mögliche Abdrift von PSM ermittelt werden. In der Risikobewertung werden allerdings zumeist nur direkte oder indirekte Effekte von einem PSM auf Nützlinge herangezogen. Herbivore Insekten (z.B. Heuschrecken), ebenso wie mögliche Kombinationseffekte verschiedener PSM aufgrund von Spritzabfolgen, finden bisher keine Berücksichtigung.

Material und Methoden Durch ihre Lebensweise können Heuschrecken vor allem über den Kontakt mit kontaminierten Oberflächen und der oralen Aufnahme über die Nahrung gegenüber PSM exponiert werden. Die unterschiedlichen Expositionswege wurden in Laborexperimenten in Anlehnung an die „worst-case“-Exposition für *Aphidius* einzeln und in Kombination untersucht. Hierzu wurden Heuschreckenlarven der Gattung *Chorthippus* gegenüber Insektiziden verschiedener Wirkstoffgruppen exponiert und Immobilität sowie Mortalität über einen Zeitraum von 7 Tagen beobachtet. In einer Freilanduntersuchung wurde zudem die Abundanz von Heuschrecken in Feldsäumen entlang unterschiedlicher Agrarkulturen (Wein-, Obst- und Getreidekulturen) untersucht.

Ergebnisse Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen belegten die höchste Toxizität bei einem Kontakt über die Oberfläche, gefolgt von der Kombination aus Kontakt und oraler Aufnahme, während die rein orale Aufnahme über die Nahrung die geringste Toxizität aufwies. Im Freiland konnten signifikant unterschiedliche Abundanzen auf

Feldsäumen entlang verschiedener Kulturlandschaften beobachtet werden, wobei Feldsäume neben Obst- und Getreidekulturen die geringsten Dichten aufwiesen. Obgleich die Feldsaumbreite die Abundanz deutlich beeinflusst, konnte entlang von Obstplantagen, einer Raumkultur mit hohem Einsatz von Insektiziden, kein Anstieg der Heuschreckenabundanz mit der Feldsaumbreite festgestellt werden.

Diskussion und Schlussfolgerung Obwohl der reine Kontakt über die Oberfläche mit dem PSM zur höchsten Toxizität von *Chorthippus* führt, stellt die Kombination der oralen Aufnahme über die Nahrung und der Kontakt über die Oberfläche die freilandrelevante Exposition dar. Die alleinige orale Aufnahme scheint für die Sensitivität keinen entscheidenden Faktor darzustellen. Die Freilanduntersuchungen lassen einen deutlichen Einfluss der Anwendung von PSM auf Heuschreckenpopulationen vermuten. Daher scheint die Untersuchung möglicher Kombinationswirkungen unterschiedlicher PSM im Rahmen der Risikobewertung empfehlenswert, um die Biodiversität in Agrarlandschaften effektiver zu schützen.

Nachwuchspreisträgerin SETAC GLB, Doktorarbeit

Detection and fate of engineered nanoparticles in aquatic systems

SETAC GLB Preisträgerin 2010 Beste Dissertation²

Karen Tiede

University of York/Fera, Sand Hutton, York YO41 1LZ, United Kingdom (karen.tiede@fera.gsi.gov.uk)

Background and aim The proliferation of nanotechnology has prompted discussions over the safety of nanomaterials to human health and the environment as their environmental fate and impact is widely unknown. This is partly due to the lack of suitable analytical techniques to detect and characterize engineered nanoparticles (ENPs) in the environment. This study aims to provide a better understanding of the environmental fate of ENPs by developing analytical methods suitable for nanoparticle analysis in aquatic systems and employing these to laboratory-based environmental fate studies.

Materials and methods The applicability of existing analytical techniques to nanoparticle detection and characterization in complex media were critically reviewed and potentially suitable approaches were identified including electron microscopy (EM) and hydrodynamic chromatography (HDC). The suitability of EM for the visualization and characterization of metal-based ENPs in aquatic systems was evaluated and conventional scanning electron microscopy (SEM) and the novel approach of WetSEMTM,

¹ Der Nachwuchsförderpreis wird durch den Fonds der Chemischen Industrie (FCI) im Verband der Chemischen Industrie e.V. gefördert.

² Der Nachwuchsförderpreis wird durch den Fonds der Chemischen Industrie (FCI) im Verband der Chemischen Industrie e.V. gefördert.

enabling particle imaging under fully liquid conditions, were compared. HDC coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry was developed using well-characterized gold nanoparticles as sizing standards for the size and elemental characterization of metal-based nanoparticles in aquatic systems. The novel HDC-ICP-MS technique was then applied in a laboratory-based study to assess the fate of nanosilver as a model nanoparticle in activated sewage sludge processes. Results were confirmed by transmission electron microscopy. The obtained data was used alongside simple exposure models to predict the potential nanosilver concentration resulting from water treatment works in surface waters and therefore to support environmental risk assessment of ENPs.

Results A comparison of EM techniques revealed that the use of the novel WetSEMTM approach is a promising complimentary tool for the visualization of nanoparticles in aquatic systems avoiding drying artefacts, e.g., salt crystals compared to conventional EM techniques. HDC-ICP-MS was proven to be a fast and robust technique featuring high sample throughput and fractionation of particles over a wide size range (5–300 nm). Assessing the fate of nanosilver in activated sewage sludge processes, it was found that the majority of the silver partitioned to the solid sludge residue (>90%). However, a fraction of the nanosilver can survive wastewater treatment in the nanoform and therefore might be released to rivers and streams. With the help of this data, it was possible to predict the input of nanosilver from water treatment works into the environment. Predicted environmental concentrations (PECs) were determined to be 0.24 and 2.38 ng/L for 1 and 10% market penetration, respectively.

Discussion Although WetSEMTM seems to be a promising tool, other EM-based techniques should also be explored for their suitability to image nanoparticles in liquids. Cryo-TEM and WetSTEM are the most promising tools among these. Also a direct comparison of, e.g., WetSEMTM to ESEM would be valuable. The comparison of HDC-ICP-MS with complementary, but higher resolution methods such as flow field fractionation or size exclusion chromatography, would be useful, e.g., the comparison of the Au calibrants. Also, techniques such as voltammetry should be explored and compared for their potential application to quantify dissolved nanoparticles.

Conclusions Despite all research efforts, there are still knowledge gaps regarding the fate and behavior of ENPs in the environment and, thereby, the potential impact on food webs and persistence is still widely unknown. In this study the importance of the characterization and analysis of unaltered ENPs in environmental media to support environmental fate and ecotoxicity, and therefore ENP risk assessment has been shown. However, further efforts are needed to improve existing and develop new analytical techniques for nanoparticle detection and characterization in complex media, not only to tackle the challenge of nanoparticle *in situ* monitoring, but also to allow enforcement of possible future regulations.

Preis der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie

Ionic liquids in soils: effects of different anion species of imidazolium based ionic liquids on wheat (*Triticum aestivum*) as affected by different clay minerals and clay concentrations

Marianne Matzke, Stefan Stolte, Jürgen Arning, Ute Uebers, Juliane Filser

Ionic liquids (ILs), being defined as low melting salts (melting point below 100°C, mostly below room temperature), are a fast growing substance class. They mostly consist of organic cations and inorganic anions and are discussed mainly as substitutes for conventional solvents, e.g. in synthesis or (bio)catalysis, or as electrolytes in batteries and solar cells. Owing to their physico-chemical properties (missing vapour pressure, reduced air emission and therefore non-flammability) ionic liquids are especially attractive for users in terms of an improved occupational safety. The structural heterogeneity within the pool of ionic liquids cations and anions provides theoretically an unlimited number of accessible compounds, complicating their hazard assessment. To reduce this elusive number of possible ionic liquids, the substances are subdivided into the structural elements cation head group, side chain and anion and are selected according to the T-SAR (Thinking in Terms of Structure-Activity Relationships) principle. A „test kit“ is used to investigate systematically the effects of the different structural elements on various biological systems. Currently there is no environmental pollution by ionic liquids known, yet due to the large variety of potential applications careful investigations regarding their ecotoxicological risk are sensible in terms of a prospective hazard assessment. This should allow for eliminating potentially hazardous compounds before they can enter the environment. So far very little data is available on ecotoxicological effects of IL in soils and if so, data report on just one soil type or non-systematically on certain ILs. The bioavailability of substances in soils is determined by manifold abiotic and biotic factors, therefore, studies investigating the influence of environmental conditions on the effects of ILs on plants or soil animals are desirable. This is particularly important because soils are sinks for contaminants, and most of the commonly used ionic liquids proved to be poorly or non-biodegradable. Due to the very heterogeneous pattern of the terrestrial environment, studies with general conclusions are difficult. Nevertheless some soil properties essentially influence the bioavailability of xenobiotics, and so we focused on different clay minerals (different mineral structures are responsible for highly diverse interaction potentials with xenobiotics) and varying clay concentrations on the toxicity of the selected ILs. Main criterion for the selection of ionic liquids was their commercial application potential and to investigate especially the influence of the anionic moiety. In general the anions also represent a crucial structural element altering the technical properties of ionic liquids. The

selection of anions with low toxic potentials represents a good opportunity for a prospective design of inherently safer ionic liquids with a reduced toxic potential for man and the environment. Therefore the 1-butyl-3-methylimidazolium cation (IM14) was combined with four different anions: $(CF_3O_2)_2N^-$, BF_4^- , $HOSO_3^-$ and Cl^- . Soils are generally negatively charged matrices, and so a high influence of the anionic moiety on the toxicity of ionic liquids can be expected for the terrestrial environment. We used plant growth inhibition (assay according to ISO guideline 11269-2) as an indicator for the bioavailability of ionic liquids in soils. Wheat (*Triticum aestivum*) was chosen because of its importance as a widely used agricultural plant.

IM14 $(CF_3O_2)_2N$ appeared to be most toxic, independently of the investigated soil type. The toxicity of IM14 Cl, IM14 BF_4 and IM14 $HOSO_3$ was mainly dominated by the cationic moiety. The observed effects varied in dependence of the added clay type and clay concentration. An increase of the clay content resulted in less pronounced effects of these compounds. In contrast, for IM14 $(CF_3O_2)_2N$ the addition of clay minerals caused higher toxic effects in comparison to the reference soil Lufa 2.2. Our results give first hints for the assumption that ionic liquids whose toxic action is based on the anionic moiety are especially hazardous for soils, particular for soils with high clay contents.

Vorträge

Montag, 06. September

13.30 Exkursionen (siehe S. 276)

Abends: Restaurantempfehlung: Brauhaus, Lange Gasse 16, in Dessau-Roßlau (<http://www.alter-dessauer.de>)

Dienstagvormittag, 07. September

8.30-9.30 Registrierung & Kaffee

9.30-10.00 Eröffnung und Begrüßung

10.00-10.45 • PLEN_V1 • UBA Hörsaal

Plenarvortrag 1 (s. S. 281)

Wie sollte Forschung geplant werden, um die Ergebnisse für regulatorische Zwecke nutzen zu können

Gärtner, S., Bonn/D

Es folgen am Dienstag, 10.45-12.45, drei parallele Vortragsessions:

- AVAIL: Bioverfügbarkeit: Zusammenhang von Fate und Effekt
- RISK_CH: Neue Entwicklungen in Risikobewertung und -management: Chemikalien
- ANALY: Neue Entwicklungen in der Umweltanalytik

Parallelsession (1) Dienstagvormittag

10.45-12.45 • Session (AVAIL) • UBA Hörsaal

Bioverfügbarkeit:

Zusammenhang von Fate und Effekt

Leitung: Schäffer, A. und Focks, A.

10.45-11.05 • AVAIL_V 01

Einbeziehung der Bioverfügbarkeit in Schadstoffbewertung und Flächenmanagement

Kördel, W., Schmallenberg/D

(werner.koerdel@ime.fraunhofer.de), Terytze, K., Dessau/D

Hintergrund und Ziel: Eine valide Expositionsabschätzung von Stoffen in den verschiedenen Umweltkompartimenten ist aufgrund von Gesamtgehaltenen nicht möglich. Diese Aussage gilt sowohl für Metalle als auch für organische Schadstoffe. Daher wurde vom UBA eine Literaturstudie vergeben, um den aktuellen Sachstand zur Einbeziehung der Bioverfügbarkeit in die Beurteilung von Schadstoffen in Böden zusammenzustellen.

Vorgehensweise: Gegliedert nach den verschiedenen Transferpfaden (Boden -> Grundwasser, Boden -> Bodenorganismen, Boden -> Pflanzen und Boden -> Bodenmikroorganismen/Stoffabbau) und den Stoffgruppen Metalle und organische Kontaminanten wurde die vorliegende Literatur zusammengestellt, kritisch ausgewertet und Schlussfolgerungen gezogen. Diese Literaturoauswertung beinhaltet auch aktuelle und noch teilweise unveröffentlichte Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen, einschließlich vom BMBF geförderte Verbundprojekte (z.B. BioRefine). Des Weiteren wurde mit holländischen Experten ein zweitägiger Workshop veranstaltet. Weitere wesentliche Bausteine sind

die in Normungsgremien (ISO und CEN) stattfindenden Arbeiten zur Normung von einzelnen Verfahren zur Erfassung bioverfügbarer Schadstoffanteile sowie der Erarbeitung von „Guidance“ Normen hinsichtlich Verfügbarkeit, Einsatzmöglichkeit und Validität dieser Verfahren und der Aufstellung genereller Konzepte.

Schlussfolgerungen: Der Vortrag stellt den aktuellen Stand von Verfahren zur Erfassung der Bioverfügbarkeit von anorganischen und organischen Schadstoffen dar. Er zeigt die Verfahren auf, deren Entwicklung so weit abgeschlossen ist, dass sie in die behördliche Bodenbewertung einbezogen werden können und gibt Hinweise auf notwendigen Forschungsbedarf und dessen Strukturierung.

11.05-11.25 • AVAIL_V 02

Erfassung der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen zur Abschätzung abbaubarer Anteile in Böden und Sedimenten

Derz, K., Schmallenberg/D (kerstin.derz@ime.fraunhofer.de), Bernhardt C., Schmallenberg/D

Hintergrund: Für die Gefährdungsabschätzung von Altlastenverdachtsflächen werden schwerpunktmäßig Gesamtschadstoffgehalte erfasst. Weil Schadstoffe in Abhängigkeit von chemisch-physikalischen Bodeneigenschaften mehr oder weniger fest an Bodenbestandteile gebunden sein können, spiegeln Gesamtgehalte nicht das wirkliche Risiko wider. So korrelieren die Gesamtgehalte z.B. oft nicht mit dem mikrobiell abbaubaren Anteil eines organischen Schadstoffs, so dass eine realistische Einschätzung des aktuellen und zukünftigen Abbau- und Gefährdungspotentials einer Fläche nicht erfolgen kann. Um eine verbesserte Expositionsabschätzung für die Schutzgüter zu erzielen, wird zurzeit die Einbeziehung der Bioverfügbarkeit in Schadstoffbewertung und Flächenmanagement diskutiert. Daher wurde vom UBA eine Literaturstudie vergeben, um den aktuellen Sachstand zur Einbeziehung der Bioverfügbarkeit in die Beurteilung von Schadstoffen in Böden zusammenzustellen.

Vorgehensweise: Bei dem Transferpfad Boden/Bodenmikroorganismen (Abbau) werden die mikrobiell abbaubaren Schadstoffanteile erfasst, die den für Bodenmikroorganismen bioverfügbar Anteil widerspiegeln. Für die Abschätzung dieses für die abbauenden Mikroorganismen verfügbaren Anteils wurden verschiedene chemische Extraktionsmethoden entwickelt, um aufwendige und langwierige Laborversuche zum aeroben Bodenabbau zu umgehen. Bei diesen Methoden handelt es sich um die schwache Extraktion mit organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen, Extraktion mit Tensiden, Supercritical fluid extraction (SFE), Oxidation mit Persulfat und verschiedene 3-Phasen-Extraktionsmethoden, die alle in der ISO-Norm 17402 „Soil quality – Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability in soil and soil materials“ (2008) genannt werden. Bei den zuletzt genannten 3-Phasen-Extraktionsverfahren können unterschiedliche Adsorbermaterialien wie XAD, Tenax oder Cyclodextrin-Derivate verwendet werden. Für die Literaturstudie wurde der aktuelle Sachstand für die verschiedenen Methoden zusammengestellt, wobei Literaturangaben sowohl für

Böden als auch für Sedimente verfügbar sind. Einbezogen wurden auch bisher nur teilweise veröffentlichte Ergebnisse des Verbundprojektes BioRefine. Dabei ergaben sich zum Teil widersprechende Ergebnisse, was möglicherweise auf unterschiedliche Untersuchungsbedingungen zurückzuführen ist und die Vergleichbarkeit der Ergebnisse einschränkt. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die 3-Phasen-Extraktionen mit Tenax und dem Cyclodextrin-Derivat HPCD als vielversprechendste Methoden herausgestellt haben.

Schlussfolgerung: Der Vortrag stellt den aktuellen Sachstand hinsichtlich chemischer Extraktionsmethoden für die Erfassung bioverfügbarer Anteile für abbauende Mikroorganismen in Boden und Sediment dar. Die 3-Phasen-Extraktionsmethoden mit den Adsorbermaterialien Tenax und dem Cyclodextrin-Derivat HPCD stellen sich in der Gruppe dieser chemischen Verfahren als vielversprechend heraus. Diese beiden Methoden werden zurzeit in den ISO-Arbeitsgruppen für die Standardisierung diskutiert.

11.25-11.45 • AVAIL_V 03

Biodegradation of pharmaceuticals and their effect on microbial communities in soil and water systems

Girardi, C., Leipzig/D (cristobal.girardi-lavin@ufz.de), Greve, J., Mankato/USA, Lamshöft, M., Dortmund/D, Miltner, A., Leipzig/D, Kästner, M., Leipzig/D

Introduction Information on biodegradability of chemicals is a key factor in the hazard or risk assessment and is conducted worldwide by standardised tests in aqueous systems, e.g. OECD test 301 leading to huge data sets on the biodegradability in aqueous systems. However, only limited experience and knowledge is available on the turnover of the same compounds in soil where they show a much lower mineralization under otherwise similar conditions. For the prospective assessment of the risk related to the fate of chemicals in the environment, however, a detailed understanding and a quantification of their turnover in soils including is essential.

The objective of this study is to provide a direct comparison of microbial degradation two pharmaceutical compound of major relevance in water and soil. A main focus is placed on the carbon redistribution by mineralization, transformation and formation of biomass or "bound" residues, as well as its toxic effects on the microbial communities.

Materials and Methods Biodegradation of ciprofloxacin and ibuprofen in water and soil systems was investigated according to OECD tests 301 and 307. Extraction of the chemicals from soil was performed with accelerated solvent extraction. Chemical analyses of the extracts were performed by thin layer chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry. Moreover, similar incubations were performed with different concentrations of unlabelled Ciprofloxacin (0.2, 2 and 20 mg/L) to study the toxic effects of the antibiotic on the microbial communities in activated sludge and soil. T-RFLP analysis using universal primers for the 16S rRNA was performed at different sampling points and PCR to look for resistance genes.

Results Ciprofloxacin is not mineralised in aqueous system. However in soil, a low but significant mineralisation is observed. Moreover, ciprofloxacin strongly inhibits the microbial activity in both systems and although, it highly sorbs to soil, it remains biologically active and its toxicity does not decline during 3 months of incubation. In contrast, ibuprofen is easily degraded in water and reasonably well degraded in soil (45% mineralised after 3 months).

Discussion Our results indicate that ciprofloxacin is not readily biodegradable but recalcitrant to biodegradation and transformation in aqueous system. However, to some extent ciprofloxacin is biodegraded in soil where bioavailability plays an important role, reducing the toxicity of the compound. Ciprofloxacin strongly reduces the initial microbial activity which is triggered by the exposure to new carbon and nutrient sources; indicating that it inhibits growth of active bacteria. Therefore, this antibiotic can have important impact on the function of the microbial community in soils.

Conclusions While ciprofloxacin is recalcitrant to degradation in water and soil, ibuprofen has a moderately low persistence in both systems. Given its nature, ciprofloxacin can represent an important risk for the environment, for soil microbial ecology and microbial ecosystem services while ibuprofen apparently doesn't pose any risk.

In general, when a compound's bioavailability is not limited, results from biodegradation tests in water and soil are comparable.

11.45-12.05 • AVAIL_V 04

Verfügbarkeit von Sulfonamiden für Aufnahme und Effekt in Mikroorganismen

Focks, A., Osnabrück/D (afocks@uos.de), Richter, M. K., Zürich/CH, Krauss, M., Zürich/CH, Matthies, M., Osnabrück/D, Hollender, J., Zürich/CH

Hintergrund und Ziel Über den Begriff der Bioverfügbarkeit (engl. bioavailability) von Chemikalien im Boden wird seit einigen Jahren intensiv diskutiert (z.B. Semple *et al.*, 2004, ES&T). Diese Diskussion ist vor allem davon getrieben, dass es im Allgemeinen nicht möglich ist, methodisch definierte Bodenextrakte bestimmten Bindungsformen bzw. einer gelösten Fraktion im Boden zuzuordnen und somit die Frage offen bleibt, wie groß der Teil einer Substanz ist, der für einen Effekt in einem Zielorganismus zur Verfügung steht.

Im Falle von Sulfonamiden, einer der ältesten und am häufigsten verwendeten Klassen von Antibiotika, bietet sich die Möglichkeit, die Frage der Bioverfügbarkeit von einer anderen Seite zu betrachten. Da alle Sulfonamide bei der Wirkung auf Mikroorganismen chemisch umgeformt werden, besteht die Möglichkeit über eine Analyse der entsprechenden Transformationsprodukte die (mikro-)biologisch verfügbare Fraktion zu quantifizieren. Dieser Beitrag stellt theoretische Ergebnisse aus entsprechenden Modellierungen und vergleicht diese mit Messergebnissen aus Experimenten mit Sulfathiazol (STA).

Material und Methoden Die Modellierung beschreibt eine pH- und pK_a-abhängige Gleichgewichtsaufnahme von STA

in eine Bakterienzelle, die enzymatische Umsetzung der Substanz in der Zelle zu Pterin-Sulfathiazol (PT-STA) und die daraus resultierende Wachstumshemmung der Zellen. Die Messungen von PT-STA und dem physiologischen Substrat *para*-Aminobenzoësäure (*p*ABA) resultieren aus Batch-Versuchen mit *E.coli*-Zellen in einem Flüssigmedium und wurden mittels LC-MS/MS analysiert.

Ergebnisse Die *E.coli* Zellkulturen wurden durch STA in ihrem Wachstum mit einem EC50 Wert von 7.46 μmol gehemmt. Das Transformationsprodukt PT-STA konnte ebenso wie *p*ABA in den jeweiligen Zeitverläufen quantifiziert werden. Aus der Dosis-Wirkungs-Beziehung von STA zur Produktion von *p*ABA kann mit 6.9 μmol ein EC50 Wert vergleichbar zu dem der Wachstumshemmung abgeleitet werden. Die Produktion von PT-STA erfolgt im getesteten Konzentrationsbereich fast konzentrationsunabhängig.

Diskussion Die entwickelte Theorie beschreibt die in den Experimenten beobachtete Hemmung des Wachstums der Bakterienzellen sowie die Produktionsdynamik von *p*ABA und PT-STA sehr gut. Die Konzentrationsunabhängigkeit der PT-STA-Produktion kann durch die Überlagerung zweier Prozesse, nämlich der enzymatischen Umformung von STA auf Zellebene und der Hemmung der Zellzahlen auf der Populationsebene erklärt werden. Da das PT-STA als spezifisches Transformationsprodukt alleine bei der Wirkung des STA in der Zelle gebildet wird, bietet es ein hervorragendes Maß für die im eigentlichen Sinne am Wirkungsort bioverfügbare Fraktion des Sulfonamides. Sowohl PT-STA als auch *p*ABA bieten sich als Indikatorsubstanzen für die bioverfügbare Fraktion des Sulfonamides an, denn über die theoretische Dosis-Wirkungs-Beziehung kann eine Produktionsrate direkt einer externen Konzentration des Antibiotikums zugeordnet werden.

Schlussfolgerungen Die vorgestellte Arbeit nähert sich dem Begriff der „Bioverfügbarkeit“ von der Seite der Biota. Auf der Basis des vorgestellten Konzeptes kann bislang in Labor-Versuchen die bioverfügbare Fraktion von Sulfonamiden indirekt über das Pterin-Analogon oder über *p*ABA bestimmt werden. Ob dies auch im Boden möglich ist, muss überprüft werden.

12.05-12.25 • AVAIL_V 05

Formation and fate of 'bound' residues from biomass and CO_2 during the microbial degradation of 2,4-D in soil
Nowak, K. M., Leipzig/D (Karolina.nowak@uflz.de), Miltner, A., Leipzig/D, Schäffer, A., Aachen/D, Kästner, M., Leipzig/D

Introduction The degradation of organic contaminants in soil generally results in the formation of metabolites, microbial biomass, CO_2 and “bound” residues. According to many scientists “bound” residues are formed by parent compounds or their metabolites derived from pollutant, which remain in soil organic matter after extraction (e.g. in humic and fulvic acids). As their name indicates, this kind of residues is difficult to analyze, thus their chemical structure is not known yet well. Enhanced transformation of contaminants into “bound” residues has been proposed as an alternative remediation method for polluted soils. However, this kind of residues may pose a potential risk for

environment due to their chemical structure and possible remobilization under different conditions. Some part of these residues may be biogenic, because the micro-organisms incorporate the pollutant-derived C into their biomass and their biomass residues will become part of the non-living SOM after cell death. These “biogenic residues” thus contain microbial components such as fatty acids, amino acids. Furthermore, the CO_2 originating from mineralization of pollutants can be fixed by micro-organisms and also incorporated into “biogenic residues”.

Material und Methods The formation and fate of “biogenic residues” derived from microbial biomass during the incubation with a herbicide $^{13}\text{C}_6$ -2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid: 2,4-D) and under $^{13}\text{CO}_2$ -enriched atmosphere was studied. To study the heterotrophic CO_2 fixation (originating from mineralization of 2,4-D) by soil microorganisms, the soil was spiked with non-labelled 2,4-D and incubated in presence of CO_2 atmosphere (which was released from $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_2$). All incubation experiments were performed according to OECD guideline 307, in the dark, at 20°C (+/-2°C), intermittent aeration, at 60% of water holding capacity and with soil from the long-term agricultural experiment “Statischer Düngungversuch” Bad Lauchstädt (Halle). After the incubation, soil samples were analyzed for the presence of both “biogenic residues” (fatty acids and amino acids).

Results The obtained results showed that C derived from 2,4-D and from CO_2 is incorporated both in fatty acids and amino acids. The content of phospholipids and microbial amino acids decreased rapidly in function of time, what is explained by the death of living microorganisms, which components are subsequently incorporated into soil organic matter and provide the proof of formation of “biogenic residues” in soils. Amino acids, stabilized in SOM, were more stable and their content was not changed in function of time.

Conclusion Results from 2,4-D experiment have clearly shown that microorganisms are involved in the formation of “bound” residues in soil. The knowledge about the pathways of “biogenic residue” formation is necessary for a proper assessment of the fate of tested pollutants and their turnover in the soil environment. Biomass residues do not present any toxicological hazard and can lead to the overestimation of the risk related with “bound” residues in soil defined by IUPAC. Therefore, these data are needed to establish both the realistic degradation rate and risk assessment of the contaminants in soil.

12.25-12.45 • AVAIL_V 06

Residual aged pesticide fractions in soils influenced by drying and wetting cycles
Jablonowski, N. D., Jülich/D (n.d.jablonowski@fz-juelich.de), Thiele, B., Jülich/D, Goebbel, D., Jülich/D, Esser, S., Jülich/D, Burauel, P., Jülich/D

Introduction The long term fate and behavior of pesticides applied to agricultural soils depends largely on the sorptive properties of the soil and the degradation capability of the

soil microflora towards the specific chemical. Changing environmental conditions due to climate change may have an influence on the long-term behavior of strongly sorbed or non-extractable pesticide residues in the soil. Therefore we evaluated the influence of soil drying and rewetting on ¹⁴C-labeled pesticide residues desorption-potential after long-term aging in soil.

Material and Methods The triazine fungicide anilazine (ANI), the dimethylurea herbicide methabenzthiazuron (MBT), and the thiadiazolylurea herbicide ethidimuron (ETD) were lastly applied in 1989 (ANI), 1988 (MBT), and 1997 (ETD) as ¹⁴C-labeled compounds. All chemicals were exposed to natural environmental conditions and crop rotations in outdoor field lysimeters, until sampling in 2006. Soil of the surface layer (0-10 cm) was randomly sampled, dried (8-12% of residual soil moisture content), sieved (<2mm), and stored at 2°C in the dark. ¹⁴C-Residues determination was conducted using an oxidizer and accelerated solvent extraction (ASE; acetone-water solution) of dried and homogenized soils, followed by LSC and LC-MSMS analyses, using the concentrated extracts. Triplicate samples of the individual soils containing the ¹⁴C-pesticides residues were either dried at 45°C, or directly mixed with distilled water (soil:water-ratio: 1:2 w:w). The soil-water samples were shaken (150 rpm, 1h), centrifuged (12000g), and the supernatant filtrated (0.45µm) prior desorbed ¹⁴C-activity and dissolved organic carbon (DOC) analyses.

Results Extractable residual ¹⁴C-activity of the respective soil samples accounted for 37% (ANI), 35% (MBT), and 84% (ETD), respectively, by a single ASE-extraction. LC-MSMS analyses of the concentrated extracts revealed dihydroxy-anilazine, and MBT and ETD as parent compounds. Drying and rewetting of the soils yielded 1.5% (ANI), 0.8% (MBT), and 9% (ETD) of ¹⁴C-activity in the liquids, respectively, which was twice as much as for non- previously dried soils (0.8% ANI, 0.4% MBT, 4% ETD). DOC analyses showed a 4-fold increase in the previously dried soils versus the soils being not dried prior water addition (42 (ANI), 46 (MBT), and 50 (ETD) mg/L vs. 11mg/L DOC).

Discussion The finding of the parent pesticide compounds in the ASE-extracts demonstrates the long-term persistence of different pesticides in soils, as previously reported for the *s*-triazine herbicide atrazine (*a*). The increased desorption of ¹⁴C-residues in dried and rewetted soils has to be assessed in terms of changing climatic conditions due to rain-driven pulse inputs of pesticide residues from dried soil surfaces into deeper soil layers (*b*). However, desorbed pesticide residues are likely more accessible for microbial degradation. The increase of DOC in correlation with desorbed ¹⁴C-activity in the dried soils suggests an association of pesticide residues with DOC (*c*). A higher desorption of these components can be explained by a disruption of binding structures caused by the extensive drying and sudden rewetting.

Conclusion The dynamics of pesticide residues in soils have to be addressed more in detail in function of time. Different soil management techniques together with changing environmental conditions might affect the fate of

long-term aged pesticide residue fractions of certain pesticides.

- (a) Jablonowski *et al.* Env. Poll. 157, 2126–2131, 2009
- (b) Pignatello *et al.* Environ. Sci. Technol. 27, 1563–1571, 1993
- (c) Jablonowski *et al.* J. Agric. Food Chem. 56, 9548–9554, 2008

12.45-13.45 Mittagspause

Parallelsession (2) Dienstagvormittag

10.45-12.45 • Session RISK_CH • Raum Dessau
Neue Entwicklungen in Risikobewertung und -management: Chemikalien
Leitung: Ahlers, J. und Schwarz-Schulz, B.

10.45-11.05 • RISK_CH_V 01

Einfluss der toxischen Belastung auf aquatische Ökosysteme – Was lehrt uns MODELKEY
Brack, W., Leipzig/D (werner.brack@ufz.de), van Gils, J., Delft/NL, Kooi, B., Amsterdam/NL, Lamoree, M., Amsterdam/NL, Marcomini, A., Venedig/I, von der Ohe, P., Leipzig/D, Segner, H., Bern/CH, de Zwart, D., Bilthoven/NL, Hein, M., Leipzig/D

Hintergrund und Ziel Die EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) fordert einen guten ökologischen und chemischen Zustand in allen Flussgebieten der EU. Es wird jedoch in zunehmendem Maße klar, dass dieses Ziel im geforderten Zeitrahmen bis 2015 für viele europäische Wasserkörper nicht erreichbar sein wird.

Material und Methoden MODELKEY entwickelte und integrierte *in situ*, Labor und Modell-Ansätze auf verschiedenen Skalen zur Identifizierung und Bewertung von toxischem Stress auf biologische Systeme unterschiedlicher Komplexität sowie der zugrunde liegenden Belastungen. Die eingesetzten Methoden beinhalten u.a. vielfältige *in vivo*, *in vitro* Testsysteme, Biomarker, und Tests und Indizes zur Analyse von Wirkungen auf Lebensgemeinschaften, wirkungsorientierte Analytik zur Stoffidentifizierung, Ansätze zur Analyse von Bioverfügbarkeit und Bioakkumulation sowie Modelle zur Bewertung von Exposition und Wirkung auf der Flussgebietsebene.

Ergebnisse MODELKEY konnte den Nachweis erbringen, dass die chemische Belastung den ökologischen Zustand in den untersuchten Flussgebieten Elbe, Schelde und Llobregat tatsächlich deutlich beeinträchtigt. Die für die Bewertung des chemischen Zustandes zu überwachenden Stoffe der EU Prioritätenliste sind ein völlig unzureichender Parameter für die Belastung mit toxischen Stoffen und erklären beobachtete Wirkungen nur in Ausnahmefällen. Stattdessen spielen andere oft polare Stoffe eine entscheidende Rolle.

Diskussion Neben vielfältigen methodischen Ansätzen zur Verknüpfung des ökologischen Zustandes mit der chemischen Belastung zum Einsatz im Investigativen Monitoring liefert MODELKEY ein Entscheidungsunterstützungssystem (DSS) für Praktiker in der Umsetzung der WRRL sowie wichtige Beiträge zur Identifizierung und Priori-

sierung von Stoffen für europaweites und flussgebiets-spezifisches Monitoring.

Schlussfolgerungen Das Zusammenwirken vieler Stressoren unter Einschluss toxischer Chemikalien stellt eine enorme Herausforderung für das Wassermanagement aber auch für die Forschung dar. Die Bewertung einzelner Stressoren und Chemikalien führt oft nicht zu einer realistischen Risikobewertung, da viele Faktoren unbekannt bleiben. Stattdessen bildet der Fokus auf die Wirkung in Kombination mit einem schrittweisen Einengen möglicher Ursachen einen vielversprechenden Ansatz.

11.05-11.25 • RISK_CH_V 02

Ecological component of the ecological risk assessment and ecotoxicology – what is there and what is missing?

Beketov, M. A., Leipzig/D (mikhail.beketov@ufz.de), Liess, M., Leipzig/D

The primary aim of ecotoxicological risk assessment is to predict effects of toxic contaminants on complex and large-scale systems such as populations, communities, and entire ecosystems. However, there is uncertainty in predicting effects on such complex ecological systems, and actual effects maybe over- and under-estimated. The key reasons of this uncertainty includes insufficient consideration of many basic ecological processes such as temporal/spatial variability, biotic interactions, effects of abiotic factors, dispersal and migration, meta-population and meta-community dynamics, and many others. The relevant practical questions are, what ecological knowledge and methods are required, and how can they improve the existing risk assessment framework? The answers, however, indicate that the risk assessment itself should change towards spatially explicit and holistic methods that takes into account the context of the environment if the effects of contaminants in this context are to be understood. A methodological framework for this spatially-specific and holistic approach can be developed on the basis of existing ecological and ecotoxicological methods including: (a) advanced exposure analyses and modelling, (b) trait-based methods, (c) experimental cause-effect inference confirmation, and (d) sophisticated statistical analyses and modelling.

11.25-11.45 • RISK_CH_V 03

Auswahl und Priorisierung potentiell besorgniserregender Substanzen (SVHC) entsprechend der Umweltschutz-kriterien der REACH-VO

Veen, A. v. d., Flörsheim/Main/D (a.veen@ect.de), Knacker, T., Flörsheim/D, Neumann, M., Dessau/D, Pritzsche, M., Dessau/D, Stock, F., Dessau/D

Hintergrund und Ziel Die EU-Chemikalienverordnung REACH beinhaltet als wichtiges Instrument ein Zulassungsverfahren für besonders besorgniserregende Stoffe (SVHC, Substances of Very High Concern; Regulation (EC) 1907/2006, Title VII: Authorisation). Mitgliederstaaten können nach Artikel 59 potentielle SVHCs identifizieren, die nach Einreichung eines Dossiers in einer "Kandidatenliste" von der ECHA veröffentlicht werden. SVHCs sind zum einen durch relativ eindeutige (s.

Art. 57 a-e: C, M, R, PBT, vPvB) zum anderen durch unscharfe Definitionen (s. Art. 57f „schwerwiegende Wirkung auf menschliche Gesundheit oder Umwelt“) gekennzeichnet. Ziel dieses Projektes ist die Identifizierung von Kandidaten für SVHCs entsprechend den Kriterien der REACH-VO und deren Priorisierung.

Material und Methoden Grundlage für dieses Projekt ist eine Liste von 144 SVHC-verdächtigen Substanzen, die aus dem UBA-Vorhaben FKZ 360 120 19 hervorgegangen war. Zu diesen 144 Substanzen wurden zunächst Daten u.a. zu chemisch-physikalischen Eigenschaften, Anwendung und Produktionsvolumen, Persistenz, Bioakkumulation, Toxizität (mit Schwerpunkt auf Ökotoxizität) recherchiert. Neben experimentellen wurden, um Datenlücken zu schließen, auch (Q)SAR-Daten in die Datensammlung aufgenommen. Die gewonnenen Daten wurden in einer Datenbank nach Kategorien wie „Daten zur Persistenz; Daten zur endokrinen Wirksamkeit; etc.“ geordnet.

Besonderer Wert wurde auf die Rückverfolgbarkeit der Daten gelegt, indem die "Rohdaten" und Quellen hinterlegt sind und durch Verlinkung aufgerufen werden können. Die Informationen zu den verschiedenen Datenkategorien wurden jeweils, soweit möglich, mit den Anforderungen der REACH-VO (Annex XIII) zur Bewertung (assessment) dieser Kategorien verglichen und unter dem Gesichtspunkt der Priorisierung von Kandidaten für SVHC bewertet.

Ergebnisse Zur Priorisierung der so bewerteten Substanzen besteht innerhalb der Datenbank die Möglichkeit, Gruppen von Substanzen nach frei wählbaren Datenkategorien zu bilden. [Als Datengrundlage dienen z.B. das Produktionsvolumen, die Verteilung auf die verschiedenen Umweltkompartimente, die Verwendung oder z.B. die atmosphärische Halbwertszeit. Durch Wahl geeigneter Parameter aus verschiedenen Datenkategorien ist es so möglich, Substanzen herauszufiltern, bei denen der Verdacht auf Ferntransport besteht.

Diskussion Die in diesem Projekt gesammelten Daten sollten die Priorisierung der 144 Substanzen als potenziell besonders besorgniserregend ermöglichen. Aufgrund der Datenlage ist dies zur Zeit nicht immer möglich. Während der Ausschluss verschiedener SVHC-Eigenschaften z.B. bei Persistenz durch Bestätigung von "ready biodegradability" gut belegbar ist, ist der Umkehrschluss deutlich aufwändiger und eine definitive Aussage nur in wenigen Fällen möglich. Folglich ist bisher eher eine Verstärkung des Verdachts aber keine eindeutige Bestimmung der Zuordnung einer Substanz als SVHC-Kandidat nach Artikel 57 möglich.

11.45-12.05 • RISK_CH_V 04

Sozioökonomische Analyse von Chemikalien unter REACH: Erste Erfahrungen und aktuelle Entwicklungen

Thiele, K., Dessau/D

Beitrag lag nicht vor

12.05-12.25 • RISK_CH_V 05

Umsetzung der REACH-Verpflichtungen in der Recyclingwirtschaft

Kummer, B., Bad Honnef/D (buero@beate-kummer.de, reach@beate-kummer.de)

Hintergrund und Ziel: Seit dem 1. Juni 2007 ist die REACH-Verordnung in Kraft. Sie richtet sich an Hersteller, Importeure und Anwender von Stoffen, Gemischen / Zubereitungen und Erzeugnissen. Obwohl die Auswirkungen, die die EU-weit geltende Chemikalienverordnung REACH noch mit sich bringen wird, schwer einschätzbar sind, haben sich in 2008 eine Reihe von Recyclingunternehmen auf die anstehenden Fristen zur Vorregistrierung vorbereitet. Zahlreiche Unternehmen, die beispielsweise in der Aufbereitung von Stahlschrott tätig sind, haben Eisen (Fe) sowie Legierungsbestandteile wie Kupfer (Cu), Aluminium (Al) oder Chrom (Cr) vorregistriert und sind damit den Hinweisen der Behörden und Verbänden gefolgt. Bereits am 19. Dezember 2008 wurde eine erste Liste der vorregistrierten Stoffe veröffentlicht. Demnach haben aus den 27 EU-Mitgliedstaaten insgesamt 65.000 Unternehmen (Rechtspersönlichkeiten) eine Vorregistrierung vorgenommen. Insgesamt wurden 2,7 Mio. Vorregistrierungen für fast 150.000 Stoffe vorgenommen. Darunter sind etwa 100.000 Altstoffe (EINCES), etwa 4.000 Neustoffe (ELINCS) und etwa 41.000 Stoffe, die ohne EU-Identifizierung vorregistriert wurden.

Die allgemeine Informationspflicht in der Lieferkette ist eine generelle Verpflichtung unter REACH, die auch diejenigen Unternehmen betrifft, die keine Registrierung vornehmen müssen. Sie resultiert aus der Vorgabe der Transparenz von Stoffströmen und Offenlegung von Stoffdaten, um gefährliche Inhaltsstoffe identifizieren zu können. Diese Informationspflicht gilt bereits seit Inkraftsetzung von REACH, deshalb müssen Unternehmen bereits heute darauf eingestellt sein, wenn Kunden entsprechende Informationen anfordern. Diese generelle Informationspflicht wird auch die Unternehmen, die mit ihren Stoffen und Gemischen im Abfallbereich bleiben, in den nächsten Jahren treffen. Denn mit der weiteren Einführung von GHS (Globally Harmonized System für Einstufung und Kennzeichnung von Stoffen und Gemischen) und REACH wird es weltweit von Bedeutung, gefährliche Inhaltsstoffe von der Herstellung über die Weiterverarbeitung bis hin zur Entsorgung transparent zu machen und zu identifizieren.

Schlussfolgerungen: Zahlreiche Unternehmen sind den Hinweisen der Behörden und Verbänden gefolgt, Stoffe vorsorglich vorzuregistrieren, auch wenn noch unklar war, wann Abfälle ihre Abfalleigenschaft verlieren und ob tatsächlich REACH-Pflichten angewendet werden müssen. In 2010 müssen sich Recyclingunternehmen zwar nicht auf die kommenden Registrierungspflichten vorbereiten, sie müssen jedoch gewappnet sein, um ihren Informationspflichten gerecht zu werden. Hierzu hat die ECHA nun zwei Guidelines veröffentlicht, die im Verlauf des Vortrags vorgestellt werden.

12.25-1245 • RISK_CH_V 06

Efficiency and practicability of risk mitigation measures for biocidal products

Gartiser, S., Freiburg/D (gartiser@hydrotex.de), Fischer, J., Dessau-Roßlau/D, Petersohn, E., Dessau-Roßlau/D, Kasper, M., Dessau-Roßlau/D, Ziegler, K., Dessau-Roßlau/D

In chemical risk assessment a risk is defined by the hazard of a chemical and its exposure to humans and the environment. When assessing the impact of biocides on the environment, specific measures to reduce a risk to the environmental compartments may be required. Up to now, the evaluation of biocidal active substances in the EU review programme showed that the rapporteur member states have followed different approaches of risk mitigation measures (RMM) for the environment and this might lead to conflicting conclusions. Thus, harmonised as well as adequate RMM are urgently needed for the authorisation of biocidal products followed by the mutual recognition process. In the frame of a research project (FKZ 370965402) existing proposals to prevent/reduce the identified risks for the environment are compiled and evaluated with specific emphasis to wood preservatives (product type PT 08) and insecticides (PT 18).

The available information in technical documents from authorities (TNsG, guidance documents) as well as in the Inclusion Directives submitted so far and in available (draft) Competent Authority Reports (CARs) have been compiled. Furthermore, RMM proposed by producers, industrial/professional users, and other authorities were queried, collected and analysed. All data were critically evaluated in terms of practicability and efficiency for the mentioned product types with main emphasis on the use phase of biocides and on materials treated with biocides.

RMM refer to product development, marketing and application of biocidal products and therefore involve different addresses. The product label, the safety data sheet, and technical leaflets are the main media for appropriate use and communication of risks. The mode of application and the formulation of ready to use products or baits e.g. for insecticides are few examples for RMM which can be already followed during the product development. Further, product application instructions on decontamination of areas after application of insecticides or the storage of treated timber and the use of top coating to prevent leaching are examples of specific RMM to be harmonised. The focus of the project lays on RMM that could be required within regulatory decisions.

In conclusion, the way for harmonisation of RMM next to user and use restrictions imposed by authorities or recommended by producers is the development of specific guidance on best practices and standards. Here, the linkage to Directive 2009/128/EC on sustainable use of pesticides is evident because information supply and risk communication are also considered. The inclusion of biocides under the scope of this Directive would be recommended.

The poster will present the current situation about RMM for the environment for PT 08 and 18. Finally, the report will identify efficient and practicable RMM to initialise a discussion for a harmonised risk assessment of biocidal products.

12.45-13.45 Mittagspause

Parallelsession (3) Dienstagvormittag

10.45-12.45 • Session ANALY • Raum Roßlau

Neue Entwicklungen in der Umweltanalytik
Leitung: Krauss, M. und Hollender, J.

10.45-11.05 • ANALY_V 01

Ein nasschemisches System zur Quantifizierung von Partikeln und Gasen im Aerosol (MARGA): Funktion, Ergebnisse und Vergleiche

Spindler, G., Leipzig/D (spindler@tropos.de), Fahlbusch, B., Leipzig/D, Grüner, A., Leipzig/D, Müller, K., Leipzig/D, Wallasch, M., Langen/D, Herrmann, H., Leipzig/D

Die Partikelmassenkonzentration PM_{10} in der Atmosphäre über Europa nahm in den vergangenen drei Jahrzehnten viel weniger stark ab als die Summe der primären Partikelemissionen gesenkt wurde. Heute gehen die Konzentrationen kaum noch weiter zurück (Harrison et al., 2008). In Deutschland ging in der Zeit zwischen 1985 und 1995 die Massenkonzentration in der Atmosphäre für Stationen im Tiefland um etwa 50% zurück, während die Emissionen auf nur noch 15% sanken. Die Ursache für die im Verhältnis zu Emissionen höheren Partikelmassenkonzentrationen ist in Deutschland nur durch sekundäre Partikelmassebildung und Importe über Langstrecken-transport zu erklären. Den größten Anteil an der sekundären anorganischen Partikelmasse (SAA) haben die wasserlöslichen Ionen Sulfat, Nitrat, und Ammonium. Die sekundäre organische Partikelmassebildung (SOA) erklärt einen Teil des im PM_{10} enthaltenen Kohlenstoffs und macht im Mittel für Deutschland den kleineren Massanteil verglichen mit SAA aus. Zur Quantifizierung der PM_{10} -Hauptionen werden zeitlich integrierende Partikelfiltersammler verwendet. Die auf dem Filter gesammelten Partikel werden off-line im Labor analysiert. Filtersammler besitzen allerdings einige Nachteile:

- a) Es sind je nach Temperatur, Feuchte und Spurengasgehalt der durchströmenden Luft und der Zusammensetzung der bereits gesammelten Partikel positive und negative Artefakte bekannt.
- b) die Zeitauflösung ist gering (Wochen bis 1 Tag)
- c) die abschließende offline Analyse der Filter im Labor ist apparativ und zeitlich aufwändig.

Es wurde deshalb ein neues, zeitlich hochauflösend messendes System „MARGA“ (Monitor for AeRosols and Gases in ambient Air) entwickelt (ten Brink et al., 2007) und gemeinsam mit der Firma Applikon® (Niederlande) auf den Markt gebracht. Damit ist die synchrone Quantifizierung der wichtigsten anorganischen Gase und ionischen Bestandteile der Partikel in der Atmosphäre mit stündlicher Zeitauflösung möglich. Diese komplexe Messung kann den Einfluss der Dynamik wechselnder Umweltbedingungen auf die individuelle Zusammensetzung der Partikel besser abbilden als eine länger integrierende Sammeltechnik. Dafür werden die wichtigsten Gase (HNO_3 , HCl , NH_3 , SO_2) und partikulär gebundenen Ionen (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ,

Ca^{2+}) online quantifiziert. Dafür wurden ein rotierender Wet-annular Denuder (Wyers et al., 1993) und ein Steam-Jet-Aerosol-Collector (Khlystov et al., 1995) kombiniert. Die Quantifizierung der jeweils in wässriger Lösung vorliegenden An- und Kationen erfolgt mit zwei Ionenchromatographen (interner Standard LiBr) der Firma Metrohm (Deutschland). In einem gemeinsamen Forschungsvorhaben (35101070/2009) mit dem Umweltbundesamt (Dessau-Roßlau) wird die MARGA für zwei Jahre (September 2009 bis August 2011) an der Forschungsstation des IfT in Melpitz mit einem PM_{10} -Einlass betrieben. Ziel ist es dort, die gewonnenen Ergebnisse unter unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen einerseits wissenschaftlich zu interpretieren und andererseits die Zuverlässigkeit des Systems für einen später eventuell möglichen Einsatz im Messnetz zu testen. So konnte bisher festgestellt werden, dass die für Partikel mit der MARGA erhaltenen Massenkonzentrationen der wasserlöslichen Ionen mit denen des High-Volume-Filtersammlers und für die Gase mit denen von Gasmonitoren (SO_2 und NH_3) sehr gut übereinstimmen. Die Bilanzen wasserlöslicher Ionen in den Partikel lassen sich schließen und geringfügige Abweichungen für Winter oder Sommer durch das Vorhandensein von überschüssiger Schwefelsäure bzw. von Anionen organischer Carbonsäuren erklären. Mit Hilfe der stündlich erhaltenen Messwerte lassen sich Aussagen zur Einstellung des chemischen Gleichgewichtes zwischen Gasen und Partikeln treffen. In der Zeit von Oktober 2009 bis April 2010 konnte mit dem MARGA-System eine Datenverfügbarkeit von mehr als 94% erreicht werden.

Literatur

ten Brink, H., Otjes, R., Jongejan, P., Slanina, Sjaak (2007) An instrument for semi-continuous monitoring of the size-distribution of nitrate, ammonium, sulphate and chloride in aerosol. *Atmospheric Environment* **41**, 2768-2779.

Harrison, R.M., Stedman, J., Derwent, D. (2008) New directions: Why are PM_{10} concentrations in Europe not falling?, *Atmospheric Environment* **42**, 603-606.

Khlystov, A., Wyers, G.P., Slanina, J. (1995) The Steam-Jet Aerosol Collector. *Atmospheric Environment* **29**, 2229-2234.

Wyers, G.P., Otjes, R.P., Slanina, J. (1993) A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange fluxes of ammonia. *Atmospheric Environment* **27**, 2085-2090.

11.05-11.25 • ANALY_V 02

Determination of Organophosphate Esters in Soil using a Combination of Soxhlet Extraction, Solid-phase Microextraction (SPME) and GC-MS
Mihajlovic, I., Osnabrück/D, Fries, E., Osnabrück/D

Background and Objective Organophosphate esters (OPEs) are widely used as flame-retardants and plasticisers in polyurethane foams e.g. in soft foams for furniture, carpet backing, mattresses, acoustic and thermal insulation and in hard foam for building insulation materials. Since OPEs are not covalently bound to the material, they tend to diffusion within the material and may evaporate, leach out and enter

into the environment. OPEs have been detected in river water, ground water and rain (Fries & Püttmann, 2001), in snow (Regnery & Püttmann, 2009) and in outdoor air and dust (Quintana et al., 2007). A combination of Soxhlet extraction, solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is presented for the first time to analyse OPEs in soil.

Materials and Methods Soil was freeze dried and sieved (2 mm). An aliquot of 30 g was spiked with 100 μ L of TnBPd27 dissolved in acetonitrile and with 1 mL of an OPE standard mixture (TDCP, TPP, TnBP, TBEP, TCPP, TCEP) dissolved in tap water. Soil samples were mixed, equilibrated for 24 h and extracted in a Soxhlet apparatus for 12 h. After extraction, 150 mg of copper powder was added and samples were evaporated to dryness. Extracts were solved again and ultrasonicated. The final volume for SPME was 7 mL. Calibration standards were prepared in the same way but spiked directly prior SPME. Triisopropyl phosphate (TiPP) was added as an internal standard. The SPME fibre (65 μ m PDMS-DVB from Supelco) was directly exposed to the solution and immediately desorbed in GC injector.

Results First, ethyl acetate was used for Soxhlet extraction and samples were filtered with a 0.2 μ m cellulose acetate membrane filter prior SPME. A mixture of 1 mL methanol and 13 mL of tap water was used to solve the extracts again after evaporation to dryness. Only TCEP and TCPP were detected with recoveries of 40.7 and 29.7 %, respectively (n=1; addition level 22.9-45.8 ng/g). When toluene was used for Soxhlet extraction all OPEs were detected with recoveries between 28.5 % (TBEP) and 65.5% (TCPP-isomer 1) (addition level 22.9-45.8 ng/g). The variability of recoveries at these conditions were between 3.1 and 13.9 % (n=2). When only tap water was used recoveries were about two times lower. For the same addition level the procedure with methanol/tap water (1:13) was repeated but without filtering. Recoveries varied between 17.1 % (TBEP) and 52.8% (TCPP-isomer 1).

Discussion Recoveries were strongly dependent on the polarity of the analytes. With ethyl acetate only OPEs with values of $\log K_{ow}$ lower than 2.6 could be extracted. Recoveries using a methanol/water mixture were about twice as recoveries when only water was used. However, the sensitivity of the SPME fiber decreased about two times when the sample contained methanol. When the extract was solved again the solution became milky especially when no methanol was added. Thus a mixture of methanol/tap water turned out to be the better choice. By filtering the samples the milky color was completely removed without affecting the recoveries.

Conclusions SPME and GC-MS is ideal to analyze OPEs in soil without any time and cost consuming cleaning steps after Soxhlet extraction. The method is appropriate to quantify OPEs in soil to assess possible input sources.

Literatur

- [1] E. Fries, W. Püttmann, *J. Environ. Monit.*, 2001, 3, 621.
- [2] J.B. Quintana, R. Rodil, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez, *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 2007, 1283. [3] J. Regnery, W. Püttmann, *Clean.* 37, 2009, 334.

11.25-11.45 • ANALY_V 03

Entwicklung eines *In-situ*-Passivsammlers zur Analyse hydrophober organischer Spurenstoffe in Sedimenten
Schmidt, K.M., Hamburg/D (katharina.schmidt2@haw-hamburg.de)
 Schaffrath, G., Hamburg/D, Ullmann, D., Hamburg/D, Schulz-Bull, D., Rostock/D, Witt, G., Hamburg/D

Hintergrund und Ziel Der Einsatz von Passivsammlersystemen, zu denen die Festphasenmikroextraktion (SPME) zählt, bieten sich aus mehreren Gründen zur Analyse hydrophober organischer Spurenstoffe (HOC) in wässrigen Matrices an: U.a. erhöht die Anreicherung der HOC in der Sammelphase die Nachweisgrenze; eine aufwändige Probenaufarbeitung entfällt. Wird die SPME im thermodynamischen Gleichgewicht (tGGW) durchgeführt, lässt sich die chemische Aktivität des Analyten für Ort und Zeitpunkt der Probenahme bestimmen. So können Verteilungsprozesse wie die Neigung eines Stoffes zur Biokonzentration abgeschätzt werden. Weiterhin sind direkte Vergleiche zwischen unterschiedlichen Standorten oder die Kombination mit Ergebnissen aus toxikologischen *In-vitro*-Tests möglich. *In-situ*-Passivsammler werden bereits erfolgreich zur Beprobung von Gewässern eingesetzt. Auf Grundlage der Matrix-SPME-Methode nach Mayer et al. (2000) wurde nun ein für Sedimente geeigneter *In-situ*-Gleichgewichtssammler entwickelt.

Material und Methoden Als Sammelphase für die SPME wurden Abschnitte einer mit Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichteten Glasfaser SPC210/230 von Fiberguide verwendet, für die zunächst in einem statischen Sediment-Porenwasser-System die Kinetik der Analytabsoption ermittelt wurde. Die Bestimmung der HOC-Konzentrationen im PDMS erfolgte per Gaschromatografie/Massenspektrometrie. Es wurde eine robuste Probenahmeverrichtung entwickelt, bestehend aus einer Halterung für bis zu neun Faserstücke und einem sie umgebenden kupfernen Schutzkäfig. Ob bzw. wie das Design der Vorrichtung die Sammelleistung der Fasern beeinflusst, wurde in Vergleichsmessungen mit der nicht-modifizierten Matrix-SPME untersucht. Erste Freilandmessungen an Hamburger Fleet- und Hafensedimenten wurden durchgeführt.

Ergebnisse Die Absorptionskinetik zeigt für die untersuchten Stoffe eine Sättigung nach ca. einer Woche, was das Erreichen eines tGGWs zwischen Sediment-Porenwasser und PDMS-Phase bedeutet. Die Ergebnisse unter Verwendung des Probenehmers unterscheiden sich nicht signifikant von denen der Matrix-SPME. Auch nach mehrwöchiger Exposition im Freiland ist kaum Biofouling an Faser oder Probenehmer erkennbar.

Diskussion Alle Messungen zeigen eine geringe Varianz zwischen den Replikaten, d.h. die Präzision der Methode ist als gut zu bewerten. Zudem ermöglichen das günstige Oberflächen-Volumen-Verhältnis der PDMS-Sammelphase sowie die Fähigkeit der Sedimentmatrix, die Analytkonzentration im Porenwasser nahezu konstant zu halten, ein rasches Einstellen des tGGWs.

Schlussfolgerungen Die Technik der Matrix-SPME lässt sich auf die Freilandanwendung in Oberflächensedimenten

übertragen. Mit dem hier vorgestellten *In-situ*-Sammler können unter geringem Zeit- und Kostenaufwand zuverlässige Ergebnisse erzielt werden, die zudem das Umweltverhalten von HOCs besser widerspiegeln als herkömmliche Messgrößen. Eine Weiterentwicklung der Methode für den Einsatz auf offener See wird daher angestrebt.

Literatur

Mayer, P. et al., *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 5177-5183.

11.45-12.05 • ANALY_V 04

Neue Wege zur Analytik polarer organischer Mikroverunreinigungen im Rhein mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie

Ruff, M., Zürich/CH (matthias.ruff@eawag.ch), Singer, H., Zürich/CH, Mazacek, J., Basel/CH, Leu, C., Bern/CH, Hollender, J., Zürich/CH

Infolge des Sandoz-Unfalls in Schweizerhalle im Jahre 1986 wurde in den Folgejahren am Rhein ein umfassendes internationales Messnetz aus Überwachungsstationen und Messstellen aufgebaut, in welchem sich die Rheinanrainerstaaten seither zu gegenseitiger Information verpflichten. Neben der langfristigen Beobachtung der Wasserqualität durch die Stationen steht die Warn- und Alarmierungsfunktion im Falle einer Fehleinleitung im Vordergrund, um die Nutzung des Rheins insbesondere zur Trinkwassergewinnung zu gewährleisten.

Im Fokus der Präsentation steht die Analytik organischer Mikroverunreinigungen an der Rheinüberwachungsstation Weil am Rhein, die gemeinsam von der Schweiz und Baden-Württemberg unterhalten wird. Dort wurde zur Ergänzung der bisherigen Analytik auf Basis der Kombination Gaschromatographie-Massenspektrometrie ein an die Flüssigchromatographie gekoppeltes hochauflösendes Massenspektrometer (LTQ-Orbitrap) angeschafft, um zusätzlich zur Bestimmung ausgewählter Substanzen (Target Analytik) auch die Suche nach polaren unbekannten Verbindungen (non-Target Screening) zu ermöglichen. Anhand eines aktuellen Fallbeispiels werden Potential und Leistungsfähigkeit der neuen Analytik aufgezeigt, sowie generell die Möglichkeiten und Grenzen zur effizienten und zeitnahen Aufdeckung möglicher Fehleinleitungen diskutiert.

12.05-12.25 • ANALY_V 05

Eine Multimethode zum Nachweis von 150 Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in Oberflächenwasser, Grund- und Trinkwasser – Befruchtung von Risikobewertung und Analytik

Reemtsma, T., Berlin/D (thorsten.reemtsma@bfr.bund.de), Lahrssen-Wiederholt, M., Berlin/D, Alder, L., Berlin/D, Banasiak, U., Berlin/D

Hintergrund und Ziel Der Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff Atrazin kann in Hinblick auf seine Auswirkungen auf das

Umweltkompartiment Wasser als ein schwerer Unfall des Pflanzenschutzes bezeichnet werden. Noch heute sind die Metabolite des Atrazins und der verwandten Chlortriazine für die größte Zahl an positiven Befunden von PSM-Metaboliten im Grundwassermanagement verantwortlich.

In den Zulassungsverfahren für PSM-Wirkstoffe werden seither neben den eingesetzten Substanzen auch deren mögliche Metabolite intensiv betrachtet. Welche Metabolite gebildet werden, ob und in welchem Ausmaß diese in Grund- oder Oberflächenwasser verlagert werden, und welche biologischen Wirkungen sie im Gewässer oder auf den Menschen entfalten, diese Fragen sind heutzutage fester Gegenstand der wissenschaftlichen Prüfung. Viele der dabei gewonnenen Kenntnisse bleiben aber vertraulich und nur für eine eingeschränkte Zahl an Wasser-Metaboliten sind spurenanalytische Methoden allgemein bekannt.

Zur Verbesserung der Situation haben wir eine Analysenmethode für den Nachweis von 150 PSM-Metaboliten mittels LC-MS entwickelt. Viele nicht kommerziell erhältliche Metabolite wurden dem BfR von den Zulassungsinhabern zur Verfügung gestellt. Die Auswahl der Analyte erfolgte nach Sichtung der wissenschaftlichen Erkenntnisse zu 293 Wirkstoffen. Sie berücksichtigt insbesondere die Metabolite, die in Zulassungsverfahren als „relevant für das Monitoring“ eingestuft wurden, bezieht aber auch andere Metabolite ein.

Material und Methoden Die Analyse erfolgt mittels LC-MS/MS, mit einem sehr empfindlichen triple-quadrupol Massenspektrometer (QqQ), sodass die Wasserproben ohne Anreicherung direkt injiziert werden können. Zur chromatographischen Trennung wird eine C18-Säule (Synergy Fusion-RP 100A) mit einem Wasser-Methanol-Gradienten verwendet. Für die Gesamtzahl der Analyte werden zwei Analysen durchgeführt, einmal im positiven und einmal im negativen Modus.

Ergebnisse Für etwa 80 % Prozent der Analyte wird mit Direktinjektion unter den gewählten Bedingungen eine Bestimmungsgrenze von 0.025 µg/L (25 ng/L) erreicht, sodass den Erfordernissen der Trinkwasserverordnung Rechnung getragen werden kann. Allerdings ist eine Absicherung über den zweiten MRM-Übergang bei dieser Konzentration nicht immer möglich. Für ca. 90 % der Analyte wird eine Bestimmungsgrenze von 0.1 µg/L erreicht. Eine abschließende laborinterne Validierung steht noch aus.

Diskussion Derzeit wird die Methode versuchsweise auf Realproben von Grundwasser, Oberflächenwasser und Trinkwasser angewendet. Diese Analysen werden einen ersten Hinweis geben, ob neben den bekannten PSM-Metaboliten noch weitere Metabolite in relevanten Konzentrationen in diesen Kompartimenten auftreten könnten.

Die Auswahl der in die Methode einbezogenen PSM-Metabolite hat wesentlich profitiert von den wissenschaftlichen Erkenntnissen, die Eingang in die Risikobewertung bei der PSM-Wirkstoff-Zulassung gefunden haben. Die nun mögliche Erweiterung des analysierbaren Spektrums an PSM-Metaboliten in Grund- und Oberflächenwasser wird ihrerseits unterstützend in der Risikobewertung von PSM wirken können. Denn

Erkenntnisse über das tatsächliche Auftreten von Metaboliten in aquatischen Kompartimenten, ihrer Abwesenheit oder Anwesenheit, und dann auch der Höhe ihrer Konzentration, helfen zu beurteilen ob die der Risikobewertung zugrunde liegenden Szenarien tatsächlich „realistic worst case“-Szenarien sind.

Danksagung Wir danken für die Bereitstellung von Referenzsubstanzen durch viele der Zulassungsinhaber.

12.25-12.45 • ANALY_V 06

Identifizierung strukturverwandter Stoffe und Transformationsprodukte von Pharmaka in Wasserproben mittels LC-ELISA-Kopplung

Schneider, R. J., Berlin/D (rudolf.schneider@bam.de), Bahlmann, A., Berlin/D, Weller, M. G., Berlin/D, Panne, U., Berlin/D

Hintergrund und Ziel In der letzten Dekade wurden eine ganze Reihe pharmazeutisch wirksamer Stoffe in der Umwelt nachgewiesen. Während nach vielen Substanzen gezielt gesucht werden konnte – über das Auffinden des Molekülpeaks im Massenspektrum nach LC-Trennung – wurden andere Stoffe oft erst spät und durch Zufall entdeckt. Transformations- und Abbauprodukte können oft nur postuliert werden, da Referenzstandards meist nicht zugänglich sind und somit die Aufnahme von Referenzspektren, die Ermittlung typischer Fragmente und die Auswahl für den Nachweis geeigneter Massenübergänge (SRM) nicht möglich ist. Non-target Massenspektrometrie mit hochauflösender MS zur Ermittlung der exakten Masse von Fragmenten hält nur allmählich Einzug in umweltanalytische Labors. Ziel unserer Untersuchungen war es, gesammelte Fraktionen einer HPLC-Trennung auf die Anwesenheit strukturverwandter Verbindungen zu wichtigen Target-Analyten zu testen.

Material und Methoden Proben von Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern wurden mittels RP-HPLC getrennt und in Fraktionen zu ca. 60 µL (2 Tröpfchen) in Mikrotiterplatten gesammelt. Eine Platte reicht dabei zum Auffangen eines 36-Minuten-Laufs, wobei noch 24 Kavitäten für Kalibrierzwecke frei bleiben. Wässrige Eluenten wurden bevorzugt, aber bei entsprechender Matrixkalibrierung war es auch möglich, lösungsmittelhaltige Fraktionen zu untersuchen. Eine isokratische Elution ist dann unbedingt erforderlich. Die Fraktionen wurden anschließend im direkten ELISA unter Verwendung nomineller anti-Carbamazepin¹ und anti-Koffein-Antikörper² auf die Bindung von Stoffen aus den Fraktionen untersucht, es wird ein sog. ELISA-GRAMM erhalten.

Ergebnisse Aus den Untersuchungen konnte eine leichte Überbestimmung im Carbamazepin-ELISA dem Auftreten von Carbamazepin-Metaboliten in den Proben zugeschrieben werden. Weiterhin wurde in Proben im Frühsommer 2009 und 2010 eine unbekannte Substanz detektiert, deren Strukturaufklärung Cetirizin ergab, eine Verbindung, deren rein strukturelle Ähnlichkeit zu Carbamazepin relativ gering ist. Im Koffein-ELISA konnten mehrere unbekannte Substanzen, vermutlich Konjugate des Koffeins und seiner

Abbauprodukte nachgewiesen werden. So konnte die diesen Immunoassays zunächst zugeschriebenen unspezifischen Matrixeffekte dem Vorhandensein spezifischer kreuzreagierender Spezies zugeschrieben werden.

Diskussion Weitere Untersuchungen mittels LC-ELISA unter Verwendung von anti-Estradiol³, anti-Ethinylerstradiol⁴, anti-Sulfamethoxazol- und anti-Kokain-Antikörpern sind auf dem Weg. Der LC-ELISA eröffnet eine elegante Möglichkeit, diejenigen Fraktionen im Chromatogramm einzuzgrenzen, welche relevante prioritäre Stoffe bzw. deren strukturverwandte Metaboliten enthalten. Dabei kommt der Analyse die hohe Sensitivität der ELISAs zugute, so dass die Proben teilweise nicht angereichert werden müssen, sondern anhand einer Direkt-Injektion untersucht werden können.

Schlussfolgerungen Der LC-ELISA kann als Tool für die Auffindung und Strukturaufklärung umweltrelevanter Pharmazeutika und deren Transformationsprodukte verstanden werden.

Literatur

- 1) Bahlmann et al., Anal. Bioanal. Chem. 395 (2009) 1809
- 2) Carvalho et al., Anal. Bioanal. Chem. 396 (2010) 2617
- 3) Hintemann et al., Water Res. 40 (2006) 2287
- 4) Schneider et al., Anal. Chim. Acta 551 (2005) 92

12.45-13.45 Mittagspause

Dienstagnachmittag, 07. September

Es folgen am Dienstag, 15.30-17.30, drei parallele Vortragsessions:

- **KOMBI: Multiple Exposition und Kombinationswirkungen**
- **MONIT: Stoff- und Effektbezogenes Umweltmonitoring**
- **BIODI: Biodiversität als Schutzziel: Erfassung und Bewertung**

Parallelsession (1) Dienstagnachmittag

15.30-17.30 • Session KOMBI • UBA Hörsaal

Multiple Exposition und Kombinationswirkungen
Leitung: Coors, A. und Frische, T.

15.30-15.50 • KOMBI_V 01

Is standard ecotoxicological risk assessment protective for effects of pesticides under climate change conditions?
Seeland, A., Frankfurt/D (seeland@bio.uni-frankfurt.de), Müller, R., Frankfurt/D, Oehlmann, J., Frankfurt/D

Background Temperature is forecasted to increase about 2.5°C in spring and summer till 2080 in Hesse's area (Germany). In addition the season will change to generally warm springs and moist summers. Therefore the climate change will have an impact on biotic interactions in freshwater ecosystems. These altered climatic conditions may lead to higher agricultural consumption of pesticides, particularly of fungicides, too. Moreover, the run-off of pesticide amounts into nearby water bodies will become enforced by more frequent torrential rain events. The aim of the study was to clarify if standard ecotoxicological risk assessment is protective for pesticide effects occurring under climate change conditions.

Materials and Methods We examined the substance Pyrimethanil (fungicide) in standard ecotoxicological test designs with aquatic primary producers and invertebrates. Among five tested model species, *Daphnia magna* was the most sensitive organism. In the following we tested the response of *D. magna* to low doses of Pyrimethanil in a multigenerational experiment simulating dynamic temperature regimes in Hesse's waters today and in future ("cold year today", "warm year today", "warm year 2080").

Results Most juveniles were detected under warm temperature conditions expected for the climate change in the future. Surprisingly offspring was not positively correlated with rising temperature in "warm year" simulations. Instead we observed population dynamics which are disturbed by low concentrations of the fungicide, especially under rising temperatures. Just offspring under "cold year" conditions followed the temperature gradient.

Discussion The results show that with increasing temperature in the future pollutant effects might be obvious in lower concentration than these days. Furthermore there will be an increase of zooplankton due to warmer springs. A higher abundance of zooplankton would affect the phytoplankton as well based on enhanced feeding activity of the zooplankton. Finally the timing and duration of clear water phase will become altered.

Conclusion Experimental research mimicking climate change scenarios in natural lakes is a useful tool to predict the impact of future climate change on population dynamics. Additional effects of low dose of Pyrimethanil can be masked by temperature and are only observed in generations being in an optimal reproductive state. In the future temperature increase and xenobiotics will have an effect on the biocoenotic structure and finally on the productivity of limnic ecosystems.

15.50-16.10 • KOMBI_V 02

Does Climate Change affect the Sensitivity of Soil Organisms for Chemical Stressors? – A study with Terrestrial Model Ecosystems

Bandow, C., Frankfurt/D (C.Bandow@ect.de), Coors, A., Flörsheim/D, Förster, B., Flörsheim/D, Ng, E. L., Coimbra/P, Römbke, J., Flörsheim/D, Sousa, P. J., Coimbra/P, Oehlmann, J., Frankfurt/D

Due to climate change indigenous soil organisms are exposed to new stressors, both abiotic and biotic. The abiotic stressors include an increase in temperature, changes in soil moisture content and an increase in extreme weather events, such as intense rain fall events. When exposed to these climate-related stressors organisms may react differently towards chemicals (e.g. pesticides). As part of the activities of the research centre BiK-F (Biodiversity and Climate Research Centre, Frankfurt, Germany) effects of combined stressors are studied in terrestrial model ecosystems (TMEs), a higher-tier semi-field study type. The TMEs used consist of intact, undisturbed soil cores with a diameter of 18 cm and a depth of 40 cm. The applied

soil cores were sampled in the South of Hesse/Germany at a meadow site with alluvial clay, which has not received pesticide and fertilizer input for at least 10 years. Previously in the laboratory, effects of the fungicide Pyrimethanil on the reproduction of enchytraeids, springtails and predatory mites had been examined according to OECD guidelines at various soil moisture levels and temperatures.

Based on the results of the laboratory tests, Pyrimethanil was investigated at 11 concentration levels in the TME study under varying moisture regimes. In this study the soil cores were used to evaluate the effects of these two stressors on abundance and diversity of micro-arthropods (e.g. springtails and mites), enchytraeids, nematodes and earthworms. Via bait lamina the feeding activity of the soil organisms and their vertical distribution was also investigated. Furthermore, microbial endpoints, e.g. soil respiration and various enzyme activities were determined. The research is done in cooperation with the University of Coimbra, Portugal, where another TME study with Pyrimethanil was performed looking at the same soil organism groups, but with a Mediterranean soil and its community. The final aim of this research is to evaluate one specific aspect of Global Climate Change on soil ecosystems by comparing the combined effects of a pesticide and varying soil moisture levels on temperate and Mediterranean soil organism communities.

Acknowledgment: The present study was conducted at the Biodiversity and Climate Research Centre (BiK^F) and financially supported by the research funding programme "LOEWE – Landes-Offensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz" of Hesse's Ministry of Higher Education, Research, and the Arts and within the framework of Hessen ModellProjekte (HA project no. 155/08-17), Förderlinie 3: KMU-Verbundvorhaben (State Offensive for the Development of Scientific and Economic Excellence).

The test item was kindly provided by BASF SE.

16.10-16.30 • KOMBI_V 03

Belastungssituation kleinerer Fließgewässer in Hessen – Biotestbatterie und chemische Analytik mobiler organischer Fremdstoffe
Heß, M., Frankfurt (Main)/D (hess@bio.uni-frankfurt.de), Quednow, K., Frankfurt(Main)/D, Völker, C., Frankfurt(Main)/D, Püttmann, W., Frankfurt(Main)/D, Oehlmann, J., Frankfurt(Main)/D

In Fließgewässern unterliegen Organismen einer Mixtur unterschiedlicher Chemikalien - varierend in Zusammensetzung und Konzentrationen. Ein bedeutender Eintragspfad für Chemikalien sind kommunale Kläranlagen. Gerade in kleineren Fließgewässern kann der Abwasseranteil in den trockenen Monaten bis zu 100% betragen. Im Projekt INTAFERE wurden solche Fließgewässer bezüglich ihrer ökologischen Zustandsklasse und der Toxizität ihrer Sedimente untersucht. 25 Probestellen aus 4 Bachsystemen, die einen Abwassergradienten von 0 - 100% abdecken, wurden ausgewählt und chemisch-analytisch sowie biologisch charakterisiert.

Mittels GC-MS werden in Wasser- und Sedimentproben 10 Substanzen unterschiedlicher Stoffgruppen quantifiziert, die typischerweise in kommunalen Abwässern zu finden sind. Fünf Organophosphat-Flammschutzmittel, die synthetischen Moschusverbindungen HHCB und AHTN, Octylphenol, Bisphenol A und das Pflanzenschutzmittel Terbutryn stehen stellvertretend für mittelpolare Substanzen, die in Fließgewässern über weite Strecken transportiert werden, aber z.T. auch im Sediment persistieren können.

Gleichzeitig werden Freilandsedimente der untersuchten Probestellen in unterschiedlichen organismischen, sowie In-vitro-Bioassays getestet (*Chironomus riparius*, *Lumbriculus variegatus*, *Potamopyrgus antipodarum*, *Ephemera danica*, *Yeast Estrogen Screen*, *Yeast Dioxin Screen*).

Im Beitrag wird diskutiert inwieweit mit diesen Testsystemen empfindliche Werkzeuge zur Beurteilung kleinerer Fließgewässer zur Verfügung stehen.

16.30-16.50 • KOMBI_V 04

Ist Drift von Makrozoobenthos ein relevanter Endpunkt für die Risikobewertung?

Berghahn, R., Berlin/D. (ruediger.berghahn@uba.de), Mohr, S., Berlin/D., Schmiediche, R., Berlin/D., Hübner, V., Berlin/D., Feibicke, M., Berlin/D., Loth, S., Berlin/D., Schmidt, R., Berlin/D.

Hintergrund und Ziel Das Worst-Case-Szenario für Pestizide in der Risikobewertung gilt bislang die Kontamination von stehenden Gewässern. Die Kontamination in Fließgewässern durch Spraydrift und Run-off erfolgt demgegenüber in mehrfachen kurzen Pestizid-Pulsen. Mehrfachpulse in subletalen Konzentrationen können zu aktiver oder passiver Drift von Organismen führen. Massenhafte Drift von Makrozoobenthos während und nach Schadstoff-Exposition ist wiederholt im Freiland beobachtet und in der Literatur beschrieben worden. Gerade bei univoltinen Insekten-Arten könnte wiederholte und starke Drift erhöhung eine Räumung ganzer Gewässerabschnitte mit entsprechenden ökologischen Konsequenzen zur Folge haben. In einem Großexperiment zu den Effekten des Neonicotinoids Imidacloprid wurde 2009 in den Hallenfließrinnen der Simulationsanlage (FSA) des Umweltbundesamtes beispielhaft untersucht, ob Drift von Makrozoobenthos einen relevanten Endpunkt für die Risikobewertung darstellen könnte.

Material und Methoden 8 Fließrinnen wurden mit Sand und Grundwasser gefüllt und mit Makrozoobenthos aus einem unbelasteten Referenzbach besetzt. Bio-Stroh diente dabei als Ansiedlungssubstrat. Nach kurzer Etablierungsphase im Frühjahr wurden im Verlauf von 3 Wochen jeweils 4 Fließrinnen 1 x wöchentlich am Abend mit 12 µg/L Imidacloprid kontaminiert. Nach 12 Stunden wurden sowohl die kontaminierten als auch 4 Kontrollrinnen mit unkontaminiertem Wasser gespült. Dieses Szenario wurde 4 Wochen später nach Neubesatz der Rinnen mit Makrozoobenthos bei im Mittel 3°C höherer Wassertemperatur wiederholt.

Ergebnisse und Diskussion Die Driftnetzfänge, Verhaltensstudien, sowie wiederholte Bestandsaufnahmen des Makrozoobenthos zeigten deutliche Effekte von Imidacloprid in

dieser umweltrelevanten Konzentration. Die Drift direkt nach Imidacloprid-Applikation war je nach Taxon und Entwicklungsstadium bei Krebsen und Insekten um den Faktor 6-50 zur Kontrolle erhöht. Diese Erhöhung war auch am Folgetag deutlich ausgeprägt, als der Schadstoff bereits wieder ausgespült worden war. Der schadstoffbedingte Anstieg der Drift nahm beim Bachflohkrebs *Gammarus roeseli* und bei Eintagsfliegenlarven parallel zur Bewegungsaktivität mit Anzahl der Pulse ab. Demgegenüber war bei Zuckmückenlarven eine Zunahme der Wirkung mit jedem Schadstoffpuls zu beobachten.

Schlussfolgerungen Drift von Makrozoobenthos in Fließgewässern stellt einen sensitiveren Endpunkt als Abundanz bzw. Mortalität dar, der in der Risikobewertung entsprechend berücksichtigt werden sollte. Das Worst-Case-Szenario für stehende Gewässer ist gleichwohl sicher für Fließgewässer.

16.50-17.10 • KOMBI_V 05

Current regulatory status on the risk assessment of mixtures

Barletta-Bergan, A., Lamstedt/D (audrey.barletta-bergan@GAB-consult.de)

Currently several approaches exist which can be used to estimate the potential risk of formulations containing more than one active. The EFSA approach constitutes a sufficiently conservative starting point for the risk assessment. Expert judgement is required to decide on which effect data a risk assessment should be based on.

Hintergrund und Ziel Combined effects of simultaneous exposure to several active substances are however not sufficiently accounted for in SANCO (2001). The question arises whether a reasonable risk estimate can be made on the basis of the separate active substance data, and how such a risk estimate can be made. A consensus has to be found in which cases toxicity data on the formulated product are required and how exposure to a formulation should be calculated. OECD (2000) states that the TER should be calculated on the basis of the worst-case effect data, which may lead to overestimation of risk. Examples of up to date regulatory guidance on evaluation of formulation toxicity are presented and the need for harmonisation of evaluation procedures is demonstrated.

Material und Methoden Acute studies were conducted with the technical active A and B and the formulation using *Daphnia magna* as test species. A decision had to be made whether the toxicity value of the technical actives, the "formulated actives" or the formulation data should be used for the risk assessment. Three regulatory approaches (SANCO, UBA, EFSA) are presented to estimate the potential risk.

Diskussion In the case study the formulation is less toxic than predicted from the toxicity of the actives according to EFSA (2009). The endpoints of the formulated actives are inversely related to the results from the technical actives, since the conversion of the formulation endpoint only considers the content of the actives in the formulation. To avoid overestimation of risk it is considered more appropriate to use the technical actives. TERs according to

the model of concentration additivity are lower than the TERs of each contributing compound. From the SANCO results it is more evident which compound is the leading toxic component in the formulation.

Schlussfolgerungen The content of each component in the formulation should be taken into consideration to avoid deceptive interpretation. The toxicity predicted by EFSA was greater than according to SANCO and UBA. In case of synergism and spray drift it is more appropriate to use the measured endpoint of the formulation and compare it to the initial PEC of the formulation. For run-off and drainage events the endpoint of the formulation should not be used, due to adsorption and degradation of the individual compounds to soil.

17.10-17.30 KOMBI_V 06

Beurteilung ökotoxischer Kombinationswirkungen von Mischungen bei Pestiziden und Bioziden

Altenburger, R., Leipzig/D (rolf.altenburger@ufz.de), Backhaus, T., Göteborg/S, Coors, T., Flörsheim/D, Faust, T., Bremen/D, Frein, D., Dessau/D, Frische, T., Dessau/D, Zitzkat, D., Leipzig/D

Hintergrund und Ziel Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte sind häufig Stoffgemischen unter Verwendung von mehreren Wirkstoffen und/oder Mischungen von Wirkstoffen und Beistoffen. Darüberhinaus kann es in der Anwendung etwa durch den Einsatz von Tankmischungen und Spritzfolgen zu Mischungsbelastungen in der Umwelt kommen. Mit diesem Projekt (UBA FKZ 370965404, Laufzeit bis 10/2011) soll eine Einschätzung der Relevanz von ökotoxikologischen Effekten durch Kombinationswirkungen vorgenommen werden und Vorgehensweisen entwickelt werden, wie in der Umweltrisikobewertung eine Berücksichtigung von derartigen Mischungen erfolgen könnte.

Material und Methoden Für die Einschätzung der Relevanz des Auftretens von Mischungsbelastungen und potentiellen Kombinationseffekten sollen einerseits Produkte und Anwendungspraxen hinsichtlich der Art und Häufigkeit des Auftretens von Gemischen an Wirkstoffen und ggf. relevanten Beistoffen analysiert werden. Neben Produktinformationen stellen Ergebnisse aus der NEPTUN-Erhebung hierfür eine wesentliche Quelle dar. Um mögliche Vorgehensweisen für die Umweltrisikobewertung von Mischungen ableiten zu können, wurde eine Literaturauswertung zur wissenschaftlichen Evidenz im Bereich der Analyse und Prognose von Kombinationseffekten erarbeitet und eine Zusammenstellung existenter Vorschläge zur Berücksichtigung von Mischungen bei regulativen Verfahren der Gefährdungseinschätzung von Stoffen vorgenommen.

Ergebnisse Die Analyse der vorliegenden experimentellen Evidenzen belegt, dass Kombinationswirkungen bei Mischungen reiner Stoffe vielfach nachgewiesen sind. Weiterhin sind Modelle (Konzentrationsadditivität und Unabhängige Wirkung) vorgeschlagen, nach denen auf der Basis von Informationen zur Wirksamkeit der einzelnen Substanzen eine Prognose über zu erwartende Mischungseffekte vorgenommen werden kann. Die Güte der Vorhersagbarkeit von ökotoxischen Kombinations-

effekten mittels einfacher Annahmen zur nicht-interaktiven, „additiven“ Wirkungsverstärkung ist mittlerweile für viele unterschiedliche Stoffgruppen und ökotoxischen Systeme untersucht worden und scheint für eine regulative Verwendung geeignet. Es existieren darüberhinaus in zahlreichen Stoffbewertungsverfahren bereits Vorschläge wie eine Berücksichtigung von Mischungen erfolgen kann.

Diskussion Aus den Befunden zum Stand der wissenschaftlichen Kenntnisse über das Auftreten und die Vorhersagbarkeit von ökotoxischen Kombinationswirkungen lässt sich schließen, dass eine Berücksichtigung von Kombinationseffekten in Risikobewertungsverfahren generell sinnvoll und möglich erscheint. Zur Diskussion gestellt wird in diesem Beitrag ein stufenweises Bewertungskonzept, das zunächst generisch angelegt ist und im Speziellen einer näheren Betrachtung bedarf.

Schlussfolgerungen Die Relevanz von Mischungen bei Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten sollte spezifiziert werden, die Optionen einer regulativen Berücksichtigung geprüft und eine Aufwands-Einschätzung vorgenommen werden.

Parallelsession (2) Dienstagnachmittag

15.30-17.30 • Session MONIT • Raum Dessau

Stoff- und Effektbezogenes Umweltmonitoring
Leitung: Letzel, M. und Rüdel, H.

15.30-15.50 • MONIT_V 01

Einfluss von Kläranlageneinleitern auf die Populationsstruktur von Amphipoden (*Gammarus spec.*)
Schneider, I., Frankfurt am Main/D (ilona.schneider2@gmx.de), Oetken, M., Frankfurt (Main)/D, Oehlmann, J., Frankfurt (Main)/D

Die Europäische Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL) hat sich als Ziel den Schutz des Grundwassers, der Oberflächengewässer und der aquatischen Lebensgemeinschaften gesetzt. Bis zum Jahr 2015 sollen alle Oberflächengewässer in Europa einen guten ökologischen Zustand aufweisen. Dazu werden erhebliche finanzielle Mittel in aufwändige Renaturierungsmaßnahmen investiert. Nachdem in den vergangenen Dekaden Kläranlagen modernisiert worden sind, hat sich die biologische Gewässergüte erheblich verbessert. Heute ist die Belastung mit sauerstoffzehrenden Substanzen von geringerer Bedeutung. Von großer Bedeutung sind hingegen Substanzen, die bereits in sehr geringen Konzentrationen bioaktiv sind, wie z.B. Pharmaka und Pestizide. Unter anderem wurden endokrine Disruptoren in Kläranlagenabwässern und damit in Oberflächengewässern nachgewiesen. Diese Substanzen können sich letztlich auf die Populationsstruktur dort lebender Organismen auswirken.

In dieser Studie wurde der Einfluss von Kläranlageneinleitern auf die Populationsstruktur von Amphipoden (*Gammarus spec.*) untersucht. Gammariden spielen als Zersetzer von Detritus und als Nahrungsquelle räuberischer Fische eine wichtige Rolle in der Nahrungskette von Gewässerökosystemen.

Es wurden ausschließlich Gewässer mit Reinpopsulationen von *Gammarus pulex* (L.) und *Gammarus fossarum* (KOCH) berücksichtigt. An Referenzgewässern und Gewässern mit Kläranlage (oberhalb und unterhalb des Einleiters) wurde monatlich ein passives Monitoring durchgeführt. Die Gewässer mit Kläranlage besaßen oberhalb des beprobenen Einleiters keine weiteren Abwasserzuflüsse. Ein aktives Monitoring fand im Frühjahr bei mittlerem und im Sommer bei niedrigem Wasserstand der Gewässer oberhalb und unterhalb des Kläranlagen-einleiters statt. Zusätzlich zu den Freilanduntersuchungen wurden im Labor in Fließrinnen Wachstums-, Reproduktions- und Verhaltensexperimente in unterschiedlichen Abwasserverdünnungen durchgeführt. Das östrogene Potential der Abwässer wurde *in vitro* mit dem *Yeast Estrogen Screens* (YES) untersucht.

Im Abwasser der Kläranlageneinleiter konnten z.T. erhebliche östrogene Aktivitäten nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Fließrinnenversuche zeigten bisher keinen Einfluss der Kläranlageneinleiter auf die Mortalität der Gammariden. Ergebnisse zur Beeinflussung der Populationsstruktur der Gammariden werden vorgestellt und diskutiert.

15.50-16.10 • MONIT_V 02

Retrospektives Monitoring von PFCs in marinen Proben der Umweltpoprobenbank und Vergleich mit der aktuellen Belastungssituation limnischer Ökosysteme

Rüdel, H., Schmallenberg/D (heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de), Müller, J., Schmallenberg/D, Jürling, H., Schmallenberg/D, Bartel-Steinbach, M., Trier/D, Schröter-Kermani, C., Dessau-Roßlau/D, Koschorreck, J., Dessau-Roßlau/D

Hintergrund und Ziel Obgleich perfluorierte Verbindungen (perfluorinated compounds, PFC) seit den 1950er-Jahren für viele Anwendungen benutzt wurden, wurde ihre Umweltrelevanz erst in den letzten Jahren offensichtlich. Mittlerweile wurde das persistente, bioakkumulative und toxische Potenzial von einigen PFC belegt. Im Mai 2009 ist Perfluoroktansulfonsäure (PFOS), eine der wichtigsten PFC, in den Anhang der Stockholm-Konvention aufgenommen worden. Zukünftig wird damit die Anwendung dieses Stoffs weltweit weitgehend reduziert. Im Rahmen der Europäischen Union ist die Anwendung von PFOS schon seit Ende 2006 beschränkt. Bereits im Jahr 2000 hatte der Hauptproduzent 3M den Ausstieg aus der PFOS-Produktion verkündet, der bis 2003 umgesetzt wurde. Um mögliche Auswirkungen dieser Maßnahmen auf Muster und Umweltkonzentrationen von PFC festzustellen, wurden Untersuchungen mit Biota-Proben aus dem Archiv der Umweltpoprobenbank des Bundes (UPB) durchgeführt.

Material und Methoden Im Rahmen des UPB-Programms wurde ein retrospektives Monitoring der PFC-Konzentrationen in Jahres-Homogenaten von Miesmuscheln (Weichkörper), Aalmutter (Leber) sowie Silbermöwen (Eier) durchgeführt. Die Proben stammten aus je zwei Probenahmegebieten der Nordsee und einem der Ostsee. Für die Ostsee wurden zum Vergleich auch Kormoraneier aus dem Jahr 2009 untersucht. Um ein Bild der aktuellen PFC-Belastung limnischer Ökosysteme zu

erhalten, wurden Fischproben aus verschiedenen Flüssen untersucht (UPB-Homogenate von Brassenleber; Jahrgang 2008). 2009 wurden auch Kormoraneier aus der Region der tidegeprägten Unterelbe beprobt. Alle Biota-Proben wurden auf einen Satz von bis zu 15 PFC analysiert.

Ergebnisse und Diskussion PFOS war die Hauptkomponente in fast allen Proben außer den Miesmuscheln. In letzteren wurde PFOS-Amid (PFOSA) in teilweise höherer Konzentration als PFOS gefunden. Möweneier von der Nordsee wiesen in einzelnen Jahren zu PFOS vergleichbare Gehalte an Perfluoroktansäure (PFOA) auf. Insgesamt hatten fast alle Nordsee-Proben höhere PFC-Konzentrationen als die entsprechenden Ostsee-Proben. Die Zeitreihen der marinen Biota-Proben zeigen für die Nordsee insbesondere im Zeitraum 1993 - 2002 relativ hohe PFOS-Gehalte. In den Ostsee-Proben fiel dagegen ein deutlich ansteigender Trend der PFOS-Belastung der Silbermöwen-eier von 1991 bis 2008 auf. Im zeitlichen Vergleich ist in Möweneiern ein Anstieg der Konzentrationen der langkettigen PFC (PFDA, PFUnA) erkennbar. Die Kormoraneier, die von der Insel Heuwiese in der Ostsee stammen, wiesen für 2009 ähnliche PFOS-Gehalte auf wie die am selben Standort beprobenen Möweneier. Die höchsten PFC-Gehalte aller Proben wurden in den Kormoraneiern von der Unterelbe gefunden. Die Untersuchung der Brassenlebern ergab, dass Flussfische eine deutlich höhere PFOS-Belastung zeigten als Brassen aus einem See, der als Referenzstandort dient. Bei den untersuchten Probenarten wiesen die Top-Predatoren (Möwen, Kormorane) jeweils die höchste Belastung an PFC auf.

Schlussfolgerungen Die Ergebnisse bestätigen das Biomagnifikationspotential von PFOS in aquatischen Ökosystemen. Hinsichtlich der in den letzten Jahren getroffenen Regulierungsmaßnahmen sowie der Produktionseinstellung von 3M ist bislang kein durchgreifender Erfolg auf Basis deutlich sinkender Umweltkonzentrationen erkennbar. Zwar zeigt sich in der Nordsee eine Verbesserung, aber in den Möweneiern der Ostsee steigen die PFC-Konzentrationen noch an.

16.10-1630 • MONIT_V 03

Trendmonitoring von Schadstoffen in Sedimenten und Schwebstoffen der Binnenelbe

Claus, E., Koblenz/D (claus@bafg.de), Pelzer, J., Koblenz/D, Kling, I., Koblenz/D, Möhlenkamp, C., Koblenz/D, Hoffmann, B., Koblenz/D, Heininger, P., Koblenz/D

Die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) führt seit 1991 regelmäßig Untersuchungen von Sedimenten und Schwebstoffen im Rahmen des „Messprogramms zur Sicherung der Datengrundlagen zur Erfüllung von Aufgaben des Bundes an Bundeswasserstrassen“ (BMVBS und BMU) und im Rahmen des „Messprogramms zur Überwachung grenzüberschreitender Flüsse und Küstengewässer“ (BMU) an der Elbe durch. Im „Hintergrundpapier zur Ableitung der überregionalen Bewirtschaftungsziele für die Oberflächen Gewässer im deutschen Teil der Flussgebietseinheit Elbe für den Belastungsschwerpunkt Schadstoffe“ (FGG Elbe, 2009) wurde die besondere Bedeutung von Schwebstoff- und Sedimentuntersuchungen beschrieben: 1. „Das aktuelle

Problem der Elbe mit einer Reihe "klassischer" Schadstoffe stammt überwiegend aus Einträgen, die in der Gegenwart nicht mehr vorkommen; 2. Es handelt sich in erheblichem Maße um ein Schwebstoff- und Sedimentproblem“.

An 22 Standorten der Elbe zwischen Schmilka und Geesthacht und an wichtigen Nebenflüssen der Binnenelbe werden in Sedimenten und Schwebstoffen die Gehalte an prioritären Stoffen bestimmt. Die Probenahme von Sedimenten erfolgt ein- oder zweimal jährlich mit Hilfe verschiedener Techniken, vorrangig mit van Veen-Greifer, in Buhnenfeldern, Hafeneinfahrten und Altarmen. Zur Untersuchung werden schwebstoffbürtige Sedimente aus der oberen Sedimentschicht entnommen. Am Standort Wittenberge, Elbe-km 454 werden seit 1993 zusätzlich Schwebstoffe als Monatsmischprobe gesammelt.

Im Bereich der Elbe zwischen Schmilka und Geesthacht konnte im Untersuchungszeitraum 1991-2009 generell ein rückläufiger Trend in der Schadstoffbelastung festgestellt werden. Nur einzelne Schadstoffe wie Arsen und Nickel zeigen keine wesentliche Veränderung. Die Werte erreichen in diesen Fällen die regionalen Hintergrundwerte. Langjährige Untersuchungsreihen an feinkörnigen Sedimenten führen zu identischen Trendaussagen wie monatliche Schwebstoffuntersuchungen. Das gilt sowohl für Schwermetalle als auch für organische Schadstoffe. Das Verteilungsmuster der Schadstoffbelastung im Elbeverlauf („hot spots“) variiert über die Jahre.

Wesentliche Voraussetzung für die Vergleichbarkeit von Analysenergebnissen für ein Trendmonitoring mit Sedimenten und/oder Schwebstoffen ist die Untersuchung vergleichbaren Materials. Feinkörnige Sedimente, besser noch die Untersuchung von Feinkornfraktionen (< 20 µm, < 63 µm), gewährleisten dies. Bei der Untersuchung von Gesamtproben (< 2mm) ist u.U. eine Normierung der gemessenen Gehalte auf den Feinanteil oder auf einen Kofaktor zu berücksichtigen. Derzeitig werden in der EU eine einmalige Beprobung bzw. Mittelwerte aus mehreren Beprobungen pro Jahr über lediglich sechs Jahre für ein Trendmonitoring empfohlen. Dies erscheint als nicht ausreichend. Aussagen zum Verschlechterungsverbot nach Art. 4 WRRL könnten bei der Betrachtung kürzerer Zeiträume problematisch ausfallen.

Ungeachtet des wesentlichen Rückgangs der Gehalte der meisten Schadstoffe sind für die Erreichung des „guten chemischen und ökologischen Zustandes“ gem. EU-WRRL weitere erhebliche Reduzierungen erforderlich. Für ein Trendmonitoring sind ein ausreichend langer Zeitraum bzw. ein kürzerer Zeitraum mit erhöhter Frequenz der Probenahme zu gewährleisten. An der Elbe gibt es eine Vielzahl eingesetzter Probenahmetechniken zur Gewinnung von Schwebstoffen. An geeigneten Messstellen kann die Sedimentbeprobung gut für die Trendermittlung eingesetzt werden und ist in diesen Fällen sehr wirtschaftlich. Eine Auswahl der Technik erfolgt auch in Abhängigkeit von der Gewässermorphologie.

16.30-16.50 • MONIT_V 04

Verkehrsbedingter Eintrag von Schwermetallen in den Straßenseitenraum

Beer, F., Bergisch Gladbach/D (beer@bast.de), Kocher, B., Bergisch Gladbach/D

Hintergrund und Ziel Durch Emissionen des Straßenverkehrs werden Schadstoffe in den Straßenseitenraum eingetragen. Sie gelangen mit dem Straßenabfluss und über trockene Deposition auf und in den angrenzenden Boden. An drei Autobahnstandorten werden die Schwermetalleinträge untersucht. Ziel ist es, Stoffeinträge in Bankett und Entwässerungseinrichtungen zu ermitteln.

Material und Methoden Die Messungen umfassen den Zeitraum von April 2008 bis Dezember 2009. Die Staubeinträge in den Straßenseitenraum werden in mehreren Entfernungsmessungen mit Bergerhoffgefäßen bodennah und in 1,5 m Höhe gesammelt und monatlich untersucht. Straßenabflusswasser wird direkt am Fahrbahnrand gesammelt, in PE-Fässern aufgefangen und monatlich beprobt. Staubproben und Feststoffe im Straßenabflusswasser werden gewogen, verascht und mit HF/HNO₃-Mikrowellenaufschluss aufgeschlossen. Die Lösungen werden mit G-AAS und ICP-OES auf Blei, Cadmium, Chrom, Eisen, Kobalt, Kupfer, Molybdän, Nickel, Vanadium und Zink untersucht.

Ergebnisse und Diskussion Die Fracht an Schwermetallen in den bodennahen Probegefäßen ist ebenso wie in 1,5 m Höhe von der Entfernung von der Fahrbahn abhängig. Es zeigen sich 2008/2009 bei den Schwermetallen deutlich geringere Einträge als im Messzeitraum 2006/2007. So lag der Eintrag an Cadmium an allen Messstandorten niedriger, meist ebenso die Einträge von Chrom, Kobalt, Kupfer, Molybdän, Nickel, Blei und Zink. Die Bestimmung von Hintergrundwerten für oberflächennahes Bodenmaterial (0-2 mm Tiefe) erfolgte durch die Analyse von Bodenproben von umliegenden Agrarflächen. Boden- und Staubniederschlagsproben weisen für Cadmium, Kobalt, Eisen und Vanadium ähnliche Konzentrationen auf. Für Chrom, Nickel und Blei liegen die Konzentrationen in den Staubniederschlagsproben etwa dreimal höher als in den Bodenproben. Lediglich für Kupfer, Molybdän und Zink liegen die Gehalte in den Staubniederschlagsproben etwa zehnmal höher als in den Bodenproben.

In den Proben von Straßenabflusswasser an der A555 und A61 überschreiten nur die Mittelwerte für Kupfer und Zink die Geringfügigkeitsschwellenwerte für das Grundwasser der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser. Die Umweltqualitätsnormen der Wasserrahmenrichtlinie der EG für Blei, Cadmium und Nickel werden nicht überschritten. Die meisten Metalle liegen überwiegend als Feststoff im Straßenabfluss vor. Eine Ausnahme hiervon stellt das Cadmium dar, von dem mehr als 30 % des Anteils in gelöster Form vorliegt. Die Belastung von Straßenabflusswasser durch Cadmium und Blei lag im Messzeitraum 2008/2009 niedriger als im vorigen Messzeitraum.

Die Ergebnisse zeigen, dass trotz Elimination mancher verkehrsbedingter Schwermetallquellen noch relevante

Einträge im Straßenseitenraum stattfinden. Dadurch, dass der größte Anteil der Frachten in partikulärer Form vorliegt, sind für die untersuchten Stoffe die Verfahren der Straßenentwässerung, deren Reinigungsleistung auf Partikelabtrennung durch Absetzen und Filtration beruht, wirksam. Das ist insbesondere die breitflächige Entwässerung über das Bankett und die Kombination von Leichtstoffabscheider und Absetzbecken. Der Anteil von Einträgen aus benachbarten Böden durch Verwehung ist noch nicht geklärt, jedoch zeigen einige Stoffe klar den Straßenverkehr als Hauptquelle.

16.50-17.10 • MONIT_V 05

Bestimmung von Benzotriazolfrachten in einem Flusseinzugsgebiet

Kiss, A., Osnabrück/D (akiss@usf.uni-osnabrueck.de), Fries, E., Osnabrück/D

Hintergrund und Ziel Benzotriazole wie 1H-Benzotriazol (BT), 5-Methylbenzotriazol (5Me-BT) und 4-Methyl-benzotriazol (4Me-BT) werden sowohl chemischen Flugzeugenteisungsmitteln als auch Spülmitteln für Haushaltsspülmaschinen als Korrosionsinhibitoren zugesetzt. Über die Einleitung von geklärten Abwässern gelangen die Stoffe in die Fließgewässer, da sie in den Kläranlagen nicht vollständig eliminiert werden (Voutsas et al. 2006). Benzotriazole wurden bereits in deutschen Fließgewässern nachgewiesen (Weiss et al., 2006; Kiss und Fries, 2009). Ziel dieser Arbeiten ist die Bestimmung der saisonalen Schwankungen der Benzotriazolfrachten sowie die indirekte Bestimmung des Durchflusses zur Berechnung der Benzotriazolfrachten in einem Flusseinzugsgebiet.

Material und Methoden An der Durchfluss-Messstation Nauheim des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie (HLUG) wurden die Konzentrationen an BT und TT im Schwarzbach mittels Festphasenextraktion (SPE) und Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) bestimmt. Aus den Konzentrationen und den Tagesmittelwerten des Durchflusses wurden die Benzotriazolfrachten berechnet. Zur indirekten Durchflussbestimmung wurde der Flussquerschnitt in verschiedene Segmente unterteilt und anhand eines elektromagnetischen Strömungsmessers die Fließgeschwindigkeiten in verschiedenen Tiefen gemessen. Die Durchflussmenge wurde anschließend aus dem Mittel der Geschwindigkeiten multipliziert mit dem durchflossenen Profilquerschnitt berechnet.

Ergebnisse Die Frachten für BT, 5Me-BT und 4Me-BT lagen bei 0,32, 0,13 und 0,02 kg/Woche am 29.11.08, bei 0,70, 0,20 und 0,08 kg/Woche am 17.01.09, bei 0,65, 0,15 und 0,09 kg/Woche am 21.02.09 und bei 0,35, 0,17 und 0,03 kg/Woche am 05.04.09. Die Monatsmittel der Lufttemperatur gemessen an der Station Frankfurt Flughafen (DWD) lagen bei +6°C (29.11.08), -2°C (17.01.09), +2°C (21.02.09) und +14°C (05.04.09). Die indirekt bestimmten Durchflussmengen lagen bei 0,65 m³/s (19.11.09) und 0,73 m³/s (27.03.10). Die Tagesmittelwerte des Durchflusses an der Messstation Nauheim des HLUG betragen 0,65 m³/s (19.11.09) und 0,72 m³/s (27.03.10).

Diskussion Flussaufwärts der beprobeden Messstelle liegen drei kommunale Kläranlagen geklärte Abwässer in den Schwarzbach bzw. in seine Zuflüsse, wodurch es zu einem ganzjährigen Eintrag von Benzotriazolen durch den Gebrauch von Geschirrspülmitteln kommt. Die Frachten von 1H-BT und 4Me-BT zeigen dabei einen deutlichen Anstieg mit abnehmender Umgebungstemperatur wogegen die Fracht an 5Me-BT nicht von der Umgebungstemperatur beeinflusst wird. Besonders die 1H-BT-Fracht scheint mit einem Anstieg auf eine sinkende Umgebungstemperatur zu reagieren. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass mit der hier angewendeten indirekten Methode der Durchfluss präzise bestimmt werden kann.

Schlussfolgerungen Die vorliegenden Feldmessungen deuten auf einen Einfluss der Umgebungstemperatur auf die Frachten an 1H-BT und 4Me-BT im Untersuchungsgebiet hin. Daten zu Konzentrationsmessungen zwischen 2008 und 2010 an 15 weiteren Messstellen im Einzugsgebiet werden derzeit ausgewertet. Gleichzeitige Wasserstandsmessungen ergeben eine räumliche und zeitliche Verteilung der Benzotriazolfrachten, woraus Rückschlüsse auf den Beitrag der verschiedenen Eintragsquellen sowie auf Verlustprozesse im Fluss gezogen werden können.

Literatur

Kiss A, Fries E, Environ Sci Poll Res 16, 2009, 702; Voutsas D, Hartmann P, Schaffner C, Giger W, Environ Sci Pollut Res 13, 2006, 333; Weiss S, Jakobs J, Reemtsma T, Environ Sci Technol 40, 2006, 7193–7199

17.10-17.30 • MONIT_V 06

Organische Kontaminanten in Prozess- und Abwasser eines Altpapier-verarbeitenden Betriebs

Schwarzbauer, J., Aachen/D (schwarzbauer@lek.rwth-aachen.de), Illguth, S., Aachen/D, Botalova, O., Aachen/D

Hintergrund und Ziel Recycling als wichtiger Prozess zur Vermeidung von Abfall und zur Schonung natürlicher Ressourcen, kann aufgrund der wiederholten Aufbereitung desselben Materials zu einer Anreicherung von persistenten Begleitstoffen und Additiven führen. Dies kann unter anderem auch für das Recycling von Papier gelten, da in der papierverarbeitenden Industrie Altpapier-Chargen unter Verwendung neuer Additive umgesetzt werden.

Um die Bedeutung der Altpapierverarbeitung für die Emission von organischen Kontaminanten abzuschätzen, wurden Prozess- und Abwasserproben einer Papierfabrik zu vier verschiedenen Zeitpunkten, die die Verarbeitung vier verschiedener Altpapierchargen entsprachen, qualitativ und quantitativ untersucht.

Material und Methoden Da der Hauptfokus dieser Studie auf der nicht-zielgerichteten Identifizierung und Charakterisierung spezifischer Substanzen lag, wurde eine nicht-diskriminierende Probenaufbereitung (sequentielle flüssig/flüssig-Extraktion) mit nachfolgender gaschromatographisch-massenspektrometrischer Analytik benutzt. Ausgewählte Verbindungen wurden quantitativ auf Basis externer Kalibrationen mit Referenzsubstanzen analysiert.

Ergebnisse Im Rahmen des non-target Screenings wurde eine hohe stoffliche Vielfalt innerhalb des Prozesswassers deutlich. Spezifische Verbindungen konnten zum Teil ihrer technischen Applikation zugeordnet werden. Bemerkenswerte Substanzen waren z.B. die Photoinitiatoren 2-Isopropylthioxanthon (Quantacure itx) und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (Photocure 51 DMPA), die besonders zum hochwertigen Farbdruck auf Papierprodukte (Broschüren etc.) eingesetzt werden. Sie dienen zur UV-Härtung von (Drucker-)Farben, Lacken und werden auch zur Bedruckung von Lebensmittelverpackungen genutzt. Detektierte Substanzen mit ebenfalls hoher stofflicher Spezifität waren 4-(Dimethylamino)benzoësäureethylester (Quantacure EPD), 1,2-Diphenoxylethan, Phenylmethoxy-naphthalin oder Lenthionin.

In besonders hohen Konzentrationen (bis 8.500 µg/L bzw. 10.000 µg/L) wurden die oberflächenaktive Substanz TMDD sowie das technische Additiv Bisphenol A detektiert. Beide Verbindungen finden eine breite Anwendung in verschiedensten Produkten, werden aber auch im Bereich der Papierherstellung und -veredelung benutzt. Während für Bisphenol A eine signifikante Eliminierung in der Abwasserbehandlung bekannt ist, muss für TMDD eine sehr hohe Umweltstabilität angenommen werden.

Diskussion Im untersuchten Prozess- und Abwasser traten die Kontaminanten mit Konzentrationen bis 10.000 µg/L auf und zeigten dabei innerhalb der Prozesskette unterschiedliche Tendenzen, teils neigten sie zur Akkumulation und teils zur Reduktion. Eine Gruppe der detektierten Substanzen fanden sich nicht nur im ungeklärten Abwasser des Industriebetriebs, sondern konnten weiter in der angeschlossenen Kläranlage, aber teilweise auch im zugehörigen Vorfluter nachgewiesen werden. Dadurch wird die Umweltrelevanz der Altpapierverarbeitung für die Oberflächengewässer deutlich. Informationen zum Umweltverhalten vieler der identifizierten technischen Additive sind nur sehr vereinzelt oder gar nicht publiziert.

Schlussfolgerungen Der Recyclingprozess im Bereich der Papierverarbeitung kann zur Anreicherung von ausgewählten Papier-Begleitstoffen im Prozesswasser führen, für die sich zum Teil Hinweise auf eine schlechte Eliminierung in der Abwasserbehandlung ergaben. Dies impliziert ein Gefährdungspotential insbesondere für die Abwasser-belasteten Vorfluter.

Parallelsession (3) Dienstagnachmittag

15.30-17.30 • Session BIODI • Raum Roßlau

Biodiversität als Schutzziel: Erfassung und Bewertung
Leitung: Wogram, J. und Brühl, C.

15.30-15.50 • BIODI_V 01

Geschützte Arten in der Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln

Kattwinkel, M., Leipzig/D (mira.kattwinkel@ufz.de), Liess, M., Leipzig/D, Beketov, M., Leipzig/D, Wogram, J., Dessau/D

Hintergrund und Ziel Pflanzenschutzmittel haben auf Grund ihrer erwünschten Wirkung auf Schädlinge ein hohes Gefährdungspotential für Nicht-Ziel-Organismen. Deshalb erfolgt ihre Zulassung nur, wenn nachgewiesen wird, dass ihre Anwendung keine unvertretbaren Auswirkungen auf die Umwelt haben. Hier untersuchen wir die Frage, ob die derzeitigen Verfahren dieser Risikoregulierung geeignet sind, unvertretbare Effekte auf gesetzlich geschützte Arten als Bestandteil der Biodiversität mit ausreichender Sicherheit zu verhindern.

Material und Methoden Die Studie befasst sich mit den gemäß Bundesnaturschutzgesetz und Bundesartenschutzverordnung bzw. FFH-Richtlinie (92/43/EG) geschützten aquatischen Pflanzen, (semi)aquatischen Makroinvertebraten, Fischen und aquatischen Lebensstadien von Amphibien. Sie beschränkt sich auf Gewässer, bei denen auf Grund ihrer unmittelbaren Nähe zu landwirtschaftlich genutzten Flächen mit einem hohen Eintrag von Pflanzenschutzmitteln zu rechnen ist (edge-of-field waterbodies). Mit Hilfe von Monitoringdaten und Angaben zur Habitatpräferenz wird zunächst geklärt, in welchen Habitattypen und wie verbreitet geschützte Arten vorkommen. Ihre Vulnerabilität beurteilen wir anhand toxikologischer Daten und relevanter ökologischer Merkmale (ecological traits).

Ergebnisse Viele der geschützten Arten der verschiedenen Gruppen zeigen ein zerstreutes Vorkommen über ganz Deutschland, ohne dass die konkreten Vorkommen der lokalen Populationen im Einzelfall bekannt wären. Viele der Arten kommen auch in Gewässern in Agrarlandschaften vor, so dass sie durch die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln grundsätzlich gefährdet sind.

In Bezug auf ihre toxikologische Sensitivität sind die gesetzlich geschützten Arten vergleichbar mit nicht gesondert geschützten. Im Gegensatz dazu weisen viele geschützte Arten lange Generationszeiten auf, die oft länger ist, als die Zeit zwischen den jährlichen wiederkehrenden Applikationsperioden von Pflanzenschutzmitteln. Hinzu kommt der zumeist ungünstige Erhaltungszustand ihrer lokalen Populationen. So ist ihre Erholungsfähigkeit im Vergleich zu anderen Arten verringert (erhöhte Vulnerabilität).

Diskussion und Schlussfolgerungen Da viele geschützte aquatische Arten in Deutschland weit verbreitet sind und auch in Gewässern in Agrarlandschaften vorkommen, müssen sie in der Umweltrisikobewertung von Pflanzenschutzmitteln grundsätzlich berücksichtigt werden. Da ihre konkreten Vorkommen jedoch zumeist nicht lokalisierbar sind, ist ein lokal differenziertes Risikomanagement nicht praktikabel. Daher ist der Schutz über eine Berücksichtigung der Schutzanforderungen geschützter Arten in den bundesweit geltenden Anwendungsauflagen sicherzustellen. Auf Grund des geringen Erholungspotentials der Populationen geschützter Arten sollte Erholung von Populationen nach einer Störung durch Pflanzenschutzmittelbelastung nicht (oder zumindest mit erheblich größerer Umsicht) in der Risikobewertung berücksichtigt werden. Falls diese bestehende Praxis der Risikobewertung aber beibehalten wird, sollten zumindest alle Risikominderungsmaßnahmen voll ausgeschöpft werden, bevor das Schutzziel von der Ebene des Individuums auf die der

Population gesenkt wird. Dieses Prinzip sieht die FFH-Richtlinie (Richtlinie 92/43/EG) vor, was als Unstimmigkeit zu den Schutzz Zielen gemäß der PSM-Zulassungsverordnung (EG) 1107/2009 interpretiert werden kann, da diese lediglich auf den Schutz von Populationen abzielt... Wir empfehlen deshalb, den Bedarf an einer entsprechenden Änderung der Zulassungskriterien in der Zulassungsverordnung (EG) 1107/2009 zu prüfen.

15.50-16.10 • BIODI_V 02

Schutzziel, Zeitpfeil und Kulturlandschaft – Wie notwendig ist diese Verknüpfung?
Künast, C., Otterstad/D (christoph.kuenast@e-sycon.de),
 Riffel, M., Heidelberg/D

Der Zeitpfeil hinterlässt tiefe Spuren in den Kulturlandschaften Mitteleuropas. Ihre Lebensgemeinschaften sind einem oft schnellen zeitlichen Wandel unterworfen, bei dem der Landwirtschaft in Agrarlandschaften die Rolle eines „ökologischen Tiefenfaktors“ zukommt über Flächengestaltung, Bodennutzung, Nährstoffbilanzen, Einsatz von Agrarchemie, Kulturpflanzenvielfalt, Ertragsintensität u.a. Dies kann als evolutiv in dem Sinn einer nicht zeitlich begrenzten Offenheit angesehen werden – neue Entwicklungen, teilweise absehbar, führen dazu, dass die oben genannten Einflussfaktoren weiter dem Prinzip der Dynamik folgen werden.

Auch die Bestandsentwicklungen vieler Vogelarten, die Kultur- und Agrarlandschaften besiedeln, sind nicht statisch, sondern dynamisch. Dabei zeigt sich eine Vielzahl oft diverser Entwicklungen. Es gibt rückläufige wie expansive Arten und ökologische Gruppen, wobei sehr unterschiedlicher Ressourcen der sich wandelnden Kulturlandschaften entweder genutzt werden oder ihr Verlust zum Rückgang von Arten oder Bestandsdichten führt. Gerade Vögel erscheinen aus mehreren Gründen gut geeignet für diese Betrachtungen – ihre Artenzahl ist begrenzt, ihre Bestandsentwicklungen sind gut dokumentiert, ihre Biotopansprüche sind weitgehend bekannt, für viele rückläufige Arten sind Schutzmaßnahmen beschrieben.

Der Zeitpfeil ist auch inhärent in vielen Konzepten und Strategien enthalten, die den Schutz dieser biologischen Vielfalt zum Inhalt haben. Hier finden sich retrospektive, prospektive oder den status quo beschreibende Elemente. Es wird die These vertreten, dass dem zeitlichen Aspekt verstärkt Rechnung getragen werden sollte.

16.10-16.30 • BIODI_V 03

Fledermäuse in der Kulturlandschaft - Vorkommen und Versuch einer Risikoabschätzung von Pestiziden
Stahlschmidt, P., Landau/D (stahlschmidt2@uni-landau.de),
 Brühl, C. A., Landau/D

Hintergrund und Ziel Risikoabschätzungen bei der Zulassung von Pestiziden in der EU berücksichtigen Vögel und Säugetiere basierend auf SANCO/4145/2000. Jedoch bleiben sowohl in diesem als auch in der überarbeiteten Richtlinie (EFSA, 2009) Fledermäuse unberücksichtigt. Der

Hauptgrund dafür ist, dass bisher keine Studien, die Aussagen über die Bedeutung der einzelnen landwirtschaftlichen Kulturen als Jagdgebiete der Fledermäuse und die damit eventuell verbundene Gefährdung durch Pestizide zulassen, existieren. Da sich Fledermäuse ausschließlich von Insekten ernähren, infolge ihres hohen Stoffwechsels große Mengen an Nahrung benötigen und einen Winterschlafstoffwechsel aufweisen, sind sie mit den bisher berücksichtigten Säugetieren nicht vergleichbar und werden als besonders empfindlich gegenüber Stressoren diskutiert. Ziel der Studie war einen Überblick über die Fledermausaktivität und die Nahrungsverfügbarkeit auf Agrarflächen im Vergleich zu den nahe gelegenen Wäldern und Wiesen zu bekommen. Als Grundlage für den Versuch einer Risikoabschätzung wurde die Rückstandsdynamik zweier Insektizide auf den potentiellen Beuteinsekten der nachgewiesenen Fledermausarten in einer Apfelplantage gemessen.

Material und Methoden Fledermausaktivität wurde auf insgesamt 48 verschiedenen landwirtschaftlichen Flächen (Wein-, Getreide-, Gemüse- und Obstbau) sowie je 6 den landwirtschaftlichen Flächen naheliegenden Wäldern und Wiesen mit automatischen Aufnahmesystemen (batcorder) aufgenommen. Parallel dazu wurde die Nahrungsverfügbarkeit nachtaktiver Insekten anhand von Lichtfallen ermittelt. Die Pestizidrückstände der Beuteinsekten nach den Applikationen der Insektizide Insegar und Reldan wurden mit Hilfe von Flüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie analytisch bestimmt.

Ergebnisse Auf einigen Untersuchungsflächen im Obst- und Gemüseanbau, beides Kulturen mit hohem Pestizideinsatz, wurden vergleichbare oder höhere Gesamt fledermausaktivitäten als in den naheliegenden Wald- und Wiesenflächen aufgenommen. Während in Weinbauflächen relativ geringe Mengen nachtaktiver Insekten vorkommen, konnten beispielsweise relativ große Vorkommen kleiner Insekten auf einigen Gemüsebauflächen nachgewiesen werden. Die höchsten Rückstandskonzentrationen nach den Insektizidapplikationen der Apfelplantage wurden auf kleinen fliegenden Insekten und auf Arthropoden, die sich im Kronenbereich der Apfelbäume befinden, gemessen.

Diskussion Es wurde gezeigt, dass landwirtschaftliche Flächen durchaus von Fledermäusen zum Nahrungserwerb genutzt werden. Zur Risikoabschätzung bedarf es einer detaillierten Betrachtung der einzelnen, sich in den Ernährungsweisen unterscheidenden Artengruppen sowie der in den jeweiligen Kulturen angewandten Pestizide. In dieser Studie wird dies beispielhaft anhand der erhaltenen Rückstandswerte von Insegar und Reldan für die unterschiedlichen Nahrungsgilden der Fledermäuse (Flugjäger, Gleaner, Bodenjäger) diskutiert.

Schlussfolgerungen Durch den Nachweis, dass Fledermäuse Agrarflächen zur Nahrungssuche nutzen, wäre es empfehlenswert diese Gruppe ebenfalls bei der Risikoabschätzung von Pestiziden zu berücksichtigen. Aufgrund ihrer von bisher betrachteten Säugern verschiedenen Lebensweise sind die bei der Risikobewertung verwendeten Toxizitätswerte jedoch nicht direkt übertragbar.

16.30-16.50 • BIODI_V 04

Das Verzeichnis regionalisierter Kleinstrukturanteile als Risikomanagementmaßnahme im Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel – Ein Beitrag zum Erhalt der Biodiversität in der Agrarlandschaft?

Kula, C., Braunschweig/D (christine.kula@bvl.bund.de), Matezki, S., Dessau/D, Strelake, M., Braunschweig/D, Wogram, J., Dessau/D

Im Zusammenhang mit Auflagen zur Minderung der Risiken für terrestrische Arthropoden und Pflanzen auf Nichtzielflächen durch die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln wurde im Jahr 2002 ein Verzeichnis erstellt, das die Gemeinden im Hinblick auf ihre Ausstattung mit naturnahen Biotopen kategorisiert („Verzeichnis regionalisierter Kleinstrukturanteile“, siehe http://www.jki.bund.de/no_cache/de/startseite/fachinformationen/pflanzenschutz/pflanzenschutzverfahren/kleinstrukturen.html). Neben der Ausstattung einer Gemeinde mit Strukturen wie extensiv bewirtschaftetem Grünland, Hecken und Feldsäumen spielt die Intensität des Pflanzenschutzes für die Eingruppierung eine Rolle. In Gemeinden mit einem als ausreichend erachteten Kleinstrukturanteil ist den Landwirten gestattet, weniger restriktive Einschränkungen bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln zu befolgen. So müssen zum Beispiel abdriftmindernde Geräte eingesetzt werden, aber auf einen zusätzlichen Sicherheitsabstand kann verzichtet werden. Der Ansatz basiert auf der Annahme, dass in einer Agrarlandschaft mit einer hohen Vielfalt an Landschaftsstrukturen auch die Wahrscheinlichkeit steigt, dass negative Effekte des Pflanzenschutzmitteleneinsatzes aufgrund eines höheren Potentials für die Wiedererholung besser kompensiert werden. Zudem soll mit diesem Instrument der Erhalt und die Neuanlage insbesondere von Hecken begünstigt werden.

Das Verzeichnis regionalisierter Kleinstrukturanteile wird zurzeit einer kritischen Prüfung unterzogen, da sich im Laufe der Zeit für Teilespektre neue Erkenntnisse ergeben haben. Unter anderem ist die insgesamt ungünstige Tendenz der Biodiversität in Agrarlandschaften zu berücksichtigen, und die Vergleichbarkeit der Lebensgemeinschaften unterschiedlicher an Anbauflächen grenzender Habitattypen ist zu hinterfragen. In der ab Juni 2011 wirksam werdenden EG-Verordnung 1107/2009/EG wurde als neues Schutzziel der Erhalt der Biodiversität aufgenommen. Bisher liegt noch kein harmonisierter Bewertungsansatz dafür vor, gleiches gilt für Risikominderungsmaßnahmen. Mögliche Auswirkungen des Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln auf die Biodiversität werden aber grundsätzlich in diverseren Landschaften besser abgepuffert als in monoton strukturierten. Insofern ist es naheliegend, aufbauend auf inzwischen 8 Jahren Erfahrung mit der Umsetzung des Verzeichnisses regionalisierter Kleinstrukturen die Eignung des Verzeichnisses regionalisierter Kleinstrukturen für eine Nutzung im Risikomanagement zu überprüfen und es ggf. entsprechend den Anforderungen der neuen Zulassungsverordnung zu überarbeiten.

16.50-17.10 • BIODI_V 05

Erfassung der Breiten von Saumstrukturen landwirtschaftlicher Flächen auf digitalen Orthophotos (DOP) am Beispiel der Südpfalz

Hahn, M., Landau/D (hahn@uni-landau.de), Lenhardt, P., Landau/D, Brühl, C. A., Landau/D

Hintergrund und Ziel Saumstrukturen sind ein wichtiges Element zum Erhalt der Biodiversität in der Agrarlandschaft. Jedoch kommt es in Feldsäumen durch Abdrift zu einem Eintrag von Pflanzenschutzmitteln, der einen negativen Einfluss auf die Biodiversität hat. In Deutschland müssen bei der Ausbringung von Pflanzenschutzmittel erst ab einer Saumbreite von 3 m Abstandsauflagen beachtet bzw. abdriftvermindernde Düsen eingesetzt werden. Bisher liegen aber nur wenige Informationen darüber vor, wie häufig Säume dieser Breite in der Agrarlandschaft vorkommen. Daher war das Ziel dieser Untersuchung, die Saumstrukturen zu erfassen und diese hinsichtlich ihrer Breiten und den angrenzenden landwirtschaftlichen Kulturen zu klassifizieren.

Material und Methoden Es wurden die Saumstrukturen von landwirtschaftlichen Flächen aus der Südpfalz (Rheinland-Pfalz) auf digitalen Orthophotos (DOPs) erfasst. Dabei wurden die Säume in elf Breitenklassen eingeteilt von unter 1 m bis über 20 m und die angrenzenden landwirtschaftlichen Flächen (Acker, Weinberg, Apfelplantage) charakterisiert.

Ergebnisse In einer ersten Voruntersuchung wurde eine Fläche von 2.800 ha von 7 Standorten in der Südpfalz ausgewertet. Die Fläche der Feldsäume betrug etwa 123 ha bei einer Länge von etwa 356.500 m. Davon entfielen eine Fläche von etwa 40 ha und eine Länge von etwa 283.200 m auf Säume schmäler als 3 m. Weitere Luftbilder befinden sich zurzeit in Bearbeitung und werden im Beitrag dargestellt.

Diskussion Es zeigte sich bei dieser ersten Auswertung, dass ein hoher Anteil der Saumstrukturen eine geringere Breite als 3 m aufweist und diese Säume dadurch bei der Applikation von Pflanzenschutzmitteln nicht vor Abdrift geschützt werden müssen und somit keiner regulatorischen Kontrolle unterliegen. Allerdings weisen die Säume breiter 3 m die größere Fläche in der Kulturlandschaft auf.

Schlussfolgerungen Da in landwirtschaftlich intensiv genutzten Gebieten die schmaleren Saumstrukturen teilweise die einzigen Habitate sind, die vielen Arten außerhalb der Ackerflächen zur Verfügung stehen, sollte die Bedeutung dieser Flächen für den Erhalt der Biodiversität in Agrarlandschaften sowie die Auswirkungen der Abdrift von Pflanzenschutzmitteln auf diese Säume ein zukünftiges Forschungsziel darstellen. Es ist zudem von Interesse, die Besitzverhältnisse der Feldsäume zu klären, um im Folgenden Schutzkonzepte im Rahmen der Pflanzenschutzmittelzulassung zu entwickeln.

17.10-17.30 Gesamtdiskussion zur Session

Mitgliederversammlungen

19.00-19.45 • PLEN_V2 • UBA Hörsaal
Abendvortrag (Plenarvortrag 2), S. 297

Produktsicherheit in der chemischen Industrie: Von der Erkenntnis zur Entscheidung
Tillmann, U., Frankfurt/D

19.45 Abendempfang im Atrium des Umweltbundesamtes, mit Live-Musik; Eröffnung durch den UBA-Vize-Präsidenten

Mittwochvormittag, 08. September

8.00-8.30 Registrierung

Es folgen am Mittwoch, 8.30-10.30, drei parallele Vortragsessions:

- **CHEM_I: Chemie der Umweltmedien u. Stoffverhalten I**
- **RISK_PF: Neue Entwicklungen in Risikobewertung und -management: Pflanzenschutzmittel**
- **Green: Green Chemistry**

Parallelsession (1) Mittwochvormittag

8.30-10.30 • Session CHEM_I • UBA Hörsaal

Chemie der Umweltmedien und Stoffverhalten I
Leitung: Schüürmann, G. und Letzel, M.

8.30-8.50 • CHEM_I_V 01

Analytik von Lidocain, Tramadol, Venlafaxin und deren Metaboliten in Kläranlagen

Rúa-Gómez, P. C., Deutschland/D. (ruagomez@iau.uni-frankfurt.de), Püttmann, W., Deutschland/D

Hintergrund und Ziel: Das Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächengewässern spielt eine immer bedeutendere Rolle. Die Pharmazeutika werden nach ihrer Anwendung zum Teil unverändert über Urin und Fäkalien in das Abwasser eingetragen, zum Teil werden auch stabile Metaboliten der Ausgangssubstanzen gebildet und in die aquatische Umwelt eingetragen. Von einigen Arzneimitteln ist bereits bekannt, dass diese durch die Abwasserbehandlung in den Kläranlagen nicht vollständig abgebaut werden und in die Flüsse, Sedimente und ins Grundwasser gelangen¹. Einige bisher noch weitgehend unerforschte Substanzen sind das Lidocain, das Tramadol und das Venlafaxin. Bei den drei Substanzen handelt es sich um tertiäre Amine, die durch Desalkylierung metabolisiert werden können. Lidocain wird als Lokalanästhetikum eingesetzt und bildet im menschlichen Organismus bereits zahlreiche Metaboliten, die besser wasserlöslich sind als das Lidocain selbst. Tramadol ist ein Opioid-Arzneimittel, das zur Schmerzbehandlung verwendet wird. Venlafaxin wird in der Medizin gegen Depressionen und Angstzustände benutzt. Das Ziel der vorliegenden Untersuchung besteht darin, den Abbau der drei Substanzen in Kläranlagen zu quantifizieren und möglich Metaboliten zu identifizieren.

Material und Methoden: In der vorliegenden Untersuchung wurden Abwasserproben von vier Kläranlagen im Rhein-Main-Gebiet und des Abwasserverbands Main-Taunus auf

die o.g. Substanzen analysiert. Von Februar bis April 2010 wurden 24-Stunden-Mischproben der Zu- und Abläufe dieser Kläranlage genommen. Die Anreicherung der drei Analyten und ihren Metaboliten aus den Wasserproben erfolgte mittels Festphasenextraktion (SPE), ihre Identifizierung und Quantifizierung mittels Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS).

Ergebnisse: Lidocain, Tramadol und Venlafaxin wurden mit Konzentrationen von bis zu 140 ng/L, 625 ng/L bzw. 159 ng/L im Ablauf der Kläranlagen identifiziert. Desvenlafaxin, der bedeutendste Metabolit von Venlafaxin, wurde in Abläufe der Kläranlagen mit Konzentrationen von bis zu 1039 ng/L gefunden. Ein Metabolit von Tramadol wurde identifiziert, konnte bisher aber noch nicht quantifiziert werden. Die aus Untersuchungen von Urin bekannten Metaboliten von Lidocain wurden bisher in den Zu- und Abläufen der Kläranlagen nicht identifiziert.

Schlussfolgerungen Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass Lidocain, Tramadol und Venlafaxin über das Abwasser in deutlich schwankenden Konzentrationen in die Kläranlagen gelangen. Aufgrund der bisher vorliegenden Daten (n=30) schwanken die Eliminierungs-raten von Lidocain, Tramadol in den Kläranlagen mit der Zeit erheblich und liegen im Mittel bei 28% bzw. 20% während Venlafaxin überwiegend zu Desvenlafaxin metabolisiert wird.

Literatur: (1) Ternes, T. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Wat. Res.* **1998**, Vol. 32, No. 11, 3245-3260.

8.50-9.10 • CHEM_I_V 02

Occurrence and distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in anthropogenically-affected groundwater

Regnery, J., Frankfurt am Main/D (regnery@iau.uni-frankfurt.de), Püttmann, W., Frankfurt/D, Merz, C., Müncheberg/D, Berthold, G., Wiesbaden/D

Background and Aim Recent studies have shown that organophosphates (OPs) such as tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), tris(2-chloro-1-methylethyl) phosphate (TCP), tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCP), tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBEP), tri-iso-butyl phosphate (TiBP), and tri-n-butyl phosphate (TnBP) are transported via the atmosphere after their emission from urban agglomerations and road traffic (Bacaloni et al., 2008; Regnery and Püttmann, 2009). They reach soil surfaces and surface waters through atmospheric wash-out by precipitation and dry deposition. Particularly in urban areas, OP-loaded precipitation and surface runoff are presumed to be important sources of OP pollution in surface waters adjacent to treated wastewater discharges (Bester et al., 2008; Regnery and Püttmann, 2010). The obvious question arising from these results can be posed whether and to which extent groundwater is influenced by precipitation and surface water contaminated with OPs during groundwater recharge.

Material and Methods To investigate the occurrence and distribution of chlorinated and non-chlorinated OPs in

natural aquifers under different recharge/infiltration conditions, a total of 72 groundwater samples from Germany (e. g., Hessian Ried, Oderbruch polder, landfill site Monte Scherbelino) were analyzed within this study by use of gas chromatography-mass spectrometry after solid phase extraction.

Results and Discussion TCPP and TCEP were the most frequently detected OPs in groundwater samples. Highest OP concentrations ($>0.1 \mu\text{g L}^{-1}$) were determined in groundwater polluted by infiltrating leachate or groundwater recharged via bank filtration of OP-loaded recipients. In samples from springs and deep groundwater monitoring wells that are not affected by surface waters, OP concentrations were mostly below the limit of detection. The occurrence ($3\text{--}9 \text{ ng L}^{-1}$) of TCPP and TCEP in samples from aquifers with groundwater ages between 20–45 years indicates the persistence of both compounds within the aquifer.

Conclusions At urban sites OP-loaded precipitation, surface runoff, and leakage of wastewater revealed to influence groundwater quality, but at rural sites with groundwater recharge only influenced by precipitation, OPs were only occasionally detectable in groundwater.

References

Bacaloni et al., 2008, Environ. Sci. Technol. 42, 1898–1903.
 Bester et al., 2008, Water Air Soil Poll. Focus 8, 407–423.
 Regnery and Püttmann, 2009, Clean-Soil Air Water 37, 334–342.
 Regnery and Püttmann, 2010, Chemosphere 78, 958–964.

9.10-9.30 • CHEM_I_V 03

Analytik und Vorkommen ausgewählter persistenter organischer Umweltchemikalien in Bodenproben aus dem Raum Bitterfeld
Sommer, M., Halle/D (maurice.sommer@student.uni-halle.de),
 Koch, M., Halle/D, Schmidt, Ch., Leipzig/D, Lorenz, W., Halle/D

Die Region Bitterfeld wurde seit Beginn des 19. Jahrhunderts von der chemischen Industrie geprägt und beeinflusst. Sowohl die produzierten Pestizide Lindan, 4,4'-DDT und Hexachlorbenzol mit den anfallenden Nebenprodukten, als auch die verwendeten polychlorierten Biphenyle sind von großer Relevanz (Schmidt et al. 2008). Bei der unsachgemäßen Entsorgung von Prozesswässern und Abfällen in ausgedienten Tagebaulöchern und Abwassergräben wurde die umliegende Region mit einer Vielzahl von Verbindungen belastet. Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Methode zur quantitativen Bestimmung ausgewählter persistenter Verbindungen in Boden- und Sedimentproben für die Untersuchung der Verteilung dieser Schadstoffe in diversen Umweltkompartimenten. Folgende Substanzen wurden zu diesem Zweck ausgewählt: HCB, die HCH-Isomere (α , β , γ , δ), 4,4'-DDT und seine Metabolite 4,4'-DDE, 4,4'-DDD und 4,4'-DDMU, sowie die PCB-Kongenere 28, 52, 101, 138, 152, 180 und 209. Die Proben stammen aus dem Gebiet des

Schachtgrabens, welcher sich in direkter Nähe zum Industriepark Bitterfeld-Wolfen befindet. Die Extraktion der vorliegenden Bodenproben mit einem Toluol-Acteon-Gemisch (9:1, v/v) wurde hinsichtlich des Lösungsmittelvolumens, der Extraktionsdauer und der Temperatur an Hand eines Faktorexperiments optimiert. Zur Aufreinigung des Extraks wurden störende Schwefelverbindungen mit Hilfe von aktiviertem Kupfer entfernt. Anschließend wurden weitere Matrixbestandteile mit Hilfe einer Kieselgelsäule abgetrennt. Nach Zusatz eines internen Standards wurden die Messproben mittels Gaschromatographen massenspektrometrisch untersucht (Mohamad et al. 2009). Die Effizienz der Methode wurde durch Wiederfindungsraten zwischen 80 und 120% gesichert. In den oberen Bodenschichten wurde ein maximaler Gehalt an persistenten organischen Verbindungen (HCHs, HCB, DDX, PCBs) von 85 mg/kg ermittelt. In einer Tiefe von 1,0 m wurden 12 mg/kg als höchste Gehalte bestimmt. Im Sediment der industrienahe Fließgewässer wurden maximale Schadstoffgehalte von 1,4 mg/kg ermittelt. Mit zunehmender Entfernung zum Industriepark nimmt sowohl im Sediment, als auch in den oberen Bodenschichten der Gehalt an persistenten organischen Verbindungen ab. Dies kann mit der Abreicherung der Schadstoffe entlang des Flussverlaufs erklärt werden. Die Tatsache, dass die Tiefenverteilung der Umweltchemikalien im Boden eher diffus ist, kann mit Störungen im Bodengefüge begründet werden. Diese Störungen können sowohl durch die hochwasserbedingte Umverteilung von oberen Bodenschichten, als auch bei Veränderungen am Flusslauf durch den Menschen erzeugt wurden sein.

Literatur

Mohamad, I., Lorenz, W., 2009. Persistent Organic Pollutants (Pops) in Agricultural Soils of SyrianMediterranean Region: A Preliminary Study, *Fresenius Environmental Bulletin* 18, pp. 897–899.
 Schmidt, C., Kalbus, E., Krieg, R., Bayer-Raich, M., Leschik, S., Reinstorf, F., Martienssen, M., Schirmer, M., 2008. Contaminant mass flow rates between groundwater, streambed sediments and surface water at the regionally contaminated site Bitterfeld, *Grundwasser* 13, pp. 133–146.

9.30-9.50 • CHEM_I_V 04

TMDD in Fließgewässer Hessens
Guedez, A., Frankfurt (Main)/D (guedez@iau.uni-frankfurt.de),
 Püttmann, W., Frankfurt(Main)/D

Hintergrund und Ziel: TMDD (2,4,7,9-tetramethyl-5-decin-4,7-diol) ist ein nicht ionisches Tensid, das vorwiegend als Entschäumungsmittel in der Druck-, Beschichtung- und in Klebstoffindustrie angewendet wird. TMDD wurde im Rhein bei Worms im Winter 2007/2008 mit einer Durchschnittskonzentration von 514 ng/L gemessen. Das Tensid wurde zuvor bereits vom Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz/Nordrhein-Westfalen (LANUV/NRW) in ähnlich hohen Konzentrationen in der Lippe, Ruhr und Wupper nachgewiesen. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass TMDD in

Kläranlagen nur zu etwa 50% aus dem Wasser entfernt wird und folglich über die Abläufe der Kläranlagen in die Flüsse gelangt. In der vorliegenden Studie wurden verschiedene Fließgewässer Hessens beprobt, um festzustellen, ob die Konzentrationen von TMDD jeweils mit dem Abwasseranteil korrelieren.

Material und Methoden: Insgesamt wurden 13 hessische Flüsse auf TMDD untersucht (Nidda, Emsbach, Fulda, Kinzig, Main, Werra, Lahn, Schwarzbach, Darmbach, Modau, Winkelbach, neue und alte Weschnitz). Die Beprobung an den 8 erstgenannten Flüssen wurde vom Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) in dem Zeitraum von September bis November 2009 in Form von 7-Tage-Mischproben durchgeführt. Die übrigen Proben waren Stichproben. Die quantitativen Analysen erfolgten mittels Festphasenextraktion und anschließender Gaschromatographie gekoppelt an Massenspektrometrie (GC/MS).

Ergebnisse: Die TMDD-Konzentrationen lagen bei den 7-Tage-Mischproben (n=68) zwischen 62 ng/L und 2850 ng/L. Im Main bei Nied bzw. Bischofsheim (n=8) wurden TMDD-Konzentration (Mittelwerte) von 552 bzw. 586 ng/L gemessen. Der Mittelwert der TMDD-Konzentration (n=8) in der Ems (Westhessen) lag bei 212 ng/L, in der Nidda (n=8) bei 168 ng/L, in der Fulda (n=7) bei 476 ng/L und in der Kinzig (n=7) bei 549 ng/L. Die höchsten Konzentrationen wurden in der Werra (n=6), in der Lahn (n=8) und im Schwarzbach (n=8) mit 746, 913 bzw. 1063 ng/L gemessen. In den Proben aus den anderen Flüssen (Stichproben) wurden Konzentrationen von 11 ng/L bis 27 µg/L gemessen. Die höchste TMDD-Konzentration von 27 µg/L wurde in der Modau bei Nieder-Ramstadt gemessen.

Diskussion: Die Ergebnisse zeigen, dass TMDD mit sehr unterschiedlichen Konzentrationen in verschiedenen Flüssen Hessen nachgewiesen wurde. Die höchsten TMDD-Konzentrationen wurden in Flüssen gemessen, deren Abwasseranteil sehr hoch ist (ca. 50%). Die niedrigsten TMDD-Konzentrationen (11–39 ng/L) wurden in Flüssen ohne Einträge aus Kläranlagen gemessen. Eine signifikante Korrelation des Abwasseranteils im Flusswasser mit der TMDD-Konzentration ist allerdings bei Berücksichtigung aller Messwerte nicht erkennbar. Die eingeschränkte Korrelation ist auf einige Messwerte mit „zu hohen“ TMDD-Konzentrationen zurückzuführen. Dabei handelt es sich um Proben von Messstellen im Abstrom von Kläranlagen, die auch das Abwasser von industriellen Indirekteinleitern reinigen (z.B. Modau).

Schlussfolgerungen: Die Untersuchungen haben gezeigt, dass TMDD in allen untersuchten Flüssen Hessens häufig als herausragende organische Einzelkomponente im Flusswasser vertreten ist. TMDD gelangt primär über die Abläufe kommunaler Kläranlagen in die Gewässer. Auffallend hohe Konzentrationen werden dann gemessen, wenn der Abwasseranteil in den Flüssen aus Kläranlagen stammt, an die TMDD-relevante Indirekteinleiter angeschlossen sind. Die Identifizierung dieser Indirekteinleiter ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Literatur

Guedez A., Weiß F., Püttmann W., Seyffer E., Götz R., *Stoffverhalte und -wirkungen in Umweltkompartimenten*. Tagungsband 23.-25. Sept. 2009 Trier.

Guedez A., Frömmel S., Diehl P., Püttmann W., (2010): *Environ Sci Pollut Res* 17:321–330

9.50-10.10 • CHEM_I_V 05

Kläranlagen als Quelle für polyfluorierte Verbindungen in der Atmosphäre

Vierke, L., Lüneburg/D (Lena-Vierke@web.de), Ahrens, L., Toronto/CDN, Shoeib, M., Toronto/CDN, Harner, T., Toronto/CDN, Palm, W.-U., Lüneburg/D, Ebinghaus, R., Geesthacht/D

Hintergrund und Ziel Polyfluorierte Verbindungen (PFCs) sind eine Gruppe von Chemikalien mit einer vollständig fluorierten Kohlenstoffkette und verschiedenen funktionellen Gruppen. Diese Verbindungen weisen zum Teil persistente, bioakkumulative und toxische Eigenschaften auf und konnten weltweit in verschiedenen Umweltmedien nachgewiesen werden. Der Transport über die Atmosphäre und über Ozeanströmungen wird derzeit diskutiert. Aktuelle Forschungsergebnisse zeigen, dass Perfluoroktanoat (PFO) und Perfluoroktansäure (PFOA), den Wasserkörper gebunden an Aerosolen verlassen können und dann über die Atmosphäre transportiert werden (McMurdo et al. 2008, Webster et al. 2010). Das Ziel dieser Arbeit war es i) herauszufinden, ob Kläranlagen eine Quelle für PFCs in der Atmosphäre sind, ii) das Gas-Partikel-Verteilungsverhalten verschiedener PFCs in der Nähe einer potentiellen Aerosolquelle (Belebungsbecken einer Kläranlage) zu bestimmen und iii) passive und aktive Luftprobennahmesysteme zu vergleichen.

Material und Methoden Luftproben wurden parallel am Belebungsbecken und am Nachklärbecken mit einem hochvolumigen Probenahmesystem, bei dem die Partikelphase auf Glassfaserfiltern (GFF) und die Gasphase auf PUF/XAD/PUF-Kartuschen angereichert wurden und zwei Passivsammler mit sorbensimprägniertem Polyurethanschaum (SIP) Disks genommen. Die Extraktion der Kartuschen und der SIP-Disks erfolgte mittels Soxhlet-Extraktion und die Extraktion der GFF im Ultraschallbad. Die Zielanalyten beinhalten neutrale PFCs (6:2, 8:2, 10:2 Fluortelomer-Alkohole (FTOHs), perfluorierte Oktansulfonamide (FOSAs), perfluorierte Oktansulfonamidethanole (FOSEs)) und ionische PFCs (C₄, C₆, C₈, C₁₀ Perfluoralkylsulfonate (PFSAs) und C₄–C₁₄ Perfluoralkylcarbonate (PFCAs)). Alle Proben wurden mittels GC-MS und LC-ESI-MS/MS untersucht.

Ergebnisse Ein höherer Partikelgehalt in der Luft konnten am Belebungsbecken ($109 \pm 40 \mu\text{g m}^{-3}$) im Vergleich zum Nachklärbecken ($75 \pm 20 \mu\text{g m}^{-3}$) nachgewiesen werden. Außerdem ist die Gasphasenkonzentration der neutralen PFCs über dem **Belebungsbecken** um den Faktor drei bis fünf höher

$(\sum \text{FTOH } 4385\text{--}11425 \text{ pg m}^{-3}$;
 $\sum (\text{FOSA/FOSE}) 111\text{--}299 \text{ pg m}^{-3})$

als über dem **Nachklärbecken**:

$$(\Sigma\text{FTOH} \text{ 1457--1957 } \text{pg m}^{-3}; \\ \Sigma(\text{FOSA/FOSE}) \text{ 51--64 } \text{pg m}^{-3}).$$

Dagegen wurden geringere Konzentrationen in ca. 100 m Entfernung von der Kläranlage gefunden (ΣFTOH 290 pg m^{-3} ; $\Sigma(\text{FOSA, FOSE})$ 33 pg m^{-3}).

Diskussion Erste Ergebnisse zeigen, dass die Belüftung des Klärwassers die Emissionen von PFCs in die Atmosphäre verstärken. Ergebnisse zum Gas-Partikel-Verteilungsverhalten von PFCs und der Vergleich der Probennahmestrukturen werden diskutiert.

Literatur

McMurdo C. J., Ellis D. A., Webster E., Butler J., Christensen R. D., Reid L. K. (2008) Environ. Sci. Technol., 42, 3969–3974.

Webster E., Ellis D.A. (2010) Environ. Toxicol. Chem. (In Press).

10.10-10.30 • CHEM_I_V 06

Auftreten von Plastikpellets in der Nordsee und deren Einfluss auf das Schicksal von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)

Fries, E., Osnabrück/D (fries@usf.uos.de), Dekiff, J., Osnabrück/D, König, S., Osnabrück/D, Zarfl, C., Osnabrück/D

Hintergrund und Ziel Plastikpellets dienen als industrielles Rohmaterial für die Kunststoffindustrie und gelangen unbeabsichtigt während Herstellung und Transport ins Meer. So wurde ihr Auftreten bereits an Stränden in Japan (Mato et al., 2001), Hawaii und Kalifornien (Rios et al., 2007) beobachtet. Auch Schadstoffe wie polychlorierte Biphenyle (PCB) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) wurden in den Pellets nachgewiesen (Teuten et al., 2009). Ziel unserer Arbeiten war es zunächst, das Auftreten von Plastikpellets in der Nordsee zu untersuchen. Weiterhin wurden Laborexperimente mit Plastikpellets und PAK durchgeführt, um die Abhängigkeit der Aufnahme von Substanz- und Materialeigenschaften zu analysieren.

Material und Methoden Im Rahmen einer Feldmesskampagne wurden Plastikpellets am Strand von Norderney gesammelt. Anschließend wurden Farbe, Form, Durchmesser und Dichte der Pellets bestimmt. Zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens wurden Batch-versuche mit Plastikpellets aus reinem low density Polyethylen (LDPE) (Dichte: 0,919 g/cm^3) sowie aus LDPE mit einem Russgehalt von 40% (Dichte: 1,500 g/cm^3) und verschiedenen PAKs durchgeführt. Zu einem Pellet wurden jeweils 7 mL einer PAK Lösung in destilliertem Wasser gegeben und geschüttelt. Nach verschiedenen Zeitintervallen zwischen 20 Minuten und 24 Stunden wurde der Pellet aus der Lösung entfernt und die Konzentration der PAK in der Lösung mittels SPME (Faser: 65 μm PDMS-DVB von Supelco) und GC-MS bestimmt. Die Nachweisgrenzen (NG) lagen zwischen 0,13 ng/L (Anthracen) und 4,0 ng/L (Fluoren).

Ergebnisse In weniger häufig überfluteten Bereichen konnten 82 Plastikpellets gesammelt werden. Schwarze, opake und transparente Farben waren in etwa gleichhäufig vertreten. Die Oberfläche der Pellets bei Annahme einer Kugelform schwankte ungefähr zwischen 7 und 80 mm^2 . Alle Pellets hatten bei einer Temperatur von 20°C eine Dichte $< 0,998 \text{ g/cm}^3$. Unter Gleichgewichtsbedingungen lagen die PAK mit Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{\text{OW}}$) $< 5,16$ zwischen 45,6 % (Naphthalin) bis zu 99,5 % (Pyren) sorbiert an LDPE vor. PAK mit einem $\log K_{\text{OW}} > 5,76$ waren bereits nach 600 Minuten nicht mehr in der Lösung nachweisbar. Die Ergebnisse weisen darüber hinaus auf eine Zunahme der Sorption mit zunehmender Polarität der PAK bei einem Russanteil im LDPE hin.

Diskussion In der Nordsee treten Plastikpellets auf, die das Schicksal von organischen Schadstoffen sowie deren Anreicherung in der Nahrungskette beeinflussen können. Alle PAK mit $\log K_{\text{OW}}$ -Werten zwischen 3,3 (Naphthalin) und 6,4 (Benzo(e)pyrene) wurden von LDPE mit und ohne Russ aufgenommen. Die Sorption war relativ stark, so dass für PAK mit einem $\log K_{\text{OW}} \geq 4,46$ für beide Materialien nach 24 Stunden bereits über 90% sorbiert vorlagen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Aufnahme mit abnehmender Polarität der organischen Substanzen zunimmt. Russ als Additiv scheint sich bei zunehmender Polarität positiv auf die Sorption auszuwirken.

Schlussfolgerungen Die Ergebnisse zeigen, dass das Umweltverhalten von organischen Spurenstoffen wie PAK durch die Aufnahme in Plastikpellets verändert wird. Dies sollte bei einer Risikobewertung des Eintrags von organischen Schadstoffen in die Nordsee berücksichtigt werden.

Literatur

Rios, L. M.; Moore, C.; Jones, P. R Mar. Pollut. Bull. 2007, 54, 1230-1237.

Mato, Y.; Isobe, T.; Takada, H.; Kanehiro, H.; Ohtake, C.; Kaminuma, T. Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 308-324.

Teuten, E.L. et al. Phil. Trans. R. Soc. B. 2009, 364, 2027–2045.

10.30-11.30 Postersession & Kaffee

Parallelsession (2) Mittwochvormittag

8.30-10.30 • Session RISK_PF • Raum Dessau

Neue Entwicklungen in Risikobewertung und -management: Pflanzenschutzmittel
Leitung: Bruns, E., Weltje, L.

8.30-8.50 • RISK_PF_V 01

Myriophyllum spicatum als ökotoxikologischer Testorganismus; Vergleich von zwei unterschiedlichen methodischen Ansätzen

Hünken, A., Berlin/D (andreas.huenken@uba.de), Maletzki, D., Berlin/D, Kussatz, C., Berlin/D

Dikotyle Makrophyten stellen eine wichtige funktionelle Komponente aquatischer Ökosysteme dar, finden aber im Rahmen der Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln in

der Eingangsuntersuchung der Stufe 1 bisher keine Berücksichtigung. Durch einen entsprechenden Monospeziestest könnte diese Unsicherheit bei der Extrapolation der Wirkung auf die gesamte aquatische Flora, im Rahmen der Risikobewertung, erheblich vermindert werden.

Gegenwärtig gibt es zwei Weiterentwicklungen von Testsystemen mit *Myriophyllum sp.*, die sich im Wesentlichen durch den Einsatz von Sediment und Saccharose, als organische Kohlenstoffquelle, unterscheiden. Allerdings könnten die methodischen Unterschiede der Testsysteme sich auf deren ökotoxikologische Empfindlichkeit auswirken. Adsorption an das Sediment und Stoffaustauschprozesse zwischen Sediment und Wasserphase einerseits könnten die Bioverfügbarkeit von Stoffen beeinflussen. Die Wirkungen von Photosynthese hemmenden Substanzen könnten andererseits durch die Zugabe von Saccharose verändert werden.

Um diese Fragen zu klären, wurden Methodenvergleichstests mit *M. spicatum* und 3,5-Dichlorphenol (Referenzsubstanz nach OECD Richtlinie 221) sowie dem Auxin-Herbizid 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure durchgeführt. Zusätzlich wurde die Wirkung der photosynthese-hemmenden Substanz Isoproturon in beiden Testsystemen untersucht.

Die Ergebnisse sollen zeigen, ob methodische Unterschiede in Testsystemen zu einer unterschiedlichen ökotoxikologischen Empfindlichkeit einer Spezies führen können. Die unterschiedliche Komplexität der Methodendesigns bestimmt zudem den analytischen Aufwand für eine Interpretation der Ergebnisse und die Eignung der jeweiligen Testmethode für bestimmte bewertungsrelevante Fragestellungen.

8.50-9.10 • RISK_PF_V 02

Can population modelling answer urgent unresolved questions for ecological risk assessment – lessons learnt from daphnia

Preuss, T.G., Aachen/D (thomas.preuss@bio5.rwth-aachen.de),
Bruns, E., Monheim/D, Thorbek, P., Berkshire/GB, Hammers-Wirtz, M., Aachen/D, Schäfer, D., Monheim/D, Görlitz, G., Mohnheim/D, Ratte, H.T., Aachen/D, Strauss, T., Aachen/D

Hintergrund und Ziel A survey carried out by the SETAC Europe Advisory group MeMoRisk identified the following questions as most relevant for use of ecological models in the plant protection products risk assessment. Extrapolations of effects: 1) from individual to population; 2) between different exposure scenarios; 3) from laboratory to field conditions; and 4) prediction of recovery patterns under field conditions. Here, an individual based population model for *Daphnia magna* (IDamP) was used to investigate these topics.

Material und Methoden We used an individual based population model for *Daphnia magna* (IDamP, Preuss et al. 2009) to extrapolate effects from the individual level to the population level. In this model the individual daphnids are explicitly modelled and population dynamics emerge directly from the behavior of individual and interactions between individuals and their environment. Three effects models (immediate response, damage assessment model (DAM) and the time weighted average model) were used to

describe the toxicity under variable exposure regimes both on individual and population level. In order to extrapolate from laboratory to field conditions, it is necessary to take the dynamics of environmental conditions into account. To achieve this, a complex ecosystem model (StoLaM, Strauss 2009) was used to simulate a realistic environment (mesocosm or lake) for IDamP. The model prediction was tested against empiric data on different levels of biological organization, namely individuals, populations and ecosystems (mesocosms).

Ergebnisse The ability of IDamP to predict effects of toxicants, measured at individual and population level were validated by comparing model predictions with experimental results from two substances with different modes of action at constant exposure. Nonylphenol acts mainly by acute toxicity and 3,4-dichloroaniline acts by inhibition of reproduction. Only the DAM model was suitable to predict effects of time variable exposure both at the level of individuals and the population; DAM could do this because it takes both the toxicokinetics and toxicodynamics into account. Comparison of model output with mesocosm data demonstrated that IDamP gives realistic predictions of population dynamics, recovery time and indirect effects for *D. magna* at semi-field conditions.

Diskussion This model (IDamP) approach leads to successful predictions of population dynamics in several scenarios, thus answering urgent questions for environmental risk assessment. In order to robustly predict effects of time variable exposure to toxicants under field conditions, it is necessary to include the main driving mechanisms, including toxicokinetics, toxicodynamics, life history as well as interaction with food source and impact of temperature.

Schlussfolgerungen With adequate mechanistic models sensitivity of populations, as well as population sustainability, can be predicted for different environmental conditions based on measured data at individual level. Therefore it can be concluded that mechanistic models are a valuable tool to answer urgent questions in environmental risk assessment.

Literatur

Preuss TG, Hammers-Wirtz M, Hommen U, et al. 2009. Development and validation of an individual based *Daphnia magna* population model: The influence of crowding on population dynamics. *Ecol Model* 220:310-329.

Strauss T. 2009. Simulation of plankton dynamics and internal nutrient fluxes in a eutrophic shallow lake. PhD Thesis. RWTH Aachen University, Aachen, Germany.

9.10-9.30 • RISK_PF_V 03

Risikominderungsmaßnahmen für
Pflanzenschutzmitteleinträge in Gewässer
Ohliger, R., Landau/D (ohliger@uni-landau.de), Strelcke, M.,
Braunschweig/D, Schulz, R., Landau/D

Hintergrund und Ziel Risikomanagementmaßnahmen gewinnen im Zuge der derzeitig stattfindenden Veränderungen im regulatorischen Bereich (neue EG-Zulassungs-

verordnung, Rahmenrichtlinie zum nachhaltigen Einsatz von Pflanzenschutzmitteln, Wasserrahmenrichtlinie etc.) zunehmend an Bedeutung. Über die derzeit in der Pflanzenschutzmittelzulassung implementierten Anwendungsbestimmungen hinaus, werden zahlreiche weitere Maßnahmen auf nationaler Ebene diskutiert. Ihre Eignung wird für konkrete Gewässerabschnitte derzeit im Rahmen eines Kooperationsprojektes zwischen dem Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit und dem Institut für Umweltwissenschaften (Universität Koblenz-Landau) überprüft.

Material und Methoden In zwei intensiv landwirtschaftlich genutzten Untersuchungsgebieten, der ackerbaulich geprägten Region um Braunschweig (Niedersachsen) und dem Weinanbaugebiet Pfalz (Rheinland-Pfalz), wurden von Mai bis August 2009 jeweils 6 bzw. 7 Gewässer an 9 bzw. 10 Probestellen mit dem Ziel pflanzenschutzmittelbelastete Gewässerabschnitte zu identifizieren, untersucht. Wasser- und Sedimentproben wurden niederschlagsereignisbezogen entnommen und auf Pflanzenschutzmittel analysiert. Darüber hinaus wurde ein ökologisches (Makrozoobenthosstruktur) und landschaftliches Monitoring (Kartierung von Gewässer- und Gewässerumfeld im Einzugsgebiet) durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion Belastungen mit Pflanzenschutzmitteln wurden in beiden Untersuchungsgebieten festgestellt. In Niedersachsen wurden vor allem Grenzwertüberschreitungen in der Sediment- aber auch in der Wasserphase mit Insektiziden (v.a. Alpha-Cypermethrin, Lambda-Cyhalothrin, Pirimicarb) und Fungiziden (Epoxiconazol, Spiroxamin, Tebuconazol, Fenpropimorph) nachgewiesen. In Rheinland-Pfalz entfallen die Belastungen fast ausschließlich auf fungizide Wirkstoffe (v.a. Folpet, Tebuconazol, Azoxystrobin, Fludioxonil). Darüber hinaus wurde an vier Probestellen eine starke bis kritische Kupferbelastung der Sedimentphase festgestellt. Die anhand der Makrozoobenthosstruktur (mit Hilfe des SPEAR-Konzeptes) bewertete Gewässerqualität war in beiden Untersuchungsgebieten überwiegend als schlecht bzw. ungenügend zu bezeichnen (Niedersachsen: 7 Probestellen; Rheinland-Pfalz: 6 Probestellen).

Eine Analyse des Gewässerumlandes lieferte erste Hinweise, dass sich in Niedersachsen höher von weniger belasteten Probestellen hinsichtlich Randstreifenbreite und -vegetation sowie Anzahl punktueller Eintragswege und Felder mit vermutlich erhöhtem Expositionspotential voneinander unterscheiden. In Rheinland-Pfalz liegt das Hauptproblem der Belastung am, das Einzugsgebiet entwässernde, betonierten Wegenetze sowie damit verbundener direkter Wegeinleitungen in die Gewässer.

Schlussfolgerungen Art der Belastung sowie Ursachen unterscheiden sich in den beiden Untersuchungsgebieten (z.B. aufgrund unterschiedlicher Anbaukulturen und Bewirtschaftungsweise) und bedürfen einer differenzierten Betrachtung und Ableitung von Managementmaßnahmen. Auf Basis der Ergebnisse werden für ausgewählte Gewässer Managementkonzepte entwickelt und umgesetzt, sowie deren Erfolg in einer weiteren Monitoringphase evaluiert.

9.30-9.50 • RISK_PF_V 04

Weiterentwicklung der Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln für das Umweltkompartiment Boden unter Berücksichtigung der Ökologie der Bodenorganismen

Jänsch, S., Flörsheim/D (s-jaensch@ect.de), Römbke, J., Flörsheim/D, Murillo, L., Coimbra/P, Sousa, J. P., Coimbra/P, Osterwald, A., Dessau/D, Scholz-Starke, B., Dessau/D, Pieper, S., Dessau/D

Hintergrund und Ziel Bei der Bewertung der Auswirkungen von Pflanzenschutzmitteln (PSM) auf den Naturhaushalt stellt die sorgfältige Ableitung einer voraussichtlichen Umweltkonzentration (*predicted environmental concentration, PEC*) des applizierten Wirkstoffes in den Kompartimenten Wasser und Boden die Basis einer korrekten Abschätzung der Exposition für Organismen dar. Für den Prüfbereich Boden weisen aktuelle methodologische Fortentwicklungen darauf hin, dass eine neue Strategie bei der Ableitung einer voraussichtlichen Umweltkonzentration notwendig ist. Wurde bisher angenommen, Wirkstoffe würden sich nach einer Applikation gleichmäßig in der obersten Bodenschicht verteilen, so soll zukünftig der spezifische Lebensraum der Bodenorganismen im Rahmen der Ableitung einer ökologisch relevanten Umweltkonzentration berücksichtigt werden. Dies bedeutet nicht nur, dass die Eigenschaften der Wirkstoffe das modellierte Verteilungsmuster im Bodenprofil bestimmen, sondern auch, dass die standorttypische Bodentiergemeinschaft die Bodenschicht kennzeichnet, für die eine voraussichtliche Umweltkonzentrationen (PEC_{Boden}) zu ermitteln ist.

Das Ziel des Projektes besteht darin, belastbare Informationen zur Zusammensetzung der Bodentiergemeinschaften von landwirtschaftlichen Flächen unterschiedlicher Nutzung zu erarbeiten (*focal communities*). Hierbei steht nicht nur die Artenausstattung der Böden im Vordergrund, sondern vielmehr eine Charakterisierung von Lebensformtypen, die den Expositionsmodus der Organismen, d.h. die bevorzugte Bodenschicht sowie den Aufnahmepfad, anzeigen. Aufbauend auf der Charakterisierung von *focal communities*, werden Vorschläge zur Ableitung von ökologisch relevanten Umweltkonzentrationen in den spezifischen Bodenhorizonten verschiedener Kulturen erarbeitet.

Methoden Die Definition von *focal communities* in landwirtschaftlich genutzten Böden basiert auf der umfassenden Auswertung von Literaturberichten und Regenwurm-Freilandstudien, die dem UBA im Rahmen des Zulassungsverfahrens nach PflSchG eingereicht wurden. Diese Strategie erlaubt sowohl einen Abgleich der Ergebnisse der Literaturrecherche mit den Funden der Standardstudien als auch eine Analyse der Effekte von PSM mit unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. DT₅₀, Koc,) auf verschiedene Lebensformtypen der Bodenfauna.

Ergebnisse und Schlussfolgerungen Charakteristische *focal communities* umfassen generell Vertreter verschiedener Organismengruppen, wobei die meisten Informationen für Regenwürmer, Enchytraeiden, Collembolen und Asseln vorliegen. Landwirtschaftliche Flächen lassen sich in jährlich wechselnde Kulturen und Dauerkulturen diskriminieren, wobei es zur Zeit nicht möglich erscheint, *focal*

communities gesondert für Grasland und andere Dauerkulturen zu definieren. Die Analyse der Regenwurm-Freilandstudien hat eine gute Übereinstimmung der relativen Häufigkeit verschiedener Lebensformtypen mit den Literaturfunden gezeigt. Im Vergleich zu Ackerflächen ist Grasland typischerweise durch eine stärkere Dominanz von epigäischen und anözischen Regenwürmern gekennzeichnet. Es ist deshalb von großer Bedeutung, zukünftig die Streuschicht als Expositionsort zu charakterisieren und zu berücksichtigen. Zu klären bleibt, inwieweit eine nach neuen Kriterien errechnete Umweltkonzentration weiterhin kompatibel mit den Aussagen der ökotoxikologischen Standardstudien ist bzw. ob die Anforderungen an ökotoxikologische Studien mit Bodenorganismen zu verändern sind.

9.50-10.10 • RISK_PF_V 05

Beizen – Stäube – Umweltrisiken?
Süßenbach, D., Dessau-Roßlau/D

Hintergrund Das UBA bewertet im Zulassungsverfahren die Wirkung von Pflanzenschutzmitteln (PSM) auf den Naturhaushalt. Das Beizen von Saatgut wird wegen der Vermeidung von Abdrift des Sprühnebels als eine umweltverträglichere Alternative zum Besprühen der Pflanzen angesehen. Die Möglichkeit des Abriebs von Wirkstoffen (WS) aus Drillmaschinen und das sich hieraus ergebende Umweltrisiko durch Abdrift von belastetem Staub in die Umwelt wurde erst in Folge des Bienensterbens 2008 erkannt. Damals wurde im Rheintal Maissaatgut gesät, das mit einer erhöhten Wirkstoffmenge (Clothianidin) gebeizt war. Der Einsatz von pneumatischen Drillmaschinen, schwankender Beizqualität und der späte Aussaatzeitpunkt bei gleichzeitiger Blüte von Raps und Obstgehölzen gelten als Hauptgründe für die massiven Auswirkungen auf ca. 12.000 Bienenvölker. Doch was geschah mit allen anderen Arthropoden? Gab es Auswirkungen auf Biodiversität und Ökosystemfunktionen? Wie groß sind die Auswirkungen durch langlebige und systemisch wirkende Neonicotinoide in der gängigen landwirtschaftlichen Praxis? Obwohl Neonicotinoide als Beizen oder Granulaten in allen großen Feldkulturen eingesetzt werden, gibt es bisher keine Methodik, um die Höhe der Staubbelaustung reproduzierbar zu quantifizieren. Zusätzlich fehlen validierte Testprotokolle, um die ökotoxikologischen Effektschwellen durch belasteten Staub, im Vergleich zu Spritzformulierungen, auf Nichtziel-Organismen zu ermitteln. Auch werden bei den rechtlichen Grundlagen hinsichtlich der Regelungen für die Anwendung von Beizmitteln weitere Lücken identifiziert.

Die Herausforderung: Die Herangehensweise bei der Bewertung von Spritzmitteln hat sich über Jahrzehnte entwickelt, die Wissenslücken um die Exposition und Auswirkung von Staub, der mit Wirkstoffen kontaminiert ist, müssen wir nun schnellstmöglich schließen.

Stand der Dinge In Deutschland darf ein PSM nur dann zugelassen werden, wenn es keine nicht vertretbaren Auswirkungen auf den Naturhaushalt hat (§ 15 PflSchG).

Seit 2008 werden seitens der bewertenden Behörden Unterlagen von den Antragstellern gefordert, die den Eintragspfad von Beizstäuben in die Umwelt und das damit verbundene Risiko für den Naturhaushalt abbilden. Im Fokus stehen insbesondere: Entstehende Staubmenge, Einsatz verschiedener Maschinentypen, Unterschiede in der Qualität der erhältlichen Saatgutcharge, Verteilung von Staub auf den Nichtzielbereich (Deposition am Boden und in Raumstrukturen), additive/synergistische Wirkung von WS sowie spezifische Wirkungen von Staub, der mit WS kontaminiert ist im Vergleich zu Spritzbrühen (Brückenstudien). Ziel ist es, eine solide, quantitative Risikobewertung durchzuführen zu können. Doch es hilft wenig, Bemühungen anzustellen, um ungewünschten Schaden an schützenswerten Organismen unter bestimmten Bedingungen abzuwenden, solange ein in einem anderen europäischen Land gebeiztes Saatgut nach Deutschland eingeführt und gesät werden darf, ohne dass es hierfür eine im Grundsatz für alle anderen Pflanzenschutzmittel vergleichbare Risikobewertung und Zulassung in Deutschland bedarf. Diese Schieflage erfordert eine Korrektur der gesetzlichen Vorgaben.

Fazit „Von der Erkenntnis zur Entscheidung“ – Inhalt unseres Beitrags ist der Prozess, in dem wir uns befinden, um gemeinsam mit den beteiligten Akteuren, insbesondere den Zulassungsbehörden und Antragstellern, Lösungen zu erarbeiten, damit in Zukunft das Umweltrisiko von belastetem Staub bei der Aussaat von gebeiztem Saatgut bewertet werden kann und unvertretbare Schäden auf den Naturhaushalt abgewendet werden können.

10.10-10.30 • RISK_PF_V 06

Post-registration monitoring studies for effects on birds
Ebeling, M., Monheim/D, Barfknecht, R., Monheim/D, Grau, R., Monheim/D, Weidner, T., Monheim/D

Hintergrund und Ziel Strenge Sicherheitsanforderungen bestehen in der EU für Pflanzenschutzmittel. Vor der Zulassung müssen standardisierte Sicherheitsmargen in theoretischen Risikoabschätzungen erreicht werden. Insbesondere die Expositionsabschätzung für Vögel ist in den letzten Jahren erheblich verschärft worden. Mit belastbaren Annahmen aus Felduntersuchungen können sog. „ökologische Refinements von PT oder PD“ zwar zu realistischeren Ergebnissen führen, doch bei bestimmten Anwendungen von akut toxischen Wirkstoffen kann ein vertretbar kleines Risiko oft nur mit Feldstudien in der landwirtschaftlichen Praxis (Monitoring) dargestellt werden, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt werden.

Material und Methoden Exemplarisch werden Monitoringstudien mit verschiedenen Methoden vorgestellt. In Olivenhainen wurde nach beeinträchtigten Vögeln nach verschiedenen Varianten einer Organophosphat-Anwendung gesucht. Die Exposition von behandeltem Saatgut wurde auf unter verschiedensten Bedingungen eingesäten Maisäckern und Rapsfeldern untersucht. Nach Ausbringen von Saatgut mit repulsiven aber akut toxischen Behandlungsmitteln wurde die Felder und ihr Umland nach geschädigten Vögeln abgesucht.

Ergebnisse In den Olivenhainen wurden nach Vollflächen-Applikation zahlreiche geschädigte Vögel gefunden, aber keine beobachtbaren Schäden nach gezielter Anwendung, bei der nur ein Teil des Blattwerks mit einer verringerten Aufwandmenge in Kombination mit einem Lockstoff für die Schadinsekten behandelt wurde. Die Exposition von behandeltem Saatgut auf Mais und Rapsäckern war sehr gering. Auch die Verwendung von repulsiven, akut toxischen Behandlungsmitteln war nicht mit Schädigungen von Vögeln auf oder um die behandelten Felder verbunden.

Diskussion Die durchgeführten Untersuchungen erlauben eine realistischere Abschätzung des Risikos von akut vogeltoxischen Wirkstoffen unter Praxisbedingungen. Im Beispiel der Anwendungen im Olivenbau ergibt sich im theoretischen Ansatz ein gleich hohes, nicht-akzeptables Risiko für beide Applikationsarten, aber nur bei der gezielten Behandlung von Teilstücken waren keine Auswirkungen auf Vögel zu beobachten. Eine solche Risikoverringerung kann nicht in die theoretische Bewertung eingerechnet werden und kann auch nur bei ausreichender Replikation im Feld belastbar belegt werden. Ähnlich steht es im Fall der Saatgutbehandlung, wo wesentliche Faktoren wie die verringerte Exposition durch Präzisionsaussaat, oder Repulsivität der Behandlung, nur selten angemessen in der regulativen Risikobewertung berücksichtigt werden.

Schlussfolgerungen Insbesondere für Pflanzenschutzmittelanwendungen von akut toxischen Wirkstoffen erlauben erst Feldstudien in der landwirtschaftlichen Anwendung eine realistische Risikobewertung. Aufgrund der hochkonservativen theoretischen Risikobewertung können neue Wirkstoffe mit verbessertem Umweltsicherheitsprofil aber nur dann in solchen Untersuchungen geprüft werden, wo die Behörde mit einer provisorischen oder an Bedingungen geknüpften Zulassung den Einsatz unter Feldbedingungen erlaubt.

10.30-11.30 Postersession & Kaffee

Parallelsession (3) Mittwochvormittag

8.30-10.30 • Session GREEN • Raum Roßlau
Green Chemistry
 Leitung: Metzger J.

8.30-8.50 • GREEN_V 01

Organische Synthese in Kugelmühlen – Ein Konzept für die grüne Syntheseschemie ohne Lösungsmittel
Stolle, A., Jena/D (Achim.Stolle@uni-jena.de), Thorwirth, R., Jena/D, Szuppa, T., Jena/D, Ondruschka, B., Jena/D, Hopfe, W., Idar-Oberstein/D, Simon, W., Idar-Oberstein/D

Hintergrund und Ziel Der Verzicht von Lösungsmitteln bei der Synthese organischer, anorganischer oder metallorganischer Verbindungen stellt eine interessante Variante dar, um komplexe Synthesesequenzen zu vereinfachen aber auch nachhaltiger zu gestalten. Eine Vielzahl von Reaktionen können in Abwesenheit eines zusätzlich Lösungsmittels durchgeführt werden. Oftmals übernehmen dann Reaktanden die Funktionen des Solvents.

Schwierigkeiten ergeben sich dann, wenn Feststoffe miteinander zur Reaktion gebracht werden sollen. Kugelmühlen sind in diesem Zusammenhang eine interessante verfahrenstechnische Alternative, da diese den Energieeintrag und die homogene Vermischung der Reaktanden in einem Apparat ermöglichen. Ziel dieser Arbeiten ist es organische Synthesekonzepte in Kugelmühlen zu übertragen, und allgemeine Zusammenhänge zwischen Prozessparametern offen zu legen, um damit zu einer Verbreitung dieser Technik beizutragen.

Material und Methoden Die hier behandelten Reaktionen wurden in einer verschiedenen Kugelmühlen (Planetenkugel- oder Schwingkugelmühle) ohne Lösungsmittel durchgeführt. Eine Variation von Geräteparametern (z.B. Rotationsfrequenz, Mahldauer, Mahlmaterial) und von chemischen Prozessgrößen (z.B. Ansatzgröße) führte zu interessanten Effekten in Bezug auf Reaktionsvariablen wie Umsatz, Selektivität oder Ausbeute.

Ergebnisse und Diskussion Innerhalb der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass verschiedene organische Syntheseprotokolle als lösungsmittelfreie Varianten erfolgreich in Kugelmühlen durchgeführt werden konnten. Neben Metall-katalysierten Reaktionen (z.B. Sonogashira, Suzuki-Miyaura, Glaser) wurden auch Oxidationsreaktionen (z.B. Dehydratisierung, Azokopplung aromatischer Amine) mit teilweise interessanten Selektivitäten durchgeführt. Im Allgemeinen wurde beobachtet, dass sich Produktselektivitäten im Vergleich zur Durchführung in Lösung in signifikantem Maße steigern lassen. Das heißt, bei der Produktaufarbeitung kann oftmals auf eine komplexe Produktseparation verzichtet werden. Ein Vergleich der Energieeffizienz von Reaktionen in Kugelmühlen mit anderen Formen des Energieeintrages offenbart die Nachhaltigkeit dieser Reaktionstechnik in Bezug auf die benötigten Energieäquivalente. Die Optimierung von Ausbeute und Selektivität ist durch einfache Variation von Geräteparametern möglich. Da diese Größen (Rotationsfrequenz, Mahldauer) physikalisch mit der Energiedichte des Systems korrelieren, ist eine Einstellung von kontrollierbaren und reproduzierbaren Reaktionsbedingungen möglich. Die Möglichkeiten von Temperatur- und Druckkontrolle während der Reaktion wurden evaluiert.

Schlussfolgerungen Mit Hilfe vieler Experimente konnte gezeigt werden, dass sich organische Synthesen in Kugelmühlen ohne Lösungsmittel durchführen lassen. Vom Standpunkt der Nachhaltigkeit sind derartige Protokolle durch eine hohe Energieeffizienz zu anderen Methoden des Energieeintrages gekennzeichnet. Zum anderen wird durch den Verzicht des Lösungsmittels der Sheldon-Faktor entsprechender Synthesen im Vergleich zu homogener Reaktionsführung deutlich erhöht.

8.50-9.10 • GREEN_V 02

Atomökonomische Zyklosomerisierungsreaktionen unter Verwendung homogener Goldkatalysatoren
Ackermann, M., Heidelberg/D (hashmi@hashmi.de), Hashmi, A. S. K., Heidelberg/D

Hintergrund und Ziel Die Verwendung von homogenen Goldkatalysatoren in der organischen Synthese erfreute sich in den vergangenen zehn Jahren exponentiellen Wachstums hinsichtlich der publizierten Forschungsergebnisse. Neben den ökonomischen Vorzügen gegenüber den wesentlich teureren Übergangsmetallen wie Rhodium, Platin, Palladium oder Iridium, welche zuvor die homogene Katalyse dominierten, erweisen sich Goldkatalysatoren eingedenk ihrer geringen Toxizität, der geringen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit und ihrer überwiegend unter sehr milden Bedingungen nutzbaren hohen Aktivität auch bezüglich den Kriterien der „green chemistry“ als hoch attraktive Katalysatorsysteme.

Material und Methoden Unsere Forschungsbemühungen konzentrieren sich hierbei vorwiegend auf zwei wesentliche Aspekte: welche bereits bekannten Reaktionen lassen sich durch die Verwendung von Goldkatalysatoren effizienter, selektiver, umweltverträglicher und milder durchführen als unter den literaturbekannten Alternativen und inwieweit lassen sich gänzlich neuartige Reaktivitäten und Produkte durch den gezielten Einsatz von homogenen Goldkatalysatoren entwickeln. Ein einfacher synthetischer Zugang der Präkatalysatoren und eine breite Variationsmöglichkeit hinsichtlich des Ligandensystems am Metall gewähren einen reichhaltigen Fundus an potentiell katalytisch aktiven Systemen.

Ergebnisse Wir präsentieren hier ein Potpourri an goldkatalysierten organischen Transformationen, die in erster Linie die ausgeprägte Tendenz des weichen π -sauren Katalysators zur Aktivierung von C-C-Mehrfachbindungen gegenüber Angriffen von Nukleophilen nutzen. Durch Verwendung von Substraten mit intramolekular gegenwärtigen O-Nukleophilen im Verein mit C-C-Mehrfachbindungen lassen sich beispielsweise definierte Derivate von Furanen, Isochromanen, Isocumarinen oder – ausgehend von Furanen – Phenolen atomökonomisch und hochselektiv synthetisieren. Letztere bieten einen idealen Ausgangspunkt für die Synthese von Chinonen und Hydrochinonen, die durch kupferkatalysierte Oxidation mit molekularem Sauerstoff ebenso attraktiv wie selektiv möglich ist.

Diskussion Neben den Synthesebestrebungen und der Erweiterung der entwickelten Methoden auf eine anspruchsvollere Substratpalette haben auch mechanistische Untersuchungen das Verständnis über die vorgestellten Reaktionen erweitert. Kontrollexperimente und Versuche zur Detektion und Isolation von Intermediaten plausibilisieren die Elementarschritte der hier vorgestellten Reaktionen darüber hinaus. Ein interessanter Ansatz diesbezüglich ist der Elementarschritt der Protodesaerierung, der im Zuge unserer Synthesemethoden durch einen Einsatz von *in situ* erzeugten carbokationenstabilisierenden Fragmenten zurückgedrängt werden konnte.

Schlussfolgerungen Als milde und umweltverträgliche Katalysatoren haben sich Gold(I)-Verbindungen im Bereich der organischen Synthese etabliert. Sauerstoffhaltige Heterozyklen in verschiedensten Ausprägungen lassen sich atomökonomisch und hochselektiv synthetisieren; ein tieferes Verständnis der Reaktionsmechanismen bietet ein reichhaltiges Potential dieser Syntheseschritte. Einige

Aspekte und Ausschnitte aus der möglichen Produktpalette können hier bereits vorgestellt werden.

9.10-9.30 • GREEN_V 03

Wasser und Ionische Flüssigkeiten:
Grüne Chemie mittels Computerchemie
Kirchner, B., Leipzig/D (www.uni-leipzig.de/~quant/index.php)

Um die mikroskopischen Details von chemischen Prozessen in großen Systemen und in der flüssigen Phase, d.h. unter Bedingungen, welche möglichst den Laborbedingungen ähneln, simulieren zu können, verwendet man häufig zwei Verfahren: zum einen erprobte Molekulardynamik-Simulationen, die auf Kraftfeldern beruhen, zum anderen traditionelle statische Quantenchemie. Die Modellierung einer komplizierten oder assoziierten Flüssigkeit wie Wasser mit hoher Genauigkeit bleibt aber nach wie vor eine delikate Angelegenheit, da die vielen Näherungen der betreffenden Methoden die korrekte Beschreibung des Systems nicht erlauben. Mit der Einführung der ab initio Molekulardynamik-Simulation (AIMD) ergaben sich für die Modellierung solcher Systeme neue Lösungswägen, weil diese Methode klassische Molekulardynamik mit quantenchemischen Rechnungen on-the-fly kombiniert. [1]

Dass die Wechselwirkung von Wasser mit gelösten Substanzen nach wie vor ein wichtiges Forschungsgebiet ist, zeigt die jüngste Ölkatstrophe im Mexikanischen Golf. Weiterhin gilt Wasser als eine Verunreinigung von ionischen Flüssigkeiten (iF). In diesem Vortrag wollen wir uns mit der Frage beschäftigen, wie die Struktur von Wasser beeinflusst wird, aber auch welche Auswirkungen die wässrigen Solvatschalen auf das Verhalten der gelösten Substanzen zeigen. Zur Untersuchung von solchen Effekten wurde ein einzelnes Alanin bzw. ein iF-Ionenpaar (z.B. [Emim][Cl]) umgeben von mehreren Wassermolekülen mittels AIMD simuliert. Während das [Emim][Cl] bereits als Ionenpaar vorlag, lagerte sich das neutrale Alanin in Wasser sofort in seine zwitterionische Form um. Die Auswertung zeigte, dass sich die Struktur der Hydratschale sowohl um das Zwitterion als auch um das Ionenpaar deutlich von der Struktur von reinem Wasser unterscheidet und dass im Falle des [Emim][Cl] auf der Zeitskala der Simulation keine signifikante Ionenpaar-Dissoziation im Sinne von vollständig getrennten Solvatschalen stattfindet. Die Untersuchung lokaler Dipolmomente gab Hinweise auf eine Depolarisierung der Wassermoleküle in der Nähe der hydrophoben Gruppen des Kations sowie in der Nähe des Anions als auch in der Nähe der hydrophoben Gruppen des Zwitterions. Die Analyse der Verteilung der molekularen Orientierungen um das iF-Ionenpaar deutete auf eine lineare Koordination der O-H Bindungen in Richtung des Chlorids, begleitet von der bekannten tangentialen Orientierung der Wassermoleküle um die hydrophoben kationischen Gruppen hin. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein Strukturmodell zur Bevorzugung von assoziierten Ionenpaaren vorgeschlagen. Hierbei handelt es sich um eine solvent-induzierte Ionenpaar-Bildung. Die Orientierung der Wassermoleküle (tangentielle und lineare O-H...Cl-Orientierung) erlaubt es, dass die Wasser-

moleküle der Schale des Kations günstig mit den Wassermolekülen der Schale des Anions wechselwirken. Dies ist bei einer rein linearen Orientierung bezüglich des Kations wie im Falle von NaCl nicht möglich, weshalb hier eine schwächere Assoziation beobachtet wird.

Literatur

- [1] Phys. Rep. **2007**, 1-3, 1-111; Top. Cur. Chem., **2007**, 268, 133-171; Curr. Op. Chem. Biol. **2007**, 11, 134-141
- [2] J. Phys. Chem. B **2008**, 112, 1456-1464, Int. J. Mod. Phys. B, **2004**, 18, 1951-1962
- [3] J. Chem. Phys., **2008**, 129, 104505 [Virtual Journal of Biological Physics Research, 16, 6 (2008)]

9.30-9.50 • GREEN_V 04

An eco(geno)toxicity system for testing oil aging by oxidation

Bressling, J., Aachen/D (jana.bressling@rwth-aachen.de), Dott, W., Aachen/D, Greiner, L., Aachen/D

Background and Objective Oil aging has various causes which involve several aging mechanisms. The dominant pathway for bio-based lubricating oils without anti-oxidation additives is the oxidative degradation. Oxidative degradation generally occurs under non-adequate storage conditions. However, by which extent lubricating oils change their eco- and genotoxicological characteristics by oxidation during storage is unknown since risk classification is mandatory for fresh products, only. Therefore, a series of newly synthesized environmentally benign lubricating oils based on synthetic esters by fulfilling the sustainable chemistry principles, was examined to characterize the toxic potential with an adapted eco(geno)toxicity system before and after aging.

Materials and Methods Two lubricating oils (kinematic viscosity: 20-30 mm²/s), based on derivatized high oleic sunflower oil, were monitored for two years at room temperature and 4°C. In addition, a lubricating oil mixture with a technically required kinematic viscosity of 32 mm²/s, which is suitable as hydraulic pressure transfer medium, was stored for one year. For the identification of eco- and genotoxicological effects, 100 g/L of oil samples as aqueous extracts were prepared and tested in a dilution series with standardized bioassays using 24- and 96-well microplates for algae and bacteria growth inhibition tests. Resulting concentrations expressed as EL₅₀-values, are given in % of the aqueous extracts by means of probit transformation. For the investigation of the environmental behavior, biodegradability was determined with combined standard test procedures by using GC-WLD.

Results The aqueous extracts of oils stored at room temperature showed a significant increase of toxicity for algae, daphnia and bacteria with EL₅₀-values of less than 10% in contrast to the freshly synthesized products. There was also evidence for genotoxic effects by oxidation as observed with the umu genotoxicity assay. In comparison, the lubricating oils stored at 4°C exhibited a lower ecotoxicity with EL₅₀-values ranged from 19% for algae to 41% for daphnia. In contrast, there was no eco- and

genotoxicity for the cooled stored oil mixture. Its storage by room temperature indicated increasing eco- and genotoxicity. Compared to eco- and genotoxicological behavior by aging, a readily biodegradability within 28 days ($\geq 60\%$) was determined as it is demanded in the first principles of Green Chemistry.

Discussion The toxicity of the oils increased depending on storage conditions. Storage at room temperature accelerates this process compared to 4°C. As to be expected for air oxidation higher viscosity of oil mixtures lead to slower degradation as oxygen diffusion is decreasing. Oxidation can be influenced and slowed by foresighted handling and cooled storage, but not totally prevented for all oils.

Conclusion The investigations clearly reveal the strong influence of aging by oxidation on the eco(geno)toxicological behavior of lubricating oils and emphasize the need for the consideration of the whole life cycle of a chemical substance. Therefore, it is advisable to give a user-defined precaution to operators for storing and using bio-based lubricating oils and their mixtures within a defined period and to the comparability of results obtained over extended storage times.

9.50-10.10 • GREEN_V 05

Kriterien für Nachhaltige Chemikalien: Ein Leitfaden für Stoffhersteller, Formulierer und Endanwender

Blum, C. T. F., Dessau-Roßlau/D (christopher.blum@uba.de), Bunke, D., Freiburg/D, Reihlen, A., Hamburg/D

Bitte beachten: Der Vortrag wird auf Deutsch gehalten werden.

Background and Aim: Today's chemicals management has the responsibility to avoid long-term and irreversible damage to human health and environment. Existing data of a chemical provides important information for producers and users in terms of distinct functionalities. Additionally, existing concepts dealing with the assessment of chemicals impact on health and environment are mostly restricted to special applications. However, it is necessary to develop a new approach for industrial operators to address all aspects of sustainability in production and usage of chemicals. Therefore, a guide on criteria for sustainable chemicals was developed. This guide for producers and operators focuses on distinct substance-specific and use-specific assessment criteria. For the first time it incorporates most aspects of sustainable chemistry including the demand for less pollutants, less negative environmental and social implications.

Material and Methods: In order to compile a sustainable guide three existing concepts for the assessment of sustainability of chemicals were analysed in a first step: (1) The concept of „short range chemicals“ asks for inherently safe chemicals and low spatial distribution. (2) The „Einfaches Maßnahmenkonzept Gefahrstoffe“ is a guideline for handling dangerous substances at the working place. (3) The criteria for sustainable chemicals of the German Federal Environment Agency address general environmental issues of very dangerous chemicals. The knowledge gained from the analysis of the three existing

concepts was fed into the design of the guide as basic requirements to be considered for the assessment.

Results and Discussion: In this project, a guide on criteria for sustainable chemicals for producers and operators was developed with the objective of promoting sustainable chemicals, mainly in the field of production and use. The guide was designed as a level-based risk reduction concept for (industrial) operators. The following aspects of sustainable chemistry were integrated in the new guide: First, substance characteristics were accounted for by eight substance-specific assessment criteria: listing as problematic substance, physico-chemical properties, toxicology and ecotoxicology, mobility, origin, greenhouse-potential and resource demand. Second, use-specific assessment criteria were established to refer to methods of processing and application, including: emission potential, user groups and amount, waste stage, substitution alternatives, (social) benefit and innovation potential.

Conclusions: The new guide on sustainable chemicals defines relevance, applicability and underlying information (substance data) of 15 substance- and use-specific assessment criteria. Consequently, the assessment of a substance sustainability and the selection of sustainable chemicals were outlined in a short decision making process within the guide.

In this new guide not only inherent and intrinsic properties and potential substance exposure were addressed. Also further aspects of sustainability of chemicals along their whole life-span were accounted for: emission and transport, resource and energy demand as well as social implications. For the first time, a guide concentrates on essentials for a holistic sustainable chemicals management and therefore helps producers and operators to green their chemical portfolio as well as their internal processes.

10.10-10.30 • Abschlussarbeit im Postgradualstudium GDCh/SETAC GLB

Ecotoxicological characterization of sediment cores from the western Baltic Sea (Mecklenburg Bight) using GC-MS and *in vitro* biotests

Wölz, J., Aachen/D (woelz@bio5.rwth-aachen.de), Borck, D., Warnemünde/D, Witt, G., Hamburg und Warnemünde/D, Hollert, H., Aachen/D

Background, aim, and scope The Mecklenburg Bight near Luebeck, Germany, was historically used to dump industrial waste at sea and, thus, sediments in some regions are highly polluted at present. While earlier studies identified hot spots of chemical pollution, little is known about biological effects. This study aimed to assess sediment of the inner Mecklenburg Bight to determine contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons as prioritized by the U.S. Environmental Protection Agency (EPA-PAHs) as well as biological hazard potentials.

Material und Methods Sediment cores were sampled at a dumping site and at a reference site, sliced into distinct layers, freeze-dried and processed using the accelerated solvent extraction (ASE) method. Total organic carbon (TOC) and soot content as well as EPA-PAH concentration was measured. In

vitro biotests (Neutral red retention assay and 7-ethoxyresorufin-*o*-deethylase assay) were applied to determine toxic effects of ASE extracts using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) liver cells (RTL-W1). EPA-PAH concentrations and biological activities were computed as toxicological equivalent concentrations (chem- and bio-TEQs).

Results TOC, soot and EPA-PAH concentration indicated elevated contamination with sediment at dumping site, and maximum EPA-PAH concentrations (14 to 16 cm depth; 5.44 µg/g TOC) were 300-fold increased at the dumping site compared to the reference site (4 to 6 cm depth; 0.017 µg/g TOC). Neutral red retention assay gave no effects at the reference site and maximum effects in 4 to 6 cm depth (50% reduced cell vitality (NR₅₀) = 14 mg/ml) at the dumping site. 7-Ethoxyresorufin-*o*-deethylase activities were maximum in EPA-PAH loaded layers at both sites reflected by a maximum bio-TEQ = 41,000 pg/g (6 to 8 cm depth) at the reference site and a maximum bio-TEQ = 223,000 pg/g (19 to 22 cm) at the dumping site and. EPA-PAH concentration, given as chem-TEQs, contributed with >40% at dumping site and 4% to 17% at reference site. Chem-TEQs were found to exceed bio-TEQs in a depth of 11 to 22 cm.

Discussion Contamination and biological effects are limited to surface layers and lower while dumping site sediment shows elevated contamination and effects in deeper layers influenced by dumping activities. Ranking dumping site sediment with other polluted marine sediments highlights the elevated contamination at site. Chem-TEQs exceeding bio-TEQs at dumping site might to be due to 7-ethoxyresorufin-*o*-deethylase antagonistic substances in the dumped material. Sediment-bound EPA-PAH concentration was higher than freely dissolved concentration in interstitial water which is more relevant with respect to bioavailability.

Conclusions Sediments in the inner Mecklenburg Bight could be shown to be highly contaminated by EPA-PAHs and to cause elevated biological effects. Contaminants can be hazardous to sediment inhabiting organism or following remobilization events.

10.30-11.30 Postersession & Kaffee

11.30-12.30 • PLEN_V3 • UBA Hörsaal Plenarvortrag 3 (s. S. 297)

Von der Erkenntnis zur Entscheidung: Was kann und soll die Umweltforschung bewirken?
Martin Scheringer (scheringer@chem.ethz.ch)

12:30-14.00 Mittagspause / UBA-Führung

Mittwochnachmittag, 08. September

Es folgen am Mittwoch, 14.00-16.00, drei parallele Vortragsessions:

- **CHEM_II: Chemie der Umweltmedien und Stoffverhalten II**
- **OMICS: „OMICS“ in der Ökotoxikologie**
- **RECHT: Stoffbezogenes Umweltrecht**

Parallelsession (1) Mittwochnachmittag

14.00-16.00 • Session CHEM_II • UBA Hörsaal
Chemie der Umweltmedien und Stoffverhalten II
Leitung: Schürmann, G. und Ranke, J.

14.00-14.20 • CHEM_II_V 01

Photochemischer Abbau von 9-Methylacridin:
Quantenausbeuten, Produkte und der Einfluss der
photochemischen Senke im System Sediment-Wasser
Palm, W.-U., Lüneburg/D (palm@uni.leuphana.de), Mänz, J. S.,
Lüneburg/D, Siemers, A.-K., Lüneburg/D, Ruck, W., Lüneburg/D

Einführung

In den vom BMBF geförderten Projekten KORA und RUBIN werden die Eigenschaften, Konzentrationen und das Umweltverhalten aromatischer N,S,O-Heterocyclen in kontaminierten Wässern untersucht [Blotevogel et al. 2008, Schlanges et al. 2008]. In Erweiterung der Thematik wurden von uns im letzten Jahr N,S,O-Heterocyclen in niedersächsischen Oberflächengewässern und angrenzender Kompartimente (wie dem Sediment bzw. Schwebstoff) analysiert (mit den PAK insgesamt mehr als 90 Verbindungen). Weiterhin wurde die Auswirkung einer Punktquelle in der Lippe auf das Substanzspektrum untersucht. Von den N-Heterocyclen wurden im Besonderen Chinolin- und Acridinderivate gefunden, z.B. in einigen Proben auch 9-Methylacridin (siehe auch [Dsikowitzky et al. 2004]). Interessant ist dabei die photochemische Reaktion als Senke in der Konkurrenz zur Adsorption. Da über die photochemischen Reaktionen des 9-Methylacridins in wässriger Phase wenig bekannt ist, wurde neben einigen Eigenschaften wie der Löslichkeit in Wasser die Photochemie des 9-Methylacridins, gebildete Produkte und der Einfluss der photochemischen Senke im System Wasser-Sediment untersucht.

Experimentelles

Photolysereaktionen wurden im Labor mit einer Xenonlampe bei T=20°C durchgeführt. Die Charakterisierung der Lichtquelle [Palm et al. 2003], Vergleiche mit Sonnenspektren und verwendete Aufbauten der Photolysen ohne und in Gegenwart von Sedimenten bzw. Schwebstoffen sowie Herkunft und Charakteristika der Sedimentproben werden auf dem Poster dargestellt. Für die Analytik wurden HPLC-Methoden (DAD, Fluoreszenz, MS/MS) und GC-MS verwendet.

Ergebnisse

Adsorptionsisothermen auf unterschiedlichen Sedimenten, UV-Spektren, Quantenausbeuten und gefundene Produkte in der photochemischen Reaktion von 9-Methylacridin im wässrigen System werden auf dem Poster diskutiert. Ähnlich wie für Acridin (und Phenanthridin) ist die Quantenausbeute von 9-Methylacridin ($\Phi = 2 \cdot 10^{-5}$, vorläufige Ergebnisse) gering mit Lebensdauern in der wässrigen Phase (Sonne, 50°, Sommer) im Bereich von 4 Tagen. Die Photolyse von 9-Methylacridin liefert in einem konsekutiven Reaktionsmechanismus Acridin als Hauptprodukt (mit Folgeprodukten z.B. zu Acridinon). Die auch über LC-MS/MS analysierte Kinetik und der daraus folgende Mechanismus werden diskutiert. Die Desorption

von 9-Methylacridin vom nicht photolierten Sediment ist gering und 9-Methylacridin wird auch unter diesen Bedingungen durch Photolyse in der wässrigen Phase abgereichert. Die gleichzeitige Photolyse der wässrigen Phase und des Schwebstoffs wird zurzeit gemessen und auf dem Poster dargestellt und diskutiert.

Literatur

Blotevogel, J., A.-K. Reineke, J. Hollender, T. Held (2008). Grundwasser 13, 147-157.
Dsikowitzky, L., J. Schwarzbauer, A. Kronimus, R. Littke. (2004). Chemosphere 57, 1275-1288.
Palm, W.-U., R. Kopetzky, W. Ruck. (2003). J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 156, 105-114.
Schlanges, I., D. Meyer, W.-U. Palm, W. Ruck. (2008). Polycyclic Aromatic. Compounds. 28, 320-338.

14.20-14.40 • CHEM_II_V 02

pH-Wert Abhängigkeit des Sorptionskoeffizienten K_{oc} für organische Basen
Hammer, H., Leipzig/D (heiko.hammer@ufz.de), Paschke, A., Leipzig/D, Schürmann, G., Leipzig/D

Die Sorption organischer Substanzen an Böden und Sedimenten beeinflusst deren Mobilität und Verhalten in der Umwelt und erfolgt hauptsächlich am organischen Kohlenstoffanteil ($f_{oc} > 0,1\%$) der Matrix. Dieser Anteil besteht hauptsächlich aus Huminstoffen, die vorwiegend durch polare Amino-, Phenol- und Carboxylgruppen und hydrophobe Domänen charakterisiert werden. Für den Vergleich unterschiedlicher Matrices mit verschiedenen organischen Kohlenstoffgehalten wird der Verteilungskoeffizient als Sorptionskoeffizient K_{oc} angegeben. Der pH-Wert eines Umweltsystems kann für das Sorptionsverhalten von Stoffen mit ionischen Charakter einen umweltrelevanten Einfluss besitzen.

Unser Ziel ist die Entwicklung einer experimentellen Methode zur Bestimmung des Sorptionskoeffizienten K_{oc} mit einer Huminsäure als Sorbensmaterial und die Untersuchung der pH-Wert Abhängigkeit des K_{oc} -Wertes für organische Stickstoffbasen. Unter Verwendung von organischen Synthesestufen wird ein Nucleosil (500-10 μm) mit einer Aldrich Huminsäure immobilisiert. Dieses Huminsäure Sorbens wird als stationäre Phase in eine 150 mm x 4,6 mm HPLC-Säule gepackt und ein Citratpuffer (pH = 5) und ein Phosphatpuffer (pH = 3, 7) als mobile Phase eingesetzt. Als Modellstoffe, zu denen unter anderem aliphatische und aromatische Amine, Pyridinderivate und Triazine gehören, werden die Sorptionskoeffizienten bei dem pH-Wert 3, 5 und 7 bestimmt. Für einen Teil der Stoffe weisen die Ergebnisse für die verschiedenen pH-Werte unterschiedliche Sorptionskoeffizienten auf, was auf einen Matrix- oder einen Spezieseneinfluss zurück zuführen ist.

14.40-15.00 • CHEM_II_V 03

Einfluss der Bodenfeuchte auf die Verflüchtigung von Pflanzenschutzmitteln von der Bodenoberfläche
Schneider, M., Leipzig/D (martina.schneider@ufz.de), Goss, K. U., Leipzig/D

Hintergrund und Ziel Die Verflüchtigung von Pflanzenschutzmitteln nach der Applikation ist ein unerwünschter Effekt. Einerseits trägt die verflüchtigte Menge nicht zur ersehnten Wirkung des eingesetzten Mittels bei und andererseits kann eine nachfolgende Deposition in angrenzende Gebiete toxische Wirkungen verursachen. Die Verflüchtigungsrate ist abhängig von vielen Faktoren wie der Bodenfeuchte, Windgeschwindigkeit, Temperatur oder Eigenschaften der applizierten Substanz. Der Einfluss der Bodenfeuchte auf die Verflüchtigung ist bekannt, jedoch noch nicht vollständig geklärt und sollte mit dieser Studie genauer untersucht werden.

Material und Methoden Um die Verflüchtigung von Pflanzenschutzmitteln von der Bodenoberfläche zu messen wurde ein kleines Windtunnelsystem im Labormaßstab aufgebaut. Die Windgeschwindigkeit erreicht ca. 1 m/s. Die durch den Windstrom verflüchtigte Substanz sorbiert in Tenax TA Röhrchen und wird danach thermisch desorbiert und mit Hilfe von GC/MS quantifiziert.

Ergebnisse Mit Hilfe des Windtunnelsystems ist es möglich die Verflüchtigung von Pflanzenschutzmittel zu messen. Es wurde die Verflüchtigung für Trifluralin für unterschiedliche Feuchtebedingungen im Boden bestimmt. Die Verflüchtigungsrate wird in trockenen Böden ($pF > 4,2$) stark durch die Sorption an die Mineralphase beeinflusst. Eine geringere Feuchte im Boden bewirkt eine verstärkte Sorption der Substanz an die Mineralphase und so geringere Konzentrationen in der Gasphase. Eine plötzliche Erhöhung der Feuchte des Bodens bewirkt einen Anstieg der Gasphasenkonzentration und somit eine Erhöhung der Verflüchtigung z.B. nach einem Regenereignis.

Diskussion Ziel der Studie, war den Feuchteeffekt auf die Sorption von Pflanzenschutzmitteln im Boden zu zeigen. Weiter zu diskutieren ist, wie dieser Effekt in die gängigen Modelle integriert werden kann.

Schlussfolgerungen Die Bodenfeuchte hat einen starken Einfluss auf die Sorption von Pflanzenschutzmitteln im Boden. Generell tritt in trockenen Böden (Wasserspannung $< 4,2 \text{ pF}$) eine verstärkte Sorption auf, wobei die Sorption an die mineralische Oberfläche dominiert und mit abnehmende Feuchte zunimmt.

15.00-15.20 • CHEM_II_V 04

Ökotoxikologische Auswirkung von Acrylatinjektionsmitteln auf Böden und Grundwasser
Wagner, R., Berlin/D (rowagner@zedat.fu-berlin.de), Dumm, M., Berlin/D, Terytze, K., Berlin/D

Die Ermittlung und Beurteilung der mobilisierbaren Inhaltsstoffe von Bauprodukten gewinnt hinsichtlich der Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser immer mehr an Bedeutung. Gerade bei Bauprodukten, die direkt im Kontakt mit Boden und Grundwasser stehen, muss die Umweltverträglichkeit erwiesen sein. Bodeninjektionsmittel werden zur nachträglichen Bauwerksabdichtung eingesetzt und vermischen sich bei Einbringen in den Untergrund mit Erdstoffen und breiten sich in den zugänglichen Porengefügen aus.

Bei den hier untersuchten Bodeninjektionsmitteln handelt es sich um Acrylatgele, die für Gelschleierinjektionen verwendet werden. Diese bestehen aus meist mehreren Komponenten, werden im flüssigen Zustand injiziert und härten nachträglich aus.

Um eine Aussage über das ökotoxikologische Verhalten der untersuchten Acrylatinjektionsmittel zu erlangen, wurden aus dem Bauprodukten in einem ersten Schritt Eluate hergestellt. Für Bodeninjektionsmittel kommt dabei der inverse Säulenversuch zum Einsatz, der es ermöglicht, das zu untersuchende Bauprodukt praxisnah in eine sandgefüllte Säule zu injizieren. Aus den gewonnenen Eluaten wurden, nach der Bestimmung der allgemeinen Parameter wie pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit sowie des stofflichen Parameters TOC/DOC, Mischfraktionen gebildet (Maximalphase und Abklingphase). Diese wurden mit Hilfe einer ökotoxikologischen Testbatterie, die sich aus zwei terrestrischen Tests, dem Ammonium-oxidationstest (DIN ISO 15685) und dem Bodenatmungstest (DIN ISO 17155) und zwei aquatischen Tests, dem Leuchtbakterienlumineszenztest (DIN EN ISO 11348-2) und dem Algenwachstumshemmtest (DIN 38412-33) zusammensetzt, untersucht. Um das Abbauphverhalten der mobilisierten organischen Inhaltsstoffe zu bewerten, wurde parallel dazu der Abbaustest gemäß OECD 301 E (OECD-Screening-Test) durchgeführt.

Die erhaltenen Eluate zeigten in den ersten Stunden einen deutlichen Austrag organischer Verbindungen an (Maximalphase), der nach zwei Tagen wieder das Anfangsniveau erreichte. Die Ergebnisse der ökotoxikologischen Untersuchungen der Bauprodukteluate aus der Maximalphase ergaben zum Teil deutliche Toxizitäten. In den Versuchsansätzen wurden in den terrestrischen Tests deutliche Wirkungen beobachtet. Im Nitrifikationstest traten Hemmefekte bis zu 79 % auf. Dagegen wies die Bodenatmung (Parameter „kumulative CO_2 -Bildung (C_R)“) Förderungen bis zu 49 % auf, die auf die, im Abbaustest erwiesene, gute Abbaubarkeit der Polyacrylateluate zurückzuführen ist. Vergleicht man die erhaltenen Wirkungen mit den DOC-Konzentrationen der eingesetzten Eluate, ist eine z.T. sehr gute positive Korrelation gegeben (Bestimmtheitsmaß von 0,98). In den aquatischen Tests sind ebenfalls deutliche Wirkungen der Eluate aus den Maximalphasen zu beobachten. Im Leuchtbakterientest wird ab einer Konzentration von ca. 450 mg/l DOC der Schwellenwert von 8 überschritten. Im Algentest zeigen alle Eluate aus der Maximalphase eine Hemmung des Algenwachstums. Alle Eluate der Abklingphasen zeigten dagegen keine ökotoxikologischen Wirkungen an.

Die Ergebnisse belegen, dass die kritische Phase bei der Injektion von Acrylatgelen, die Aushärtephase darstellt. Hier kommt es bei Wasserzutritt zu einer Mobilisierung von Inhaltsstoffen aus dem Randbereich des unausgehärteten Injektionskörpers. In dieser Phase kann es zu einer erheblichen Beeinträchtigung des umgebenden Bodens und des Grund-/Sickerwassers kommen. Nach Aushärtung des Injektionskörpers ist jedoch mit keinem relevanten Austrag an Inhaltsstoffen zu rechnen.

15.20-15.40 • CHEM_II_V 05

Persistence of plant protection products as cut-off criterion in the EU regulation
Gottesbürén, B., Limburgerhof/D
(bernhard.gottesbueren@basf.com)

Background and Aim A new regulation for plant protection products (PPPs) will replace Directive 91/414/EEC in which hazard based POP, PBT and vPvB cut-off criteria are implemented. The persistence (P) in the environment as a substances intrinsic cut-off criterion is utilized in conjunction with bioaccumulation (B), environmental toxicity (T) and long-range environmental transport. The trigger values are not clear enough defined to allow consistent decisions. Scientific issues associated with the persistence (P) criterion as a hazard cut-off criterion and solutions are outlined.

Results The implementation of a persistence based cut-off criterion seems to ensure harmonization to other regulations, and easy and transparent to be handled by authorities. However, the basic assumption of the P-criterion, that persistence is solely a substance intrinsic property, is scientifically incorrect. Instead, in an environmental context, persistence is commonly defined as “residence time of a substance in a defined environmental compartment” (soil, sediment or water), thus being determined by inherent properties as well as by compartment properties and environmental factors (such as temperature) and transport processes.

Influence of compartment properties: Degradation of most pesticides is influenced by the activity of soil microorganisms. Pesticides that degrade fast in microbial active agricultural soils could be persistent in sterilized soils.

Influence of environmental factors: The residence time of a compound can easily exceed the P-trigger of ($DT_{50} > 120$ d EU PBT) when applied in the colder Northern Zone of the EU in autumn, whilst it may not be classified as persistent if the application is made in spring or in the Southern Zone of the EU, because of higher temperatures.

Different study types – tiered assessment: Tiered study schemes to assess residence times in soil exist in the EU-laboratory studies may trigger field dissipation studies that may trigger field accumulation studies. The DT_{50} however can be influenced by incubation systems as degradation in field studies is often a factor of 2-3 faster than in the laboratory. Additional loss processes eg. photodegradation, may further reduce the residence time in the field. Kinetic models hardly identify DT_{50} values for the different phases of water and sediment. This reflects however parameter estimation problems rather than inherent properties.

Influence of transport processes: Compounds with high adsorption are transported very quickly from the water to the sediment phase (DT_{50} in water < 1 d), reducing the residence time in water and hence bioavailability and bioaccumulation.

Choice of representative parameter: For PPPs the DT_{50} values are available from several different soils or water/sediments. Thus most probable P-values shall be derived for the POP, PBT & vPvB hazard assessment rather than extreme values.

P-B-T linkage in same compartment

The different elements of the PBT criteria are linked by logical conjunctions (“and”, “or”). The co-occurrence of the P, the B, and the T criteria in the same environmental compartment (soil or water or sediment) at the same time is a basic logical pre-requisite to apply the PBT criteria as “cut-off”. A compound which is B and T criteria for aquatic organisms in water, but with the P criterion satisfied in soil only, would not constitute a PBT risk, - neither for aquatic nor for soil organisms.

Conclusions Persistence is not solely a substance intrinsic property. P, B, and T criteria need to co-occur in the same environmental compartment to justify as PBT cut-off. P-classification shall be based on realistic studies and probable DT_{50} , not on extremes. For P_{soil} , the disappearance (DT_{50}) in agricultural soils for the intended use conditions is the relevant metric. For P_{water} the disappearance (DT_{50}) in water and for $P_{sediment}$ the degradation in the whole water sediment study of natural aquatic systems are the relevant metrics.

15.40-16.00 • CHEM_II_V 06

Bewertung der Trinkwasserrelevanz von Chemikalien im Rahmen der REACH-Verordnung
Kuhlmann, B., Schwerte/D (kuhlmann@ifw-dortmund.de), Skark, C., Schwerte/D, Neumann, M., Dessau-Roßlau/D, Klein, A., Dessau-Roßlau/D

Hintergrund und Ziel Bei den Stoffen, die unter der EU-Verordnung REACH (Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe, 1907/2006 EG) zu registrieren sind, wird bisher deren Trinkwasserrelevanz nicht mit in die Bewertung einbezogen. Im Rahmen eines Sachverständigengutachtens wurden Kriterien erarbeitet, mit deren Hilfe das Kontaminationspotential von Stoffen im Hinblick auf das Trinkwasser eingeschätzt werden kann.

Ergebnisse Basis hierfür war zunächst eine Literaturrecherche über bestehende Priorisierungsmodelle und die Zusammenstellung der dort verwendeten Bewertungskriterien. Mobilität und Persistenz werden dabei als die zentralen Eigenschaften herausgestellt, die das Umweltverhalten eines Stoffes bestimmen. Diese Eigenschaften lassen sich zahlenmäßig durch verschiedene Parameter charakterisieren. Unter dem Aspekt der Trinkwasserrelevanz sind die Mobilität eines Stoffes am besten durch die Wasserlöslichkeit (S) sowie den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$) und die Persistenz durch die Halbwertszeit DT_{50} erfassbar.

Parallel zu diesem Arbeitsschritt wurde eine gezielte Literaturrecherche durchgeführt, die die Jahre 1995 bis 2009 umfasste und auf die Dokumentation von Trinkwasserkontaminationen mit organischen Spurenstoffen abzielte. Hierbei wurden weitere, nicht unter

REACH fallende Stoffgruppen wie Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM) oder Arzneimittel mit berücksichtigt.

Zu diesen Stoffen erfolgte eine Datensammlung für die oben genannten Schlüsselkriterien zu Mobilität und Persistenz. Vor allem bei in Trinkwasser detektierten Metaboliten von Arzneimitteln und PBSM traten Datenlücken auf. Die fehlenden Stoffeigenschaften konnten mit Hilfe von QSAR-Modellierungen generiert werden.

Mit den gesammelten Daten wurden verschiedene Klassierungen sowie eine Verknüpfung der 3 Stoffeigenschaften (S, $\log K_{ow}$, DT_{50}) durchgeführt. Daraus resultierte eine Eingruppierung der Stoffe in solche mit geringer, mittlerer und hoher bis sehr hoher Trinkwasserrelevanz. Eine Einzelbetrachtung der Stoffe, deren Kontaminationspotential nur als gering oder mittel eingestuft wurde, zeigte, dass vor allem die eingesetzte Menge und die Art der Anwendung – umweltoffen oder in geschlossenen Systemen – eine weitere Rolle bei der Stoffbewertung spielen.

Schlussfolgerungen Das vorgeschlagene Priorisierungsmodell erwies sich grundsätzlich als geeignet für die Abschätzung der Trinkwasserrelevanz von Stoffen, vorausgesetzt, die dafür erforderlichen Daten sind vorhanden. Dies ist für die unter REACH registrierten Stoffe in der Regel der Fall, wenn eine Expositionsanalyse vorliegt bzw. bei einer hinreichend großen Verbrauchsmenge entsprechende Stoffmerkmale erhoben werden, so dass es für diese Substanzen erfolgversprechend eingesetzt werden kann. Auch für andere Anwendungsgruppen, wie PBSM und Arzneimittel, bestehen Möglichkeiten entsprechende Stoffkenndaten und Anwendungsmengen zu recherchieren.

16.00-16.30 Postersession & Kaffee

Parallelsession (2) Mittwochnachmittag

14.00-16.00 • Session OMICS • Raum Dessau
„OMICS“ in der Ökotoxikologie
Leitung: Scholz, S. und Fenske, M.

14.00-14.20 • OMICS_V 01

DanTox – a joint research project identification of specific toxicity and molecular modes-of-action of sediment-bound pollutants using zebrafish (*Danio rerio*)

Keiter, S., Aachen/D (steffen.keiter@bio5.rwth-aachen.de),
 Peddinhaus, S., Aachen/D, Feiler, U., Koblenz/D, Kais, B.,
 Heidelberg/D, Hafner, C., Freiburg/D,
 Ho, N. Y., Karlsruhe/D, Ratsegar, S., Karlsruhe/D, Otte, J. C., Karlsruhe/D, Ottermanns, R., Heidelberg/D,
 Reifferscheid, G., Koblenz/D, Strähle, U., Karlsruhe/D,
 Braunbeck, T., Heidelberg/D, Hammer-Wirtz, M., Aachen/D, Hollert, H., Aachen/D

Introduction Within aquatic ecotoxicology, it is well known that sediments and particulate matter act as sinks and secondary sources for pollutants. Existing bioassays for sediment toxicity analyses do not provide sufficient data concerning the mode-of-action of environmental pollutants. Micro array analyses are a promising tool to obtain more

information about the interferences of specific biological mechanisms in organisms caused by different pollutants. Within sediment toxicity many studies focus on the hazard potential of sediment extracts. However, even though these investigations are important for a risk assessment, they do not provide information about the bioavailable fraction of contaminated sediments. Thus, since also the European Water Framework Directive identified 'Historical pollution from sediments' as one distinct pollution source for surface waters, there is an urgent need to combine sediment contact assays with gene expression analysis to investigate mechanism-specific sediment toxicity.

Purpose The aim of the novel joint research project is to develop a suitable vertebrate-based test strategy, which can be used to identify the ecotoxicological effects of the bioavailable fraction of contaminated sediments using mechanism-specific endpoints (e.g., teratogenicity, genotoxicity, mutagenicity, Ah-receptor-mediated toxicity, neurotoxicity) and on gene expression level (DNA-array and qRT-PCR). The zebrafish (*Danio rerio*) is an established model in ecotoxicology and offer the possibility to investigate native sediments using both bioassays and gene expression analysis. Combined, the goals of the DanTox project will contribute (1) to the development of useful test systems for a comprehensive assessment of the bioavailable toxicity in sediments; (2) to gain more knowledge about the related cellular mechanisms; and (3) to make an attempt to clarify the causality of the biological effects. In order to reach these goals the present project is subdivided into four different working modules: biotests, gene expression analyses, data assessment and practical application.

Conclusion The present project aspires to increase the fundamental molecular and physiological knowledge concerning the mode of action of environmental toxicants in zebrafish.

14.20-14.40 • OMICS_V 02

Comparative toxicogenomic response in zebrafish embryos – identification of molecular markers of potential neurotoxic compounds

Klüver, N., Leipzig/D (nils.klüver@ufz.de), Renner, P., Leipzig/D, Yang, L., Karlsruhe/D, Strähle, U., Karlsruhe/D, Scholz, S., Leipzig/D

Background and objectives Toxicants with different mode of action (MoA) induce specific gene expression profiles in cells or organism [Yang et al. 2007]. Therefore, toxicogenomic analysis is a useful tool to unravel the mode of action of chemicals and to identify potential long-term effects. If applied in alternative test systems, such as the zebrafish embryo, it provides a promising approach for the reduction of animal experiments.

Material and methods We used zebrafish embryos to elucidate sublethal gene expression changes provoked by exposure to dinitrophenol (oxidative decoupler), dimethoxybenzene (narcotic) and azinphos-methyl (apm, acetylcholine esterase inhibitor). We performed microarray analysis and validated the expression changes in a subset of genes by quantitative real-time PCR (qPCR). *In situ*

hybridization was used to identify tissue specific expression patterns of selected genes and whether these are altered in response to toxicants.

Results Hierarchical clustering of gene responses clearly revealed a specific transcriptional profile for each of the compounds. The most prominent changes in gene expressions were provoked by apm. The strongest induced genes were *hspb11*, *pdlm3b* and *socs3a*. The induction is concentration dependent. *Hspb11* is ~20x fold up-regulated after 2h (48-50 hpf) of exposure to apm. Additionally, *hspb11* expression pattern analysis revealed a tissue specific response in the myotome of apm exposed embryos. *Hspb11*, *pdlm3b* and *socs3a* were induced by different AChE inhibitors. This gene expression changes were independent of the chemical structure (organophosphates, carbamates and alkaloids). To test whether these observed gene expression changes were due to AChE inhibition (MoA specific) or off target effects of the chemicals we analysed zebrafish acetylcholinesterase (ache) and -receptor (fixe) mutant embryos. Homozygous forms of both mutant embryos are viable up to 5 days post fertilization. This enabled us to detect the marker gene expression in the absence of a chemical stressor. Interestingly, *hspb11* was up-regulated in ache -/- and repressed in fixe -/- 48hpf mutant embryos. Furthermore, exposure of fixe -/- with apm (24-48 hpf) did not result in an induction of *hspb11*. Thus, induction of *hspb11* by AChE inhibitors is dependent of the acetylcholine receptor.

Discussion We report here that three different chemicals with dissimilar MoA induce a highly specific gene response in the zebrafish embryo. Furthermore, we identified three molecular markers that are regulated by AChE inhibitors. However, the up-regulation of *hspb11*, *pdlm3b* and *socs3a* is apparently a secondary effect of the prolonged acetylcholine activity, presumably via interference with calcium homeostasis. To decipher the role of the marker genes in developmental toxicology we are about to investigate the gene functions by targeted morpholino knockdown.

Conclusion Our results show that zebrafish embryo responds to toxicant exposure by a specific transcriptomic profile and leads to the identification of MoA and/or pathway specific marker genes, which helps to understand the molecular and physiological actions of anthropogenic chemicals and environmental contaminants on the developing vertebrate embryo.

References

Yang, L., Kemadjou, J. R., Zinsmeister, C., Bauer, M., Legradi, J., Muller, F., Pankratz, M., Jakel, J., Strahle, U., 2007. Transcriptional profiling reveals barcode-like toxicogenomic responses in the zebrafish embryo. *Genome Biol.* 8, R227.

14.40-15.00 • OMICS_V 03

Towards an understanding on the interplay between sex and oestrogenic effect pathways in roach using microarray-based analyses

Lange, A., Exeter/GB (A.Lange@exeter.ac.uk), Fang, Y., Liverpool/GB, Chatziandreou, N., Liverpool/GB, Li, W.,

Liverpool/GB, Hughes, M. A., Liverpool/GB, Williams, D. R., Liverpool/GB, Gregory, R., Liverpool/GB, Wit, E., Lancaster/GB, Katsu, Y., Okazaki/JP, Iguchi, T., Okazaki/JP, Cossins, A. R., Liverpool/GB, Tyler, C. R., Exeter/GB

Background and Aim Wild roach (*Rutilus rutilus*) inhabiting UK rivers that receive effluents from wastewater treatment works have been shown to have altered sexual development which impacts negatively on their reproductive capabilities. The effects observed, including feminisation of the male gonad, have been ascribed to oestrogenic chemicals, including natural and synthetic steroid oestrogens, contained in those effluents. However, the molecular events underlying these disruptions in gender assignment have not been established. In this work we applied a transcriptomic approach to identify the biological processes involved.

Materials and Methods We have undertaken long-term waterborne exposure of roach to environmental concentrations (spanning 0.1-4 ng/L) of the pharmaceutical 17 α -ethinylestradiol (EE2) from immediately after fertilisation for up to 720 days. Specimens were sampled at 84, 250 and 720 days, RNA was extracted from control and EE2-exposed fish and applied to a custom-built roach cDNA microarray displaying 18477 gonadal ESTs (9676 assembled sequences of which 4959 were identified), developed from gonadal cDNA libraries of roach at different developmental life stages. Of the identified sequences, 2800 had gene ontology (GO) annotations and a further 556 encoded for enzymes. The arrays were hybridised and analysed using an ANOVA loop design. Statistical analysis (including normalisation and dye bias correction) revealed sets of differentially expressed genes. Principal Component Analysis (PCA) was used to identify the main trends in gene expression for the different treatments. Differentially expressed genes were identified and their biological significance investigated by analysis of bias of the distribution of GO terms in the differentially expressed gene lists.

Results and Discussion Exposure to 4 ng/L EE2 for two years resulted in an all-female population of roach. PCA of the gene expression profiles in gonads of control roach clearly separated males from females and although all exposed fish were phenotypic females (they would have included genetic females and males), PCA separated them into two groups, one showing a higher similarity to the control females, and the other (presumed feminised males) to the control males. The about 2000 genes differentially expressed between control and exposed fish clustered into 7 K-means clusters that visualise across all ANOVA comparisons and overall, the 'male-response' was stronger than that of females. Within these clusters, a gene expression signature of 20 gene probes could be identified that appeared to discriminate between testicular and ovarian gene expression profiles and was apparently unaffected by EE2. Comparing the gene lists for 720 and 250 days post hatch (dph) identified 476 genes that were common in both data sets. Gene enrichment analysis of these genes revealed four significantly affected biological processes, including 'sexual reproduction' and 'fertilisation'. A more detailed analysis of the genes and biological processes affected will be presented.

Conclusion Life-long exposure of roach to an environmental concentration of EE2 induced phenotypic feminisation of males and this was associated with changes in the resulting transcriptomes of those individuals. PCA revealed that the transcriptomes of presumptive males were impacted to a greater extent compared with females. Due to the lack of a sex-specific probe for the roach, the signature of 20 genes could prove useful for determining the sex of roach in wild populations with skewed sex ratios.

15.00-15.20 • OMICS_V 04

Genom-weite Analyse des Einflusses von Tributylzinn (TBT) auf die Gonaden- Entwicklung des Huhns durch SuperTAG Digital Gene Expression (STDGE) Profiling
 Scheider, J., Frankfurt/D (j.scheider@bio.uni-frankfurt.de),
 Hoffmeier, K., Frankfurt/D, Grohe, F., Frankfurt/D, Poggensee, L., Frankfurt/D, Winter, P., Frankfurt/D, Oehlmann, J., Frankfurt/D

Hintergrund und Ziel Viele xenobiotische Faktoren beeinflussen als endokrine Disruptoren die besonders störungsanfällige Entwicklung embryonaler Gonaden. So wurde die vermännlichende Wirkung des oft als Schiffsanstrich verwendeten Antifoulingmittels Tributylzinn (TBT) vielfach nachgewiesen. Mit der steigenden Zahl von potentiellen Hormonmimetika wächst auch der legale und ethische Bedarf für Systeme, mit denen sich das Gefährdungspotential von Umweltchemikalien sicher einschätzen lässt. Existierende Zellkultursysteme (z.B. LUMI-CELL(R)-Assay) messen letztlich die Bindung einer Substanz an Steroid-Rezeptoren. Jedoch repräsentieren sie nicht die dreidimensionale, komplexe Gewebestruktur von Gonaden. Wir haben daher mit TBT als Modellsubstanz getestet, ob sich Hühnerembryos in Kombination mit SuperTag Digital Gene Expression (ST-DGE) Profiling als hochwertiger Transkriptomanalyse-Technik als dreidimensionales Tierersatz-System für den Nachweis der disruptiven Wirkung von Umweltchemikalien eignen. ST-DGE-Daten sind quasi digital und lassen sich leicht in Datenbanken einpflegen.

Material und Methoden Die mRNAs der Gonaden von 19 Tage (E19) bebrüteten, unbehandelten sowie mit Sesamöl als Lösemittel, bzw. 10 µg/g Ei TBT behandelten Hühnerembryonen wurden isoliert und lateral getrennt und geschlechts- spezifisch gemischt. Die mRNA wurde in cDNA umgeschrieben und mittels ST-DGE analysiert. Hierbei werden sog. SuperTags von jeder cDNA erzeugt, zu Millionen sequenziert und gezählt. SuperTags sind für jede cDNA charakteristisch, so dass die Anzahl der von einem Transkript sequenzierten SuperTags die Abundanz der ursprünglich im Transkriptom vorhandenen mRNAs repräsentiert. Die SuperTags werden dann durch BLASTen ihren mRNAs bzw. Genen zugeordnet und den exakten Genexpressionsprofilen durch Gene Ontology (GO)-Analysen molekulare Funktionen und biologischen Prozessen zugeordnet. Die Genexpressionsprofile wurden durch qRT-PCR validiert und gegen mikroskopisch erhobene morphologische Befunde auf Plausibilität geprüft.

Ergebnisse Insgesamt zeigte die Analyse der insgesamt 33 Millionen Tags, dass bei weiblichen Gonaden durch

Sesamöl 1810 und durch TBT 1890 Transkripte signifikant ($p \leq 10^{-5}$) differentiell exprimiert wurden, während in den männlichen Gonaden die Expression von 1687 Transkripten durch Sesamöl und von 1831 Transkripten durch TBT signifikant beeinflusst wurden. Bei unbehandelten Gonaden beider Geschlechter waren die Transkripte des Östrogen-Rezeptors 2 etwa gleich stark exprimiert. Ihre Expression wurde durch TBT kaum verändert. Dagegen zeigten Transkripte, die in die Modulation der Östrogenwirkung involviert sind (z.B. BCAR1, MAPK6) gleichartige, signifikante Repression bzw. Induktion.

Diskussion Im Gegensatz zu vielen morphologischen Untersuchungen haben wir in den Gonaden auf Transkript-Ebene vielfältige Einflüsse des Lösemittels und von TBT festgestellt. Vergleichende, Genom-weite Transkriptionsprofile sowie die Einbeziehung von GO-Analysen sollten es erlauben, die Wirkung solcher Substanzen über das Hühnchen hinaus auch bei anderen Taxa einzuschätzen.

Schlussfolgerungen Für die Entwicklung des Hühnerembryos als Testsystem für die Wirkung endokriner Disruptoren vor allem in sehr frühen Entwicklungsstadien sind weitere Untersuchungen mit anders wirkenden Chemikalien, der Vergleich mit anderen Testsystemen und der Aufbau von Datenbanken notwendig. So können dann vergleichend Einsichten in die Wirkmechanismen der Substanzen gewonnen werden, die als Grundlage für gesetzgeberische Maßnahmen dienen können.

15.20-15.40 • OMICS_V 05

Analyse des Proteoms von *Chlamydomonas reinhardtii* nach Herbizidexposition
 Nestler, H., Dübendorf/CH, Schönenberger, R., Dübendorf/CH, Suter, M. J.-F., Dübendorf/CH (suter@eawag.ch)

Hintergrund und Ziel Die Antwort von Modelorganismen auf toxische Substanzen, physikalische und biologische Stressoren zu verstehen ist eine der großen Herausforderungen in der Umwelttoxikologie. Klassische Endpunkte wie Mortalität, Reproduktion und Wachstum reichen nur bedingt für eine adäquate Umweltrisiko-beurteilung. Vielmehr muss der toxische Wirkmechanismus auf molekularer Ebene verstanden werden, um die Auswirkung auf Organismen und Populationen vorhersagen zu können. Dazu dient die in der Umwelttoxikologie vermehrt eingesetzte Analyse des Proteoms (Proteomics).

Material und Methoden Als Modelorganismus verwenden wir die einzellige Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii* und eine Auswahl von Modelherbiziden mit spezifischem Wirkmechanismus (Paraquat, Diuron, Norflurazon). Als physiologische Endpunkte wurden Wachstum, Quantenausbeute, ATP, Esterase- und oxidative Aktivität bestimmt und Expositionsbedingungen für die Proteinanalyse bestimmt. Die Proteomzusammensetzung wurde mittels der multidimensionalen ProteinIdentifikations Technik (mudPIT) bestimmt. Es wurden selbstgefüllte Kapillarsäulen und nanoESI auf einem LTQ-Orbitrap-System verwendet. Die Analyse der Rohdaten geschah mittels des Suchalgorithmus' OMSSA. Für die Quantifizierung wurde das spectral-count-Verfahren eingesetzt und die Signifikanz zwischen Expositionsbedingungen mittels G-Test bestimmt.

Die funktionale Analyse der Identifikationen wurde mit der Software MapMan durchgeführt.

Ergebnisse Rund 50.000 Peptide wurden pro mudPIT-Analyse detektiert, die etwa 2.200 Proteinen zugeordnet wurden (Falsch-Positiv-Rate < 1%). Neben den zu erwartenden häufig vorkommenden wasserlöslichen Proteinen wurden zahlreiche Membranproteine detektiert, außerdem hunderte offene Leserahmen sowie phosphorylierte Peptide. Ein Vergleich zwischen Kontrollen und herbizid-exponierten Algen zeigte signifikante Variationen der Proteomzusammensetzungen. So bewirkt die Exposition mit 0.66 μ M (~EC50) Paraquat, welches oxidativen Stress verursacht, unter anderem eine Verringerung des Vorkommens von Calvin-Zyklus-Enzymen und des wichtigsten chloroplastischen Thioredoxins m. Andererseits führte dies zu erhöhten spectral counts für Proteine, die im Proteinabbau (Untereinheiten des Proteasoms, ubiquitin-aktivierende / -konjugierende Enzyme) oder der Reaktion auf oxidativen Stress involviert sind (z.B. bestimmte Glutathion-S-Transferasen, Faktor 2 bis 10).

Schlussfolgerungen MudPIT eignet sich für eine mechanistische Analyse von Stresseffekten. Es konnte gezeigt werden, dass Exposition von *Chlamydomonas reinhardtii* mit verschiedenen Herbiziden zu signifikanten Veränderungen des Proteoms führt und die Identifikation von Biomarkern für spezifische Stressbedingungen möglich ist. Generell widerspiegeln bestimmte beobachtete Veränderungen auf der Proteinebene die Wirkmechanismen der Herbizide bzw. Effekte, die konkret bei der Messung der physiologischen Endpunkten (oxidative Aktivität, Photosyntheseaktivität usw.) erfasst wurden. Das Verbinden physiologischer Endpunkte mit Veränderungen auf der Proteinebene erscheint somit möglich.

15.40-16.00 • OMICS_V 06

Metabolomics using aquatic macrophytes in ecotoxicology

Riedl, J., Leipzig/D (janet.riedl@ufz.de), Arts, G., Wageningen/NL, Belgers, D., Wageningen/NL, Heilmeier, H., Freiberg/D, Altenburger, R., Leipzig/D, Schmitt-Jansen, M., Leipzig/D

Macrophytes are important model organisms in aquatic stress ecology and are more and more implemented in ecotoxicology. Their stress responses may be quantified by observing growth or photosynthesis. These established observation parameters have their limitations e.g. regarding their sensitivity in detecting effects in aquatic plants exposed to contaminants. Further, observation of chronic effects at environmental concentrations is a challenge. Molecular approaches such as metabolomics are considered to be promising to increase detection sensitivity of organisms exposed to chemicals under environmental conditions. To this end, we have established metabolic profiling of field-grown *Myriophyllum spicatum* and moreover, mesocosm studies for chemical assessment have been carried out to investigate the applicability of the metabolic profiling as an early-warning approach for alerting about toxic effects in macrophytes.

A proof-of-principle study for low-level chronic fungicide exposure of *M. spicatum* in a mesocosm experiment was carried out at Alterra, Wageningen in summer 2009. Azoxystrobine was applied in mesocosms at six treatment levels. Plants were harvested at day 17 and day 45 after fungicide treatment. For the metabolomics approach hydrophilic extracts of leaves were analyzed using GC-MS. Data were pre-processed using XCMS and evaluated employing PCA.

In the model ecosystem no effect of fungicide exposure on *M. spicatum* was observed for biomass increase and shoot growth of the plants. First analysis of molecular responses of exposed macrophytes also showed no effect on metabolite level using unsupervised statistics. Distinctive metabolic profiles of *M. spicatum* leaves have, however, been found on the second PC axis. We attribute this to a time effect corresponding with the day of harvest. It seems that the metabolic pattern of *M. spicatum* exposed to azoxystrobine under realistic exposure is not determined by a stress response but merely mirrors biological variability. Additionally, supervised multivariate statistics will be used to discuss the suitability of metabolic profiling for environmental risk assessment.

16.00-16.30 Postersession & Kaffee

Parallelsession (3) Mittwochnachmittag

14.00-16.00 • Session RECHT • Raum Roßlau

Stoffbezogenes Umweltrecht

Leitung: Ginzky, H. und Heiß, C.

14.00-14.20 • RECHT_V 01

Der Stoffbegriff im Umweltrecht: Unendliche naturwissenschaftliche Vielfalt und begrenztes juristisches Abstraktionsvermögen
Merenyi, S., Schöneck/D (RA@merenyi.de)

Hintergrund und Ziel Sowohl auf europäischer wie auf nationaler Ebene kennt das Recht zahlreiche Vorschriften, die sich auf einzelne Stoffe oder bestimmte Gruppen von Stoffen beziehen. Ein prominentes Beispiel ist die Verordnung über persistente organische Schadstoffe (POPs). Daneben sind auch viele stoffbezogene Produktregulierungen (z. B. die Richtlinien WEEE/RoHS) letztlich zum Umweltrecht zu zählen. Sie alle setzen voraus, dass der unmittelbare Regulierungsgegenstand, der Stoff, hinreichend und praktikabel definiert ist. Ob dies der Fall ist, untersucht die Verf. derzeit in ihrer jur. Dissertation „Der Stoffbegriff im allgemeinen und besonderen Chemikalienrecht“. Vor diesem Hintergrund ist auch der Stoffbegriff im Umweltrecht näher zu betrachten.

Material und Methoden Einzelne Normen des Umweltrechts, so die schon erwähnte POP-Verordnung, verweisen zur Definition des Stoffs auf das allgemeine Chemikalienrecht. Damit spielt die Stoffdefinition in Art. 3 Nr. 1 der REACH-Verordnung auch für diesen Rechtsbereich eine zentrale Rolle. Danach ist ein Stoff definiert als „chemisches Element und seine Verbindungen in natürlicher Form oder gewonnen durch ein Herstellungsverfahren, einschließlich der zur Wahrung seiner Stabilität

notwendigen Zusatzstoffe und der durch das angewandte Verfahren bedingten Verunreinigungen, aber mit Ausnahme von Lösungsmitteln, die von dem Stoff ohne Beeinträchtigung seiner Stabilität und ohne Änderung seiner Zusammensetzung abgetrennt werden können“. Auf den ersten Blick kann diese Beschreibung nur als „sperrig“ bezeichnet werden. Ihr Verständnis fordert dem Juristen eine hohe Affinität zu den Naturwissenschaften, insbesondere zur Physik und Chemie, dem Chemiker eine hohe Affinität zu rechtstechnischen Kategorisierung ab.

Ergebnisse Seit den Anfängen der Stoffregulierung (RL 67/548) wurde die Forderung nach der Verständigung der Disziplinen immer wieder erhoben. Gleichwohl steht sie noch immer am Anfang. Mit Inkrafttreten der REACH-Verordnung, dem neuen Einstufungs- und Kennzeichnungssystem GHS/CLP, sowie einer zunehmenden Anzahl stoffbezogener Regulierungen gewinnt sie jedoch zunehmend an Bedeutung. Diese besteht u. a. insbesondere mit Blick auf solche Substanzen, die unter REACH von mehreren Herstellern gemeinsam registriert wurden, sich nachträglich aber als nicht identische Stoffe im Sinne der Stoffdefinition darstellen. Für diese droht der Verlust der Verkehrsfähigkeit. Ebenso relevant ist das Zusammenwirken der Disziplinen für das Umweltrecht. Denn nur wenn ein Stoff eindeutig identifiziert ist, kann seine Verwendung reguliert bzw. verboten werden. Bisweilen dürfte der Stoffbegriff damit auch die Gerichte beschäftigen.

Diskussion Mit Blick auf die Fundamente der unterschiedlichen Wissenschaften könnte zu fragen sein, ob ihre Verständigung überhaupt gelingen kann. Setzt nicht der Forscherdrang des Naturwissenschaftlers seine stete Bereitschaft voraus, eine einmal gefundene Definition immer wieder in Frage zu stellen? Und steht nicht diese Voraussetzung dem Bestreben des Juristen, zu generalisieren und zu abstrahieren, diametral entgegen?

Schlussfolgerungen Soll das Stoffrecht sich im Alltag bewähren, müssen auf diese und andere Fragen praktikable Antworten gefunden werden. Das Zusammenwirken von Recht und Naturwissenschaften wird dabei stets notwendig bleiben.

14.20-14.40 • RECHT_V 02

Gleiches Recht für alle Böden? Inkonsistenzen in Umweltbewertung und -gesetzgebung diskutiert am Beispiel von Kupfer
Frische, T., Dessau/D (tobias.frische@uba.de), König, W., Dessau/D, Wogram, J., Dessau/D

Stoffintrinsiche Eigenschaften (persistent und toxisch) und vielfältige Einsatzbereiche bzw. Eintragspfade in Böden qualifizieren das Schwermetall Kupfer als einen relevanten Bodenschadstoff. Mehrere medienbezogene umweltgesetzliche Regelungen (Bundes-Bodenschutz-Gesetz, Düngemittel-Verordnung, Klärschlamm-Verordnung, Bioabfall-Verordnung) zielen daher in Deutschland darauf ab, landwirtschaftlich genutzte Böden vor einer „schleichenden Vergiftung“ durch diffusen Eintrag von Schwermetallen wie Kupfer zu schützen. Die Maxime dieser dem vorsor-

genden Bodenschutz verpflichteten Regelungen lautet „so wenig Schwermetalleinträge wie möglich“, was sich ebenfalls in der Ableitung von Qualitätszielen bzw. Bodenwerten und maximal zulässigen Eintragsmengen widerspiegelt. Ungeachtet dessen erfolgt im Rahmen von stoffbezogenen umweltgesetzlichen Regelungen (für Industriechemikalien, Biozide und Pflanzenschutzmittel) ebenfalls eine Ableitung von Qualitätszielen bzw. Bodenwerten, um die Vertretbarkeit von Risiken der Verwendung bzw. des gezielten Einsatzes von Kupfer abschätzen. Ziel der Präsentation ist es, anhand eines Vergleichs der zugrunde liegenden Datenbasis und der wissenschaftlichen Ableitungsprinzipien bestehende Inkonsistenzen in der Umweltbewertung und -gesetzgebung von Kupfer zu diskutieren. Dies erfolgt unter Berücksichtigung der Relevanz der verschiedenen Eintragspfade, der typischen Hintergrundwerte und vorliegender Erkenntnisse zur Anreicherung von Kupfer in landwirtschaftlich genutzten Böden in Deutschland.

14.40-15.00 • RECHT_V 03

Umweltrelevante Arzneimittel: Die Bewältigung der Gefährdungslage durch Arzneimittel- und Umweltrecht
Kern, K., Leipzig/D (Katharina.Kern@ufz.de)

Hintergrund und Ziel Bis zu 95% eines eingenommenen Arzneistoffes werden ausgeschieden und gelangen meist ungefiltert über das Abwasser in Oberflächengewässer, Boden und Grundwasser, wo sie adverse Effekte bei aquatischen und terrestrischen Organismen auslösen können. In diesem Beitrag wird skizziert, wie das Arzneimittelrecht sowie sektorale Umweltgesetze (Chemikalien, Wasser- und Agrarrecht) mit dieser Gefährdungslage der Umwelt durch Arzneistoffe umgehen. Handlungsoptionen werden diskutiert.

Ergebnisse Das aktuelle Recht liefert keinen ausreichenden Schutz vor umweltgefährlichen Arzneimitteln. Das Humanarzneimittelrecht ist auf die Sammlung von umweltrelevanten Daten neuer Humanarzneimittel ausgerichtet, ohne dabei Möglichkeiten für effektive, risikomindernde Sicherheitsmaßnahmen (Zulassungsverweigerung, Zulassungsbeschränkung aus Umweltgründen) mitverankert zu haben. Im Tierarzneimittelrecht besteht zwar eine anspruchsvolle Präventivkontrolle (Versagung/Beschränkung der Zulassung bei festgestelltem Umweltrisiko), der aber kein adäquates Pendant auf der Vollzugsseite zur Sicherstellung der Einhaltung der gefundenen Risikominderungsmaßnahmen gegenübersteht. Das Wasserrecht enthält in der Wasserrahmenrichtlinie und der Grundwasserrichtlinie Anknüpfungspunkte für die Abwehr von Arzneimittelrückständen (Berücksichtigung von Arzneistoffen bei Bewertung der Gewässerzustände, Folgemaßnahmen möglich), die jedoch kaum genutzt werden. Wesentliche Bereiche der chemikalienrechtlichen REACH-VO sind auf Arzneistoffe (Registrierung, Zulassung) nicht anwendbar. So können dringend erforderliche Daten über Altarzneistoffe aufgrund der generellen, auch die nicht umweltgeprüften Altarzneistoffe umfassenden, Ausnahme der Arzneistoffe von der REACH-Registrierungspflicht nicht über das Chemikalienrecht

generiert werden. Obwohl im Wirtschaftsdünger und in Klärschlämmen verschiedene Arzneistoffe in umweltrelevanten Konzentrationen gefunden werden, enthält das Agrar- und Düngemittelrecht keine bewusste Regulierung der Umweltrisiken von Arzneistoffen.

Schlussfolgerungen Um den Eintrag von Arzneistoffen in die Umwelt zu begrenzen, müssen vielfältige Maßnahmen aus unterschiedlichen Bereichen kombiniert werden. In rechtlicher Hinsicht ist vorrangig die arzneimittelrechtliche Zulassungskontrolle (Zulassungsversagung aus Umweltgründen bei Humanarzneimitteln) auszubauen und der Vollzug zu effektivieren, denn nur durch Regulierung an der Entstehungsquelle kann den Umweltgefährdungen von Arzneimitteln langfristig begegnet werden. Daneben sollten wasserrechtliche und düngemittelrechtliche Instrumente flankierend genutzt werden. Im Wasserbereich sind z.B. wasserseitige Umweltqualitätsnormen für Arzneistoffe hilfreich, da sie anzeigen, wo die Belastungsgrenzen der Gewässer liegen. Sie geben wichtige Anhaltspunkte im Zulassungsverfahren für die arzneimittelrechtliche PEC / PNEC-Berechnung zur Umweltbewertung eines Arzneimittels und können damit auf die produktrechte Zulassung des Arzneimittels rückkoppeln. Verbesserte düngemittelrechtliche Regelungen (düngemittelrechtliche Qualitätsvorgaben, Ausstieg aus landwirtschaftlicher Klärschlammverwertung) sind notwendig, um im Vorfeld der Gewässerinfiltation aktiv und reduzierend auf den Eintrag in die Gewässer einzuwirken.

15.00-15.20 • RECHT_V 04

Die Bewertung von REACH-Informationen am Beispiel des anlagenbezogenen Umweltschutzes
Geldsetzer, F., Augsburg/D (felix.geldsetzer@lfu.bayern.de)

Hintergrund Die EU-Verordnung REACH (über die Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe) wird eine Fülle von Informationen bereitstellen, auf die Behörden zugreifen können. Sicherheitsdatenblätter werden u.a. um Expositionsszenarien erweitert. Über Stoffe, von denen eine Firma 10 Tonnen und mehr jährlich vermarktet, wird es in der Regel einen Stoffsicherheitsbericht geben. Darin sollen „Predicted No-Effect Concentrations (PNECs)“ abgeleitet werden, die mit den zu erwartenden Konzentrationen in dem jeweiligen Umweltmedium zu vergleichen sind.

Bedeutung der REACH-Informationen Laut einem Rechtsgutachten von Führ¹ haben diese Informationen „Indizcharakter“. Nach dem Amtsermittlungs-Grundsatz sind die Vollzugsbehörden verpflichtet, Sachverhalte von Amts wegen aufzuklären, die beispielsweise für die Genehmigung einer Anlage bedeutsam sind. Die Behörden müssen also sämtliche für die Beurteilung des Sachverhaltes bedeutsamen Informationen sammeln – nicht

nur diejenigen aus REACH. Sie müssen sie auf Relevanz, Aussagekraft und Plausibilität prüfen. Das Ergebnis ist eine Entscheidung wie z.B. die Änderung der Genehmigungs-Situation. Unzulässig ist es, Grenzwerte nach dem Immissionsschutz-Recht zu überschreiten mit dem Argument, die PNEC werde deutlich unterschritten. Denn laut REACH Artikel 2, Absatz 4 gilt die Verordnung unbeschadet der Umweltschutzvorschriften.

Aufgabe der Vollzugsbehörden Die Pflicht, REACH-Informationen zu bewerten, stellt die Vollzugsbehörden vor die Herausforderung, auch integrierte Teststrategien nachzuvollziehen, die alternative Methoden beinhalten können. Solche alternative Methoden zum Auffüllen von Informations-Lücken unter Vermeidung von Tierversuchen wurden u.a. in der Einheit ECVAM (European Centre for the Validation of Alternative Methods) des Joint Research Centre der Europäischen Kommission, dem OECD (Q)SAR Projekt und in dem Projekt OSIRIS entwickelt. REACH lässt Methoden ausdrücklich zu wie die Gruppierung und Analogie-Schlüsse von strukturell verwandten Stoffen, *in vitro*-Ergebnisse, qualitative und quantitative Struktur-Aktivitäts-Beziehungen [(Q)SAR] und Tests wissenschaftlich begründet auszulassen (Waiving).

Ausblick Idealerweise kann die Vollzugsbehörde auf eine Stoffbewertung durch einen EU-Mitgliedstaat zurückgreifen. Dann muss sie nur noch prüfen, ob die Informationen aus dem Registrierungsdossier für den zu beurteilenden Sachverhalt (beispielsweise ein Genehmigungsverfahren) relevant sind. Laut dem Arbeitsplan der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA)² erwartet sie allein zur ersten Übergangsfrist (30.11.2010) 9200 Registrierungen. Davon werden voraussichtlich 6200 als isolierte Zwischenprodukte registriert. Sie unterliegen deshalb weder der Dossier- noch der Stoffbewertung (REACH-Artikel 49). Von den restlichen etwa 3000 Registrierungen will die ECHA 5 % auf REACH-Konformität prüfen. Im Jahr 2012 sollen die ersten 10 Entscheidungen getroffen werden, Informationen von Registranten nachzufordern. Gegen diese Entscheidungen können die Registranten Rechtsmittel einlegen. Die ECHA rechnet mit 300 Vorschlägen für Tierversuche unter den Registrierungen zum 30.11.2010, über die sie bis zum Fristende 2012 entscheiden will. Bis auf Weiteres wird die Bewertung von REACH-Informationen für den anlagenbezogenen Umweltschutz also im Wesentlichen den Vollzugsbehörden aufgelastet werden (auch durch Artikel 49). Stimmen sich die Vollzugsbehörden nicht untereinander ab, dann werden dieselben Bewertungen voraussichtlich europaweit mehrfach durchgeführt.

15.20-15.40 • RECHT_V 05

Nanomaterialien im Anwendungsbereich der REACH-Verordnung
Rucireto, D., Würzburg/D (daniel.rucireto@jura.uni-wuerzburg.de)

¹ Führ, Martin; Kleihauer, Silke: „Nutzen der REACH-Informationen für umweltrechtliche Vollzugsaufgaben (mit Schwerpunkt im Anlagenrecht), Rechtsgutachten für das Umweltbundesamt im Rahmen des Umweltforschungsplanes – FKZ 360 12 021, 2010

² Arbeitsplan der Europäischen Chemikalienagentur 2011-2013, Entwurf, http://echa.europa.eu/doc/consultations/work_programme/mb_03_2010_public_consultation_maewp_2011_2013.pdf

Die Nanotechnologie wird weltweit als zu fördernde Zukunftschance begriffen, an die hinsichtlich ihres Innovationspotentials für fast alle Lebens- und Wirtschaftsbereiche ausgesprochen hohe Erwartungen gestellt werden. Gleichzeitig wird synthetischen Nanomaterialien aber auch ein noch nicht absehbares und sehr unspezifisches Risikopotential zugeschrieben, das nicht nur die Frage nach verstärkter Sicherheitsforschung und Risikobewertung, sondern auch nach der rechtlichen Erfassung und Regulierung von Nanomaterialien durch das Stoffrecht aufwirft. Diese Frage ist umso bedeutsamer, als Nanomaterialien trotz der mittlerweile immer intensiver auch in der für Umwelt- und Gesundheitsfragen sensibilisierten Öffentlichkeit geführten Risikodiskussion um bereits erkennbare Gefahren, konkret überprüfbare Risikohypothesen und unspezifisches Risikowissen im Hinblick auf die Nanotechnologie bereits in großen Mengen hergestellt werden, in immer mehr Produktionsprozessen, Anwendungen und Produkten zum Einsatz kommen und damit auch vermehrt mit Arbeitnehmern, Verbrauchern und der Umwelt in Kontakt kommen.

Nanomaterialien, die sich aufgrund ihrer neuartigen Eigenschaften und Funktionalitäten hinsichtlich ihres Verhaltens und ihrer Wirkungen in der Umwelt und in lebenden Organismen grundlegend von Stoffen in größerer Form unterscheiden, erfordern spezifische, ihre Besonderheiten berücksichtigende Regelungen, die auf deutscher wie auf europäischer Ebene bislang nur ausnahmsweise existieren. Auch die REACH-Verordnung als zentrale Regelung des europäischen Stoffrechts enthält keinerlei spezifische Hinweise auf Nanomaterialien. Dennoch sind anknüpfend am Begriff des chemischen Stoffes auch bei der Herstellung, dem Inverkehrbringen und der Verwendung von Nanomaterialien die rechtlichen Anforderungen von REACH einzuhalten. Vor diesem Hintergrund ist fraglich, ob das Ziel von REACH, ein hohes Schutzniveau für die menschliche Gesundheit und die Umwelt sicherzustellen, auch im Hinblick auf Nanomaterialien erreicht werden kann. Dies hängt vor allem davon ab, ob und inwieweit die von REACH bereitgestellten Instrumente und Verfahren trotz fehlender nanospezifischer Regelungen geeignet sind, die Risiken von Nanostoffen zu erkennen, angemessen zu bewerten und zu regulieren und die in diesem Bereich noch bestehenden Informationslücken zu schließen.

Probleme und Besonderheiten, die Hersteller, Importeure und Verwender von Nanomaterialien und die für den Vollzug von REACH zuständigen Behörden zu beachten haben, die jedoch auch an der derzeitigen Eignung von REACH, Nanomaterialien angemessen zu regulieren, zweifeln lassen, bestehen jedenfalls insoweit, als Nanomaterialien einer besonderen stoffrechtlichen Einordnung bedürfen, von der das Eingreifen, der Zeitpunkt und die inhaltliche Weite der Pflichten zur Registrierung, Datenteilung und Informationsweitergabe entlang der Lieferkette entscheidend abhängen. Zudem sind in diesem Zusammenhang der mit REACH verfolgte mengenbezogene Ansatz, die Anwendbarkeit der registrierungsbezogenen Basistests im Bereich der Stoffprüfungspflichten oder das Fehlen internationaler Standards für Messmethoden und Expositionsbestimmungen für Nanomaterialien problembehaftet. Der Vortrag soll sich daher

dieser Probleme annehmen, Verhaltensanforderungen konkretisieren und Lösungsvorschläge geben.

15.40-16.00 Gesamtdiskussion zur Session

16.00-16.30 Postersession & Kaffee

Es folgen am Mittwoch, 16.30-18.30, drei parallele Vortragsessions:

- NANO: Nanomaterialen und Umwelt(risiken)
- ENDO: Endokrine Disruption: Erfassung, Bewertung, Regulation
- EFATE: Exposition- und Fate-Modellierung

Parallelsession (4) Mittwochnachmittag

16.30-18.30 • Session NANO • UBA Hörsaal

Nanomaterialen und Umwelt(risiken)

Leitung: Kühnel, D. und Völker, D.

16.30-16.50 • NANO_V 01

Verhalten von Nanosilber in der Kläranlage

Burkhardt, M., Rapperswil/CH, Zuleeg, S., St. Gallen/CH (michael.burkhardt@hsr.ch), Kägi, R., Dübendorf/CH, Sinnet, B., Dübendorf/CH, Eugster, J., Dübendorf/CH, Boller, M., Dübendorf/CH, Siegrist, H., Dübendorf/CH

Hintergrund und Ziel Die Anwendung von Nanosilber nimmt zwar stetig zu, doch die Kenntnisse zum Vorkommen nanoskaligen Silbers in Abwässern und zum Verhalten in Kläranlagen sind gering. Untersuchungen unter realen Betriebsbedingungen fehlen sogar vollständig. Nanosilber wurde mit den folgenden zwei Zielen untersucht:

- (1) Hemmwirkung auf die Nitrifikationsleistung im Belebtschlamm einer Kläranlage und
- (2) Verhalten von Nanosilber in einer Kläranlage.

Material und Methoden Der Einfluss von vier marktüblichen Nanosilberadditiven auf die Ammoniumoxidation im Belebtschlamm wurde bei zwei Konzentrationen und zwei Expositionszeiten untersucht. In einer Pilot-Kläranlage (70 Einwohnerwerte) wurde partikuläres Silberchlorid und metallisches Nanosilber jeweils für die Dauer zweier Schlammalter (25 Tage) dosiert und weitere zwei Schlammalter bilanziert. Zudem wurde Nanosilber an Feststoffen durch elektronenmikroskopische Untersuchungen erfasst. Auf einer kommunalen Kläranlage (60'000 Einwohnerwerte) wurden der Zu- und Ablauf sowie der Faulschlamm auf Silber chemisch und Nanosilber mikroskopisch analysiert.

Ergebnisse Die Zugabe von 1 mg/L Ag in Form von Silbernitrat, metallischem Nanosilber, partikulärem Silberchlorid und Mikrokomposit-Silber bleibt ohne Wirkung auf die Nitrifikationsleistung. Dagegen resultieren 100 mg/L Ag für alle Silberformen in einer Hemmung. In der Massenbilanzstudie wird deutlich, dass 96% des Silbers mit dem Schlamm und 4% über das gereinigte Abwasser ausgetragen werden. Diese Bilanzen aus der Pilot-Kläranlage decken sich mit derjenigen von einer realen Kläranlage. Der Silberaustausch korreliert mit dem Feststoffaustausch im Schlammabzug und Nachklärbeckenablauf.

Mit Elektronenmikroskopie lässt sich zeigen, dass das Nanosilber in und an die Belebtschlammflocken gebunden vorliegt.

Diskussion Silberionen im Abwasser fallen hauptsächlich als Silberchlorid aus, sie binden sich aber auch an organische Komplexbildner und reduzierte Schwefelgruppen. Deshalb ist eine auf die Nitrifikation hemmende Wirkung selbst für Silbernitrat bei 1 mg /L Ag (250 mg Ag / kg TS) nicht zu beobachten. Bei 100 mg/L Ag werden die Silberionen anscheinend nicht genügend schnell und wirksam gebunden, obwohl genügend Chlorid vorhanden wäre, um sehr tiefe freie Silberionenkonzentrationen zu erreichen. Die Massenbilanz über die Kläranlage unterstreicht, dass Nanosilber sehr gut an Partikeln bindet und effizient aus dem Abwasser eliminiert wird. Verglichen mit problematischen, organischen und anorganischen Mikroverunreinigungen ist die Eliminationsrate mit über 95% hoch.

Schlussfolgerungen Nanosilber wird in der Regel an die Schlammflocke gebunden und dadurch effizient eliminiert. Der Schlamm stellt die wichtigste Senke für Nanosilber dar. Alle analysierten Silberpartikel im Zulauf, Ablauf und Schlamm deuten darauf hin, dass das Silber vor allem sulfidisch (vermutlich als Ag₂S) die Kläranlage verlässt. Verglichen mit anderen organischen Spurenstoffen zeigt sich kein dringender Handlungsbedarf bezüglich Nanosilber im Bereich von Kläranlagen, solange der Schlamm einer Verbrennung zugeführt wird. Maßnahmen zur Emissionsminderung sollten dennoch dem Vorsorgeprinzip folgend entwickelt werden.

16.50-17.10 • NANO_V 02

Langzeiteffekte von Nano-Silber: Eine Multigenerationsstudie mit *Daphnia magna*

Völker, C., Frankfurt/D (c.voelker@bio.uni-frankfurt.de), Giebner, S., Frankfurt/D, Kaiser, D., Frankfurt/D, Oetken, M., Frankfurt/D, Oehlmann, J., Frankfurt/D

In der Nanotechnologie gilt nanoskaliges Silber als eines der vielversprechendsten Materialien für zukünftige Anwendungen. Zunächst aufgrund seiner antimikrobiellen Eigenschaften für den Einsatz in Wundumschlägen produziert, findet Nano-Silber mittlerweile wachsende Verwendung in zahlreichen Verbraucherprodukten wie z.B. Kleidung, Kosmetika, Nahrungsmittelverpackungen und Farben. Bisher liegen keine Daten zu Verhalten und Verbleib in aquatischen Ökosystemen vor; die Datenlage über die Ökotoxizität von Nano-Silber ist ebenfalls gering. Die wachsende Anwendung sowie Hinweise über negative Effekte auf nitrifizierende Bakteriengesellschaften und eine extrem toxische akute Wirkung auf aquatische Invertebraten geben Anlass zur Ausdehnung der Experimente auf die Erfassung von Langzeit- und subletalen Effekten.

Im Rahmen des OECD Sponsorship Programmes wurden PVP-gecoatete Silbernanopartikel mit einer Größe von 15 nm charakterisiert. Die Bestimmung der in den Expositionsmitteln vorliegenden Größe und Form des eingesetzten Materials erfolgte mittels Zetasizer sowie

TEM-Aufnahmen. Nach 24-stündiger Expositionzeit konnten Silbernanopartikel im Verdauungstrakt von *Daphnia magna* sowie eine hohe Akuttoxizität nachgewiesen werden. Sublerale Effekte und potentiell schädigende Auswirkungen auf nachfolgende Generationen wurden im Rahmen einer Multigenerationsstudie unter permanenter Exposition gegenüber Nano-Silber untersucht. Im Beitrag werden die Ergebnisse der Langzeitexposition mit *D. magna* vorgestellt und diskutiert.

17.10-17.30 • NANO_V 03

Wirkung von zwei TiO₂-Produkten im Regenwurm

Reproduktionstest

Schlich, K., Schmallenberg/D, Hund-Rinke, K., Schmallenberg/D

Hintergrund und Ziel: Zurzeit gibt es kaum Informationen über die terrestrische Toxizität von Nanopartikeln. Auch über die geeignete Applikationsart in terrestrische Testsysteme ist wenig bekannt. In dieser Arbeit wurden vier Applikationsarten von Nanopartikeln, über die Wirkung auf *Eisenia fetida* im Regenwurm Reproduktions-test nach OECD Richtlinie 222, getestet. Die Applikation von a) Feststoff auf Boden, b) Feststoff in Futter, c) Dispersion auf Boden, d) Dispersion in Futter. Ziel dieser Arbeit war es, eine Empfehlung über eine geeignete Applikationsart von Nanopartikeln in terrestrische Testsysteme zu geben.

Material und Methoden: Es wurden die zwei Nanomaterialien NM101 und NM105, aus dem OECD Sponsorship Programm, getestet. Testboden war ein sandiger Boden. Als Futter wurde feuchter Kuhdung (10g TM) genutzt. Die Konzentrationen wurden bei Boden und Futter auf TM Boden bezogen. Die Applikationsarten a) und b) wurden in den Konzentrationen 50, 100, 200 mg/kg TM untersucht. Der Feststoff wurde bei Applikation a) auf 1% des Gesamtansatzes gegeben und vorgemischt. Applikation b) erfolgte direkt in die gesamte Futtermenge. Bei den Applikation c) und d) wurden die Konzentrationen 10 und 20 mg/kg TM getestet. Bei c) wurde der Boden vor der Applikation auf 10% WHK getrocknet, um mehr Dispersion hinzufügen zu können. Die Dispersionen wurden jeweils in 500mL Volumen mit dest. H₂O angesetzt, 1min bei 900rpm gerührt und für 3min in ein Ultraschallbad gegeben. Die Partikelgrößenverteilung und das Zeta-Potential wurden an einem Mastersizer 2000 und einem Zetasizer Nano ZS bestimmt.

Ergebnisse: Beide Nanopartikel hatten keinen Einfluss auf die Biomasseentwicklung nach 28 Tagen. Nach 56 Tagen war keine Hemmung der Reproduktion erkennbar. Stattdessen zeigte sich ein Anstieg der Reproduktion mit zunehmender Konzentration bei den Applikationen a) und b). Bei c) und d) gab es einen ähnlich starken Anstieg wie bei a) und b), ohne konzentrationsabhängige Zunahme. Die Reproduktion wurde um bis zu 23,8% (Applikation b) bei NM101 und 59,0% bei NM105 (Applikation a) gesteigert.

Diskussion: Es gibt keinen signifikanten Unterschied zwischen den Applikationen von Feststoff auf Boden und Futter. Die Applikation von Dispersionen zeigt bei geringerer Konzentration einen vergleichbaren Effekt wie die Feststoffapplikation bei höheren Konzentrationen. Dies weist auf eine bessere Bioverfügbarkeit des TiO₂ in

Dispersionen hin. Dispersionen haben den Nachteil, dass sie sehr hoch konzentriert werden müssen, um die Zielkonzentration im Boden/Futter zu erreichen. Es kommt zu Sedimentation und Agglomeration der Nanopartikel in der Stammdispersion, wodurch keine Homogenität der Partikelverteilung gewährleistet werden kann.

Schlussfolgerung: Die hier gezeigten Ergebnisse sind reproduzierbar. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Applikation von Nanopartikeln in terrestrische Testsysteme als Feststoff mit trockenem Boden (Applikation a) erfolgen sollte. Die Applikation in Futter, wie bei b) gemacht, erzeugt einen ähnlichen Effekt wie die Applikation auf Boden bei a). Da sie aber nicht streng der Richtlinie entspricht und keine zusätzlichen Erkenntnisse liefert, wird sie nicht weiter betrachtet.

17.30-17.50 • NANO_V 04

Bioverfügbarkeit von Carbon Nanotubes (CNT) für Organismen an der Basis der aquatischen Nahrungskette

Rhiem, S., Aachen/D (stefan.rhiem@bio5.rwth-aachen.de), Maes, H. M., Aachen/D, von Lochow, H. E. C., Aachen/D, Stibany, F., Aachen/D, Deutschmann, B., Aachen/D, Daniels, B., Aachen/D, Weth, A., Aachen/D, Baumgartner, W., Aachen/D, Schmidt, B., Aachen/D, Ratte, H.-T., Aachen/D, Schäffer, A., Aachen/D

Hintergrund und Ziel Carbon Nanotubes (CNT) sind aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften für die Anwendung in verschiedenen industriellen Bereichen äußerst vielversprechend. Daher ist es wichtig, ihre potenziellen Risiken für die Umwelt zu bewerten. Diese Studie beschäftigt sich mit der Bioverfügbarkeit von CNT für Organismen an der Basis der aquatischen Nahrungskette.

Material und Methoden Mittels Gasphasenabscheidung von ¹⁴C-Benzol wurden radioaktiv markierte mehrwandige CNT (¹⁴C-CNT) synthetisiert. Für die Tests wurden ¹⁴C-CNT in Algenmedium (OECD 201, 2006) gegeben und mit einem Ultraschallfinger 4x5 Minuten dispergiert (0,2 sec. puls + 0,8 sec. pause, 70 W). Im nächsten Schritt wurden Algen (*Desmodesmus subspicatus*) in die Dispersion transferiert. Es ergab sich eine Testkonzentration von 1 mg ¹⁴C-CNT/L mit einer Algenmenge von 4x10⁹ Zellen/L. Die Testansätze wurden dann unter OECD Standardbedingungen exponiert (OECD 201, 2006). Zur Messung der Aufnahme wurde während der Exposition nach 24, 48 und 72 h Proben genommen. Die Proben wurden mittels Dichtegradienten-Zentrifugation aufbereitet, um Algenzellen und CNT Material zu trennen. Hiernach wurde die Algenzellzahl durch Fluoreszenzmessung bestimmt, bevor die Algen auf einem Filter für Szintillationsmessungen gesammelt wurden (Liquid Scintillation Counting, LSC). Die Aufnahme von CNT in Algenzellen wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) analysiert. In einem weiteren Test wurden Algen nach 72 h Exposition von den ¹⁴C-CNT im Wasser getrennt, in frisches Medium überführt und zur Bestimmung der Elimination nach 24, 48 und 72 h beprobt. Um die Biomagnifikation zu testen wurden Daphnien (*Daphnia magna*) 24 h lang mit Algen gefüttert, welche zuvor für 72 h mit ¹⁴C-CNT exponiert

wurden. Anschließend wurden die Daphnien für 24 h mit frischen Algen in frisches Medium überführt, um die ¹⁴C-CNT Ausscheidung zu messen.

Ergebnisse und Diskussion TEM-Bilder zeigten, dass die CNT-Wasser Dispersion nach dem Ultraschall sowohl zerkleinerte Agglomerate als auch einzelne Nanotubes enthielt. Es konnte mittels TEM und LSC eine Aufnahme bzw. Assoziation von CNT in bzw. an die Algenzellen nachgewiesen werden. Zudem wurde eine Freisetzung der CNT aus den exponierten Algenzellen festgestellt. ¹⁴C-CNT wurde im Futterversuch mit ¹⁴C-CNT-haltigen Algenzellen von *Daphnia magna* aufgenommen. Die Daphnien schieden bei Fütterung mit frischen Algen die CNT größtenteils aus, jedoch verblieb ein Rest ¹⁴C-CNT in den Daphnien; es ist derzeit unbekannt, ob dies zu ökotoxikologischen Effekten führen kann.

Schlussfolgerungen CNT werden in Algenzellen aufgenommen und können teilweise auch wieder freigesetzt werden. Anhand von TEM Bildern wurde eine Aufnahme von CNT in Algenzellen bestätigt. CNT-haltige Algen werden von *Daphnia magna* aufgenommen und bei Fütterung mit frischen Algen wieder eliminiert, allerdings verbleibt ein CNT Rest in den Daphnien. Demzufolge führt die Exposition mit CNT zur Biokonzentration von der Wasserphase in Algenzellen und zur Aufnahme über gespikten Algenzellen in Daphnien.

17.50-18.10 • NANO_V 05

Toxikologische Untersuchungen von technischen Nanopartikeln in Vertebratenzellen

Busch, W., Leipzig/D (keine e-mail vorhanden), Kühnel, D., Leipzig/D, Hildebrand, H., Leipzig/D, Scholz, S., Leipzig/D, Schirmer, K., Dübendorf/CH

Die Produktion von technischen Nanopartikeln wächst weltweit. Eine unerwünschte Verbreitung von Nanopartikeln in der Umwelt ist eine wahrscheinliche Folge. Dies erfordert Untersuchungen zu potentiellen Effekten auf Menschen und Umweltorganismen.

Im Rahmen eines Verbundprojektes (INOS) wurden technische Nanopartikel, welche für die Hartmetallindustrie zur Herstellung extrem harter Werkstoffe (Wolframcarbid (WC) und Wolframcarbid-Cobalt (WC-Co)) entwickelt werden, hinsichtlich ihrer Wirkung auf humane und Fischzellen untersucht. Außerdem wurden die Wirkungen von Magnetit-Nanopartikeln, die für den Einsatz in der Grund- und Abwasserreinigung entwickelt werden, analysiert. Neben dem Verhalten der Partikel in physiologischen Medien und der Partikelaufnahme in die Zellen wurden die Effekte gelöster Cobalt-Ionen genauer betrachtet und Wirkmechanismen basierend auf Änderungen der globalen Genexpression mit Hilfe von Microarray-Analysen untersucht.

Alle untersuchten Partikel wurden unter verschiedenen Bedingungen in die Zellen aufgenommen und konnten bereits nach 3h mikroskopisch nachgewiesen werden. Magnetit- und WC-Nanopartikel zeigten keine toxischen Effekte in den untersuchten Zellen während WC-Co Partikel zu einer verminderten Zellvitalität führten (Hildebrand et al. 2010, Bastian et al. 2009, Kühnel et al. 2009). Cobalt

alleine (in Form von gelöstem CoCl_2) in äquivalenten Konzentrationen führte nicht zu diesem Effekt. Unter Verwendung verschieden komplexer Medien konnte gezeigt werden, dass eine Agglomeration der Partikel die Partikelaufnahme und Toxizität nicht verhindert, jedoch deren Wirkungen auf die Fischzellen (RTgill-W1) moduliert.

In den Studien zur Genexpression wurden humane Hautzellen mit WC, WC-Co und CoCl_2 behandelt und die Veränderungen der Genexpressionsmuster verglichen. Die meisten veränderten Gene wurden nach Exposition mit CoCl_2 detektiert, die wenigsten mit WC Nanopartikeln. Veränderte Gene nach Behandlung mit WC-Co waren meist auf das vorhandene Cobalt zurückführbar (Busch et al. 2010).

Zusammenfassend waren die von uns untersuchten Nanopartikel, trotz ihrer Präsenz im Inneren der Zellen kaum toxisch mit Ausnahme von WC-Co. Für die erhöhte Toxizität von WC-Co werden verschiedene Kombinationswirkmechanismen diskutiert, welche mit Hilfe der Microarray-Analysen nicht detektiert werden konnten. Hierfür sind weitere Untersuchungen nötig. Mögliche Langzeiteffekte sollten, aufgrund der Partikelaufnahme in alle Zellen, ebenfalls untersucht werden.

Insbesondere im Bereich Umweltforschung untersuchen wir auch weiterhin Nanopartikel, welche zur Grund- und Abwasserreinigung entwickelt werden, hinsichtlich ihrer Wirkung auf Umweltorganismen (Fe-NANOSIT).

Literatur

Bastian et al.; Environ Health Perspect. 2009 Apr; 117(4): 530-6.
 Busch et al.; BMC Genomics. 2010 Jan 27; 11:65.
 Hildebrand et al.; Environ Pollut. 2010 Jan; 158(1): 65-73.
 Kühnel et al.; Aquat Toxicol. 2009 Jun 28; 93(2-3): 91-9.
<http://www.nanopartikel.info/cms/Projekte/Fe-NANOSIT>
<http://www.particlesafety.com>

18.10-18.30 • NANO_V 06

Genotoxicity and chemical characteristics of fine particle samples from the region of Aachen

Michael, S., Aachen/D (sabrina.michael@rwth-aachen.de),
 Lehnert, G., Aachen/D, Möller, M., Aachen/D, Dott, W.,
 Aachen/D

Background and Objective Air pollution particulate matter (PM) is a complex mixture of inorganic and/or organic components, such as metals, salt, carbonaceous material, volatile organic compounds (VOC) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), which demonstrate a possible reason for the toxicity. Within the interdisciplinary research Project CITY 2020+, we determine the chemical composition particularly the PAH level and the genotoxicity of water-soluble and organic-soluble fractions of two particle sizes (PM2.5 and PM10) from three different locations in the region of Aachen. The City2020+ Project is part of the interdisciplinary Project House HumTec (Human Technology Centre) at RWTH Aachen University funded by the Excellence Initiative of the German federal and state governments through the German Research Foundation (DFG).

Material und Methods Ambient air samples were collected at three selected locations which are represent urban, residential and rural areas of Aachen. Sampling was carried out by a high volume sampler with a constant aspiration flow rate (30 l/min) per LVS sampling head (PM10, PM2.5). PM samples at each of the three sampling sites were collected for 72 hours on glass fiber filter. The PM samples were extracted and examined for the content of inorganic elements with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and ion chromatography (IC). The detection of PAH level were measured by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection (HPLC-FLD). For the identification of the genotoxicological behavior, PM extracts were analyzed in the standardized umu-test.

Results The analysis of the airborne particles and PAH level was investigated during a period from January 2010 to July 2010. The results showed in all locations a seasonal variability of the PM and the PAH content. Highest concentrations of the total PAHs were found in the urban area of Aachen. An influence of the particles size on the PAH level could not be detected. The dominant inorganic compounds of the airborne particles are Al, Ca, Fe, Zn, Mg, NO_3^- , SO_4^{2-} . Analog to the results of the PAH level, extracts of the urban location demonstrated the highest genotoxic effects.

Discussion The investigation indicated a clear correlation between increasing PAH level and biological effect, whereas increasing PAH level are related to particles of traffic dominated areas. The detected seasonal variability of PAH concentration is possibly caused by chemical and photochemical degradation due to differences in sunlight intensity, temperature, ozone concentration and wash-out effects.

Conclusion The results of the present study reveal the chemical composition of the particulate matter level in association with the PAH profile in different locations of Aachen. Beside the chemical characterization, further investigations respective to the spatial-temporal distribution and the human toxicological behaviour of different particle size are in progress.

Parallelsession (5) Mittwochnachmittag

16.30-18.30 • Session ENDO • Raum Dessau

Endokrine Disruption:
Erfassung, Bewertung, Regulation
 Leitung: Weltje, L. und Kaiser, D.

16.30-16.50 • ENDO_V 01

Lebensmittelverpackungen als Quelle endokriner Disruptoren: Relevanz für Mensch und Umwelt
 Muncke, J., Cham/CH (jane.muncke@emhartglass.com)

Hintergrund und Ziel Die meisten Lebensmittelverpackungen bestehen heute teilweise oder vollständig aus Kunststoffen. Erst vor kurzem ist Plastik als wichtige Verunreinigung der Weltmeere identifiziert worden (Moore 2008). Messungen im Pazifik nördlich der Insel Hawaii zeigten, dass vor rund 10 Jahren die Dichte von Plastikfragmenten rund 6 mal höher war als von Zooplankton. Mit

steigender Plastikproduktion, aber wenig veränderten Entsorgungs- oder Recyclingstrategien, ist anzunehmen, dass die Dichte des Plastikabfalls in den Meeren zunehmen wird (Moore 2008). Etwas mehr als ein Drittel der weltweiten Plastikproduktion wird vom Verpackungsmarkt konsumiert, und rund 70% aller Verpackungen, die direkt für den Konsumenten hergestellt werden sind für Lebensmittel. Lebensmittelverpackungen werden dezentral konsumiert und entsorgt, und inkorrekte Verhältnisse kann zum Eintrag in die Umwelt führen. Es kann angenommen werden, dass Lebensmittelverpackungen eine wichtige Quelle des Meeresabfalls darstellen könnten. Bisherige Studien zu Mikroplastikverunreinigungen (Mikroplastic: < 5 mm Durchmesser) im Meer haben eine Anreicherung persistenter organischer Verbindungen (POPs) im Plastik gezeigt (Ogata, Takada et al. 2009), und es ist bekannt, dass Meeresbewohner verschiedener trophischer Stufen Plastikstücke einnehmen (Ryan, Connell et al. 1988). Ein Transfer von plastiksorbierten POPs ins Tier ist ebenfalls beobachtet worden (Teuten, Saquing et al. 2009). Wenig weiß man bisher aber über die Stoffe, die aus Plastikabfällen herausgelöst werden und so ins Meer oder in Meerestiere gelangen. Plastik stellt eine komplexe Mischung verschiedener Chemikalien dar (Monomere, Additive, Nebenprodukte wie Oligomere etc.) und ist in seiner Zusammensetzung nur teilweise gut charakterisierbar. Die genauen Formulierungen sind in der Regel nicht öffentlich bekannt. Mit REACH wird sich diese Situation auch nur zum Teil ändern, da es für Polymere und Lebensmittelverpackungen Ausnahmen gibt. Eine Möglichkeit, Informationen über die Stoffe in Plastikverpackungen zu bekommen, sind die Positivlisten der EU-Verpackungsdirektive. Eine Durchsicht dieser Listen hat ergeben, dass mehr als 50 Verbindungen als Monomere oder Additive zugelassen sind, die *in vitro* und/oder *in vivo* hormonelle Aktivität gezeigt haben (Muncke 2009). Migrieren diese Stoffe aus der Verpackung ins Lebensmittel werden Konsumenten direkt exponiert. Die Umwelt ist potentiell betroffen, wenn Verpackungen nicht sachgerecht entsorgt werden und so in aquatische Ökosysteme gelangen. Ziel dieses Reviews ist es, das vorhandene Wissen über hormonell aktive Stoffe in Lebensmittelverpackungen zusammenzustellen und neue Forschungsrichtungen vorzuschlagen.

Literatur

Moore, C. J. (2008). "Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat." *Environmental Research* 108(2): 131-139.

Muncke, J. (2009). "Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packaging a relevant source?" *Sci Total Environ* 407(16): 4549-4559.

Ogata, Y., H. Takada, et al. (2009). "International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal Waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs." *Marine Pollution Bulletin* 58(10): 1437-1446.

Ryan, P. G., A. D. Connell, et al. (1988). "Plastic ingestion and PCBs in seabirds - is there a relationship?" *Marine Pollution Bulletin* 19(4): 174-176.

Teuten, E. L., J. M. Saquing, et al. (2009). "Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife." *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* 364(1526): 2027-45.

16.50-17.10 • ENDO_V 02

Auswirkungen von Bisphenol A auf die embryonale Geschlechtsentwicklung von Hühnerembryonen
Modenbach, A. C., Frankfurt (Main)/D (anny.uni@web.de), Scheider, J., Frankfurt(Main)/D, Oehlmann, J., Frankfurt(Main)/D, Winter, P., Frankfurt(Main)/D

Hintergrund und Ziel Ziel dieser Arbeit ist es, die Auswirkungen der Substanz Bisphenol A auf die Embryonalentwicklung zu untersuchen. Der Fokus der Arbeit liegt auf der Beeinflussung der Geschlechtsentwicklung von Embryonen des Haushuhns *Gallus gallus domesticus*. Hintergrund der Untersuchung ist die in zahlreichen Tiermodellen beschriebene östrogenartige Wirkung von Bisphenol A.

Material und Methoden Eier des Stammes White Leghorn wurden am 2. Bebrütungstag mit Bisphenol A beimpft. Am 19. Bebrütungstag wurden die Embryonen durch Kälte narkotisiert, getötet und seztiert. Die Gonaden wurden entnommen und fixiert. Aus den Gonaden wurden histologische Schnitte von 2 µm oder 6 µm Dicke angefertigt und die Fläche der Gonaden wurde vermessen. Als Endpunkte wurden Veränderungen der Gonaden, die Gonadenfläche und die Mortalität der Tiere untersucht. Die Effekte werden geschlechtsspezifisch erfasst und quantifiziert.

Befunde Erste Ergebnisse zeigen bei Männchen und Weibchen eine Vergrößerung der rechten Gonade und eine Verkleinerung der linken Gonade. Bei Weibchen zeigen sich deutliche strukturelle Veränderungen im Gonadengewebe. Die Mortalität exponierter Embryonen ist höher als in der Kontrollgruppen. Besonders unter den Männchen steigt die Mortalität an.

Die Größenveränderung der Gonaden deutet auf eine generelle Verweiblichung der Embryonen hin. Bei den Veränderungen in den weiblichen Gonaden handelt es sich evtl. um Neoplasien, die in ähnlicher Weise bei anderen Wirbeltieren als Folge einer Exposition gegenüber Sexualsteroiden beobachtet wurde. Die Zahl der untersuchten Tiere ist bisher noch nicht ausreichend, um die Effekte statistisch abzusichern. Alle Ergebnisse sind also als Trend zu betrachten.

Schlussfolgerungen: Bisphenol A weist einen geschlechtspezifischen Effekt auf die Entwicklung von Hühnerembryonen auf, der sich in einer Verweiblichung und Bildung von Neoplasien manifestiert.

17.10-17.30 • ENDO_V 03

Endokrine Disruptoren – Reversibilität der Vitellogenininduktion beim Zebrabärbling (*Danio rerio*)
Baumann, L., Heidelberg/D (Lisa.Baumann@zoo.uni-heidelberg.de), Kreuter, L., Heidelberg/D, Braunbeck, T., Heidelberg/D, Holbech, H., Odense/DK

Hintergrund und Ziel Die Belastung der Umwelt durch Schadstoffe entspricht oftmals nicht konstanten Laborbedingungen, sondern unterliegt vielfältig bedingten Schwankungen und ist daher pulsartig. Anhand des Modellorganismus *Danio rerio* und 3 verschiedener endokrin wirksamer Substanzen (EDCs) soll simuliert werden, wie

ein Organismus nach zeitlich beschränkter Belastung auf eine anschließende Phase ohne Schadstoffeinwirkung reagiert. Sind die Effekte auf das Hormonsystem reversibel?

Material und Methoden Zebrabärblinge (*Danio rerio*) wurden über 60 Tage nach Befruchtung im Durchflussystem verschiedenen Konzentrationen von drei endokrin wirksamen Substanzen (Ethinylestradiol, Trenbolon und Prochloraz) exponiert. Bei der Hälfte der Expositionsguppen wurde die Belastung danach über 40 weitere Tage fortgesetzt, die andere Hälfte wurde in reinem Wasser gehalten. Die endokrine Wirksamkeit der Substanzen wurde über eine Bestimmung des Vitellogenin gehalts (ELISA) sowie eine histologische Analyse der Gonaden der Fische ermittelt.

Ergebnisse Erste Ergebnisse der Belastung mit Ethinylestradiol zeigen, dass die nach 60 Tagen stark erhöhten Vitellogeninwerte nach Beendigung der Exposition zwar nicht auf Kontrollwerte zurückgehen, aber im Vergleich zu den weiter belasteten Gruppen stark abnehmen. Ähnliche Ergebnisse sind für Trenbolon und Prochloraz zu erwarten. Eine Verschiebung des Geschlechterverhältnisses konnte auch für diese Substanzen schon festgestellt werden.

Diskussion *Danio rerio* ist in der Lage, die Vitellogeninproduktion in Abhängigkeit von der Belastung zu regulieren. Eine vollständige Reversibilität ist in einem Regenerationszeitraum von 40 Tagen jedoch nicht möglich.

Schlussfolgerungen Die Ergebnisse erlauben eine gewisse Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse im Freiland, da die Konzentrationen von EDCs hier üblicherweise Schwankungen unterliegen. Freilebende Organismen werden, wie in dieser Studie nachgestellt, für gewöhnlich nicht dauerhaft einer Substanz ausgesetzt, sondern pulsartig nur über einen gewissen Zeitraum. Zumindest für den Zebrabärbling und die 3 verwendeten Substanzen ist eine eingeschränkte Regeneration und Reversibilität der Vitellogenininduktion möglich.

17.30-17.50 • ENDO_V 04

Fish embryos in endocrine disruptor testing – a transcriptional approach to identify endocrine modes of action

Schiller, V., Aachen/D (schiller@molbiotech.rwth-aachen.de),
Wichmann, A., Aachen/D, Schäfers, C., Schmallenberg/D,
Fenske, M., Aachen/D

Background and Aim Environmental pollutants can interfere with the endocrine system in many different ways, perturbing the thyroid function or modulating the estrogenic and androgenic function. Currently, ecotoxicological evaluations of endocrine disrupting chemicals (EDCs) rely on long-term reproductive or even life-cycle studies. The long duration, the use of animals for testing and thus, the high costs of such studies underscore the need for the development of alternative testing methods for EDCs. Since relevant endocrine genes are already expressed in the first 48 hours of the early zebrafish development, the embryos have the potential to serve as an alternative model for analysing endocrine disruption. In this context, microarray analysis, as a highly sensitive method, can provide insights

into the specific modes of action of EDCs at the transcriptome level. We therefore conducted several microarray studies with zebrafish embryos to study the effects of several steroidogenic compounds, e.g. the phytoestrogen genistein and the antiandrogenic herbicide linuron.

Materials and Methods Concentration-response relationships were established for genistein and linuron by exposing zebrafish embryos from the two-cell stage on for 48h in 96-well plates, following the principles of available test guidelines. Morphological effects were then assessed by semi-automated microscopic analysis. Subsequently, embryos were exposed at the EC₂₀ and EC₁₀ level to study the effects on gene expression. To this end, 48h-embryos were subjected to microarray analyses using one-colour Agilent[®] Zebrafish V2 Gene Expression Microarrays. Expression data analysis was carried out with the Agilent[®] Genespring GX software. To validate the results, differential expression of selected candidate genes was confirmed by realtime RT-PCR.

Results and Discussion For each substance, specific sets of responsive genes were found, verifying that endocrine pathways are affected. Genistein altered e.g., estrogen dependent genes like the zona pellucida, vitellogenin or aromatase genes. Linuron downregulated androgen-dependent enzymes, stimulated several genes of the estrogen pathway but also induced genes of the thyroidal axis, like *tsh*. Over seven hundred genes were found to be differentially expressed in both treatments, among which important endocrine marker genes were identified. In addition, we found several *hox* genes, which are important for embryonic development as well as for the differentiation of reproductive tract and which are discussed to be potential novel markers for endocrine disruption, to be present in this intersection. Based on further microarray data for EDCs, we aim to identify an EDC-specific suite of genes to establish a qPCR array specific for the identification and assessment of EDCs.

Conclusion Such a transcriptional testing approach could long-term become an alternative method for EDC testing to reduce or even replace time consuming and animal and cost intensive reproductive endocrine tests in the risk assessment. The findings of these investigations demonstrate that the application of transcriptomics can help transforming the fish embryo test into a powerful alternative endocrine disrupter testing tool.

17.50-18.10 • ENDO_V 05

Mollusken als Testorganismen – Neue Spielwiese oder notwendiges Schließen von Bewertungslücken?

Bachmann, J., Dessau-Roßlau/D (jean.bachmann@uba.de),
Oehlmann, J., Frankfurt/D, Schulte-Oehlmann, U., Frankfurt/D,
Sieratowicz, A., Frankfurt/D, Rechenberg, B., Dessau-Roßlau/D

Im Kontext regulatorischer Entscheidungen werden ökotoxikologische Effekte mit Hilfe von Standard-Modellorganismen erfasst. Je nach der gesetzlichen Verankerung werden verschiedene Szenarien zur Bewertung des Umweltrisikos herangezogen – z.B. bei der Zulassung von Pflanzenschutz- oder Arzneimitteln. Neben einigen Vertebraten stehen auch Teste mit Invertebraten zur Verfügung, wobei mehrheitlich Vertreter des artenreichsten Tierstamms, der Arthropoden, verwendet

werden. Auch Mollusken stellen mit mehr als 130.000 bekannten Arten einen Tierstamm mit großer ökologischer und ökonomischer Bedeutung dar.

Wegen ihrer hohen Sensitivität gegenüber einigen Umweltschadstoffen sind Mollusken in den letzten Jahren zunehmend in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt. Sie reagieren sensiv auf Industriechemikalien und Pestizide und bilden oftmals sehr spezifische Wirkmuster ab. Besondere Bedeutung kommt dabei langfristigen Effekten zu, die in ihren Auswirkungen relevant für die Entwicklung von Populationen und Ökosystemen sind. Ein lokales Aussterben von Molluskenpopulationen in europäischen Küstengewässern wurde durch Organozinnverbindungen (TBT) verursacht, die z.B. als Bestandteil von Antifouling-Anstrichen für Schiffe eingesetzt wurden. Zudem gibt es zahlreiche Belege für eine hohe Empfindlichkeit von Mollusken gegenüber hormonaktiven Substanzen, die eine (anti-)östrogene oder (anti-)androgene Aktivität aufweisen. Um diese wichtige Wirbellosen-Gruppe angemessen im verfügbaren Methodeninstrumentarium der OECD zu berücksichtigen, sollen standardisierte und akzeptierte Testguidelines entwickelt werden. Deshalb haben Deutschland und Großbritannien im Rahmen des OECD Testguideline-Programmes ein Projekt zur Erstellung eines „Detailed Review Paper (DRP) on Mollusc Toxicity Testing“ initiiert. Inhalt dieses vorliegenden DRP ist die Zusammenstellung des aktuellen Erkenntnisstandes zu endokrin verursachten adversen Effekten bei Mollusken. Neben den notwendigen Grundlagen, die zur Entwicklung standardisierter „Partial and Full Life-Cycle Tests“ führen, werden auch Empfehlungen für Optimierung und Validierung erfolgversprechender Ansätze gegeben.

Der Beitrag legt die Notwendigkeit für hochwertige Standardteste mit sensitiven Molluskenspezies, die über eine akute Effektbewertung hinaus gehen, aus regulatorischer Sicht dar. Die angestrebten Verfahren sollten vor allem auf langfristige Effekte fokussieren und zur Untersuchung reproduktionstoxischer und endokrin wirksamer Substanzen dienen.

18.10-18.30 • ENDO_V 06

Temperature dependency of bisphenol a and cadmium effects in *Potamopyrgus antipodarum* and a comparison of effects in *Lymnaea stagnalis*

Sieratowicz, A., Frankfurt/D (A.Sieratowicz@bio.uni-frankfurt.de), Kipourou, E., Frankfurt/D, Matthiessen, P., London/GB, Bachmann, J., Dessau-Roßlau/D, Roberts, M., London/GB, Oehlmann, J., Frankfurt/D

Aquatic ecosystems are unintentionally exposed to a huge diversity of chemicals with sewage treatment plant effluents and runoff from agricultural fields, industrial and traffic zones as major sources. Other chemicals are introduced intentionally, like in aquaculture, and have largely unknown impacts on survival, development, fitness and reproduction of aquatic species.

Molluscs, though the second largest clade next to the arthropods, have widely been neglected in environmental risk assessment schemes for chemicals, mainly due to the lack of standardised and broadly accepted test guidelines for molluscs. Furthermore, data on substance-dependent

effects on development, behaviour, reproduction or survival has only been marginally collected.

In the framework of the OECD test guidelines program a project was funded by the environmental authorities of Germany and the United Kingdom to prepare a *Draft Detailed Review Paper (DRP) on Mollusc Toxicity Testing*. Potential test designs for an evaluation of chemicals have been proposed and bisphenol A (BPA), a chemical compound in many plastics, as well as cadmium (Cd), a high toxic heavy metal, were chosen as reproduction modulating reference substance for the validation studies.

We exposed the ovoviparous mudsnail *Potamopyrgus antipodarum* to BPA and Cd in a four-week semi static test design at 16°C, focusing on reproduction and mortality as main endpoints. The aim was to determine appropriate test concentrations for a subsequent pre-validation study with additional laboratories.

Further, we exposed *P. antipodarum* to BPA under different temperature scenarios (7 and 25°C) to investigate the impact of the test temperature on the effect size.

We determined a significantly higher number of embryos in the brood pouch in BPA exposed groups and a significantly decreased number of embryos after Cd exposure at 16°C. However, at the lower and higher temperature scenarios, significant effects were observed at lower BPA concentrations when compared to 16°C, the normal culture temperature in laboratory-reared *P. antipodarum*, due to a depressed reproduction at 7 and 25°C in the control groups.

Further, we investigated the effects and determined the effect concentrations for both reference substances in a comparative study with *Lymnaea stagnalis*.

Acknowledgement: We thank the environmental authorities of Germany as well as the United Kingdom for DRP-project funding.

Parallelsession (6) Mittwochnachmittag

16.30-18.30 • Session EFATE • Raum Roßlau

EFATE: Expositions- und Fate-Modellierung

Leitung: Ranke, J. und Scheringer, M.

16.30-16.50 • EFATE_V 01

Entwicklung von Kriterien für das Ferntransportpotential von organischen Substanzen im Wasser

Zarfl, C., Osnabrück/D (czarfl@uos.de), Matthies, M., Osnabrück/D

Hintergrund und Ziel Nach der Stockholm-Konvention für persistente organische Schadstoffe (POPs) ist bei der Bewertung von Chemikalien das Ferntransportpotential (LRTP) eine kritische Eigenschaft. Neben Messungen in vom Emissionsort entlegenen Gebieten, wie z.B. der Arktis, gelten Substanz Eigenschaften zu Umweltverhalten und entsprechende Modellierungen als Hinweis auf einen potentiellen Ferntransport. Für den Transport in der Luft gibt es dazu bereits das in der Konvention festgelegte Halbwertszeit-Kriterium von 2 Tagen. Viele Substanzen werden jedoch hauptsächlich mit dem Wasser transportiert. In der europäischen Gesetzgebung (REACH) ist Ferntransport sogar gar nicht explizit erfasst. Daher

haben wir verschiedene Ansätze untersucht, um analog zum Ferntransport in der Luft Kriterien für den Ferntransport im Wasser abzuleiten, so dass Schadstoffe, die in das Wasserkompartiment verteilt werden, gezielt nach ihrem LRTP bewertet werden können.

Material und Methoden Mittlere Fließgeschwindigkeiten großer Ströme in Europa werden herangezogen, um ein Halbwertszeit-Kriterium für LRTP in Wasser abzuleiten. Zur Berücksichtigung der Verteilung von organischen Substanzen in der Umwelt werden mit Hilfe des Modells ELPOS Substanzeigenschaften identifiziert, durch die der charakteristische Ferntransport (CTD) im Wasser die CTD in der Luft übersteigt. Eine Berechnung der CTD im Wasser für die als POP identifizierten Substanzen dient zur Bestimmung einer Grenze für Ferntransport für organische Stoffe, die hauptsächlich im Wasser wieder gefunden werden.

Ergebnisse und Diskussion Basierend auf mittleren Fließgeschwindigkeiten von 0.8 m s^{-1} (Elbe) bis 2.8 m s^{-1} (Donau) lässt sich ein Halbwertszeit-Kriterium für LRTP in europäischen Fließgewässern ableiten. Dies führt darauf, dass Substanzen mit einer Halbwertszeit im Wasser von mehr als 10 Tagen einem Ferntransport im Wasser unterliegen. Dies entspricht einem Radius von ca. 1000 km und damit auch dem Halbwertszeitkriterium von 2 Tagen für LRTP in Luft. Zur Berücksichtigung der tatsächlichen Verteilung in der Umwelt wurden hypothetische Substanzen mit verschiedenen Eigenschaftskombinationen definiert und mit ELPOS simuliert. Dabei dominiert der Transport mit dem Wasser dann, wenn $\log K_{\text{OW}} < 5$, $\log K_{\text{AW}} < -4$ und $t_{1/2}(\text{Wasser}) > 75 \text{ d}$. Dies lässt sich an ausgewählten Pestiziden, wie z.B. Bromuconazol und Dichlofluanid belegen (1). Die Berechnung der CTD im Wasser für identifizierte POPs ergibt eine CTD von ca. 200 km (Lindan). So zeigen auch α -HCH, β -HCH und Chlordecon eine CTD im Wasser nahe der durch die Fließgeschwindigkeit und Gesamtpersistenz definierten oberen Grenze, während z.B. bei BDE-99 der Luftpfad deutlich den Wassertransport übersteigt.

Schlussfolgerungen Die verschiedenen Kriterien zur Beurteilung des Ferntransportpotentials organischer Substanzen im Wasser stellen einen ersten Ansatz dar, um Chemikalien zu bewerten, die nicht in der Luft, sondern hauptsächlich im Wasser über weite Strecken transportiert werden. Dabei berücksichtigt die CTD im Gegensatz zum Halbwertszeitkriterium die Umweltverteilung der betrachteten Substanzen. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um Referenzchemikalien für den Wasserpfad festzulegen, um damit analog zum Ferntransport in Luft (2) auch denjenigen im Wasser in die Bewertung einbeziehen zu können.

Literatur

- (1) Matthies, M., Klasmeier, J., Beyer, A., Ehling, C., 2009. Environ. Sci. Technol. 43, 9223-9229.
- (2) Klasmeier, J., Matthies, M. et al. 2006. Environ. Sci. Technol. 39, 53-60.

16.50-17.10 • EFATE_V 02

Berücksichtigung des Ferntransportpotentials im Rahmen der PBT-Bewertung am Beispiel der Trichlorbenzene

Bernd Scharenberg, B., Dessau-Roßlau/D
(bernd.scharenberg@uba.de), Böhnhardt, A., Dessau-Roßlau/D

In der derzeitigen Praxis der PBT-Bewertung unter REACH werden wichtige Aspekte wie das Ferntransportpotential oder vorliegende Monitoring-Daten bisher kaum berücksichtigt, obwohl diese Informationen für die Umweltbewertung von PBT-Stoffen von großer Bedeutung sind und deshalb auch bei der Identifizierung Persistenter Organischer Schadstoffe (persistent organic pollutants, POPs) im Rahmen der Stockholm-Konvention eine wichtige Rolle spielen. Stoffe mit hohem Ferntransportpotential können in entlegene, unberührte Gebiete transportiert werden und die dortigen Ökosysteme langfristig schädigen.

Das Beispiel der Trichlorbenzene zeigt, dass die Einbeziehung des Ferntransportpotentials bei der PBT-Bewertung wichtig ist. Trichlorbenzene sind sehr persistent und zeigen hohes Bioakkumulationspotential sowie hohe Toxizität. Die vorhandenen Toxizitätstests ergeben NOEC-Werte (no observed effect concentration), die knapp über dem REACH-Kriterium für Toxizität liegen. Dennoch werden Trichlorbenzene aufgrund ihres hohen Ferntransportpotentials als PBT-Stoffe betrachtet.

Das Ferntransportpotential der Trichlorbenzene kann mit Hilfe von Multimediamodellen abgeschätzt werden. Zu diesem Zweck wurden das OECD Screening Tool for the Assessment of Long-range Transport Potential and Overall Persistence und das Modell ChemRange von Martin Scheringer eingesetzt. Die Ergebnisse beider Modelle und die Abhängigkeit der Ergebnisse von verschiedenen Eingabe-Parametern werden untersucht und ausführlich diskutiert; es wird gezeigt, dass das Ferntransportpotential der Trichlorbenzene in der Größenordnung Persistenter Organischer Schadstoffe liegt. Testrechnungen ergeben, dass auch die Verwendung unterschiedlicher Halbwertszeiten für die Kompartimente Wasser und Boden keinen großen Einfluss auf das berechnete Ferntransportpotential hat: Für alle simulierten Szenarien bleibt das Ferntransportpotential in der gleichen Größenordnung. Die Bedeutung der Ergebnisse für die PBT-Bewertung der Trichlorbenzene wird erörtert.

17.10-17.30 • EFATE_V 03

Unterstützung von zielgerichtetem Monitoring durch georeferenzierte Expositions-Modellierung

Kehrein, N., Osnabrück/D (nils.kehrein@uni-osnabrueck.de), Lutz, S., Osnabrück/D, Berlekamp, J., Osnabrück/D, Klasmeier, J., Osnabrück/D

Hintergrund und Ziel Die EU-Wasserrahmenrichtlinie fordert den guten ökologischen und chemischen Zustand der Wasserkörper. Für einen guten chemischen Zustand dürfen die Konzentrationen prioritärer Schadstoffe festgelegte Umweltqualitätsstandards nicht überschreiten. Während die Überwachung des Status Quo in einem Flussgebiet bereits eine analytische Herausforderung

darstellt, erlauben Messwerte darüber hinaus keine unmittelbare Zuordnung zu Schadstoffquellen. Letzteres ist allerdings eine Voraussetzung, um adäquate Minderungsstrategien zu entwickeln, die in Maßnahmenprogrammen umgesetzt werden können. In diesem Zusammenhang sind räumlich explizite Modellansätze vorteilhaft, weil sie die Ursache-Wirkungsbeziehungen zwischen den Einträgen aus Punktquellen (z.B. behandeltes Abwasser) oder diffusen Quellen (z.B. Oberflächenabfluss von landwirtschaftlich genutzten Flächen) und den daraus resultierenden Oberflächenwasserkonzentrationen aufdecken helfen.

Material und Methoden Arzneimittel werden nach der Anwendung vorwiegend durch menschliche Ausscheidungen (Urin, Feces) über Haushaltsabwasser emittiert. Für ausgewählte Humanpharmaka (u.a. Carbamazepin und Diclofenac) wurden Emissionsraten in Form von durchschnittlichen pro-Kopf Ausscheidungsmengen bestimmt. Mit Hilfe des georeferenzierten Modells GREAT-ER (Geography-referenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers) wurden räumlich aufgelöste Konzentrationen unter mittleren Abflussbedingungen und Niedrigwasserbedingungen für die 9900 km Fließgewässer im Einzugsgebiet des Mains (ca. 27.290 km²) berechnet. Vorhandene Monitoringdaten wurden genutzt, um die Modellergebnisse zu evaluieren.

Ergebnisse. Die Modellergebnisse zeigen für die ausgewählten Substanzen unterschiedliche, räumlich heterogene Konzentrationsmuster. So liegen die berechneten Konzentrationen für Carbamazepin im Hauptlauf des Mains für die Mittelwassersituation zwischen 0 und 200 ng/L, wobei etwa die Hälfte aller Fließgewässerabschnitte im gesamten Flusssgebiet den EMEA-Triggerwert von 10 ng/L überschreiten. Betrachtet man nur die Fließgewässer, die durch Kläranlagenabläufe beeinflusst sind, so liegen die berechneten Konzentrationen nur in weniger als 10 Prozent aller Fließgewässerabschnitte unterhalb des genannten Triggerwertes.

Diskussion Der Vergleich von Messwerten mit den vom Modell berechneten Konzentrationen zeigt weitgehende Übereinstimmungen. Aufgrund der räumlich stark variierenden Konzentrationen können die Messwerte an den Monitoringstationen die regionale Situation nur unzureichend wiedergeben. Hohe Konzentrationen finden sich aufgrund ungünstiger Verdünnungsverhältnisse vor allem dort, wo signifikante Kläranlagenfrachten mit geringen Durchflüssen in den Vorflutern zusammentreffen.

Schlussfolgerungen Die vom Modell berechneten, räumlich heterogenen Konzentrationsmuster können genutzt werden, um geeignete Monitoring-Standorte zu identifizieren und bestehende Monitoringpläne mit dem Ziel der einzugsgebietsweiten Überwachung der Wasserqualität zu optimieren. Gleichzeitig bietet sich die Möglichkeit, mit dem Modell die Effekte von möglichen Minderungsmaßnahmen zu untersuchen und damit zu regional angepassten Entlastungsstrategien beizutragen.

17.30-17.50 • EFATE_V 04

Die Verteilung von Polychlorierten Biphenylen in der Umwelt im 20. Jahrhundert – Untersuchungen mit einem globalen Atmosphären-Ozean Zirkulationsmodell
Stemmler, I., Mainz/D (irene.stemmler@zmaw.de), Lammel, G., Mainz/D

Hintergrund und Ziel Polychlorierte Biphenyle (PCBs) gehören wegen ihrer Langlebigkeit in der Umwelt, ihres Ferntransportpotenzials, der Fähigkeit zu bioakkumulieren und ihrer schädlichen Wirkung auf Umwelt und Gesundheit zu den persistenten organischen Schadstoffen, die u.a. durch die Stockholm-Konvention reguliert sind. Bereits seit mehr als 20 Jahren sind Produktion und Inverkehrbringen in den meisten Ländern untersagt. Aufgrund ihrer Persistenz und chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften verbreiteten sie sich über Jahrzehnte unkontrolliert in der Umwelt. Hier werden 4 in der Umwelt relativ hochkonzentriert vorkommende Kongenere (28,101,153,180) mit Hilfe eines globalen Zirkulationsmodells untersucht, welches die aktuell höchste räumliche, zeitliche und Prozessauflösung in Ozean, Atmosphäre, Vegetation und Böden bietet [1-2]. Ziel der Arbeit ist es, Unterschiede in den Verteilungen der PCBs herauszuarbeiten, die aus deren Stoffeigenschaften (im Zusammenspiel mit Umweltbedingungen) resultieren.

Material und Methoden Das globale Multikompartiment-Chemie-Transport-Modell (MPI-MCTM) wurde mit PCB Emissionen [3] für 1950-1990 in einem Lauf mit transienten Treibhausgasemissionen angetrieben. Im Sinne des Ziels wurden die Emissionsverteilungen aller Kongenere vereinheitlicht (entsprechend der von PCB-153).

Ergebnisse Die Umweltverteilung der 4 Kongenere unterscheidet sich stark voneinander, offensichtlich aufgrund ihrer unterschiedlichen Hydrophobizität und Abbaukinetik. Durch das im Modell-Setup enthaltene dynamische Kohlenstoffmodell für den Ozean konnten insbesondere die Bedeutung des Absinkens von am partikulären organischen Kohlenstoff gebundenen PCBs für die Verweildauer und Ausbreitung der Stoffe in der Umwelt insgesamt gezeigt werden. Für die stärker hydrophoben PCBs stellt dieser Prozess einen wesentlichen Kontrollparameter für das Ferntransportpotenzial dar, während die Ausbreitung von PCB-28 stärker vom Abbau durch Hydroxyl-Radikale in der Atmosphäre bestimmt ist. Der größte Anteil der PCBs wird in den Böden gefunden, gefolgt von Ozean, Vegetation und Atmosphäre.

Schlussfolgerungen Die Modellergebnisse unterstützen die Verwendung des Modell-Setups zum Studium zukünftiger PCB-Verteilungen und Änderungen ihres Transportverhaltens in einem sich ändernden Klima.

[1] Guglielmo F., Lammel G., Maier-Reimer E. (2009), Global environmental cycling of DDT and g-HCH in the 1980s: A study using a coupled atmosphere and ocean general circulation model, *Chemosphere* 76, 1509– 1517.

[2] Stemmler I., Lammel G. (2009): Cycling of DDT in the global oceans 1950-2002: World ocean returns the pollutant, *Geophys. Res. Lett.* 36, L24602, doi:10.1029/2009GL041340.

[3] Breivik, K; Sweetman A.; Pacyna J.M.; Jones, K.C. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach.3. An update. *Sci Tot Environ.* **2007**, 377 (2-3), 296-307

17.50-18.10 • EFATE_V 05

Expositionsabschätzung von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässern: Länderanforderungen oder Europaweite Harmonisierung?

Erlacher, E., Heidelberg/D (elisabeth.erlacher@rifcon.de),
Kind, B., Heidelberg/D, Gericke, D., Heidelberg/D, Wang, M.,
Heidelberg/D

Hintergrund und Ziel Im Zuge der neuen Pflanzenschutzmittel-Verordnung 1107/2009/EC welche die derzeitige Richtlinie 91/414/EC im Jahre 2011 ersetzen wird, sollen neben dem zukünftig nachhaltigen Einsatz von Pestiziden auch die Risikominimierenden Maßnahmen in den einzelnen Mitgliedstaaten harmonisiert werden. In vielen EU-Staaten werden unterschiedliche Modelle zur Berechnung des Eintrags in Oberflächengewässer verwendet und entsprechende länderspezifische Risikomindernde Maßnahmen gesetzt. Dies geschieht aufgrund unterschiedlicher geographischer, klimatischer und landwirtschaftlicher Verhältnisse. Insbesondere hinsichtlich der gegenseitigen Anerkennung von Zulassungen führen diese länderspezifischen Anforderungen oft zu einem erhöhten Zeitaufwand sowohl für die Einreicher als auch für die bewertenden Behörden. Gleichzeitig erschweren die unterschiedlichen Länderanforderungen die europaweit angestrebte Harmonisierung in der Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln. Daher vergleichen wir in dieser Studie länderspezifische Modelle und Herangehensweisen (z.B. Risikominimierenden Maßnahmen) verschiedener Länder um darzustellen welche Folgen die verschiedenen Herangehensweisen für die Risikobewertung haben.

Material und Methoden Für einen systematischen Vergleich der länderspezifischen Methoden und Herangehensweisen wurde verschiedene Pflanzenschutzmittels mit den jeweiligen Ländermodellen der Länder (Vereinigtes Königreich, Deutschland, Niederlande und FOCUS Modelle) berechnet und verglichen. Dabei wurden auch die in den einzelnen Ländern möglichen Risikomindernden Maßnahmen gegenübergestellt, um zu analysieren welche Modelle rechnerisch einen Worst-Case liefern, bzw. welche Maßnahmen der Risikoanalyse einen Worst-Case ergeben, inklusiver erlaubter Risikominimierenden Maßnahmen. Diese Maßnahmen können Abstände, Driftreduzierende Düsen, Einschränkung des Applikationszeitpunktes sowie der Applikation auf Böden mit bestimmten Eigenschaften sein. Maßnahmen welche in allen Ländern erlaubt sind und zu einer sicheren Anwendung des Pflanzenschutzmittels führen, können somit in allen Ländern zur Anwendung kommen.

Ergebnisse Wir vergleichen systematisch methodische Differenzen der länderspezifischen Herangehensweisen und die in den einzelnen Ländern verwendeten Risikomindernden Maßnahmen. Erwartungsgemäß resultieren die in verschiedenen Modellen enthaltenen Eintragswege und Annahmen in teilweise deutlichen Unterschieden der

berechneten Konzentrationen. Ebenso zeigen die sehr abweichenden Risikomindernden Maßnahmen der einzelnen Länder sowohl eine sehr inhomogene Vorgehensweise als auch sehr unterschiedliche Auffassungen der Schutzziele und des Schutzlevels.

Diskussion Der systematische Vergleich der länderspezifischen Herangehensweisen macht deutlich, dass die durch die neue Verordnung gewünschte 1107/2009/EC Harmonisierung durch die derzeitigen Anforderungen der Länder nicht erreicht wird. Die Gegenüberstellung der länderspezifischen Herangehensweisen zeigt zudem auf, dass auch Schutzziele und das Schutzniveau sehr inhomogen interpretiert werden.

Schlussfolgerungen Die Ergebnisse dieser Studie zeigen weitere Potentiale für eine länderweite Harmonisierung auf. Die Harmonisierung Risikominimierender Maßnahmen zur Reduktion des Eintrags von Pestiziden in Oberflächengewässer auf EU-Länderebene kann mit Hilfe von weiteren systematischen Analysen mit einer größeren Anzahl untersuchter Pflanzenschutzmittel beschleunigt werden.

18.10-18.30 • EFATE_V 06

Comparison of total consumer exposure to PBDEs between Europe and North America

Trudel, D., Zürich/CH, Scheringer, M., Zürich/CH, von Götz, N., Zürich/CH (natalie.von.goetz@chem.ethz.ch), Hungerbühler, K., Zürich/CH

Background and aim Polybrominated diphenylethers (PBDEs) are flame retardants used to reduce the ignition and spread of fire in a broad range of products such as computer screens, mattresses, or upholstery in transport vehicles. Because of their toxicological properties, lower-brominated PBDEs (penta and octa mixtures) have been banned in Europe and voluntarily phased out in North America. Deca-BDE is still in use in most states of the US, but will be phased out until the end of 2013. In Europe deca-BDE is no longer used in electronics and electrical applications.

The aim of this study is to show with a consistent methodology whether the different legal settings, the different use patterns of PBDEs in the two regions, as well as the differences in behavior (e.g. eating habits) lead to different dose levels of PBDEs taken in/up by humans.

Materials and Methods The exposure was modelled probabilistically for five regions (North America, UK, Northern Europe, Central Europe, and Southern Europe), seven consumer groups (infants, toddlers, children, female and male teenagers, female and male adults), eight congeners (BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, and 209), and eight pathways (oral intake via food, dust, soil, and organic films, dermal uptake via dust, soil, and organic films, and inhalation uptake via air).

Results The following results were derived: (1) Americans experience higher doses of PBDEs than Europeans. (2) Consumption of food and inadvertent ingestion of dust, as well as dermal contact to dust contribute most to the exposure to PBDEs. In most cases food represents the

dominant pathway for median dose estimates, whereas in the higher dose percentiles the contribution of dust becomes more important and in about half of the cases even dominant. (3) Infants experience the highest doses, followed by toddlers and children; and then teenagers and adults (hockey-stick like dose pattern), with about three to six times the dose of adults. The hockey-stick like dose pattern is also visible in biomonitoring data, thus supporting our model results.

Discussion Most likely, the reason for Americans to experience higher doses of PBDEs is that more consumer products (e.g. mattresses) are treated with flame retardants in North America compared to Europe. Oral uptake of food and dust and dermal uptake of dust are the most important pathways due to the persistent and bioaccumulative nature of PBDEs and their application in products that are used mainly indoors (as for example mattresses, sofas, cushions, blankets and many more). Younger consumers take up higher doses mainly due to their higher ingestion of food and dust when normalized to their body weight.

Conclusions Using a consistent methodology we could show that Americans take up higher doses than Europeans. We could also show that food and dust are important sources of exposure and that infants take up the highest doses. There are, however, still large uncertainties contained in the dose estimates, because oral dust intake rates as well as dermal uptake rates for PBDEs are very uncertain.

19.30 Gesellschaftsabend im Technikmuseum „Hugo Junkers“, Kühnauer Str. 161a, Dessau-Roßlau (ab 22 Uhr Tanzmusik mit DJ, bis 1 Uhr)

Donnerstagvormittag, 09. September

Es folgen am Donnerstag, 9.00-11.00, drei parallele Vortragsessions:

- **ALTER: Alternativen zu Tierversuchen (QSAR, *in vitro*)**
- **TEST: Biostestung und wirkungsbezogene Analytik**
- **METAB: Metabolismus und Bioakkumulation**

Parallelsession (1) Donnerstagvormittag

9.00-11.00 • Session ALTER • UBA Hörsaal

Alternativen zu Tierversuchen (QSAR, *in vitro*)
Leitung: Stock, F. und Schirmer, K.

9.00-9.20 • ALTER_V 01

Quantitatives Read-across zur Vorhersage physikochemischer Eigenschaften und der Toxizität organischer Verbindungen

Schüürmann, G., Leipzig, Freiberg/D
(gerrit.schuurmann@ufz.de), Ebert, R.-U., Leipzig/D, Kühne, R., Leipzig/D

Read-across liefert Vorhersagen von Stoffeigenschaften durch Interpolation bekannter Werte von strukturell ähnlichen Substanzen. Somit beruht es nicht auf molekularen Deskriptoren und deren Regressionsbeziehung zu einer Zieleigenschaft, sondern auf einem Ansatz zur

Definition struktureller Ähnlichkeit. Weil die chemische Ähnlichkeit an sich nicht eindeutig definiert werden kann, erfordert das die Referenz zu einem Konzept und eine zugehörige operationale Prozedur. Dazu verwenden wir die Methode der atomzentrierten Fragmente (ACF), die sich vor kurzem bereits als nützliches Vorhersage-Werkzeug erwiesen hat, um die Zuverlässigkeit von QSAR-Anwendungen einzuordnen (Kühne et al. 2009).

Die ACF-Methode zerlegt Moleküle in Strukturfragmente, die aus einem Zentralatom und dessen Bindungsnachbarn bestehen. Ein ACF ist dann durch den Atomtyp sowie Anzahl und Typ der Bindungsnachbarn und die entsprechenden Bindungstypen definiert. Jedes Nicht-Wasserstoffatom dient als Zentralatom, während sowohl Nicht-Wasserstoffatome als auch Wasserstoffatome als Nachbaratome zur Definition eines bestimmten ACF verwendet werden können. ACFs erster Ordnung berücksichtigen nur die direkt gebundenen Nachbaratome, während ACFs zweiter Ordnung alle Atome bis zur Pfadlänge zwei in jeder Bindungsrichtung in Betracht ziehen. ACFs höherer Ordnung sind dann entsprechend definiert.

In dieser Mitteilung zeigen wir zum ersten Mal die Anwendung des ACF-Verfahrens zur quantitativen Vorhersage von Stoffeigenschaften. Damit wird ein Ansatz vorgestellt, der komplementär zu traditionellen QSAR-Methoden ist. Es werden Read-across-Modelle zur Vorhersage sowohl von Wasserlöslichkeit und Henry-Konstante als auch der akuten Toxizität gegenüber Fischen, Wasserflöhen und Ciliaten vorgestellt, um die Stärke der ACF-Methode bei der Identifizierung eigenschaftsrelevanter Strukturanaloga zu demonstrieren. Im Hinblick auf REACH legen die Ergebnisse der ACF-basierten Read-across-Methode die Verwendung als Methode zur Vorhersage der aquatischen Toxizität ohne Einsatz von Tieren nahe, und unterstützen so die Reduktion und den Ersatz von Tierversuchen zur Beurteilung der Sicherheit von Chemikalien.

Der Europäischen Kommission wird für die finanzielle Unterstützung über das Projekt OSIRIS (Vertrag Nr. 037017) gedankt

Literatur

Kühne R, Ebert R-U, Schüürmann G 2009. Chemical domain of QSAR models from atom-centered fragments. *J. Chem. Inf. Model.* 49: 2660-2669.

9.20-9.40 • ALTER_V 02

Elektrophile Reaktivität und reaktive Toxizität – Ableitung von Strukturalarmen durch Analyse akuter und chronischer aquatischer Toxizität elektrophiler Stoffe gegenüber *Vibrio fischeri*
Blaschke, U., Leipzig/D (ulrike.blaschke@ufz.de), Paschke, A., Leipzig/D, Schüürmann, G., Leipzig/D

Nach dem europäischen Chemikaliengesetz REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) wird erwartet, dass bis 2018 etwa 20.000 Industriechemikalien im Hinblick auf mögliche Schadwir-

kungen gegenüber dem Menschen und der Umwelt zu bewerten sind. Um dabei die Anzahl der Tierversuche so weit wie möglich zu reduzieren, werden integrierte Teststrategien (ITS) unter Einbeziehung adäquater Alternativmethoden und Berücksichtigung der Wirkmechanismen benötigt. Bei der aquatischen Toxizität lautet eine Schlüsselfrage, ob für organische Stoffe der Narkoselevel mit dafür etablierten quantitativen Struktur-Aktivitäts-Beziehungen zutrifft, oder ob aufgrund reaktiver oder spezifischer Mechanismen mit einer stark erhöhten Toxizität zu rechnen ist. Da elektrophile Stoffe aufgrund ihrer Reaktivität Proteine und DNA chemisch verändern können, bilden sie eine wichtige Klasse organischer Stoffe mit dem Potential für erhöhte Toxizitäten. Für diese Stoffgruppe haben wir Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und erhöhter Toxizität gegenüber Bakterien (*Vibrio fischeri*) bei akuter und chronischer Exposition durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass systematische Zusammenhänge zwischen Substitutionsmuster und Toxizitätslevel bestehen, welche sich auf die elektrophile Reaktivität steuernde Substituenteneinflüsse zurückführen lassen und damit zu Regeln bzw. Strukturalarmen für die Vorhersage stark erhöhter Toxizität im Rahmen von ITS-Ansätzen verallgemeinert werden können.

Diese Arbeit wurde durch das EU-Projekt OSIRIS (EU Contract No. 037017) finanziell unterstützt.

9.40-10.00 • ALTER_V 03

Methodik zur Identifikation von nicht bioakkumulierenden Chemikalien unter Berücksichtigung von REACH
Stempel, S., Zürich/CH (sebastian.stempel@chem.ethz.ch),
 Nendza, M., Luhnstedt/D, Scheringer, M., Zürich/CH,
 Hungerbühler, K., Zürich/CH

Hintergrund und Ziel Bioakkumulation spielt eine wichtige Rolle bei der Abschätzung des Gefahrenpotentials von Chemikalien. Am 1. Juni 2007 trat die neue europäischen Chemikalienverordnung (REACH) in Kraft, welche den Biokonzentrationsfaktor (BCF) als Stellvertreter für den gesamten Akkumulationsprozess mit zugehörigen Grenzwerten einführt. Weil zur Bestimmung des BCF auch abgeschätzte Werte verwendet werden können, besteht die Möglichkeit auf kostspielige, experimentelle BCF-Tests zu verzichten. Das Ziel dieses Vortrags ist es, durch ein mehrstufiges Verfahren mit einer 100%igen Sensitivität einen Weg aufzuzeigen, um nicht bioakkumulierende Stoffe zu identifizieren, für welche man auf experimentelle Tests verzichten könnte.

Material und Methoden Als Datengrundlage diente ein Datensatz mit 382 Chemikalien und 11 Deskriptoren (z.B.: $\log K_{ow}$, Henry-Konstante, Bioabbaubarkeit, usw.). Die erste Stufe des Verfahrens ist ein auf festen Schwellenwerten beruhendes ODER-Schema, welches 5 der Deskriptoren verwendet. Das Schema testet die Anwendungsdomäne (z.B.: Flurverbindungen und anorganische Stoffe werden ausgeschlossen) und trennt die Substanzen in „nicht bioakkumulierend“ und „nicht entscheidbar“. Die zweite Stufe verwendet die nicht entscheidbaren 48% des Datensatzes und baut mit Hilfe von 10 Deskriptoren

automatisch einen binären, konditionalen Entscheidungsbaum auf. Der Algorithmus ist ein *bias*-freier, rekursiver, binärer Entscheidungsbaum, der konditionale Tests für die Auswahl von Split-Variablen einsetzt. Die UND-verknüpften Pfade des Baums (von der Wurzel bis zu den Blättern), in denen sich ausschließlich Chemikalien mit BCF-Werten unter dem REACH-Grenzwert von $BCF = 2000$ befinden, repräsentieren Kombinationen von chemischen Eigenschaften, die zu nicht bioakkumulierenden Charakteristika führen.

Ergebnisse und Diskussion Die erste Stufe des Verfahrens konnte 201 der 382 Stoffe als nicht bioakkumulierend und somit als Kandidaten für den Verzicht auf experimentelle BCF-Testungen identifizieren. Die Sensitivität war 100% und das Schema konnte mit 541 nicht im Trainingset enthaltenen Chemikalien erfolgreich validiert werden (auch bei diesen zusätzlichen Substanzen war die Sensitivität 100%). Je nach gewählten Parametern und gewünschter Sicherheit kann die zweite Stufe 10 bis 59 weitere nicht bioakkumulierende Chemikalien identifizieren. Die Validierung der zweiten Stufe steht allerdings noch aus. Insgesamt würde dies ein Potenzial von 55% bis 68% eingesparten Testungen bedeuten.

Schlussfolgerungen Es wurde ein vielversprechendes System zur Identifizierung von nicht bioakkumulierenden Stoffen entwickelt, das sowohl Expertenwissen als auch modernste Entwicklungen auf dem Gebiet des maschinellen Lernens berücksichtigt (leistungsfähige Algorithmen für konditionale Entscheidungsbäume) und erhebliches Einsparpotential sowohl monetär als auch an Leben von Versuchstieren aufzeigt.

10.00-10.20 • ALTER_V 04

Alternativen zum akuten Fischtest: Sensitivität subletaler und alternativer Endpunkte und metabolische Aktivierung von Substanzen im Zebrafärblingsembryotest
Knöbel, M., Dübendorf/CH (melanie.knobel@eawag.ch), Klüver, B., Leipzig/D, Ortmann, J., Leipzig/D, Renner, P., Leipzig/D, Klüver, N., Leipzig/D, Busser, F. J. M., Utrecht/NL, Kramer, N. I., Utrecht/NL, Rico-Rico, A., Utrecht/NL, Hermens, J. L. M., Utrecht/NL, Tanneberger, K., Dübendorf/CH, Schirmer, K., Dübendorf/CH, Scholz, S., Leipzig/D

Hintergrund und Ziel Die Registrierung von Pestiziden, Bioziden und Chemikalien erfordert akute Fischtoxizitätsdaten. Das von der chemischen Industrie (CEFIC - European Chemical Industry Council) und dem Department of Environment, Food and Rural Affairs (U.K. DEFRA) geförderte Projekt CELLsens entwickelt und optimiert Alternativmethoden mit Embryonen des Zebrafärblings und Fischzelllinien.

Material und Methoden Auf Basis dreier Datenbanken (U.S. EPA fathead minnow acute toxicity, Registry of Cytotoxicity - Willi Halle, UBA-Bericht zur Fischembryotoxizität) wurde eine Liste von 60 Modellsubstanzen mit unterschiedlichsten Toxizitätsniveaus, physikochemischen Eigenschaften und Wirkmechanismen erstellt (Schirmer et al., Aquatic. Tox. 2008, 90, 128-37). Zur Vervollständigung der Embryotestdaten wurden LC_{50} - und EC_{50} (Fehlbildungen)-Werte für 27 Substanzen ermittelt. Zudem

wurden für eine Gruppe ausgewählter Chemikalien, Genexpression bestimmter Markergene, AChE-Inhibierung und neuromuskuläre Reaktionen untersucht. Zu Beginn und nach 48 h Testdauer wurden Proben für die chemische Analyse der Expositionskonzentrationen entnommen. Um die Rolle der metabolischen Aktivierung zu untersuchen, wurde dem Expositionsmedium ein S9-Mix (Leberfraktion der Regenbogenforelle) hinzugefügt. Darüber hinaus wurde mRNA von bestimmten metabolisierenden Enzymen in Embryonen des 1-8 Zellstadiums injiziert.

Ergebnisse und Diskussion Die LC₅₀-Werte im Zebrafärblingsembryo der CellSens-Chemikalien-Liste korrelieren sehr gut mit der akuten Fischtoxizität und zeigen vergleichbare Sensitivität. Nach Verbesserung der Expositionsbedingungen und Einbeziehung der gemessenen Konzentrationen verblieben nur 3 der untersuchten Substanzen als Ausreißer. Durch Betrachtung von alternativen Endpunkten (Genexpression, AChE-Inhibierung, neuromuskulären Antworten), konnten für 2 der Ausreißer-Substanzen EC₅₀-Werte im Bereich der akuten Fischtoxizität ermittelt werden. Die EC₅₀-Werte (Fehlbildungen) der meisten Substanzen wiesen keine wesentlich höhere (>2fach) Sensitivität, bezogen auf den LC50-Wert, auf. Für die dritte Ausreißer-Substanz wurden der Einfluss des Chorions, des Entwicklungsstadiums und des Metabolismus näher untersucht. Da die Abweichung zum *in vivo* Test tatsächlich durch den Metabolismus herrührte, wurden potentielle Kandidatenenzyme für die metabolische Aktivierung in verschiedenen Entwicklungsstadien des Embryos und im adulten Fisch identifiziert und deren relative mRNA-Expression verglichen. Die Injizierung von mRNA zweier metabolisierender Enzyme, erhöhte die Toxizität im Embryo um das 500-fache und ist nun vergleichbar mit der Fischtoxizität.

Schlussfolgerungen Die bisher gewonnenen Daten konnten die bereits bekannte, sehr gute Korrelation des Zebrafärbling-Fischembryotest mit dem akuten Fischtest, bestätigen. Die Berechnung der tatsächlichen Konzentrationen und Metabolismus sind wichtige Faktoren für die erfolgreiche Korrelation von *in vivo* und *in vitro* Toxizität.

10.20-10.40 • ALTER_V 05

Alternativen zu chronischen Tierversuchen in der Umweltbewertung aus Sicht der Regulatorik
Maack, G., Dessau/D (gerd.maack@uba.de)

Die Charakterisierung subletaler chronischer Wirkungen ist ein wichtiger Bestandteil bei der Bewertung des Umweltrisikos von Stoffen, zu der das UBA als national zuständige Behörde verpflichtet ist (u.a. AMG; PfIschG; REACH, Biozide). Auch die Weiterentwicklung von international anerkannten standardisierten Prüfmethoden ist zum Vollzug des Chemikaliengesetzes und weiterer Stoffgesetze unerlässlich. Durch die Umsetzung der neuen europäischen Strategien, wie u.a. REACH und die EU-Verordnung zu Pflanzenschutzmitteln ist eine zielorientierte und erfolgreiche Chemikalienprüfung noch wichtiger geworden.

In diesem Vortrag werden Zahlen zum Tierverbrauch im Rahmen der Umweltbewertung sowohl insgesamt, als auch

an einem konkreten Beispiel eines einzelnen Antrages vorgestellt. Weiterhin werden die gesetzlichen Anforderungen der verschiedenen Stoffgesetzgebungen, insbesondere unter dem Fokus möglicher Alternativen zu Tierversuchen diskutiert. Zudem werden die Anforderungen an weltweit akzeptierte Studiendesigns dargestellt und am Beispiel der „Omic“-Techniken erläutert.

Der Vortrag endet mit einem Plädoyer für ein intelligentes Testen. Dies beinhaltet das Nutzen jeglichen vorhandenen Wissens über den jeweiligen Stoff bzw. die zu untersuchende Stoffklasse. Im Falle zusätzlich zu dem Basisdatensatz notwendiger Studien, sollte ein für jeden Stoff maßgeschneidertes Testdesign gewählt werden. Dieses Testdesign sollte in Absprache mit der jeweiligen Bewertungsbehörde ausgearbeitet werden und der jeweiligen Wirkweise des zu testenden Stoffes Rechnung tragen.

10.40-11.00 Gesamtdiskussion zur Session

11.00-12.00 Postersession & Kaffee

Parallelsession (2) Donnerstagvormittag

9.00-11.00 • Session TEST • Raum Dessau

Biotestung und wirkungsbezogene Analytik
 Leitung: Kussatz, C.

9.00-9.20 • TEST_V 01

Passive dosing: an approach to control mutagen exposure in the Ames fluctuation test
 Bougeard, C., Leipzig/D, Gallampois, C., Leipzig/D, Brack, W.
Leipzig/D (werner.brack@ufz.de)

Background and Aim A well defined and controlled exposure in biological test systems is one of the major challenges for reliable concentration-response relationships. Dissolved concentrations of hydrophobic chemicals may differ significantly from nominal concentrations and decrease during the bioassay test due to sorption to the test vessels and uptake and metabolism by the organisms. This is particularly severe in the Ames fluctuation test (AFT) due to high cell densities and the use of plastic cell culture plates. Solid phase microextraction (SPME) together with gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS) has been shown to be a powerful tool for dissolved concentration control in biotests if the compounds are thermostable. For thermolabile compounds alternative liquid chromatography – mass spectrometry (LC-MS) based approaches are required although hampered by the presence of bacteria. The present study used passive partition-based dosing of mutagens with silicone O-rings (SRs) together with an indirect concentration control in parallel-dosed wells with distilled water for the determination of concentration-effect relationships of thermolabile mutagens.

Material und Methods Effects of bacteria on dissolved concentrations in the exposure plates when dosed with identically loaded rings were excluded using pyrene as an example. Freely dissolved concentrations in distilled water and in bacteria suspension were measured with SPME-GC-

MS. For thermolabile compounds we applied indirect concentration measures based on two parallel dilution series dosed with identical SRs, one applying distilled water only for LC-MS analysis and one using the bacterial suspension for the AFT.

Results The approach provided reliable concentration-effect relationships for several polar polycyclic aromatic mutagens. Freely dissolved effect concentrations (DEC) in SR-dosed and LC-MS controlled AFT differed considerably from nominal effect concentrations (NEC) derived in parallel solvent-dosed AFT. For example, DEC₅₀ of 1-nitropyrene determined with passive dosing was 12 times smaller than NEC₅₀. As a general result, a linear correlation ($R^2=0.998$) was obtained between the ratio NEC₅₀/DEC₅₀ and the log Kow of the respective compounds. Limitations in determining DECs occurred for some highly mutagenic compounds (e.g. 3-nitrobenzanthrone) due to the analytical detection limits.

Discussion The results support the requirement of partition-based dosing techniques and analytical concentration control. However, the excellent correlation between NEC₅₀/DEC₅₀ and the log Kow may provide a tool for estimating DECs from NECs also for compounds with DECs below analytical detection limits or literature AFT NECs.

Conclusions NECs are no realistic measure for exposure in AFT. Mutagenic risks may be clearly under-estimated if based on chemical analytical data and NECs and need to be re-assessed. Analytically controlled DECs should replace NECs in AFT and other biotests to achieve realistic exposure and risk assessment.

9.20-9.40 • TEST_V 02

Comparison of bioassays for screening dioxin-like activities in food samples

Schiwy, A. S., Aachen/D (schiwy@bio5.rwth-aachen.de), Seiler, T. B., Aachen/D, Hollert, H., Aachen/D, Thiem, I., Braunschweig/D

Aim and Scope In our environment we encounter a number of hazardous substances almost everyday. Some of them are obvious and some are hidden. Knowledge about the toxicity of these substances is important to ensure human health as well as integrity of the ecosystems we live in. Polychlorinated dibenzo-para-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), polychlorinated biphenyls (PCBs), as well polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are highly ubiquitous toxic substances. They enter the food chain and become a hazard for both human and environmental health. The European commission proposed in 2001 to limit the presence of dioxins in food and feed. Strict but feasible maximum limits took effect from January 2002. Any food or feed exceeding these maximum limits is considered unsuitable for consumption. Hence it is important to monitor the levels in first place. Chemical analyses are well known to be very expensive. In contrast, bioanalytical tools in comparison to fractionation procedures are under discussion to be suitable tools for the evaluation of Dioxin-like compounds. The goal of this study was to compare bioassays as bioanalytical tools for

determination of dioxin like compounds (DLCs) in food matrices, especially fish oil.

Material and Methods Bioassays conducted were the Ethoxyresorufin-O-deethylase (micro-EROD)-bioassay with H4IIE cells (Tillitt et al. 1991), EROD-bioassay with RTL W1 cells (Lee et al. 1993) and a reporter gene bioassay with H4IIE.luc cells (Murk et al. 1996). These bioassays determine the interaction of DLC with the intracellular AhR which leads to measureable Cytochrome P450 1A1 or reporter gene induction.

Results and Discussion Results are not yet available as the bioassays are still evaluated. The results will be available in July 2010.

Conclusions The possible benefits of conduction food and feed analysis with bioassays are time- and cost-savings. Hence is it important to evaluate the pro and cons of bioassays as tools for food and feed screening.

Literatur

Lee LEJ, Clemons JH, Bechtel DG, Caldwell SJ, Han KB, Pasitschniakarts M, Mosser DD, Bols NC (1993) Development and characterization of a rainbow-trout liver-cell line expressing cytochrome p450-dependent monooxygenase activity. *Cell Biol Toxicol* 9 (3):279-294

Murk AJ, Legler J, Denison MS, Giesy JP, vandeGuchte C, Brouwer A (1996) Chemical-activated luciferase gene expression (calux): A novel in vitro bioassay for ah receptor active compounds in sediments and pore water. *Fundam Appl Toxicol* 33 (1):149-160

Tillitt DE, Giesy JP, Ankley GT (1991) Characterization of the h4iie rat hepatoma-cell bioassay as a tool for assessing toxic potency of planar halogenated hydrocarbons in environmental-samples. *Environ Sci Technol* 25 (1):87-92

9.40-10.00 • TEST_V 03

Der Einfluss von lambda-Cyhalothrin auf die ökologische Funktion des benthischen Grazings
Rybicki, M., Dresden/D (marcus.rybicki@tu-dresden.de),
 Jungmann, D., Dresden/D

Durch den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln in der industrialisierten Landwirtschaft werden Fließgewässer belastet. Die aktuellen Konzepte in der Ökotoxikologie gehen davon aus, dass Umweltchemikalien in Ökosystemen zuerst strukturelle Veränderungen verursachen. Erst durch eine stärkere strukturelle Schädigung findet eine funktionelle Veränderung im Ökosystem statt. Dementsprechend basieren Programme zum Effektmonitoring im Freiland oder im Labor primär auf strukturellen Messgrößen. Ein Beispiel für Funktionen im Ökosystem ist das benthische Grazing durch Insektenlarven (Grazer). In Fließgewässer kommt dieser Funktion eine wichtige Bedeutung zu, da die Sohle von Fließgewässer ständig von Aufwuchs bewachsen wird und in Folge besonders im Frühjahr zu verstopfen droht (biogene Kolmation). Verschiedene Studien konnten

zeigen, dass benthische Invertebraten in der Lage sind die Aufwuchsbiomasse effektiv zu reduzieren und so zur Dekolmation der Fließgewässerohle beitragen. In mehreren Mikro/Mesokosmoseexperimenten wurden die Effekte unterschiedlicher Konzentrationen des Insektizids lambda-Cyhalothrin auf die Grazer-Aufwuchs-Interaktion untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer Belastung des Aufwuchses von $1,4 \text{ ng mg}^{-1}$ POC die Fraßrate der Grazer signifikant verringert wurde. Auch eine Reduktion der Trockenmasse wurde in diesem Zusammenhang festgestellt. Eine erhöhte Mortalität trat bei dieser Konzentration jedoch nicht auf. Die Versuche zeigen, dass ökologische Funktionen, wie das benthische Grazing, bereits durch subleale Effekte in sehr geringen Konzentrationen gestört werden können und aufgrund des strukturbasierten Effektmonitorings im Freiland möglicherweise nicht erfasst werden.

10.00-10.20 • TEST_V 04

Neue Zell-basierte Tests zum Nachweis pharmazeutisch wirksamer Substanzen im Wasser

Sokolis, D., Braunschweig/D (doerthe.sokolis@helmholtz-hzi.de), Bilitewski, U., Braunschweig/D

Hintergrund und Ziel Seit mehreren Jahren werden zunehmend Pharmazeutika in Gewässern und in einigen Fällen sogar im Trinkwasser gefunden. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Entzündungshemmer, Anti-Epileptika, Zytostatika oder Hormonpräparate. Die analytische Erfassung dieser Wasserinhaltstoffe stößt an Grenzen, da mit chemisch-analytischen Methoden zwar einzelne Wirkstoffe in sehr niedrigen Konzentrationen nachgewiesen werden können, damit jedoch keinerlei Aussagen über biologische Effekte möglich sind. Vor diesem Hintergrund werden bereits seit Jahren Tests für eine wirkungsbezogene Analytik entwickelt, wie der YES-Test oder die CALUX-Tests, welche derzeitig die Detektion hormonaktiver Substanzen erlauben. Somit sind neue Tests notwendig, um auch die Wirkung von z. B. Entzündungshemmern zu erfassen. Daher wurden hier Zell-basierte Tests entwickelt, die die Aktivierung der an Entzündungsreaktionen beteiligten NF- κ B-Signalkaskade anzeigen.

Material und Methoden Entzündungsreaktionen entstehen durch die Stimulation von Zellen, die an der Immunabwehr beteiligt sind. Als Vertreter wurden murine Makrophagen (RAW264.7) sowie humane Lungenepithelzellen (A549) gewählt. Durch Zugabe von Zytokinen oder Endotoxinen lässt sich in diesen Zellen der NF- κ B-Signalweg wie bei einer Entzündungsreaktion aktivieren. Daher wurden die Epithelzellen stabil mit einem NF- κ B-Reporterplasmid transfiziert, so dass die Aktivierung von NF- κ B über die Bildung der sekretorischen alkalischen Phosphatase (SEAP) nachgewiesen werden konnte. Außerdem wurden die physiologischen Antworten der Zellen auf die Stimulation (NO- bzw. Interleukin-Produktion) detektiert. Durch Zugabe von ausgewählten Pharmaka, entsprechenden Mischungen oder Wasserproben konnten so die Effekte dieser Substanzen auf die NF- κ B-Signalkaskade untersucht werden. Zusätzlich wurden von 84 Genen, die mit dem NF-

κ B-Signalweg assoziiert sind, mit ausgewählten Proben Genexpressionsanalysen über real-time PCR durchgeführt.

Ergebnisse Mit Hilfe der physiologischen Parameter und des Reporterzellsystems konnten für zehn verschiedene Pharmazeutika (zum Beispiel Diclofenac, Ibuprofen) keine Effekte auf die NF- κ B-Aktivierung in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen detektiert werden. Native Wasserproben aktivierten den Signalweg, was aber auf die Anwesenheit von Endotoxinen und/oder deren Bestandteile zurückgeführt werden konnte. Die Genexpressionsanalysen zeigten jedoch, dass die Epithelzellen spezifisch zum Beispiel auf Diclofenac reagieren. Der genaue Mechanismus und die physiologische Relevanz dieser Effekte muss in weiteren Experimenten noch untersucht werden.

Diskussion Die Ergebnisse zeigen, dass es grundsätzlich möglich ist, Reporterzellen auch für andere Indikationen als für endokrine Wirkungen zu entwickeln und damit auch andere unerwünschte Wirkungen relativ einfach durch zelluläre Tests zu entdecken. Allerdings ist eine sorgfältige Auswahl sowohl der Zelltypen als auch der ausgewählten Reportersysteme notwendig, um komplexe Wirkungen zu erfassen. Expressionsanalysen von ausgewählten Genen lassen eine umfassendere molekulare Analyse der Vorgänge in den Zellen zu.

Schlussfolgerungen Weiterführende Analysen sollen das Potential von Genexpressionsanalysen zur Detektion unerwünschter Wirkungen von Wasserinhaltstoffen aufzeigen.

10.20-10.40 • TEST_V 05

Organische UV-Filtersubstanzen in der Umwelt – Wirkungen auf aquatische Invertebraten

Kaiser, D., Frankfurt (Main)/D (kaiser@bio.uni-frankfurt.de), Oetken, M., Frankfurt (Main)/D, Oehlmann, J., Frankfurt (Main)/D

Hintergrund und Ziel UV-Filter werden in einer Vielzahl von Körperpflegeprodukten eingesetzt und sind sowohl in Oberflächengewässern, als auch in Sedimenten und Organismen nachgewiesen worden. Neben dem Wissen über ansteigenden Verbrauch und der möglichen Persistenz in der aquatischen Umwelt finden sich in der Literatur zahlreiche Hinweise auf endokrine und toxische Wirkungen einiger UV-Filtersubstanzen. Bisher wurden UV-Filtersubstanzen jedoch überwiegend mit Vertebraten und isolierten Rezeptoren humaner Zelllinien auf ihre Toxicität getestet. Ziel unserer Untersuchung ist die Wirkungscharakterisierung von UV-Filtersubstanzen auf aquatische Invertebraten. Diese Organismen sind aufgrund ihrer benthischen Lebensweise besonders den im Sediment akkumulierenden Substanzen ausgesetzt und daher für eine Risikoabschätzung von entscheidender Bedeutung.

Material und Methoden Stellvertretend für diese Tiergruppe wurden Sedimenttests durchgeführt mit

- der Zuckmücke *Chironomus riparius*,
- dem Oligochaeten *Lumbriculus variegatus* und
- der Zwergeckelschnecke *Potamopyrgus antipodarum*.

Um die wichtigsten umweltrelevanten UV-Filter zu charakterisieren, wurden als Testsubstanzen eingesetzt:

- Ethylhexyl-methoxyzimtsäureester (EHMC),
- Butylmethoxydibenzoylmethan (B-MDM) und
- Octocrylen (OCT).

Ergebnisse Die Testsubstanzen verursachen bei chronischer Exposition weder bei *C. riparius* noch bei *L. variegatus* Effekte. *P. antipodarum* hingegen zeigt sich sehr sensitiv gegenüber den getesteten UV-Filtersubstanzen. Im ersten chronischen Versuch mit EHMC konnten bereits ab einer Konzentration von 0,08 mg/kg hoch signifikante Effekte festgestellt werden. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Reduktion der Embryonen bei einer Exposition gegenüber den UV-Filtern.

Diskussion Die starke Reproduktionstoxizität bei *P. antipodarum* durch die UV-Filter kann in stark belasteten Gewässern wie Badesseen unter Umständen zu einer Gefährdung der ganzen Population führen. Durch die hohen Konzentrationen der UV-Filter in den Sommermonaten kann eine Beeinträchtigung anderer Mollusken auch nicht ausgeschlossen werden.

Schlussfolgerungen Unsere Ergebnisse unterstreichen die Notwendigkeit weitere Langzeitstudien mit benthischen Arten zu Effekten von UV-Filtersubstanzen zur Erweiterung der unzureichenden Datenlage durchzuführen.

10.40-11.00 • TEST_V 06

Nullhypotesen-Signifikanztestung – Kritik und Alternativen

Bundschuh, M., Landau/D (bundschuh@uni-landau.de), Zubrod, J. P., Landau/D, Newman, M. C., Gloucester Point/USA, Schulz, R., Landau/D

Hintergrund und Ziel Um Auswirkungen von chemischen und anderen Stressoren auf Organismen zu untersuchen versuchen wir meist unter Verwendung der Hypothesen Testung die Null-Hypothese (=kein Unterschied) auf Grundlage der erhobenen Daten zu widerlegen. Hierzu wird klassischerweise ein Schwellenwert von $p=0,05$ festgelegt der unterschritten werden muss, um eben diese Null-Hypothese zu falsifizieren. Wir gehen dabei implizit davon aus, dass uns ein statistischer Test die Wahrscheinlichkeit liefert, dass die Null-Hypothese wahr ist und diese bei $< 5\%$ ausreichend gering ist. Tatsächlich sagt uns der p -Wert aber, wie wahrscheinlich es ist die Daten zu erhalten, gegeben, dass die Null-Hypothese wahr ist. Zudem messen wir aufgrund dieser Verfahren dem Fehler erster Ordnung (=alpha) – einen signifikanten Unterschied zu detektieren, obgleich keiner vorhanden ist – die größte Bedeutung bei, und kontrollieren (von wenigen Ausnahmen abgesehen) den Fehler zweiter Ordnung (=beta) – keinen signifikanten Unterschied zu detektieren, obgleich ein solcher vorhanden ist –, welcher von Testdesigns und der Variabilität unserer Daten abhängig ist, kaum. Das Repertoire statistischer Analysemethoden ist mit der Nullhypotesen-Signifikanztestung nicht erschöpft, sondern bietet Erweiterungen und Alternativen zu dieser. Hier soll auf

zwei Methoden (Power-Analyse in Kombination mit positive/negative predictive value und Konfidenzintervall-Testung) genauer eingegangen und deren Anwendung an Fallbeispielen erläutert werden.

11.00-12.00 Postersession & Kaffee

Parallelsession (3) Donnerstagvormittag

9.00-11.00 • Session METAB • Raum Roßlau

Metabolismus und Bioakkumulation

Leitung: Schlechtriem, C. und Rauert, C.

9.00-9.20 • METAB_V 01

Bioakkumulations- und Metabolismusstudien an Fischen: Konzepte und Herausforderungen

Schlechtriem, C., Schmalenberg/D, Rauert, C., Dessau-Roßlau/D, Schäfers, C., Schmalenberg/D

Die Studienkonzepte zur Durchführung von Bioakkumulations- und Metabolismusstudien an Fischen werden diskutiert und ein Einblick in den aktuellen Stand der Richtlinienentwicklung gegeben.

Bioakkumulationsstudien befassen sich mit der Anreicherung von Chemikalien im Organismus. Dabei wird in der Regel die Aufnahme von Substanzen über die Nahrung (Biomagnifikation) von der direkten Anreicherung aus der abiotischen Umwelt (Biokonzentration) unterschieden. Experimentell bestimmte Bioakkumulationsfaktoren sind ein wichtiges Element der Bewertung stofflicher Risiken. Basis für die Durchführung von Biokonzentrationsstudien an Fischen ist die Richtlinie OECD TG 305 (Flow-through fish test). Insbesondere für Chemikalien hoher Lipophilität ($\log K_{ow} > 5$) stellt das beschriebene Studiendesign jedoch häufig ein Problem dar. Die schlechte Wasserlöslichkeit lipphiler Substanzen beeinträchtigt die Einstellung stabiler Testkonzentrationen und kann unter bestimmten Bedingungen zu unpräzisen Messungen der Testsubstanz im Medium führen. Zudem reichern sich Chemikalien in der Umwelt mit steigender Lipophilität verstärkt über die Nahrungskette an, so dass den Biomagnifikationsprozessen eine höhere Beachtung geschenkt werden müsste.

Die Normalisierung von BCF-Werten auf den Fettgehalt der untersuchten Tiere ist ein wesentlicher Schritt, um die Vergleichbarkeit zwischen den Versuchstieren und unterschiedlichen Testspezies zu gewährleisten. Eine Standardisierung der Methoden zur Bestimmung von Fettgehalten in Fischproben ist jedoch bislang nicht erfolgt. Der hohe Bedarf an Versuchstieren für die Durchführung von Biokonzentrationsstudien wurde häufig kritisiert. Alternative Versuchsansätze sehen ein vereinfachtes Testdesign oder gar die Entwicklung von *in vitro* Studien als Ersatz für Fischtests nach OECD TG 305 vor.

Im Rahmen der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln werden Fütterungsstudien an landwirtschaftlichen Nutztieren erforderlich, wenn ein Risiko erhöhte Rückstandskonzentrationen in tierischen Produkten nach Verfütterung belasteten Futters besteht. Der wachsende

Beitrag der Aquakultur zur Nahrungsproduktion richtet das Interesse zunehmend auf die Bestimmung möglicher Rückstandsgehalte im Fisch. Basis für die Fütterungsstudien sind Metabolismusexperimente, die das Anreicherungspotential der Testsubstanzen und ihrer Metaboliten bestimmen. Ein Leitfaden für die Durchführung von Metabolismusstudien an Fischen ist momentan in Entwicklung.

9.20-9.40 • METAB_V 02

Eignung der Festphasenmikroextraktion (SPME) zur Bestimmung von Analytkonzentrationen in der Wasserphase in Biokonzentrationstests

Böhm, L., Gießen/D (Leonard.Boehm@umwelt.uni-giessen.de), Schlechtriem, C., Schmallenberg/D, Düring, R.-A., Gießen/D

Hintergrund und Ziel Gemessene Biokonzentrationsfaktoren (BCF) und Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) stehen bis $\log K_{ow} < 5-6$ in linearer Beziehung. Für lipophilere Verbindungen verringern sich jedoch die gemessenen BCF-Werte (hydrophobicity cutoff). Als Gründe werden sterische Effekte, aber auch Messartefakte diskutiert. Nach Jonker und van der Heijden (2007) ist auch für die BCF-Werte von Substanzen mit $\log K_{ow} 5-7,5$ mit einer linearen Beziehung zu rechnen, wenn die Messung der Analytkonzentrationen mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) erfolgt. Die Probenaufbereitung wird jedoch in der Regel mit Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) durchgeführt. Die prinzipielle Eignung der SPME für die Messung hochlipophiler Substanzen ist gemäß der Literatur gegeben, sie soll hier in Bezug auf mögliche BCF-Tests gezeigt werden. Die Anwesenheit von organischer Substanz (OM) und ihr Einfluss auf mögliche BCF-Werte soll dabei besondere Beachtung finden.

Material und Methoden Wasser mit verschiedenen Huminsäurekonzentrationen wurde mit unterschiedlichen Prüfsubstanzen ($\log K_{ow} 5,3-8,1$) dotiert und nach Gleichgewichtseinstellung analysiert. Dabei wurden Messungen nach konventioneller Probenaufbereitung (LLE) durchgeführt und mit den Messungen mit SPME verglichen. Im Gegensatz zur LLE, bei der Totalgehalte erfasst werden, wird bei der SPME nur die freie Analytkonzentration erfasst, während die OM-sorbierten Gehalte unberücksichtigt bleiben (Böhm und Düring 2010).

Ergebnisse Bei den hochlipophilen Substanzen kommt es schon unterhalb der gemäß OECD TG 305 erlaubten $2 \text{ mg L}^{-1} \text{ C}_{org}$ zu einer deutlichen Reduzierung der freien Analytgehalte durch Sorption an die organische Substanz.

Diskussion Die Reduzierung der freien Analytgehalte in der wässrigen Phase hat eine Reduzierung der von den Versuchstieren aufnehmbaren Menge zur Folge. Erfolgt die Analyse nach konventioneller Methode als Totalextraktion, kommt es zu einer Unterschätzung der BCF-Werte.

Schlussfolgerungen Neben allgemeinen Vorteilen wie der Verringerung von personellem Aufwand, geringerem Lösungsmittelverbrauch und geringeren Fehlerquellen im analytischen Prozess, kann durch den Einsatz von SPME für hochlipophile Substanzen sichergestellt werden, dass eine Unterschätzung der BCF-Werte vermieden wird. Der

Einsatz von SPME im Rahmen von Biokonzentrationsstudien wird daher empfohlen.

Literatur

Böhm L, Düring R-A (2010) Partitioning of polycyclic musk compounds in soil and aquatic environment—experimental determination of K_{DOC} . *J Soils Sediments* 10: 708-713

Jonker MTO, van der Heijden SA (2007) Bioconcentration Factor Hydrophobicity Cutoff: An Artificial Phenomenon Reconstructed. *Environ Sci Technol* 41: 7363-7369

9.40-10.00 • METAB_V 03

Bioakkumulation von organischen Chemikalien in der Nahrungskette

Geisler, A., Leipzig/D (anett.geisler@ufz.de), Goss, K.-U., Leipzig/D

Hintergrund und Ziel In welcher Form nehmen sie Milch täglich zu sich? Morgens ein Glas Milch oder lieber einen Joghurt? Zum Mittag dann ein Käsebrot und als Dessert noch einen Fruchtquark? Milch ist das Ausgangsprodukt für eine Vielzahl von Lebensmittel und somit einer der wichtigsten Bestandteile unserer Nahrungskette. Daher ist das Verständnis der Bioakkumulation von polaren und unpolaren organischen Substanzen in dieses mannigfaltige Lebensmittel von größter Bedeutung.

Material und Methoden Da mit den Ergebnissen dieser Studie die Verteilung von organischen Chemikalien in die Nahrungskette und somit den Menschen besser beschrieben werden soll, wurden die Headspace und SPME Messungen anwendungsorientiert bei 37°C durchgeführt. Im Rahmen der Arbeit wurden drei verschiedene Milchsorten untersucht. Dabei waren die natürlichen Formen der Milch von besonderem Interesse. Neben der handelsüblichen Vollmilch, die wohl am meisten verzehrt wird, spielte die Untersuchung von Rohmilch, dem Ausgangsprodukt für eine Vielzahl von Lebensmitteln und Humanmilch eine besondere Rolle.

Ergebnisse Alle Daten wurden auf Milchfett normiert, da dies die dominierende Phase der Milch für die Sorption ist. Messungen für etwa 100 sehr diverse organische Chemikalien aus den verschiedensten Substanzklassen wurden durchgeführt. Ausgehend von diesem Datensatz wurde ein pp-LFER Modell entwickelt, welches die Gesamtheit der Sorptions-Variabilität sehr gut beschreibt. Mit Hilfe dieser Gleichung können unter anderem umweltrelevante Verbindungen wie Pestizide und Pharmazeutika besser als mit dem K_{ow} Modell abgeschätzt werden.

Diskussion Prinzipiell lassen sich mit dieser Gleichung bessere Vorhersagen machen, da der pp-LFER Ansatz alle relevanten intermolekularen Wechselwirkungen berücksichtigt. Im Gegensatz dazu könnte Oktanol nur dann ein gutes Modell sein, wenn die intermolekularen Wechselwirkungen ähnlich denen des Fettes wären. Dies kann nicht erwartet werden, da Oktanol ein Alkohol ist, wohingegen Fett ein Ester darstellt.

Schlussfolgerungen Durch das erarbeitete Verteilungs-

modell für Milchfett ist es möglich bessere Vorhersagen für die Verteilung von polaren und nicht polaren organischen Verbindungen in die Nahrungskette zu erstellen. Außerdem können Monitoring Programme wie das der WHO 2004, basierend auf der Untersuchung von Muttermilch, besser beurteilt werden, da sich Rückschlüsse von der Konzentration in der Milch auf die Belastung im Körper ziehen lassen.

10.00-10.20 • METAB_V 04

Die Rolle von Proteinen für die Bioakkumulation organischer Spurenstoffe

Goss, K.-U., Leipzig/D (kai-uwe.goss@ufz.de), Endo, S., Leipzig/D

Es wurde untersucht, ob neben der Sorption an Lipiden möglicherweise auch die Sorption an Proteinen einen wichtigen Beitrag zur Bioakkumulation ungeladener organischer Verbindungen darstellen kann.

Hintergrund und Ziel Abschätzungen zum Bioakkumulationspotential von organischen Substanzen gehen davon aus, dass eine Anreicherung allein in den Lipiden eines Organismus stattfindet und dass diese Verteilung mit der Verteilung in Oktanol korreliert. Für unpolare Substanzen sind diese Annahmen offenbar zutreffend. Für polarere Substanzen wie Pestizide ist diese Annahme aber nicht notwendigerweise übertragbar. Dies durch Experimente zu überprüfen war das Ziel der präsentierten Arbeit.

Material und Methoden Mittels Batch-Sorptions-Versuchen wurde die unspezifische Sorption von etwa 80 sehr verschiedenen organischen Chemikalien aus Wasser an Proteinen bei 37°C untersucht.

Ergebnisse Die experimentellen Sorptionsdaten für Protein dienten zur Kalibration eines Sorptionsmodells für Proteine. Zusammen mit einem ähnlichen Sorptionsmodell für Fette erlauben diese beiden Modelle eine erste Abschätzung derjenigen Substanzen deren Bioakkumulation eher durch Proteine als durch Lipide dominiert wird.

Schlussfolgerungen Für polare, ungeladene organische Substanzen sollte die Abschätzung des Bioakkumulationspotentials auch die mögliche Sorption an Proteinen berücksichtigen.

10.20-10.40 • METAB_V 05

Bioanalytische und radioaktive Untersuchungsmethoden zum Verteilungsverhalten von Monosubstanzen im Sediment-Wasser-Organismus-System

Simon, A., Aachen/D (anne.simon@bio5.rwth-aachen.de), Zielke, H., Aachen/D, Schmidt, B., Aachen/D, Seiler, T.-B., Aachen/D, Schäffer, A., Aachen/D, Hennert, H., Aachen/D, Kukkonen, J., Yliopistokat/FIN

Hintergrund und Ziel Sedimente können sowohl eine Senke als auch eine Quelle für Umweltschadstoffe darstellen. Verschiedene Faktoren beeinflussen die Verteilung der Schadstoffe zwischen Organismen, Wasser und Sediment. Diese Faktoren sind insbesondere die

Eigenschaften des betrachteten Sediments, die Art der Organismen und die Substanzcharakteristika. Einen weiteren wichtigen Prozess für das Verständnis von Schadstoffwirkungen stellt die Alterung dieser Schadstoffe im Sediment dar. Ziel der vorgestellten Studie ist es, Informationen über die Verteilung von organischen Schadstoffen zu erhalten und Effekte der Alterung zu beobachten.

Material und Methoden Als Testorganismen dienten zum einen der Zebrafisch (*Danio rerio*) und zum anderen der im Sediment lebende Wurm *Lumbriculus variegatus*. Als Testverfahren wurden ein Sedimentkontakttest (*D. rerio*) und ein Biokonzentrationstest (*L. variegatus*) eingesetzt. Bei beiden kommen die Testorganismen in direkten Kontakt mit dem dotierten Sediment. Es wurden ein künstliches und zwei natürliche Sedimente (aus dem See Höytiäinen im Osten Finnlands und Altrip, Altarm des Rheins bei Worms) eingesetzt. Diese Sedimente wurden einzeln mit drei radioaktiv markierten Chemikalien (3,4-Dichloranilin, Fluoranthen [FA] und Pentachlorphenol [PCP]) und nicht-radioaktiv-markiertem PCP versetzt. Die eingesetzten Konzentrationen lagen im subletalen Bereich. Nach Exposition wurden die radioaktiv markierten Proben mittels Szintillationszähler ausgewertet und so die Verteilung in die unterschiedlichen Kompartimente ermittelt. Die Chemikalien in den noch laufenden, nicht-radioaktiven Versuchen wurden im Anschluss an die Expositionszeit chemisch (HPLC) analysiert. Anhand der unterschiedlichen Zeitpunkte der Probenahme konnten Daten für eine zeitabhängige Verteilung ermittelt werden.

Ergebnisse und Diskussion Verglichen wurden die unterschiedlichen Zeitpunkte der Kontamination der Sedimente und ihre Auswirkung auf die Testorganismen. Die Bioakkumulationsversuche zeigten deutliche Unterschiede in der Aufnahme der jeweiligen Substanz in den Organismus und in der Sorption an das Sediment. Im Höytiäinsediment sorbierte PCP wie erwartet an die Bodenmatrix, so dass ein Bioakkumulationsfaktor (BAF) von 6 in den Würmern ermittelt wurde. Die Berechnung des BAF von FA konnte nicht durchgeführt werden. Es kam weder zu einer Akkumulation in den Organismen, noch veränderte sich die Konzentration im Sediment. Im OECD-Sediment ließ sich anhand des BAF verdeutlichen, dass FA eher ans Sediment gebunden wurde und, möglicherweise durch seine höhere Lipophilie, gegenüber PCP nur schwer von *L. variegatus* aufgenommen wurde. Angesichts der kurzen Kontaminierungszeiten beider Sedimente änderte sich der BAF im künstlichen Sediment deutlich mit der Zeit. Fünf Tage nach Dotierung wurde der erste Testdurchlauf für 14 Tage gestartet, während der zweite, ebenfalls 14 Tage andauernde Versuch, 21 Tage nach der initialen Kontamination begann. Dieser Zeitunterschied reichte aus, um den BAF deutlich zu verändern. Diese Differenz wurde im natürlichen Sediment nicht nachgewiesen.

Ausblick Nach Abschluss der Experimente mit *Danio rerio* sollen die verschiedenen Aufnahmewege der Substanzen in die Organismen verglichen werden. Fischembryonen nehmen Schadstoffe über das Chorion auf, während der Glanzwurm als Omnivore das Sediment aktiv ingestiert. Somit wäre eine schnellere zeitliche Abnahme der

aufgenommenen Konzentration in Zebrafischembryonen zu erwarten.

Hiermit danke ich recht herzlich den Undergraduate Funds der RWTH Aachen durch Förderung aus der Exzellenzinitiative, die mir einen Forschungsaufenthalt in Finnland und den Aufenthalt auf der SETAC GLB in Dessau ermöglicht haben.

10.40-11.00 • METAB_V 06

Hexabromcyclododecan - Untersuchungen zum Phase I Metabolismus

Essligner, S., Berlin/D (susanne.esslinger@bam.de), Becker, R., Berlin/D, Maul, R., Berlin/D, Nehls, I., Berlin/D

Hintergrund und Ziel Das polybromierte Flammenschutzmittel Hexabromcyclododecan (HBCD) wird vorwiegend als Additiv in Polystyrol-Schäumen eingesetzt und besteht größtenteils aus den Diastereomeren α -, β - und γ -HBCD, mit γ -HBCD als Hauptkomponente (Becher 2005, Heeb et al. 2005, Peled et al. 1995). Bedingt durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen Stereoisomere wird HBCD als potentieller „persistent organic pollutant“ (POP) angesehen, was nicht zuletzt auf der Tatsache des ubiquitären Nachweises von HBCD in Sedimenten bis in den unteren $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich sowie auf der Bioakkumulation in diversen aquatischen Organismen beruht (de Wit 2002, de Wit et al. 2006). In Biota dominiert im Gegensatz zum technischen Gemisch das α -HBCD die Isomerenverteilung (Law et al. 2005).

Mit der Metabolisierung von HBCD haben sich bislang nur wenige Untersuchungen beschäftigt. So beschrieben Zegers et al. (2005) anhand von disatereomerenspezifischen Untersuchungen das Auftreten monohydroxylierter Verbindungen sowie eine Änderung der stereoisomeren Signatur des HBCDs hin zu einer Anreicherung des α -HBCD. Weiterhin wurde das Auftreten von Pentabrom- und Tetrabromcyclododecadien sowie deren hydroxylierten Verbindungen berichtet (Abdallah et al. 2008, Brandsma et al. 2009, Hiebl und Vetter 2007, Huthala et al. 2006).

Die vorgestellten Ergebnisse basieren auf der Untersuchung von Phase I-Funktionalisierungsreaktionen an reinen HBCD-Enantiomeren und sollen dem besseren Verständnis des HBCD-Metabolismus und der Anreicherung von $(-)\alpha$, $(-)\beta$ - und $(+)\gamma$ -HBCD in Biota-Proben dienen. Im Rahmen der Arbeiten wurden die Geschwindigkeitskonstanten des HBCD-Abbaus bestimmt und verschiedene hydroxylierte HBCDs identifiziert.

Material und Methoden Der Versuchsaufbau basiert auf der Inkubation induzierter Rattenlebermikrosomen, die unter der Zugabe von NADPH mit dem jeweiligen HBCD-Enantiomer versetzt werden. Nach dem Quenching der Reaktion mit eiskaltem Ethylacetat (nach 5, 10, 20, 30, 40 und 50 min) erfolgt die Extraktion durch Ausschütteln im selben Lösungsmittel. Die Analyse wurde mit einem HPLC-MS/MS-System unter Verwendung einer Kombination aus einer C_{18} - und einer chiralen β -PM-Cyclodextrin-Phase durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion Die Geschwindigkeitskonstanten weisen keine Abhängigkeit von der Substratkonzentration auf und folgen somit einer Reaktion erster Ordnung. Die Berechnung der Halbwertszeiten ergab, dass mit Ausnahme des β -HBCDs, welches mit 6,3 min die kürzeste Halbwertszeit aufweist, sich $(-)\alpha$ -und $(+)\gamma$ -HBCD wesentlich langsamer abbauen als ihre entsprechenden Antipoden. Analog dazu zeigen auch die ermittelten Enantiomer-Fraktionen (EF) eine enantiomeren-spezifische Reaktion auf die Inkubationsversuche, was wiederum auf einen selektiven Metabolismus hinweist. Darüber hinaus konnten mono- und dihydroxylierte Metabolite nachgewiesen und erstmals den entsprechenden Ausgangsisomeren zugeordnet werden.

Schlussfolgerungen HBCD unterliegt, wie viele lipophile Xenobiotika dem Phase-I-Metabolismus und wird infolge dessen hydroxyliert. Dabei weist jedes HBCD-Enantiomer ein spezifisches Metaboliten-Muster auf, was eine Zuordnung der hydroxylierten Verbindungen zum entsprechenden HBCD-Enantiomer erlaubt. Anhand von Zeitreihen, der Berechnung von Halbwertszeiten sowie EF-Werten konnte der Verdacht bezüglich eines enantiomeren-spezifischen Metabolismus in Richtung einer Anreicherung von $(-)\alpha$ - und $(+)\gamma$ -HBCD weiter erhärtet werden.

Literatur

M.A.E Abdallah et al., Environ Sci Technol. 2008, 42,459; G. Becher, Chemosphere 2005, 58,989; S.H. Brandsma et al., Environ. Sci. Technol. 2009, 43,6058; C.A. de Wit, Chemosphere 2002, 46,583; C.A. de Wit et al., Chemosphere 2006, 64,209; N.V. Heeb et al., Chemosphere 2005, 61,65; J. Hiebl, W. Vetter, J. Agric. Food Chem. 2007, 55,3319; S. Huhtala et al., Organohalogen Compd. 2006, 68,1987; R.J. Law et al., Environ. Sci. Technol. 2005, 39,281; M. Peled et al., In: „Advances in Organobromine Chemistry II“, Elsevier, 1995,92; B.N. Zegers et al., Environ. Sci. Technol. 2005, 39,2095.

11.00-12.00 Postersession & Kaffee

12.00-13.00 Abschluss-Veranstaltung mit Preisverleihung (Poster / Vortrag) und Schlussworte

13:00 Ende der Tagung, anschließend Möglichkeit zur Bauhaus-Führung

Poster

Das folgende im Tagungsprogramm aufgeführte Poster wurde zurück gezogen:

MONIT_P 02 Mundwerkzeug-Deformation bei Chironomus riparius: Ein geeigneter Indikator für Schadstoffbelastungen? Langer-Jaesrich, M., Tübingen/D, Köhler, H.-R., Tübingen/D, Gerhardt, A., Ibbenbüren/D

Die Abstracts der folgenden Last-Minute-Poster konnten doch noch in den Tagungsband aufgenommen werden, sind aber produktionsbedingt nicht im Tagungsprogramm aufgeführt:

ANALY_P 06 Polyacrylate fiber-water partition coefficients: Experimental data and linear free energy models
Endo, S., Leipzig/D, Droege, S. T. J., Leipzig/D, Goss, K.-U., Leipzig/D

AVAIL_P 09 Resorptionsverfügbarkeit von Polybromierten Diphenylethern aus Hausstaub mit Hilfe eines Verdauungsmodells Finn, F., Berlin/D, Duffek, A., Berlin/D, Sawal, G., Berlin/D, Windmüller, L., Berlin/D

BIODI_P 05 Profitieren Fledermäuse von künstlich angelegten Kleingewässern in der Agrarlandschaft?
Stahlschmidt, P., Landau/D, Lenhardt, P., Landau/D, Swarowsky, K., Landau/D

CHEM_P 11 Untersuchung des Abbauverhaltens atmosphärischer Spurenstoffe, insbesondere leichtflüchtiger organischer Verbindungen (VOCs), durch TiO₂-dotierte Gebäudefarben (Photosan) Kurtenbach, R., Wuppertal/D, Gallus, M., Wuppertal/D, Kleffmann, J., Wuppertal/D, Wiesen, P., Wuppertal/D, Burgeth, G., Stühlingen/D, Duttlinger, W., Stühlingen/D, Maban, M., Karlsruhe/D, Thomas, C., Karlsruhe/D

CHEM_P 12 Polyfluorierte Verbindungen und Polybromierte Diphenylether in datierten Schneeproben aus den Alpen Kirchgeorg, T., Geesthacht/D, Xie, Z., Geesthacht/D, Dreyer, A., Geesthacht/D, Gabrieli, J., Venedig/I, Barbante, C., Venedig/I, Gabrielli, P., Columbus/USA, Thompson, L., Columbus/USA, Ebinghaus, R., Geesthacht/D

CHEM_P 13 Organophosphor-Flammschutzmittel im Oberflächenwasser der küstennahen Umwelt
Bollmann, U., Geesthacht/D, Moeller, A., Geesthacht/D, Xie, Z., Geesthacht/D, Sturm, R., Geesthacht/D, Einax, J. W., Jena/D, Ebinghaus, R., Geesthacht/D

EFATE_P 07 Emission Scenario Documents (ESD) for Biocidal Products: Deficiencies and Inconsistencies
Costa Pinheiro, N., Hannover/D, Hahn, S., Hannover/D, Bitsch, A., Hannover/D

ENDO_P 06 Östrogene Effekte sicher und einfach erfassen mit dem Tilapia-Mucosa-Test Allner, B., Aarbergen/D, Hennies, H., Rheinberg/D, Lühmann, L., Göttingen/D, Hörtgen-Schwarz, G., Göttingen/D, Stahlschmidt-Allner, P., Göttingen/D

ENDO_P 07 Early-life exposure to oestrogen has latent effect on subsequent sexual behaviour and breeding outcome in Zebrafish (*Danio rerio*) colonies Söffker, M., Exeter/GB, Coe, T. S., Exeter/GB, Tyler, C. R., Exeter/GB

KOMBI_P 09 Wird der Effekt einer Pyrethroidbelastung durch ein Fungizid verstärkt? - Ökotoxikologische Bewertung einer Tankmischung im Freiland Lindner, K., München/D, Dawo, U., München/D, Huber, W., München/D

MONIT_P 08 Ökotoxikologische Charakterisierung jordanischer Gewässer Förster, F., Heidelberg/D, Kilani, S., Amman/JOR, Braunbeck, T., Heidelberg/D

MONIT_P 09 Projekt MicroPoll - Überprüfung erweiterter Methoden zur Abwasserreinigung Weil, M.

Flörsheim/D, Abegglen, A., Dübendorf/CH, Kienle, C., Düberndorf/CH, Thonney, D., Lausanne/CH, Magnet, A., Lausanne/CH, Schärer, M., Ittigen/CH

MONIT_P 10 Verteilung von Benzothiazolen und Benzotriazolen entlang des Estuarbereichs der Elbe und Weser
Wolschke, H., Geesthacht/D, Xie, Z., Geesthacht/D, Sturm, R., Geesthacht/D, Ebinghaus, R., Geesthacht/D

MONIT_P 11 Kalibrierung von Passivsammlern (Chemcatcher® und MESCO) für das Monitoring von persistenten Umweltchemikalien in Gewässern Gunold, R., Leipzig/D, Petersen, J., Halle/D, Paschke, A., Leipzig/D, Schüürmann, G., Leipzig/D

MONIT_P 12 Erfolgsüberprüfung des Anwendungsverbots von Tributylzinnverbindungen durch retrospektives Monitoring von archivierten biologischen Proben aus Nord- und Ostsee Rüdel, H., Schmallenberg/D, Kösters, J., Schmallenberg/D, Klawonn, T., Schmallenberg/D, Knopf, B., Schmallenberg/D, Klein, R., Trier/D, Schröter-Kermani, C., Desaau-Roßlau/D

MONIT_P 13 Der Arbeitskreis Umweltmonitoring in der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie
Rüdel, H., Schmallenberg/D, Schwarzbauer, J., Aachen/D

NANO_P 07 Fe-NANOSIT - Ökotoxikologische Bewertung von Fe-basierten reaktiven Nanopartikeln und -kompositstrukturen: Akute und chronische Wirkungstests mit Organismen unterschiedlicher trophischer Ebenen Weil, M., Flörsheim/D, Duis, K., Flörsheim/D, Pothof, A., Dresden/D, Gelinsky, M., Dresden/D, Springer, A., Dresden/D, Mackenzie, K., Leipzig/D, Scholz, S., Leipzig/D

RISK_P 10 Latest Developments of AquaHab - a multispecies test system of laboratory scale for the effect and exposure assessment Dünne, M., Bremen/D, Jastorff, B., Bremen/D, Stan, I., Bremen/D, Slenzka, K., Bremen/D

TEST_P 10 Multiple Effects of Copper on the Freshwater Mussel *Anodonta anatina* (Linnaeus, 1758)
Nugroho, A., P. Bayreuth/D, Frank, H., Bayreuth/D

Die Sortierung der Poster-Abstracts im folgenden Abschnitt:

Alternativen zu Tierversuchen (QSAR, in-vitro)	ALTER_P 01_P 16
Neue Entwicklungen in der Umweltanalytik	ANALY_P_01_P 06
Bioverfügbarkeit: Zusammenhang von Fate und Effekt	AVAIL_P 01_P 09
Biodiversität als Schutzziel: Erfassung und Bewertung	BIODI_P 01_P 05
Chemie der Umweltmedien und Stoffverhalten	CHEM_P 01_P 13
Expositions- und Fate-Modellierung	EFATE_P 01_P 07
Endokrine Disruption: Erfassung, Bewertung, Regulation	ENDO_P 01_P 07
Green Chemistry	GREEN_P01_P02
Multiple Exposition und Kombinationswirkungen	KOMBI_P 01_P 09
Metabolismus und Bioakkumulation	METAB_P 01_P_03
Stoff- und Effektbezogenes Umweltmonitoring	MONIT_P 01_P 13
Nanomaterialien und Umwelt(risiken)	NANO_P 01_P 07
"Omics" in der Ökotoxikologie	OMICS_P 01_P03
Stoffbezogenes Umweltrecht	RECHT_P 01_P 05
Neue Entwicklungen in Risikobewertung und –management	RISK_P 01_P 10
Biotestung und wirkungsbezogene Analytik	TEST_P 01_P 10

Erfassung der differentiellen Genexpression in Zebrafärblings-embryonen mit einem Multiplex-RT-PCR-basierten Testsystem zur Vorhersage chronischer Fischtoxizität: Effekte von Substanzen aus unterschiedlichen Wirkklassen

Lisa Vorberg • Janine Rooth • Nils Klüver • Stefan Scholz • Lixin Yang • Jasmin Lampert • Uwe Straehle • Frank Sacher • Mirco Weil • Karen Duis

L. Vorberg (*) • J. Rooth • M. Weil • K. Duis
ECT Oekotoxikologie GmbH
Böttgerstr. 2-14
65439 Flörsheim am Main, Deutschland
E-Mail: l.vorberg@ect.de

L. Vorberg
Department Aquatische Ökotoxikologie
Goethe-Universität Frankfurt am Main
Siesmayerstr. 70
60323 Frankfurt am Main, Deutschland

N. Klüver • S. Scholz
Department Bioanalytische Ökotoxikologie
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ
04318 Leipzig, Deutschland

L. Yang • J. Lampert • U. Straehle
Institut für Toxikologie und Genetik
Karlsruhe Institut für Technologie
76021 Karlsruhe, Deutschland

F. Sacher
DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Der *Danio rerio*-Embryotest (*DarT*) wurde als Ersatzmethode für den akuten Fischtest zur Substanz- und Abwasserprüfung entwickelt. Für chronische Fischtests gibt es derzeit hingegen noch keine Alternativmethode. Aus diesem Grund wurde der *DarT* um den zusätzlichen Endpunkt differentielle Genexpression zu einem Genexpressions-*Danio rerio*-Embryotest (Gen-*DarT*) erweitert, um mögliche Vorhersagen über chronische Fischtoxizität treffen zu können. Basis des Gen-*DarT*s ist ein Set aus Markergenen, die sensitiv auf Schadstoffexposition reagieren. Erste Ergebnisse haben gezeigt, dass sich der Gen-*DarT* prinzipiell zur Vorhersage chronischer Fischtoxizität eignet. Im vorliegenden Projekt wurde das Testprotokoll um zusätzliche potentiell sensitive Gene erweitert und für die Prüfung von Substanzen aus unterschiedlichen Wirkklassen eingesetzt.

Material und Methoden Nach einer 48stündigen Exposition der Embryonen von *D. rerio* mit anschließender Überprüfung der eingesetzten Substanzkonzentrationen mittels chemischer Analytik werden mithilfe von Markergen-spezifischen Primern und RT-PCR Veränderungen in der Expression der Markergene untersucht. Zur effektiven Analyse der erhöhten Anzahl von Markergenen wurde dazu ein Multiplex-RT-PCR-Verfahren etabliert. Die Auswertung erfolgt mittels hochauflösender kapillarer Gelelektrophorese. Zurzeit wird der Einfluss von basischtoxischen Substanzen (z.B. Diuron und Propanil) und oxidativen Entkopplern (z.B. 2,4,6-Trichlorphenol und Dinoseb) auf die differentielle Expression der ausgewählten Markergene untersucht.

Ergebnisse Die ersten untersuchten Substanzen führten zu einer Veränderung der Expression folgender Gene: *cyp1a* (induziert durch Diuron und Propanil), *hmox-1* (induziert durch Dinoseb, Propanil und 2,4,6-Trichlorphenol), *cathepsin* (induziert durch Propanil), *hspb11* (induziert durch Dinoseb) und *si:ch211-103n10.5* (reprimiert durch Diuron und 2,4,6-Trichlorphenol). Zurzeit werden diese vorläufigen Ergebnisse überprüft und der Einfluss von weiteren Substanzen auf die Expression der Markergene wird untersucht. Anschließend sollen die Ergebnisse der differentiellen Genexpression mit Daten zur chronischen Fischtoxizität verglichen werden, um festzustellen, ob eine Korrelation mit einer ausreichenden Vorhersage-Genauigkeit vorliegt.

Toxizität 3- und 4- gliedriger Heterozyklen und deren Strukturalarme gegenüber *Tetrahymena pyriformis*

Franziska Schramm • Andrea Müller • Heiko Hammer • Albrecht Paschke • Gerrit Schüürmann

F. Schramm (*) • H. Hammer • A. Paschke • G. Schüürmann
Department Ökologische Chemie
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ
Permoserstraße 15
04318 Leipzig, Deutschland
E-Mail: franziska.schramm@ufz.de

A. Müller
Depatment Proteomics,
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ
Permoserstraße 15
04318 Leipzig, Deutschland

Zusammenfassung

Von elektrophilen organischen Substanzen ist bekannt, dass sie stärker toxisch sind als deren kalkulierbare Narkose-Grundtoxizität. Diese erhöhte Toxizität resultiert aus der irreversiblen Reaktion mit beispielsweise nukleophilen Aminosäureseitenketten, wodurch essentielle Proteinfunktionen gestört werden. Leider konnte bisher kein generelles Modell zur Berechnung reaktiver Toxizität von elektrophilen Verbindungen entwickelt werden. In diesem Zusammenhang ist die Kombination von chemischer Reaktivität und Informationen zu Exzesstoxizitäten aus Biotest-Ergebnissen zur Entwicklung von Strukturalarmen ein zukunftsweisender Schritt. Diese Strukturalarme werden als Regelwerk zur Differenzierung von exzesstoxischen Substanzen und Verbindungen mit Toxizitäten im Bereich der Narkosewirkung herangezogen.

In dieser Arbeit präsentieren wir die Biotest-Ergebnisse für 3- und 4-gliedrige Heterozyklen. Zur Erstellung dieser Ergebnisse wurde eine modifizierte Variante des bekannten Wachstumshemmtests an den Ciliaten *Tetrahymena pyriformis* verwendet. Die Untersuchung bekannter Narkotika sowie die anschließende Regression dieser Ergebnisse, führten zur Biotest-spezifischen Narkose-Basisgerade, welche anschließend zur Quantifizierung der reaktivitätsabhängigen Toxizitätserhöhung (T_e) herangezogen wurde. Letztere ist das Verhältnis zwischen der berechneten Narkose- und der experimentell ermittelten Toxizität. Demzufolge bedeuten hohe T_e -Werte auch hohe Exzesstoxizitäten. Die ermittelten T_e -Werte zeigen eine systematische Abhängigkeit zu der Ringgröße und den Substituenteneffekten 3- und 4-gliedriger Heterozyklen. Die resultierenden Strukturalarme können zur Klassifizierung und Einschätzung möglicher Exzesstoxizität für entsprechende Heterozyklen herangezogen werden.

Diese Arbeit wurde durch die EU-Projekte NOMIRACLE (EU Kontrakt No. 003956) und OSIRIS (EU Kontrakt No. 037017) finanziell unterstützt.

Keywords: *Tetrahymena pyriformis*, Heterozyklen, Toxizitätserhöhung, EC₅₀, Strukturalarm

An embryo test with the great pond snail *Lymnaea stagnalis* as screening method to assess substance effects on the developmental stages.

Effrosini Kipourou* • Jennifer Gatzke • Agnes Sieratowicz • Jörg Oehlmann

E. Kipourou (*)
Goethe University Frankfurt am Main,
Biological Department Aquatic Ecotoxicology
Siesmayerstrasse 70,
60323 Frankfurt am Main, Germany
E-Mail (*): E.Kipourou@bio.uni-frankfurt.de

J. Oehlmann
Goethe University Frankfurt am Main,
Biological Department Aquatic Ecotoxicology
Siesmayerstrasse 70,
60323 Frankfurt am Main, Germany

Zusammenfassung

Bioteats investigating effects of chemicals at the embryonal stage may become a novel tool for environmental risk assessment within the next years. These tests could provide an important set of highly relevant biological data interconnecting the embryogenesis of an organism with its population level. Although such tests have already been standardised for fish embryos (OECD TG 212) they are widely missing for invertebrate species. The latter play an important ecological role and represent 95% of the living species. Within these, arthropods and molluscs are the two largest groups.

Aquatic effect concentrations for risk assessment purposes of chemicals are often determined in standardised test protocols with invertebrates using adult oligochaets (OECD TG 225) or juvenile daphnids (OECD TG 202, 211) and dipterans (OECD TG 218, 219). In contrast, tests with representatives of the diverse and widespread molluscan clade are still lacking.

Recently, the OECD has published a “Draft Detailed Review on Mollusc Life Cycle Toxicity Testing” including proposals for appropriate test organisms and standard protocols. Cointantaneous, the environmental authorities of Great Britain and Germany conduct a project dealing with the validation of a partial life cycle test with the mudsnail *Potamopyrgus antipodarum*. In addition to this initiative the authors want to include the assessment of effects on the sensitive developmental stage into the evaluation of chemicals. Therefore, we present a fast, easily applicable and practical embryo test with the great pond snail *Lymnaea stagnalis*.

Newly laid egg clutches were separated and single eggs exposed to concentrations series of two reference chemicals. Transition (or halt) to the subsequent developmental stage, eye and heart formation, heart rate, hatching time, malformations and developmental progress of each egg were recorded daily. Based on our results and the investigated endpoints we present a potential test design for aquatic substance screenings. Furthermore, these tests could be applied with different temperatures in order to estimate the impact of climate change on early life stages.

In silico Module für integrierte Teststrategien (ITS) zur Bioakkumulation

Monika Nendza

M. Nendza
Analytisches Laboratorium,
Bahnhofstraße 1,
24816 Luhnstedt, Deutschland
E-Mail: nendza@al-luhnstedt.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Die effiziente Bewertung des Bioakkumulationspotentials von Chemikalien unter REACH anhand integrierter Teststrategien (ITS) erfordert vielfältige Werkzeuge. Bevor Tierversuche durchgeführt werden, sollten auch Informationen aus den chemischen Strukturen und physiko-chemischen Eigenschaften ausgewertet werden, die Hinweise auf entweder sehr hohe (Biokonzentrationsfaktor (BCF) > 2000) oder niedrige Bioakkumulation liefern können.

Material und Methoden Für 514 Stoffe wurden experimentelle BCF Daten in drei Datensätzen (Test-, Validierungs-, Überprüfungsdaten) zusammengestellt. Deskriptoren der zwei- und dreidimensionalen chemischen Strukturen und physiko-chemischen Eigenschaften wurden u.a. mit public-domain Programmen (SPARC, Episuite) berechnet. Die Klassifizierungsstatistik wurde als Konkordanz, Sensitivität, Spezifität und Effizienz bestimmt.

Ergebnisse In silico Modelle erlauben die Abschätzung des Bioakkumulationspotentials von Stoffen. Die geeignete Anordnung verschiedener Module in einem hierarchischen Schema beginnt zunächst mit der binären Klassifizierung von Stoffen als (nicht) bioakkumulativ. Anschließend erfolgt die Präzisierung anhand von, zum Beispiel, (quantitativen) Struktur-Wirkungsbeziehungen (QSARs), Read-across und ADME Modellen. Besonderes Augenmerk erfordert die Berücksichtigung der Anwendungsdomänen sowohl der einzelnen Module als auch ihrer Kombination im ITS.

Diskussion Wenn die Recherche nach vorhandenen Daten keine geeigneten Ergebnisse liefert, ist der nächste Schritt zur Bewertung von Stoffen unter REACH der Einsatz von in silico Modellen. Diese liefern für mehr als 50 % der Stoffe ausreichende Evidenz für eine abschließende Bewertung des Bioakkumulationspotentials. Für die verbleibenden Stoffe können physiko-chemische Informationen ein reduziertes Testdesign begründen.

Schlussfolgerungen In silico Module stellen wichtige Komponenten integrierter Teststrategien (ITS) zur Bioakkumulation dar, die ein erhebliches Einsparpotential (> 50 %) bei Tierversuchen bieten.

Mischungstoxizität von Biozid-Produkten im *Danio rerio* Embryo Test

Anja Coors * • Jan Heinrich • Anja Kehrer • Eberhard Küster • Monika Möder

A. Coors (*) • J. Heinrich
ECT Oekotoxikologie GmbH,
Boettgerstr. 2-14,
65439 Flörsheim a.M., Deutschland
E-Mail: a.coors@ect.de

A. Kehrer
Umweltbundesamt,
Wörlitzerplatz 1,
06844 Dessau-Roßlau, Deutschland

M. Möder • E. Küster
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ,
Permoserstr. 15,
04318 Leipzig, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Biozid-Produkte enthalten oftmals mehr als einen Wirkstoff und darüber hinaus Begleitstoffe, die unter Umständen umweltrelevant sein können (sog. bedenkliche Beistoffe, „*substances of concern*“). Für die Zulassung ist eine Berücksichtigung von möglichen additiven und synergistischen Kombinationswirkungen dieser Komponenten erforderlich, die im Falle von additiven Wirkungen möglicherweise mit Hilfe des Konzeptes der Konzentrationsadditivität abgeschätzt werden können. Darüberhinaus könnten nach diesem Prinzip auch Auswaschungen von Biozid-Produkten bewertet werden. Diese Auswaschungen (sog. Eluate) unterscheiden sich hinsichtlich der Mengenanteile und Konzentrationen der Einzelkomponenten unter Umständen erheblich von den ursprünglich eingesetzten Produkten und stellen insbesondere bei Holzschutzmitteln und Anti-Fouling Produkten den umweltrelevanteren Eintrag dar. Der Fischembryotest mit dem Zebrabärbling wurde im Rahmen dieses Projektes auf seine Eignung als Screening-Methode für die Konzentrationsadditivität von Biozid-Wirkstoffen untersucht.

Material und Methoden Im Rahmen eines vom Umweltbundesamt geförderten Projektes (FKZ 360 04 029) wurden vier Holzschutzmittel-Produkte im Fischembryotest untersucht. Jeweils zwei der vier Produkte enthalten die gleiche Wirkstoffkombination, allerdings in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen und Formulierungen. Für die in den Produkten enthaltenen Biozid-Wirkstoffe (Fenoxy carb, Propiconazol und IPBC) sowie zwei weitere Pestizide (Tebuconazol und Thiacloprid) wurden zur Ermittlung der LC₅₀ (Konzentration mit 50% Mortalität) Konzentrations-Wirkungskurven erstellt. Aus diesen Werten wurde die zu erwartende Toxizität des Produktes mit Hilfe des Konzeptes der Konzentrationsadditivität berechnet und mit der gemessenen Toxizität der Produkte verglichen. Die Durchführung des Fischembryo Tests erfolgte generell in Anlehnung an den Richtlinienentwurf der OECD, wobei die Fischeier für 48 h statisch in Glasgefäßen exponiert wurden. Die Konzentrationen der Wirkstoffe wurden in allen Tests durch chemische Analytik überprüft.

Ergebnisse Die im DarT bestimmten LC₅₀ (48 h) für die bisher untersuchten drei der fünf Einzelwirkstoffe lagen jeweils im oberen Bereich der Bandbreite der akuten Toxizität bei unterschiedlichen Fischarten (LC₅₀ 96 h, adulter Fisch). Für die Wirkstoffe Propiconazol und Fenoxy carb wurde neben den vier Standardkriterien für die Bestimmung der Mortalität die Ausbildung eines geschlossenen Blutkreislaufs als weiteres wichtiges Kriterium identifiziert. Erste Ergebnisse deuten an, dass sich die Toxizität der Biozid-Produkte im DarT gut anhand der Toxizität der Einzelwirkstoffe mit Hilfe des Konzeptes der Konzentrations-Additivität vorhersagen lässt.

Diskussion Die Untersuchung pestizider Wirkstoffe im Fischembryo Test hat weitere Belege geliefert, dass dieser Test auch für Substanzen mit spezifischen Wirkmechanismen eine Abschätzung der akuten Fischtoxizität erlauben kann. Weiterhin lässt sich anhand dieser ersten Ergebnisse erwarten, dass eine Abschätzung der Toxizität von Biozid-Produkten anhand der Konzentrationsadditivität möglich ist, wobei noch laufende Untersuchungen gegebenenfalls Einschränkungen dieser Erwartung für bestimmte Formulierungen oder Wirkstoffkombinationen ergeben werden.

Schlussfolgerungen Erste Ergebnisse dieses Projektes deuten darauf hin, dass der Fischembryo Test als Alternative zum akuten Fischtest auch für die Untersuchung von Mischungen von Pestiziden bzw. Biozid-Produkten eingesetzt werden kann.

The influence of different exposure scenarios on the sensitivity of the Zebrafish-Embryo-Test (ZFET) for pesticide testing

Lambert Bodewein • Arne Wichmann • Henner Hollert • Martina Fenske

L. Bodewein • A. Wichmann • H. Hollert
RWTH-Aachen, Institute for Environmental Research (Bio V)
Worringerweg 1,
52074 Aachen, Germany

L. Bodewein • A. Wichmann • M. Fenske
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME,
Forckenbeckstraße 6,
52074 Aachen, Germany
E-Mail: lambert.bodewein@rwth-aachen.de

Background and aims Despite of the hitherto success in establishing the zebrafish embryo toxicity test (ZFET) as an adequate alternative to the animal-based fish acute toxicity test, a thorough validation of the test method in terms of its suitability for certain groups of chemicals (like pesticides) and in terms of the technical procedures is still pending. Current research and references from the literature suggest that the confinement of the test duration to the first 48 hours post fertilization (hpf) may derivate the sensitivity of the ZFET for certain test compounds. Hence, to further investigate the influence of the exposure time on the test outcome, ZFETs were conducted for prolonged test periods of up to 120 hpf to study influencing factors like oxygen supply and the surface/volume ratios of the test cavities of 24 and 96-well plates. Particular attention was given to the sub-lethal effects occurring before and after 48 hpf to scrutinise the differences contributing to the apparent exposure time-related increase in the ZFET sensitivity.

Material and Methods Zebrafish embryos were exposed to several individual pesticides for a period of up to 120hpf in either 24- or 96-well plates, containing 2ml or 200 μ l of test solution respectively. In addition to the 48h assessment for standard lethal and non-lethal endpoints further abnormalities like 'no hatching' and no 'response to tactile stimulus' were recorded to specifically take account of effects occurring between 48 and 120 hpf. The oxygen saturation profiles in both well-plate types were measured either with or without exposure, using opto-electronic microsensors (Presens).

Results The EC₅₀ values for the selected pesticides differed depending on the exposure period at the time of observation. The findings also gave clear evidence that the LC₅₀ values based only on lethal effects after 48hpf, underestimate lethal consequences in the eleuthero-embryos. Interestingly, embryos appeared to be slightly more sensitive to exposure in 24- than in 96-well plates. The oxygen saturation was found to be lower and less stable in the 96-well-plates.

Discussion and conclusion Conflicting trends, from toxicity-increase to embryo-recovery, were found for the ZFET with an extended test period of 120h hours, at least for the pesticides tested. It is suggested that the recording of standard lethal endpoints within the first 48hpf only is not sufficient to realistically assess the toxicity of pesticides but that the inclusion of further non-lethal effects could help to considerably increase the sensitivity of the ZFET. The use of 96-well instead of 24-well plates for the ZFET to account for a higher throughput, was deemed suitable if semi-static renewal test conditions were provided to ensure optimal oxygen saturation and maintenance of test concentrations.

My participation at the SETAC-GLB 2010 in Dessau is sponsored by the Undergraduate Funds of the RWTH-Aachen with the help of funds from the Initiative of Excellence.

Einfluss von Lösungsmittel und Dosierungsmethode auf die Toxizität von Chemikalien im zell-basierten *in vitro* Testsystem

Katrin Tanneberger • Angeles Rico-Rico • Nynke I. Kramer • Frans J.M. Busser • Joop L.M. Hermens • Kristin Schirmer

K. Tanneberger • K. Schirmer (*)
Eawag, Swiss Federal Institute for Aquatic Sciences
Department of Environmental Toxicology
Überlandstrasse 133
8600 Dübendorf, Schweiz
E-Mail: kristin.schirmer@eawag.ch

A. Rico-Rico
INIA
Department of Environment
Ctra de la Coruña, Km 7
28040 Madrid, Spanien

N. I. Kramer • F. J.M. Busser • J. L.M. Hermens
University of Utrecht
Institute for Risk Assessment Sciences
Yalelaan 2
3585 CM Utrecht, Niederlande

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Mit der Inkraftsetzung der EU Chemikalienrichtlinie REACH geht ein dramatischer Anstieg an Tierversuchen für toxikologische Tests einher und die Suche nach alternativen Methoden ist dringend. Eine viel versprechende Möglichkeit ist die Verwendung von zell-basierten Testsystemen. Bisher ist jedoch noch nicht viel über das Verhalten von Chemikalien in diesen Systemen bekannt. Ziel dieser Studie war es, den Einfluss von Lösungsmitteln und Art der Dosierung der Chemikalien auf die Zelltoxizität zu untersuchen. Dabei wurden bewusst Chemikalien mit gleichen Wirkmechanismen aber mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften ausgewählt.

Material und Methoden Drei Chemikalien mit einem breiten Spektrum an Hydrophobizität und Volatilität wurden ausgewählt, 1,2-Dichlorobenzol (1,2-DCB), 3,4-Dichloroaniline (3,4-DCA) und Sodium Dodecyl Sulfat (SDS). Von den gewählten Chemikalien ist 1,2-DCB die hydrophobste und volatilste und SDS die hydrophilste und am wenigen flüchtigste Chemikalie. 3,4-DCA ist mit einem $\log K_{ow}$ 2.37 eher hydrophob aber nicht volatil. Toxizitätstest wurden in 24-well Mikrotiterplatten durchgeführt. Mit Hilfe von drei verschiedenen Lösungsmitteln und zwei Dosierungsmethoden wurden die Chemikalien auf die von uns gewählte Kiemenzelllinie der Regenbogenforelle, RTgill-W1, appliziert. Der Toxizitätstest wurde weiterhin mit der chemischen Analyse der Testchemikalien kombiniert, um die im Well vorhandene Chemikalienkonzentration zu bestimmen.

Ergebnisse und Diskussion Die Toxizität der Testchemikalien war stark sowohl von der Wahl des Lösungsmittels als auch von der Dosierungsmethode abhängig. Der Einfluss war am stärksten für die hydrophobste und volatilste Chemikalie, 1,2-DCB. Weiterhin konnten wir zeigen, dass bestimmte Kombinationen aus Testchemikalie, Lösungsmittel und Art der Dosierung zu einer inhomogenen Verteilung der Chemikalie im Well führen und somit die Bioverfügbarkeit der Chemikalie beeinflussen. Dies resultierte in großen quantitativen Unterschieden in der Toxizität.

Schlussfolgerungen Unsere Studie zeigt, dass es wichtig ist eine homogene Verteilung der Chemikalie im Expositionsmedium zu sichern. Dies wird in unserem Falle nur durch das indirekte Dosieren erreicht. Wobei allerdings die für die Zellen tatsächlich verfügbare Chemikalienkonzentration viel niedriger als die nominal zugesetzte Konzentration ist. Zusammenfassend zeigen wir, dass die Art und Weise der Exposition einen wesentlichen Einfluss auf messbare Effekte im zellbasierten Testsystem hat. Das ist auch insbesondere im Zusammenhang mit den jetzt propagierten Hochdurchsatzverfahren von großer Wichtigkeit. Das von uns gewählte System ist ein dynamisches, d.h. die Konzentrationen verändern sich über die Zeit. Die Entwicklung passiver Dosierungssysteme würde deine konstante Expositionskonzentration gewährleisten.

DFT Reaktionsbarrieren elektrophiler Michael-Reaktionen: Modellierung reaktiver Toxizität

Denis Mulliner • Gerrit Schüürmann*

D. Mulliner • G. Schüürmann
UFZ Department Ökologische Chemie
Helmholtz Zentrum für Umweltforschung
Permoserstr. 15
04318 Leipzig, Deutschland

D. Mulliner • G. Schüürmann
Institut für Organische Chemie
Technische Universität Bergakademie Freiberg
Leipziger Str. 29
09596 Freiberg, Deutschland

Die kovalente Bindung toxischer Chemikalien an Proteine und deren Seitenketten ist ein Schlüsselmechanismus der reaktiven Toxizität. In dieser Arbeit wurde die Reaktion von Methanethiol (MeSH) mit einer Reihe von α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen, welche als reaktiv toxisch bekannt sind, theoretisch untersucht. Das weiche Nukleophile MeSH dient als Modell für die nukleophilen Zentren in Proteinen. In Chemoassays wurde bereits gezeigt, dass die reaktive Toxizität von Michaelakzeptoren durch deren Reaktivität gegenüber dem Tripeptid Glutathion, $\log k_{GSH}$, quantitativ modelliert werden kann.

Für den hier vorfolgten quantenchemischen Ansatz zur Toxizitätsmodellierung wurden die Geometrien der Reaktanden sowie die der Übergangszustände der Reaktionen von 37 α,β -ungesättigter Estern, Ketonen und Aldehyden mit MeSH mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie optimiert. Neben der Reaktion der neutralen Michaelakzeptoren wurde ein zweiter Reaktionspfad mit einer vorangehenden katalytischen Protonierung des Carbonylsauerstoffs berücksichtigt. Für die zwei Reaktionspfade wurden jeweils mehrere Reaktanden- und Übergangszustandskonformere identifiziert und die zugehörigen Reaktionsbarrieren zu zwei gewichteten Barriereföhnen ΔE_w^\ddagger (neutraler Reaktionspfad) und $\Delta E_w^{\ddagger+}$ (katalytisch Protonierung) zusammengefasst. Während ΔE_w^\ddagger nur schlecht mit $\log k_{GSH}$ korreliert, wurde für $\Delta E_w^{\ddagger+}$ ein Regressionsmodell mit $r^2 = 0.95$ entwickelt, dass neben mechanistischen Informationen auch die Möglichkeit für in silico Reaktivitäts- und Toxizitätsscreenings von Michaelakzeptorsystem liefert.

Diese Arbeit wurde vom EU Projekt OSIRIS (IP, Vertragsnr. 037017) und der Helmholtz Graduiertenschule HIGRADE unterstützt.

Entwicklung eines Chemoassays mit einem Lysinanalogen zur Bestimmung toxizitätsrelevanter Reaktivitäten

Stefanie Finsterbusch • Albrecht Paschke • Gerrit Schüürmann

S. Finsterbusch (*) • A. Paschke • G. Schüürmann
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ,
Permoserstraße 15,
04318 Leipzig, Deutschland
E-Mail: stefanie.finsterbusch@ufz.de

G. Schüürmann
TU Bergakademie Freiberg,
Leipziger Straße 29,
09596 Freiberg, Deutschland

Zusammenfassung

Neben ethischen Gründen erfordert auch die Umsetzung der europäischen Chemikalienverordnung REACH eine Reduzierung von Tierversuchen. Deshalb sind gute, effektive und günstige Alternativen nötig, um schädliche Wirkungen chemischer Substanzen auf Organismen untersuchen und abschätzen zu können. Eine Option ist es, ein geeignetes Surrogat für ein reaktives Zentrum in biologischen Makromolekülen des Organismus zu finden. Dieses Projekt hat zum Ziel, die primäre Aminofunktion der in Peptiden enthaltenen Lysinseitenkette strukturell zu einer Modellverbindung zu vereinfachen. Damit kann ihre Reaktivität gegenüber Schadstoffen getestet werden. Es wurde ein Assay entwickelt, in dem das primäre Amin als Modellnucleophil selektiv zu einem Fluorophor umgesetzt und spektrometrisch quantifiziert wird. Während des Reaktionsverlaufs kann somit die Abnahme eines der Edukte beobachtet werden. Anschließend wird daraus die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen Amin und elektrophilem Schadstoff berechnet. Mit Hilfe dieses Verfahrens ist es möglich, verschiedene Substanzen anhand ihrer Reaktivität gegenüber dem Lysinanalogen zu differenzieren und zu untersuchen, ob ein Zusammenhang zu aquatischen Toxizitätsdaten gegeben ist.

Modellierung der metabolischen Halbwertszeit organischer Umweltchemikalien

Wolfgang Janzen • Ralph Kühne • Gerrit Schüürmann

W. Janzen (*) • G. Schüürmann

UFZ-Department Ökologische Chemie,
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ,
Permoserstraße 15,
D-04318 Leipzig, Deutschland
und

Institut für Organische Chemie,
Technischen Universität Bergakademie Freiberg,
Leipziger Str. 29, 09596 Freiberg
E-Mail: wolfgang.janzen@ufz.de

R. Kühne

UFZ-Department Ökologische Chemie,
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ,
Permoserstraße 15,
D-04318 Leipzig, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Die metabolische Halbwertszeit dient als Ausgangsinformation für die Vorhersage des Umweltverhaltens der Stoffe in aquatischen Ökosystemen. Doch die entsprechenden experimentellen Werte sind aufgrund hoher Kosten und ethischer Aspekte bei in vivo Tests nur für eine geringe Zahl der heute verwendeten chemischen Stoffe verfügbar. Deshalb ist im Hinblick auf REACH die Verwendung von in silico Methoden zur Vorhersage umweltrelevanter Eigenschaften bedeutsam. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, systematische Zusammenhänge zwischen chemischen Strukturmerkmalen der Stoffe und ihren Abbau-Halbwertszeiten abzuleiten und damit ein entsprechendes Prognosemodell (Struktur-Aktivitäts-Beziehung, QSAR) zu entwickeln.

Material und Methoden Ausgangspunkt für die Modellierung sind experimentelle Daten zur Halbwertszeit des metabolischen Abbaus im Fisch für ca. 600 chemische Stoffe und eine daraus entwickelte publizierte Inkrementmethode als Referenzmodell (Arnot et al. 2009). Zur Vorhersage wurde mit Hilfe des hauseigenes Programmsystems ChemProp (Schüürmann et al. 1997) ein Read-across-Modell mit auf atomzentrierten Fragmenten (ACF) basierter Ähnlichkeitsbestimmung (Kühne et al. 2009) erstellt. Darüber hinaus wird eine Weiterentwicklung der Fragmentmethode präsentiert.

Ergebnisse Je nach Strenge der ausgewählten Ähnlichkeitsgrenze variieren q^2 (Korrelationskoeffizient der Vorhersage) und der Anteil vom Gesamtdatensatz der mit der ACF-Methode vorhersagbaren Stoffe von 0,72 und 100% bis 0,88 und 47%. Die Weiterentwicklung der Fragmentmethode liefert eine verbesserte Statistik.

Diskussion Die Vorhersagegenauigkeit mit dem ACF-Ansatz ist mit den Fragmentmethoden vergleichbar oder ist sogar höher, wenn eine hohe Read-across-Ähnlichkeitsgrenze eingestellt ist.

Schlussfolgerungen Mit den vorgestellten Methoden stehen zwei komplementäre Ansätze für die Vorhersage der metabolischen Halbwertszeit zur Verfügung.

Danksagung Der Europäischen Kommission wird für die finanzielle Unterstützung über das Projekt OSIRIS (Vertrag Nr. 037017) gedankt.

Literatur

Arnot JA, Meylan W, Tunkel J, Howard PH, Mackay D, Bonnell M, Boethling RS. 2009. A quantitative structure-activity relationship for predicting metabolic biotransformation rates for organic chemicals in fish. *Environ. Toxicol. Chem.* **28**: 1168-1177.

Kühne R, Ebert R-U, Schüürmann G 2009. Chemical domain of QSAR models from atom-centered fragments. *J. Chem. Inf. Model.* **49**: 2660-2669.

Schüürmann G, Kühne R, Kleint F, Ebert R-U, Rothenbacher C, Herth P. 1997. A software system for automatic chemical property estimation from molecular structure. In: Chen F, Schüürmann G (eds) Quantitative Structure-Activity Relationships in Environmental Sciences – VII. SETAC Press, Pensacola, FL, USA, pp. 93-114.

Atomzentrierte Fragmente zur Charakterisierung der chemischen Domäne von QSAR-Modellen

Ralph Kühne • Ralf-Uwe • Ebert Gerrit Schüürmann

R.-U. Ebert • R. Kühne

UFZ-Department Ökologische Chemie,
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ,
Permoserstraße 15,
04318 Leipzig, Deutschland
E-Mail: ralph.kuehne@ufz.de

Gerrit Schüürmann

UFZ-Department Ökologische Chemie,
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ,
Permoserstraße 15,
04318 Leipzig, Deutschland
und

Institut für Organische Chemie,
Technischen Universität Bergakademie Freiberg,
Leipziger Str. 29,
09596 Freiberg, Deutschland

Zusammenfassung

Atomzentrierte Fragmente (ACF) zerlegen Moleküle in einzelne Atome, und charakterisieren die Atome durch ausgewählte Atomeigenschaften, Bindungen zu anderen Atomen, die nächsten Nachbaratome, and optional die übernächsten und weiter entfernte Nachbarn. ACFs liefern eine operative Definition für die Strukturähnlichkeit von Chemikalien. Damit können sie als neues Werkzeug zur Verbesserung von Modellvorhersagen, zur Auswahl eines passenden Modells aus einer Reihe verfügbarer Modelle, zur qualitativen und quantitativen Anwendung des Read-across-Ansatzes, und zur Bestimmung der chemischen Domäne von Modellen verwendet werden.

Bei der Analyse der chemischen Domäne von QSAR-Modellen wird mit Hilfe von ACFs untersucht, ob ein gegebener Stoff bezüglich seiner chemischen Zusammensetzung vom Trainingssatz des jeweiligen Modells abgedeckt ist. Es wird eine Studie präsentiert, die die Anwendung der ACF-Technik zur Charakterisierung der chemischen Domäne von quantitativen and kategorischen Modellen optimiert. Sie umfasst sowohl physikochemische Eigenschaften als auch ökotoxikologische Endpunkte.

Für die finanzielle Unterstützung wird der Europäischen Kommission – über die Projekte OSIRIS (Vertrag Nr. 037017), CAESAR (Vertrag Nr. 022674) and 2-FUN (Vertrag Nr. 036976) – sowie dem Umweltbundesamt Dessau-Roßlau gedankt.

Literatur

Kühne R, Ebert R-U, Schüürmann G 2009. Chemical domain of QSAR models from atom-centered fragments. *J. Chem. Inf. Model.* **49**: 2660-2669.

Tautomerengeneration mittels Branch-and-Bound

Torsten Thalheim • Ralf-Uwe Ebert • Ralph Kühne • Gerrit Schüürmann

T. Thalheim (*), R.-U. Ebert, R. Kühne
UFZ-Department Ökologische Chemie,
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ,
Permoserstraße 15,
04318 Leipzig, Deutschland
E-Mail: ralph.kuehne@ufz.de

G. Schüürmann
UFZ-Department Ökologische Chemie,
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ,
Permoserstraße 15,
04318 Leipzig, Deutschland
und
Institut für Organische Chemie,
Technischen Universität Bergakademie Freiberg,
Leipziger Str. 29,
09596 Freiberg, Deutschland

Zusammenfassung

Tautomere Formen eines Moleküls können die Vorhersage von Struktureigenschaften beeinflussen. Diese Effekte wurden bereits mehrfach von verschiedenen Gruppen festgestellt, daraus ergibt sich die Notwendigkeit, dass man für verlässliche Aussagen das Vorhandensein tautomer Formen einer Struktur in Betracht ziehen muss.

In der Vergangenheit wurden bereits viele Methoden vorgestellt, um die Tautomere einer Struktur generieren zu können. Die meisten dieser Methoden basieren auf Mustererkennung und regelbasierten Bewegungen der mobilen Wasserstoffe hin zu anderen schweren Atomen. Der Nachteil dieser Methoden ist die starke Abhängigkeit von den implementierten Regeln. Unser Ansatz versucht diese Abhängigkeit zu umgehen und stellt eine allgemeingültige Lösung dar, da der Branch-and-Bound Algorithmus auf jede Form von Tautomerie angewandt werden kann.

Dieser Algorithmus ist auf Vollständigkeit optimiert, d.h. er produziert alle Tautomere zu einer Struktur, abhängig von der gegebenen Tautomeriedefinition. Mit wenigen und trotzdem einfachen Entscheidungen wie Symmetrieerkennung wird die Entwicklung des Lösungsbaums durch den Branch-and-Bound frühzeitig in die richtigen Regionen gelenkt und unnötiger Rechenaufwand durch präsentierte falsche Lösungen vermieden.

Der Algorithmus wurde mit diversen Tautomeriedefinitionen probiert und die Ergebnisse analysiert. Die Variante, welche die wichtigsten Fälle von Tautomerie abdeckt, wurde als Beispiel für die Fallstudie gewählt und wird genauer vorgestellt. Die Bewertung des Tautomeropotentials eines großen Teils der EINECS (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances) Datenbank mit rund 70000 Strukturen ist innerhalb weniger Minuten abgeschlossen.

Diese Arbeit wurde vom EU Projekt OSIRIS (IP, contract no. 037017) sowie der Graduiertenschule HIGRADE unterstützt.

Entwicklung einer Ersatzmethode am Hühnerei zur Testung endokriner Disruptoren

Peter Winter • Jessica Scheider • Jörg Oehlmann

P.Winter (*)
GenXPro GmbH
Altenhöferalle 3,
60438 Frankfurt am Main
E-Mail: pwinter@genxpro.de

J.Scheider • J.Oehlmann
Goethe-Universität Frankfurt/Main
Siesmayerstrasse 70, Geb. A
60323 Frankfurt, Main

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Im Rahmen dieser Arbeit wird die Entwicklung einer Ersatzmethode zum Test hormonell wirksamer Chemikalien angestrebt, die vor allem toxikologische Chemikalentests an Ratten und Mäusen ersetzen soll. Derzeit werden solche Untersuchungen auf östrogen bzw. (anti-)androgen wirksame Umweltchemikalien *in vivo* mit dem Uterotrophen Assay sowie dem Hershberger-Test bei Ratten durchgeführt. Beide erfassen nicht den sich entwickelnden Embryo als empfindlichstes Lebensstadium und sind zudem unter Tierschutzaspekten problematisch. Akzeptierte Tierersatzsysteme befinden sich zurzeit in der Entwicklungsphase. Diese Systeme haben den Vorteil, dass morphologische Veränderungen von bspw. Fischembryonen früh makroskopisch sichtbar sind. Nachteilig ist allerdings, dass i) die Gonadenentwicklung beim Fisch nicht durch die gleichen Hormonstrukturen und Hormonrezeptoren gesteuert werden wie bei Säugern und ii) auch hier nur eine geringe Beschreibung der molekularen Vorgänge über einzelne Markergene erfolgt. Gefordert ist daher ein ethisch und juristisch unbedenkliches Tierersatzsystem, das 1., soweit mit Modellen möglich die embryonale Entwicklung der Gonaden allgemein abbildet, 2. auf gleiche oder ähnliche Hormone und Hormon-Mimetika reagiert, 3. Abbau und Verstoffwechslung der Substanzen durch das Muttertier ausschließt, 4. Gonaden-verändernde Vorgänge auf der molekularen Ebene beschreibt und 5. Datenbank-fähige, allgemeingültige Beschreibungen der Substanzwirkungen liefert.

Material und Methoden Mit Hilfe der digital unterstützten, genomweiten Untersuchungsmethode SuperTag Digital Gene Expression (STDGE) Profiling kann der gesamte Satz exprimierter mRNA von Geweben analysiert werden. Mit klassischen morphologischen und histologischen Analysetechniken korreliert, kann so ein Prescreening der Effekte auf physiologischer und Transkriptom-Ebene einer Chemikalie im Rahmen von REACH durchgeführt werden. Die Dosis-Wirkungs-Beziehung von Stoffen kann damit schon in geringen Konzentrationen quantitativ erfasst werden, bereits bevor morphologische oder histologische Veränderungen beobachtet werden. Wir haben die Auswirkungen von TBT und Bisphenol A als Modellsubstanzen auf die Histologie und Genexpression bei frühesten (E6) und späteren (E19) Entwicklungsstadien von Hühnerembryonen morphologisch, histologisch und per STDGE Profiling untersucht.

Schlussfolgerung Generell ist die Aussage- und Vorhersagekraft bestehender und sich in der Entwicklungsphase befindlichen Testsysteme vor allem deshalb eingeschränkt, weil die Nachweissysteme [bspw. morphologische und histologische Beschreibungen wie z.B. beim „chorioallantoic membrane“ (CAM)-Test oder „chick embryotoxicity screening“ (CHEST)-Test] wenig sensitiv sind. Insbesondere liefern sie keine Beschreibung der Vorgänge auf molekularer Ebene, wie sie die Ebene der Genprodukte als direkter Ausdruck der durch Stoffeinwirkung veränderten Genaktivität darstellt. Damit liefern sie keine Erklärung für die beobachtete Wirkung der Substanzen. Durch das Verfahren kann: 1. weitgehend auf In-vivo-Tierversuche verzichtet werden (Anwendung der 3R-Regel Replacement, Reduction und Refinement nach RUSSEL & BURCH 1959), 2. nicht nur auf androgene und östrogene, sondern auch auf anti-androgene sowie anti-östrogene Wirkung von Substanzen geprüft werden, 3. schnell und effektiv gescreent werden, ob - und wenn ja, wie - eine Testsubstanz in die Entwicklung eines Embryonen eingreift und 4. für alle Prüfsubstanzen ein gleichartiger, umfassender Satz standardisierter, quantitativer und reproduzierbarer Daten erhoben werden, der übergreifend in jedem geeigneten Labor nachvollzogen werden kann.

Etablierung der intestinalen Fischzelllinie, RTgutGC, als *in vitro* Modell für Physiologie und Toxikologie

Nadine Bramaz • Kristin Schirmer

N. Bramaz • K. Schirmer
Eawag,
Überlandstrasse 133,
8600 Dübendorf, Switzerland
E-Mail: nadine.bramaz@eawag.ch; kristin.schirmer@eawag.ch

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Der Darm ist ein wichtiges Organ für Nährstoffaufnahme, Regulation des Ionenhaushaltes und der Abwehr von Krankheitserregern. Jedoch können auch Umweltschadstoffe aus der Nahrung über den Darm in den Fisch gelangen. *In vitro* Modelle von Zellen des Fischdarms könnten helfen, solche Prozesse besser zu verstehen. Vor diesem Hintergrund ist es Ziel unserer Arbeit, die intestinale Fischzelllinie, RTgutGC, für physiologische und toxikologische Untersuchungen zu etablieren. Der Fokus der hier vorgestellten Arbeit liegt auf der Charakterisierung der Induzierbarkeit des Phase1 Enzyms des Schadstoffmetabolismus, Cytochrome CYP1A, und der Etablierung eines 2-Kompartmentsystems für Nähr- und Schadstofftransportstudien.

Material und Methoden Die RTgutGC Zelllinie wurde aus einer Primärkultur von distalen Darmzellen einer Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*) entwickelt (Kawano et al., Aquaculture nutrition 2010, doi: 10.1111/j.1365-2095.2010.00757.x). Die Kultivierung erfolgt routinemässig in Leibovitz L-15 Zellkulturmedium mit 5 oder 10% fötalem Kälberserum (FKS). Die Induzierbarkeit von Cytochrome CYP1A wurde über die Messung der Enzymaktivität, quantifiziert als 7-Ethoxyresorufin-O-deethylase (EROD), verfolgt. Für die Etablierung des 2-Kompartmentsystems wurden die Zellen auf permeablen Membranen mit einem Porendurchmesser von 0.4 µm ausgesät und der Widerstand des sich bildenden Epithels (TER - Transepithelial Resistance) als Mass für die Dichtheit des Zellverbandes gemessen.

Ergebnisse und Diskussion Exposition der RTgutGC Zellen gegenüber 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) und Benzo(a)pyren (BaP), zwei bekannten Induktoren des CYP1A Enzyms, führte tatsächlich zu einer konzentrationsabhängigen EROD Aktivität. Mit EC50 Konzentrationen von ~18 pM für TCDD und ~23 nM für BaP nach 24 h Exposition im Beisein von 5% FKS ist die Zelllinie in ihrer Sensitivität vergleichbar mit der Leberzelllinie der Regenbogenforelle, RTL-W1. Die RTgutGC Zellen waren zudem in der Lage, sich sowohl bei 5% oder 10% FKS auf den permeablen Membranen anzuheften. Allerdings war eine Reihe von Optimierungsschritten erforderlich, um einen erhöhten Widerstand des Zellverbandes zu erzielen.

Schlussfolgerungen Die RTgutGC Zellen stellen die erste Zelllinie vom Darm eines Fisches dar. Der Besitz induzierbarer CYP1A Aktivität weisst auf einen aktiven Schadstoffmetabolismus in den Zellen hin. Immunhistochemische Färbungen müssen als nächstes zeigen, inwiefern der Zellverband über typische Strukturen eines Epithels, wie Tight Junctions, verfügt.

PropertEst: Bestimmung der Anwendungsdomäne von QSAR-Modellen mittels ACF und Klassifizierungsmodellen

Martin Müller • Frauke Stock

M. Müller (*)
Fraunhofer IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
E-Mail: martin.mueller@ime.fraunhofer.de

F. Stock
Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Bei der Nutzung von QSAR-Modellen ist der Anwendungsbereich des Modells (Anwendungsdomäne) zu beachten um unzulässige Extrapolationen zu vermeiden. Die Eingangsgrößen in das Modell (z.B. der Verteilungskoeffizient log Kow) dürfen nur innerhalb des Bereiches liegen, der durch den Trainingsdatensatz definiert ist (Parameterdomäne). Es ist aber auch zu beachten, dass die Strukturen, für die eine QSAR-Abschätzung durchgeführt wird, den Strukturen des Trainingsdatensatzes ähnlich sind (Strukturdomäne). Weiterhin dürfen Abschätzungen nur dann durchgeführt werden, wenn der toxikologische Wirktyp dem des zugrundeliegenden Modells entspricht (Mechanistische Domäne). Es werden existierende Methoden zur Bestimmung der Anwendungsdomäne sowie deren Implementierung in das Programm PropertEst beschrieben und an Hand eines Testdatensatzes (akute Toxizität für Fische) wird der Effekt auf die Qualität der QSAR-Abschätzung durch Berücksichtigung der Anwendungsdomäne gezeigt.

Material und Methoden Zwei QSAR-Modelle aus dem ECHA-Guidance Document (2008) werden auf einen Datensatz für *Fathead minnow* (http://www.epa.gov/ncct/dsstox/sdf_epafhm.html) angewandt, dabei wird die Strukturdomäne mittels atomzentrierter Fragmente (ACF) und die mechanistische Domäne mittels Kombination verschiedener Klassifizierungsmodelle (Verhaar et al., 1992, Jäckel & Nendza, 1994, von der Ohe et al. 2005) überprüft. Die Implementierung der Modelle in PropertEst weicht teilweise von der Originalmethode ab, diese Abweichungen werden beschrieben und begründet. Zum Vergleich wird die OECD-Toolbox herangezogen.

Ergebnisse Es zeigt sich, dass eine kombinierte Anwendung aller implementierten Klassifizierungsmodelle und der zusätzlichen Überprüfung der Strukturdomäne (im Vergleich zur Anwendung nur einzelner Methoden) die höchste Sicherheit bei den QSAR-Abschätzung gegeben ist. Ausreißer (im Sinne einer Über- oder Unterschätzung der LC50 um mehr als einen Faktor 10) lassen sich dennoch nicht ausschließen. Die Zahl der Strukturen, für die die Modelle angewandt werden können, sinkt bei der kombinierten Anwendung der Methoden dagegen. Dabei werden auch Stoffe ausgeschlossen, für die die QSAR-Abschätzung gut mit den experimentellen Daten übereinstimmende Ergebnisse liefert. Die unterschiedliche Implementierung der Klassifizierungsmethode nach Verhaar in PropertEst und Toxtree führt in Einzelfällen zu deutlich abweichenden Ergebnissen.

Schlussfolgerungen Eine bessere Absicherung von QSAR-Abschätzungen führt zu einer Verkleinerung des Anwendungsbereiches, die Akzeptanz von QSAR-Modellen profitiert jedoch davon. Ziel weiterer Untersuchung soll eine Erweiterung des Anwendungsbereiches durch genauere Analyse der „fälschlich“ ausgeschlossenen Strukturen sein.

CELLSens: Entwicklung einer Strategie zur Vorhersage der akuten Fischtoxizität mittels Fischzelllinien und Fischembryonen

K. Schirmer • K. Tanneberger¹ • N.I. Kramer • M. Knöbel • Frans Busser • S. Scholz • N.C. Bols • L.E.J. Lee • C. Hafner • J. Hermens

K. Schirmer (*) • K. Tanneberger • M. Knöbel
Eawag,
Überlandstrasse 133,
8600 Dübendorf, Switzerland
E-mail: Kristin.Schirmer@eawag.ch

S. Scholz • M. Knöbel
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ,
Permoserstrasse 15,
04318 Leipzig, Germany

L.E.J. Lee
Wilfrid-Laurier University
75 University Avenue West
Waterloo, ON, N2L 3C5, Canada

N.I. Kramer • Frans Busser • J. Hermens
IRAS (Institute for Risk Assessment Sciences)
P.O. Box 80.178,
NL-3508 TD Utrecht, the Netherlands

N.C. Bols
University of Waterloo
Waterloo, ON, N2L 3G1
Canada

C. Hafner
Hydrotox GmbH
Bötzingen Str. 29,
79 111 Freiburg, Germany

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Fische sind die am häufigsten eingesetzten Vertebraten in der regulatorischen Ökotoxikologie. Verschiedene Ansätze zielen auf die Reduktion, Verfeinerung oder den Ersatz dieser Tierversuche. Das Ziel des Forschungsprojektes CELLSens, welches von chemischen Industrie (CEFIC - European Chemical Industry Council) und dem Department of Environment, Food and Rural Affairs (U.K. DEFRA) gefördert wird, ist die Entwicklung einer Strategie zur Reduktion oder dem Ersatz des akuten Fischtoxizitätstests (OECD 203) mit Hilfe von Zelllinien der Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*) und Embryonen des Zebrafärblings (*Danio rerio*).

Material und Methoden Drei Datenbanken (U.S. EPA fathead minnow acute toxicity, Hallo - Registry of Cytotoxicity, UBA-Bericht zur Fischembryotoxizität) dienten als Grundlage zur systematischen Erstellung einer Liste von 60 Referenzsubstanzen mit unterschiedlichsten Toxizitätsniveaus, physikochemischen Eigenschaften und Wirkmechanismen. Um ein detailliertes Wissen über die Substanzen der Referenzliste zu erhalten, wurden Toxizitätstests mit Fischzelllinien und Fischembryonen unter Berücksichtigung verschiedener Dosierungs- und Expositionsbedingungen sowie Endpunktmeßungen durchgeführt und die jeweiligen Expositionskonzentrationen analytisch quantifiziert.

Ergebnisse und Diskussion Bei der Erstellung der Referenzliste zeigte sich, dass es nur für eine geringe Anzahl von Chemikalien vergleichbaren Toxizitätsdaten in den drei Testsystmenen Fisch, Fischembryo und Zelllinien gab (Schirmer et al., Aquatic Toxicology 2008, 90, 128-37). Zudem erlaubten die erstellte Datenbasis sowie experimentelle Untersuchungen eine Analyse des Einflusses der physiko-chemischen Eigenschaften und der Wirkmechanismen der Chemikalien auf die messbare Toxizität (Kramer et al., Toxicology in Vitro 2009, 23, 1372-1379; Tanneberger et al. ES&T 2010, 44, 4775-4781). Abweichungen in den alternativen Testsystmenen von der akuten Fischtoxizität waren erklärbar durch alternative Endpunkte oder (fehlende) metabolische Aktivität.

Schlussfolgerungen Die Vorhersage der akuten Fischtoxizität in Fischzelllinien und Fischembryonen bedarf der Berücksichtigung der tatsächlich verfügbaren Expositionskonzentrationen und der metabolischen Aktivität. Die Testsystme bieten eine Fülle alternativer Endpunkte, welche über die Letalitätsmessung hinaus Mechanismen der Chemikalienwirkungen aufzeigen können.

Chemometrische Bewertung des Gewässerzustandes in der Tatra

Simon Prikler • Paulina Chęsy • Andrzej Parczewski • Jürgen W. Einax

S. Prikler (*) • J. W. Einax
 Friedrich-Schiller-Universität Jena,
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
 Lehrbereich Umweltanalytik,
 Lessingstraße 8,
 07743 Jena, Deutschland
 E-Mail: simon.prikler@uni-jena.de

P. Chęsy • A. Parczewski
 Jagiellonian University,
 Faculty of Chemistry,
 Ingardena 3,
 30-060 Kraków, Poland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Die Tatra ist ein alpines Gebirge im Grenzgebiet zwischen Polen und der Slowakei. Der östliche Teil des Gebirges (Hohe Tatra) unterscheidet sich hinsichtlich der Gesteins- und Bodenart von der West-Tatra. Die Gewässer, die das Gebirge durchziehen, sollten somit ebenfalls hinsichtlich der Elementzusammensetzung differieren. Weiterhin liegt im Untersuchungsgebiet eine ehemalige Uran-Grube, in der noch bis in die 50er-Jahre des letzten Jahrhunderts Uranerz gefördert worden ist (CZERSKI, 2007). Mit Hilfe chemometrischer Methoden soll die Differenzierung der Gewässer im Untersuchungsgebiet objektiv bestätigt und dafür entscheidende Variablen gefunden werden.

Material und Methoden Im Frühjahr 2007 wurden im polnischen Teil der Tatra 22 Wasserproben an 18 Probennahmestellen (PNS) entnommen. Neben der Ermittlung von Vor-Ort-Parametern erfolgte nach Filtration ($d < 0,45 \mu\text{m}$) und Ansäuern die Bestimmung der Konzentration von 30 Metallen und 11 Anionen am Department of Geology and Water Protection der University of Science and Technology in Kraków (MAJCHERCZYK, 2007). Nach Ausschluss derjenigen Messparameter, deren Konzentration in allen Proben identisch war oder unterhalb der Bestimmungsgrenze lag, ergaben sich für die chemometrische Datenanalyse 22 Fälle (Proben) und 35 Variablen.

Ergebnisse und Diskussion Eine Clusteranalyse nach Ward ergibt zunächst zwei Cluster. Im ersten befinden sich die PNS der Hohen Tatra und die Probe aus dem bereits in der West-Tatra gelegenen Bystra-Bach, im zweiten die restlichen PNS der West-Tatra. Somit wird deutlich, dass die objektivere, aber qualitative Clusteranalyse die rein geographische Einteilung des Gebietes nur bedingt unterstützt. PNS 11, d.h. die Uran-Grube, wird nicht deutlich unterschieden. Nach Variablenreduktion ergibt eine schrittweise, mehrdimensionale, lineare Diskriminanzanalyse, dass bereits die Variable Uran ausreicht, um die Probe aus der Uran-Grube von den anderen zu trennen. Unter Einbeziehung der Variablen Mg und HCO_3^- erfolgt eine 100%-ige Reklassifizierung in die drei Gruppen West-Tatra, Hohe Tatra und Uran-Bergbau. Weitere Clusteranalysen, bei denen Variablen auf geologischem Wissen basierend reduziert werden, ergeben ähnliche Dendrogramme (CHĘSY, 2009). Dadurch werden die gefundenen diskriminierenden Variablen nochmals bestätigt.

Schlussfolgerungen Durch die Anwendung chemometrischer Auswerteverfahren kann die Einteilung von Gewässern in der Tatra entsprechend ihrer geographischen Lage zum Großteil bestätigt werden. Für den Bystra-Bach ergibt sich aber, dass er eher der Hohen Tatra als der West-Tatra zugerechnet werden sollte. Somit wird deutlich, dass die Clusteranalyse eine objektive Methode zur geographischen Einteilung darstellt. Die Klassifizierung in drei Gruppen erfolgt über die Variablen Uran, Magnesium und Hydrogencarbonat, womit vorhandenes geographisches Wissen bestätigt werden kann. Die Ergebnisse sind durch weitere Probennahmen im Grenzgebiet von West-Tatra und Hoher Tatra zu verifizieren.

Literatur

CHĘSY P., Chemometryczna analiza struktury danych z badania chemicznego składu wód powierzchniowych w Tatrach, Master Arbeit, Jagiellonian University, Kraków, 2009

CZERSKI K., KNAP W., MAJCHERCZYK J., PARCZEWSKI A., PARYJCZAK T., SZYNKOWSKA M. I., 35th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, 2007, P-31 B.

MAJCHERCZYK J., Zastosowanie metod ICP-MS w oznaczaniu pierwiastków śladowych w wodach powierzchniowych na terenie Tatrzańskiego Parku Naukowego, Master Arbeit, Jagiellonian University, Kraków, 2007

Probenahme und Analyse von Polybromdiphenylethern und Hexabrombenzen in der Luft

Wilhelm Knoth • Winfried Mann • Rita Meyer-Arnold • Judith Nebhuth

W. Knoth (*) • W. Mann • R. Meyer-Arnold • J. Nebhuth
Umweltbundesamt,
Paul-Ehrlich-Str. 29,
63225 Langen,
E-Mail: wilhelm.knoth@uba.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Polybromdiphenylether (PBDE) werden seit den späten 60ern als additive Flammenschutzmittel in Kunststoffen und Textilrückenbeschichtungen verwendet. Zu diesem Zweck werden sie in Mengen von 10-30% (m/m) unter das Polymermaterial gemischt. Sie sind an das Polymer chemisch nicht gebunden und können daher aus der Oberfläche von behandelten Produkten in die Umwelt verdampfen, herausgelöst werden oder erodieren.

Hexabrombenzen (HBB) wurde als Flammenschutzmittel für Papier und Textilfasern (Polyamid, Polybutylenterephthalat, Polyester und Polypropylen) verwendet. Es wurde in Klärschlamm gefunden, was auf eine fortgesetzte kommerzielle Anwendung oder Bildung beim Abbau von Vorläuferverbindungen deutet.

Zur Validierung der analytischen Methode und zur Orientierung über das Vorkommen von PBDE in der Luft wurden 31 Außenluftmessungen auf unserer Messplattform in Langen und 27 Innenraumluftmessungen in Wohnungen von Mitarbeitern durchgeführt.

Hausstaub aus Staubsaugerbeuteln derselben Haushalte waren schon Gegenstand einer früheren Untersuchung (Knoth 2003. <http://www.dioxin20xx.org/ohc_database_search.htm (27.05.2010)>).

Material und Methoden Die Probenahme erfolgte mit einer Vakuumpumpe, die Luft mit einer konstanten Sammelrate von 3 m³/h durch einen Glasfaserfilter und Polyurethanschäume saugt. Außenluft wurde für vier, Innenraumluft für eine Woche gesammelt, das ergab Probenvolumina von ca. 2000 bzw. 500 m³. Die Volumina wurden auf Standardbedingungen korrigiert (0 °C, 101,325 kPa), Filter und Schäume mit 9 ¹³C-markierten Quantifizierungsstandards gespikt, gemeinsam extrahiert, die Extrakte in einem 4-stufigen säulenchromatographischen Prozess gereinigt und mit Gaschromatographie / hochauflösender Massenspektrometrie gemessen. Die Methode ist im Detail in der neuen VDI-Richtlinie 2464 Teil 3 beschrieben, die im Gründruck im Herbst 2010 erscheinen wird.

Ergebnisse In der Außenluft lag der Bereich der Konzentrationen von HBB zwischen 0,04 und 2,0 (Median 0,24) pg/Nm³ und von PBDE zwischen 0,27 und 83 (Median 6,0) pg/Nm³ angegeben als Summe der 8 meist vorkommenden BDE-Kongenere 28 + 47 + 99 + 100 + 153 + 154 + 183 + 209.

Die Raumluft-Konzentrationen reichen für HBB von 0,27 bis 62 (Median 3,3) pg/Nm³ und für PBDE (Summe 8) von 1,1 bis 240 (Median 28) pg/Nm³.

Der Bereich und Median von HBB- und PBDE-Konzentrationen ist in der Raumluft größer als in der Außenluft, mit Ausnahme von BDE 209, für das ein geringfügig kleinerer Median berechnet wurde.

Im Median PBDE Kongeneren-Profil der Außenluft dominieren BDE 209 (44%), BDE 47 (39%) und BDE 99 (9%), während in der Raumluft der Anteil von BDE 209, trotz seines hohen Beitrags im Hausstaub (81%), nur gering ist (7%), liefern BDE 47 (53%) und BDE 99 (21%) höhere Beiträge als in der Außenluft.

Wir haben keine signifikante Korrelation zwischen unseren PBDE-Konzentrationen im Hausstaub und in der Luft gefunden.

Untersuchung der Gentoxizität am Zebrafischembryo (*Danio rerio*) mit der Fast Micromethod®

Mariana Bartzke • Rolf Altenburger • Eberhard Küster

M. Bartzke (*) • R. Altenburger • E. Küster
Department Bioanalytische Ökotoxikologie
UFZ – Helmholtz Zentrum für Umweltforschung
Permoser Str. 15
04318 Leipzig
E-Mail: mariana.bartzke@ufz.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Die Fast Micromethod® wurde bisher hauptsächlich in klinischen Studien und in Umweltuntersuchungen zur Erforschung von Gentoxizität angewendet. Gegenüber anderen gentoxischen Verfahren wie dem Comet-Assay, der FADU-Methode (Fluorometric Analysis of DNA Unwinding) und der AFE-Methode (Alkaline Filter Elution) wird die Fast Micromethod® als sensitiv und schnell durchführbar beschrieben (Schröder et al. 2006). Darüber hinaus erlaubt sie eine simultane Messung mehrerer Proben. Bisher wurde die Methode für Zellen und Zellkulturen etabliert. Eine Untersuchung von Gentoxizität am gesamten Organismus blieb dabei bisher außen vor. Die Fast Micromethod® nutzt den Fluoreszenzfarbstoff PicoGreen®, der hoch spezifisch an doppelsträngige DNA bindet und dabei ein höheres Fluoreszenzsignal emittiert als bei der Bindung an einzelsträngige DNA oder RNA. Unter alkalischen Bedingungen entwindet sich DNA mit Strangbrüchen und alkalisch instabilen Stellen schneller als ungeschädigte DNA, was durch eine Abnahme der PicoGreen®-Fluoreszenz gemessen wird. Innerhalb dieser Studie wird dieses Prinzip auf den Fischembryo als Vertebratenmodell der Ökotoxikologie angewandt.

Material und Methoden Der Fischembryotest wird in Anlehnung an DIN 38415-6 durchgeführt. Für die Fast Micromethod werden die Embryonen homogenisiert und in Mikrotiterplatten mit PicoGreen® inkubiert. Die Messung der Fluoreszenz erfolgt direkt nach der Zugabe einer alkalischen Denaturierungslösung.

Ergebnisse Es wurden verschiedene Parameter untersucht, die die Testergebnisse beeinflussen können. Diese waren die Expositionsart (48 h nach DIN bzw. 3 h Inkubation von 48-alten Embryonen), die Art der Homogenisierung, sowie Zusammensetzung des Lysepuffers und der Denaturierungslösung. Erste Messergebnisse liegen für die gentoxisch aktive Substanz 4-Nitroquinolin-N-oxid (4-NQO) im Bereich LC₀₁ bis LC₃₅ vor.

Diskussion Durch die Untersuchung des Lysepuffers wurden einige Störgrößen ausgeschaltet. Die Anpassung des pH-Wertes der Denaturierungslösung ermöglicht die Messung der DNA-Aufwindung im dynamischen Bereich. Die Ergebnisse der 4-NQO-Inkubation lassen auf eine Konzentrations-Wirkungs-Beziehung schließen.

Schlussfolgerungen Zukünftig werden weitere gentoxisch aktive Substanzen wie N-Methyl-N-nitro-N-nitrosoguanidin sowie Schäden, die durch UV-Strahlung hervorgerufen werden, untersucht. Darüber hinaus wird das Testsystem an lipophile und volatile Stoffe angepasst, um eine Risikocharakterisierung von Grundwasserkontaminanten zu ermöglichen.

Literatur:

Schröder H. C., Batel R., Schwertner H., Boreiko O. & Müller W. E. G. (2006): Fast Micromethod DNA Single- Strand-Break Assay. In: Methods in molecular biology. 2. Ed. Humana Press. Totowa, NJ. 287-305.

Grummt T., Hansen P.-D., Rettberg P., Waldmann P. & Zipperle J. (2004): Gentoxizität als prioritärer Messparameter. Unerwünschte Wirkungen im Gewässer. Chem. Unserer Zeit 38: 248 – 257.

Determination of the total metal content of soil by different extraction methods

Sezin Oeztan • Rolf-Alexander Duering

S. Oeztan (*) • R.-A. Duering
University Justus von Liebig-Giessen,
Heinrich-Buff-Ring 26-32,
35392 Giessen, Germany
E-Mail: sezin.oeztan@umwelt.uni-giessen.de

Abstract

Purpose The increase of pollutant concentrations in soils became very important in the past few decades. Metals of different toxicities occur in soils as a result of weathering, industrial processes, fertilization and atmospheric deposition. In the determination of metals in soil samples, extraction stage is a consequential but also in general mightily time-consuming period. During the last decades, new extraction techniques for extractable metals in soils have been enhanced that will substitute the conventional procedures in the future. The aim of this study is to proffer a simple digestion procedure for soils with microwave technology for conventional metals and elements seldomly determined such as Be, Se, Tl, etc. in environmental matrices.

Material and Methods Soil samples have been taken from four different locations in Hesse, Central Germany. Closed vessel microwave extraction (MAE) and EDTA-microwave extraction are compared with conventional aqua regia extraction method for the determination of metals (Cd, B, Zn, As, Cr, Cu, Pb, Ni, Co, V, Be, Mo, Se, Li, Tl). Furthermore, mobile and potentially available fractions were identified by EDTA and NH_4NO_3 extractions. In addition to the metal contents of soils, chemical and physical properties of the investigated soils were also identified. Ascertainment of the metals in soils was done by ICP-OES methodology.

Results First results of the study show that the MAE procedure and EDTA-microwave extraction give nearly the same results in the determination of total Cd, Se, B and Pb amounts as the conventional aqua regia digestion with less amount of sample and solvent.

Discussion Using minimal reagent chemicals is a strategic characteristic of MAE. Consequently for the extraction only 0.3 g of sample and 8 ml of extraction solution is used. The tenacy of EDTA in microwave methodology as the extracting medium instead of using concentrated acids is decent, thus resulting in a clean and less hazardous metal dissolution.

Conclusions This study demonstrates that MAE and EDTA-microwave extraction are good alternatives to the conventional aqua regia digestion. Several advantages of EDTA-microwave extraction can be compassed which include higher safety, accuracy and reduced contamination. By the use of feeble acids as EDTA, the sample material is not corrupted during the extraction procedure.

Development of a new Long Path Absorption Photometer (LOPAP) Instrument for the Sensitive Detection of NO₂ in the Atmosphere

G. Villena • I. Bejan • R. Kurtenbach • P. Wiesen • J. Kleffmann

G. Villena • R. Kurtenbach, P. • Wiesen, J. • Kleffmann (*)
Bergische Universität Wuppertal, Physikalische Chemie
Gaußstr. 20
42119 Wuppertal, Germany
E-Mail: kleffman@uni-wuppertal.de

I. Bejan
University College Cork
Department of Chemistry, Environmental Research Institute
Cork, Ireland

Summary

A compact and simple instrument for the detection of NO₂ in the atmosphere was developed. NO₂ is sampled in a stripping coil by a selective chemical reaction, converted into a highly absorbing dye, which is detected by long path absorption in a liquid core waveguide. A set of interferences was quantified in the laboratory which so far can all be neglected. The significant interferences against HONO and O₃ were suppressed by the employment of an upstream HONO/O₃-scrubber.

The instrument has a detection limit of 2 pptV, an accuracy of 10 % and a precision of 0.5% for 3 min time resolution. Thus, the new NO₂-LOPAP technique is more sensitive than known commercial NO₂ instruments. The new analyzer is much simpler to use than other highly sensitive and selective NO₂ methods, like e.g. the LIF or REMPI methods. Since the instrument allows an absolute calibration that can be easily done with liquid nitrite standards, it shows a clear advantage over others techniques for which NO₂ calibration gas mixtures are necessary. The new instrument was validated against the chemiluminescence technique during an urban field campaign and against the FTIR technique in a simulation chamber under complex photosmog conditions. The data sets exhibit high correlation and excellent agreement.

Polyacrylate fiber–water partition coefficients: Experimental data and linear free energy models

Satoshi Endo* • Steven T. J. Droke • Kai-Uwe Goss

S. Endo (*) • S. T. J. Droke • K.-U. Goss
Helmholtz Centre for Environmental Research – UFZ
Permoserstrasse 15
04318 Leipzig, Germany
E-Mail: satoshi.endo@ufz.de

Abstract

Solid phase microextraction (SPME) uses a polymer-coated microfiber that concentrates the organic analyte from samples. SPME has become a common analytical tool, as it enables sensitive analysis, minimizes the use of organic solvent, and automates the whole analytical procedure from extraction to detection. In addition, since the extraction mechanism is typically simple partitioning into the polymer phase, fiber extraction techniques can be used to measure freely dissolved concentration of analytes in aqueous samples. A key parameter determining the efficacy of fiber extraction is fiber-water partition coefficients (K_{fw}) for the given compound. High K_{fw} allows an effective extraction and thus highly sensitive analysis. In this study, partition coefficients between a polyacrylate-coated fiber and phosphate-buffered saline solution were measured at 37°C for > 60 neutral organic chemicals with varying size and polarity. The experiments were performed in batch systems. The results were highly reproducible with typical standard deviations of < 0.03 log units. The polyparameter linear free energy relationship (PP-LFER) equation fits well to the data within a standard deviation of 0.2 log units. Estimations by this PP-LFER equation agree well with experimental polyacrylate-water partition coefficients in the literature, showing a good prediction power of the equation.

Erfassung der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen für Bodenorganismen

Kerstin Hund-Rinke

K. Hund-Rinke
Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie,
Auf dem Aberg 1,
57392 Schmallenberg
E-Mail: kerstin.hund-rinke@ime.fraunhofer.de

Zusammenfassung

Hintergrund Seit langem ist bekannt, dass Gesamtgehalte von Schadstoffen keine Aussage hinsichtlich ihrer Wirkung auf Organismen ermöglichen. Bei gleichen Gehalten können die Effekte deutlich variieren. Physikalisch-chemische Bodeneigenschaften, Alter und Zusammensetzung der Kontamination, Klima sowie biologische Ausstattung der Böden sind nur Beispiele für Parameter, die einen entsprechenden Einfluss ausüben. Um angemessene Entscheidungen hinsichtlich der Nutzung der Standorte zu treffen, ist eine realistischere Einschätzung der Umweltgefährdung durch die Schadstoffgehalte im Boden unabdingbar. Der Schlüssel für eine umweltrelevante Gefährdungsabschätzung stellt die Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit dar. Im Folgenden werden entsprechende Ansätze dargestellt.

Vorgehensweise Aufgrund der vielfältigen Einflussfaktoren erscheint eine Berechnung der verfügbaren Anteile aus den Gesamtgehalten nicht Ziel führend. Ökotoxikologische Tests stellen eine Möglichkeit dar, um über die Erfassung von Effekten eine Aussage zu treffen, ob von den gemessenen Gesamtgehalten eine Umweltgefährdung für Bodenorganismen zu erwarten ist und folglich ein nicht tolerierbarer Schadstoffanteil im Boden in verfügbarer Form vorliegt. Einzelspezies-Tests aus der Chemikalienprüfung, adaptiert an Boden, bieten eine geeignete Methodenbasis. Nachteil ist jedoch, dass Organismen auch durch natürliche Bodenkomponenten beeinflusst werden können und dies von einem Effekt durch Schadstoffe differenziert werden muss. Bei der Chemikalienprüfung wird durch die Anwendung von Bewertungsfaktoren kompensiert, dass nur eine eingeschränkte Anzahl von Stellvertreterorganismen untersucht werden kann, das Ökosystem aber komplexer ist. Bei der Beurteilung der Verfügbarkeit von Schadstoffen in Böden mit dem Ergebnis "kein Effekt" ist eine entsprechende Kompensierung nicht möglich.

Als alternativer Weg zur Durchführung von ökotoxikologischen Tests wird die Extraktion der verfügbaren Schadstoffanteile gesehen. Dabei wird es nicht das eine Extraktionsmittel geben, da die Substanzen und Expositionswege der Organismen sehr unterschiedlich sind. Bei der Wahl ist zu beachten, dass die Extraktionsmittel einen Bezug zu den biologischen Aufnahmewegen aufweisen. Die Anwendung von organischen Lösungsmitteln oder starken Säuren, selbst wenn eine Korrelation zum Effekt besteht, erscheint nicht geeignet, da kein biologischer Bezug hergestellt werden kann. Für leicht wasserlösliche Verbindungen ist ein wässriger Extrakt, ggf. mit geringer Salz- oder Säurekonzentration geeignet. Die Erfassung des verfügbaren Anteils von schwer löslichen Substanzen stellt noch eine Herausforderung dar. Bislang liegen kaum diesbezügliche systematische Untersuchungen vor. Ferner widersprechen sich manche Ergebnisse, was möglicherweise auf variierende Untersuchungsbedingungen zurückzuführen ist.

Schlussfolgerung Eine Gefährdungsabschätzung für Standorte auf Basis von verfügbaren Schadstoffanteilen weist Umweltrelevanz auf. Bioverfügbare Anteile können über ökotoxikologische Untersuchungen erfasst werden, wobei die generelle Beurteilung der Ergebnisse eine Herausforderung darstellt. Eine Alternative stellt die Extraktion der relevanten Schadstoffanteile dar. Für schwer wasserlösliche Verbindungen können noch keine Empfehlungen zu Extraktionsmitteln gegeben werden und somit der Erfolg eines derartigen Ansatzes noch nicht abgeschätzt werden.

Chemische Extraktionsmethoden zur Bestimmung der Bioverfügbarkeit organischer Schadstoffe im Boden: Erste Validierungen der 3-Phasen-Extraktion mit Tenax bzw. 2-Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin

Cornelia Bernhardt • Kerstin Derz • Werner Kördel • Konstantin Terytze

C. Bernhardt (*) • K. Derz • W. Kördel
Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
E-Mail: cornelia.bernhardt@ime.fraunhofer.de

Prof. Dr. Konstantin Terytze
Freie Universität Berlin
Fachbereich Geowissenschaften
Malteserstr. 74-100
12249 Berlin

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Zurzeit fließen in die Risikobewertung eines Altlastenstandortes die durch erschöpfende Extraktionsmethoden ermittelten Gesamtgehalte eines Schadstoffes ein. Die gesamte Schadstoffkonzentration ist aufgrund von Schadstofffestlegungen für die Bodenorganismen jedoch nicht verfügbar. Eine präzisere Altlastenbewertung erreicht man durch Betrachtung des für die Bodenmikroorganismen bioverfügbar Schadstoffanteils. Ziel war es nun, geeignete chemische Verfahren zu entwickeln, die eben diesen bioverfügbar Anteil erfassen und mit einem biologischen Abbau korrelieren. Die sogenannte 3- Phasen-Extraktion mit Tenax bzw. 2-Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin als hochsorptive Phasen erwies sich im Vergleich mit einer Reihe anderer Verfahren als sehr vielversprechend. Sie wurde an der Schadstoffgruppe der PAK eingehend erprobt. Zusätzlich wurde die Stoffgruppe der Mineralölkohlenwasserstoffe, die bisher in der Literatur kaum betrachtet wurde, aber als Hauptkontaminant für Altlasten gilt, ebenfalls in die Erprobung mit einbezogen.

Material und Methoden Böden mit unterschiedlichen Eigenschaften (sandig, lehmig, unterschiedlicher C-Gehalt etc.) wurden mit einer Auswahl an PAK gespikt und zu verschiedenen Alterungszeitpunkten mittels der beiden 3-Phasen-Extraktionsverfahren extrahiert. Gleichzeitig wurde von den gealterten Böden ein aerober Abbau durchgeführt. Die Kinetiken der Verfahren wurden erstellt, um die optimale Extraktionszeit zu ermitteln. An einer Reihe mit PAK und MKW kontaminierte Altlastenböden wurden diese beiden Verfahren intensiv erprobt. Die Ergebnisse wurden mit den durch erschöpfende Extraktion ermittelten Gesamtgehalten und den Resultaten der ebenfalls angesetzten aeroben Abbauprozesse verglichen. Ebenso wurde das optimale Tenax/Boden- Verhältnis in weiteren Versuchen ermittelt. Die Reproduzierbarkeit der beiden Verfahren wurde für beide Schadstoffgruppen untersucht.

Ergebnisse Zur Ermittlung des für Mikroorganismen bioverfügbar Schadstoffanteils eignet sich sowohl die Extraktion mit einer wässrigen 2-Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin-Lösung als auch die Extraktion mit Tenax als hochsorptiver Phase. Diese Methoden korrelieren unabhängig von der Alterung der Kontamination und unabhängig von der Beschaffenheit des Bodens mit dem aeroben Abbau und können diesen ersetzen. Dies wurde für die Schadstoffgruppen der PAK und der MKW eindeutig nachgewiesen. Bei beiden Methoden ist eine Extraktionszeit von 24 Stunden ausreichend. Ein Tenax- Boden-Verhältnis von 1,2:1 bis 2:1 sollte in jedem Falle gewährleistet sein. Beide Verfahren sind sowohl für die Bestimmung der PAK als auch für MKW reproduzierbar durchführbar.

Schlussfolgerungen Die Eignung beider Extraktionsverfahren zur Darstellung des für Mikroorganismen bioverfügbar Schadstoffanteils ist durch die oben beschriebenen Tests hinlänglich bewiesen worden. Die Ergebnisse fließen bereits in die Normung dieser Methoden mit ein.

Ansatz der Bioverfügbarkeit zur Beurteilung von Schadstoffen in Böden

René Schatten • Robert Wagner • Konstantin Terytze • Ines Vogel

R. Schatten (*) • R. Wagner • K. Terytze und I. Vogel

Freie Universität Berlin, FB Geowissenschaften,

AG Organische Umweltgeochemie

Malteserstr. 74 – 100,

12249 Berlin, Deutschland

Email: rene.schatten@fu-berlin.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Die Beurteilung kontaminierten Flächen erfolgt gegenwärtig schutzwert- und pfadbezogen vorwiegend auf der Grundlage der Untersuchung von Gesamtgehalten. Eine Gefährdungsabschätzung auf der Basis von Gesamtgehalten der Schadstoffe spiegelt aufgrund der Wechselwirkungen von Schadstoffen mit der Bodenmatrix sowie durch die Bildung gebundener Rückstände (bound residues) das tatsächliche, aktuelle Risiko nicht wider.

Ziel des Bewertungskonzeptes auf der Basis der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit der Schadstoffe in Böden ist es, u.a. durch die Ermittlung der Art und des Ausmaßes der von einer Altlastenverdachtsfläche oder Altlast ausgehenden Schutzwertgefährdung eine verbesserte Detailuntersuchung und eine realitätsnähere Risikobewertung zu ermöglichen. Der Ansatz der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit berücksichtigt die Wechselwirkungen im Kompartiment Boden sowie die vielfältigen Eigenschaften von Böden als Puffer-, Transformations- und Speichermedien, die für eine Bindung von Schadstoffen an die Bodenmatrix sorgen. Durch diese Mechanismen werden die für eine Wirkung in Organismen verfügbaren Gehalte verringert. Neben der Bodenmatrix und den Stoffeigenschaften wird die Interaktion zwischen Schadstoff und biologischem System auch in hohem Maße von der Biologie der exponierten Organismen sowie den klimatischen Bedingungen vor Ort beeinflusst.

Material und Methoden Die mit PAK und MKW kontaminierten Bodenproben entstammen ehemals industriell und militärisch genutzten Liegenschaften. Die verfügbaren/bioverfügbaren Schadstoffanteile wurden mittels spezifischer Extraktionsverfahren und chemischer Analytik sowie über toxikologische bzw. ökotoxikologische Testmethoden untersucht. Im Wirkungspfad Boden-Mensch wurde die ingestive und perkutane Resorptionsverfügbarkeit bestimmt. Zur Ermittlung der Rückhaltefunktion und zur Betrachtung des Wirkungspfades Boden-Grundwasser wurden Bodeneluate in Säulen- und Schüttelversuchen hergestellt, deren ökotoxikologisches Potential mit Hilfe von aquatischen Tests überprüft wurde. Zur Bestimmung der Lebensraumfunktion fanden ökotoxikologische Tests mit Bodenorganismen unterschiedlicher Trophiestufen statt. Diese Bewertungsmethoden und -maßstäbe auf Basis der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit der Schadstoffe in Böden finden Eingang in eine Handlungsanleitung zur Bewertung von kontaminierten Flächen.

Ergebnisse Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass ein wesentlich geringeres Gefährdungspotential vorliegt, als an Hand der Gesamtgehalte der Schadstoffe zu erwarten gewesen wäre. Die PAK sind aus den Bodenproben nur geringfügig mobilisierbar und verfügen kaum über eine biologisch wirksame Komponente. Die MKW-belasteten Böden hingegen zeigen hohe Resorptionsverfügbarkeiten und wirken auf Bodenorganismen toxisch. Die unterschiedlichen Ergebnisse bezüglich der Beurteilung der Lebensraumfunktion und Rückhaltefunktion belegen die Notwendigkeit des Einsatzes von terrestrischen Testverfahren neben aquatischen Ökotoxizitätstests zur Beurteilung von Schadstoffbelastungen.

Schlussfolgerungen Eine Beurteilung der Schadstoffbelastung von Flächen unter Einbeziehung verfügbarer/bioverfügbarer Schadstoffgehalte ermöglicht eine realitätsnähere Risikobewertung für den einzelnen Standort. Dies bedeutet im Hinblick auf eine Wieder- und Umnutzung von Altlastenverdachts- und Altlastenflächen, dass Kosteneinsparungen bei Flächenaufbereitungen u.a. durch eine Optimierung der nutzungsbezogenen Sanierung und/oder durch die Reduzierung von Sanierungsmaßnahmen erzielt werden. Fehlende Effekte in aquatischen Tests bedeuten nicht zwangsläufig auch fehlende Effekte in terrestrischen Tests, so dass zur Beurteilung von Bodenfunktionen immer aquatische und terrestrische Tests einbezogen werden müssen.

Literatur K. Terytze, R. Wagner, K. Hund-Rinke, K. Derz, W. Rotard, I. Vogel, R. Schatten und R. Macholz (2010): Bewertungsmaßstäbe zur Beurteilung von Schadstoffbelastungen in Böden anhand der Bioverfügbarkeit. In: Stefan Frerichs, Manfred Lieber, Thomas Preuß (Hrsg.): Flächen- und Standortbewertung für ein nachhaltiges Flächenmanagement. Methoden und Konzepte. Berlin 2010, 255 S. (Beiträge aus der REFINA-Forschung, Reihe REFINA Band V), S. 69 – 80.

Einfluss von Orthophenylphenol (OPP) auf die mikrobielle Lebensgemeinschaft und Prozesse des Bodens

Michael Hemkemeyer • Elke Fries • Till Eggers

M. Hemkemeyer • T. Eggers*

Universität Osnabrück – Abt. Experimentelle Ökologie,
Barbarastr. 13,
49076 Osnabrück, Deutschland
E-Mail: michael.hemkemeyer@biologie.uni-osnabrueck.de

E. Fries

Universität Osnabrück – Institut für Umwelt systemforschung,
Barbarastr. 12,
49076 Osnabrück, Deutschland

* Gegenwärtige Adresse:

Global Research Crop Protection, BASF SE,
APR/PK - LI444,
67117 Limburgerhof, Deutschland

Hintergrund und Ziel Orthophenylphenol (OPP) wird als Desinfektionsmittel in der Stallhygiene und als Lebensmittelzusatz E231 zur Konservierung von Zitrusfrüchten eingesetzt und kann so entweder über die Gülle oder den Kompost in Böden gelangen. Die Konzentrationen von OPP im Bioabfall, der Schalen von Zitrusfrüchten enthielt, lagen bei 10-140 µg/kg Trockenmasse (LFU 2003). Die mikrobiozide aktive Schwelle von OPP liegt bei 16 mg/L (GERIKE & GODE 1990). Eine Abnahme der Biodiversität in Aktivschlamm nach OPP Zugabe wurde verzeichnet (WEIL *et al.* 1987). Über den Einfluss von OPP auf die Bodenmikroorganismen und deren Leistungen wie Enzymaktivitäten und den Abbau von OPP in der Bodenmatrix ist noch wenig bekannt.

Material und Methoden Ackerboden aus ökologischer Bewirtschaftung wurde mit unterschiedlichen Konzentrationen von bis zu 100 mg/L OPP (gelöst in destilliertem Wasser) unter aeroben Bedingungen inkubiert. Die mikrobielle Lebensgemeinschaft wurde über die Length Heterogeneity-PCR (LH-PCR) charakterisiert. Die Enzymaktivitäten der β -Glucosidase, Saccharase, Urease und neutralen Phosphatase sowie die potentielle Nitrifikation wurden bestimmt. An einem *Pseudomonas sp.* -Isolat aus diesem Boden wurden weiterhin Wachstumsanalysen durchgeführt. Die OPP-Expositionskonzentrationen während der Experimente wurden mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) gekoppelt mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) nach einer Extraktion von OPP mit Calciumchlorid in der Lösung bestimmt.

Ergebnisse Bei geringer OPP-Konzentration nimmt die Urease-Aktivität ab ($p = 0,032$). OPP zeigt die Tendenz die Aktivität der β -Glucosidase zu vermindern ($p = 0,053$). Bei Konzentrationen von bis zu 100 mg/L konnte keine Beeinflussung der potentiellen Nitrifikation und der Aktivitäten von Saccharase und neutraler Phosphatase beobachtet werden. Weitere Ergebnisse stehen noch aus.

Diskussion Die hier beobachtete Verminderung der Urease-Aktivität hat eine Abnahme der Leistungsfähigkeit der mikrobiellen Lebensgemeinschaft durch den Einfluss von OPP zur Folge. Die Ergebnisse dieser Studie sind im Einklang mit Untersuchungen von KAPAGIANNI *et al.* (2010), die zeigen, dass der Einsatz organischer Desinfektionsmittel auf einem Ackerboden eine verminderte Urease-Aktivität zur Folge hat.

Schlussfolgerungen OPP kann bereits bei geringen Konzentrationen die Ökosystemleistungen beeinflussen. Trotz der guten Abbaubarkeit unter aeroben Bedingungen muss eine wenigstens kurzfristige Verminderung der Bodenleistung angenommen werden. Langzeituntersuchen bei einem kontinuierlichen Eintrag von OPP sind daher wünschenswert.

Literatur

Gerike P & Gode P (1990). *Chemosphere* 21, 799-812.
Kapagianni PD, Boutsis G, Argyropoulou MD, Papatheodorou EM, Stamou GP (2010) *Appl. Soil Ecol.* 44, 67–74.
LFU (Bayerisches Landesamt fuer Umweltschutz) Ed. (2003) Kompostierung von Bioabfällen mit anderen organischen Abfällen. Bayer. Landesamt fuer Umweltschutz: Augsburg, Germany.
Weil L, Raff J, Hegemann W (1987), *GWF Wasser Abwasser* 128, 482-487.

Bewertung der Metalltoxizität in resuspendierten Sedimenten anhand der Quantifizierung von Metallothionein als Biomarker

Jochen Kuckelkorn • Markus Brinkmann • Sebastian Hudjetz • Catrina Cofalla • Sebastian Roger • Sebastian Buchinger • Georg Reifferscheid • Lothar Erdinger • Holger Schüttrumpf • Henner Hollert

J. Kuckelkorn (*) • M. Brinkmann • S. Hudjetz • H. Hollert
Institut für Umweltforschung, RWTH Aachen
Worringerweg 1,
54076 Aachen, Deutschland
E-Mail: Jochen.Kuckelkorn@bio5.rwth-aachen.de

L. Erdinger
Hygiene Institut, Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 324
69120 Heidelberg, Deutschland

Sebastian Buchinger • Georg Reifferscheid
Bundesanstalt für Gewässerkunde
Am Mainzer Tor 1
56068 Koblenz
Germany

Catrina Cofalla • Sebastian Roger • Holger Schüttrumpf
Institut für Wasserbau und Wasserwirtschaft
RWTH Aachen
Mies-van-der-Rohe Strasse 1
D-52056 Aachen

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel In der Umwelt können Schadstoffe, hier insbesondere das Schwermetall Kupfer, in Sedimenten gebunden aber auch unter bestimmten Bedingungen, zum Beispiel bei Hochwassereignissen durch Resuspension wieder freigesetzt werden. Dies kann zu einer akuten Gefährdung aquatischer Organismen und gegebenenfalls auch für den Menschen führen. Das Ziel dieser Studie ist es zum einen die Verteilung des Metalls zwischen Wasser und Schwebstoff zu bestimmen, sowie die Aufnahme in den Organismus und die Induktion detoxifizierender Metallothioneine zu quantifizieren.

Material und Methoden In diesem Versuch wurden juvenile Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) aus einer regionalen Fischzucht als Testorganismen eingesetzt. Das natürliche Rhein-Sediment aus dem Hafen Ehrenbreitstein bei Koblenz wurde mit Kupfersulfat (CuSO_4) in einer subletalen Dosis dotiert und in der Versuchsanlage mit Hilfe von Pumpen während des Probezeitraumes resuspendiert. Als Kontrolle diente eine unbelastete Sedimentprobe. Nach Beendigung des Versuchs wurden das gefilterte Wasser, die Schwebstoffe sowie die Fische der jeweiligen Probezeitpunkte nach entsprechender Aufbereitung mit Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und Plasma-gekoppelter Massenspektrometrie (ICP-MS) auf die jeweilige Kupferkonzentration untersucht. Die Konzentration des Metallothioneins wurde mithilfe von SDS-PAGE und Western Immunoblotting aus dem Homogenat der Fischlebern ermittelt.

Ergebnisse & Diskussion Die eingesetzten Organismen überlebten die Bedingungen der Ansätze mit belastetem und unbelastetem Sediment bis Versuchsende. Zurzeit liegen noch keine Ergebnisse zur Metall- oder Metallothioneinkonzentration vor.

Ausblick Die Erkenntnisse dieser Arbeit sollen dazu beitragen, den sich anschließenden Versuch in einem Kreisgerinne des Instituts für Wasserbau und Wasserwirtschaft (IWW) der RWTH Aachen in Bezug auf die Verwendung natürlicher Sedimente, Metallkonzentrationen und aquatischer Organismen bestmöglich zu planen. Weiterführend kann der Versuchsanansatz durch die Verwendung anderer Metalle oder Testorganismen erweitert werden.

Bioverfügbarkeit und Toxizität geogener polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Kohle

Wiebke Meyer • Thomas-Benjamin Seiler • Jan Schwarzbauer • Wilhelm Püttmann • Henner Hollert • Christine Achten

W. Meyer (*) • C. Achten

Abteilung für Angewandte Geologie, Institut für Geologie und Paläontologie, Westfälische Wilhelms-Universität
Corrensstraße 24,
48149 Münster, Deutschland
E-Mail: wiebke.meyer@uni-muenster.de

W. Meyer • T. Seiler • H. Hollert

Lehr- und Forschungsgebiet Ökosystemanalyse, Institut für Umweltforschung, RWTH Aachen University
Worringerweg 1,
52074 Aachen, Deutschland

J. Schwarzbauer

Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle, RWTH Aachen University
Lochnerstraße 4-20,
52056 Aachen, Deutschland

W. Püttmann

Arbeitsgruppe Umweltanalytik, Institut für Atmosphäre und Umwelt, Johann Wolfgang Goethe Universität
Altenhöfer Allee 1,
60438 Frankfurt am Main, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Während der Inkohlung, dem Prozess der Entstehung von Kohle aus organischem Material, werden auch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) natürlich gebildet. Sie sind in den verschiedenen Kohlen in stark variierenden Mengen enthalten, welche in einigen Fällen bis zu Hunderte oder wenige Tausende mg/kg erreichen können [1,2]. Infolge vielfältiger Einträge in die Umwelt liegen weltweit stark mit (unverbrannten) Kohlepartikeln kontaminierte Sedimente und Böden vor [3,4]. Es konnte gezeigt werden, dass in Kohle-reichen Sedimenten ein großer Teil der nachgewiesenen PAK geogener Natur ist und aus den Kohlepartikeln stammt [5].

Aufgrund der bekannten teilweise stark toxischen Wirkungen einiger PAK ist es daher bedeutsam, ob und in welchem Maße die an Kohle gebundenen PAK bioverfügbar sind, da Kohle einen starken Geosorbenten darstellt.

Das Ziel der geplanten Studie ist es, einen möglichen Zusammenhang zwischen der Verfügbarkeit und Toxizität der enthaltenen Substanzen und den Eigenschaften der Kohlen, wie z.B. Reife, Struktur und Herkunft herzustellen.

Material und Methoden Es werden acht verschiedene Kohlen direkt in Sedimentkontakttests eingesetzt (mit *Caenorhabditis elegans*, *Lumbriculus variegatus* und Embryonen von *Danio rerio*). Um das toxische Potential abzuschätzen, werden zum Vergleich die Extrakte der Kohlen in denselben Testsystemen verwendet sowie in zusätzlichen Tests zur Mutagenität (Ames-Fluktuation-Assay), Cytotoxizität (Neutralrot-Retentionstest) und Dioxin-ähnlichen Wirkung (EROD-Assay). Mittels zweidimensionaler Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GCxGC-MS) sollen die wirksamsten Stoffe und Stoffgruppen analysiert sowie die verfügbaren Substanzen und Metabolite in einem Organismus (*Lumbriculus variegatus*) nachgewiesen werden.

Ergebnisse Erste Ergebnisse des Sedimentkontakttests mit *Danio rerio* ergeben keine Schädigung durch unterschiedliche getestete Kohlen. Hingegen konnte in einem Vorversuch mit dem Extrakt einer Kohle in Tests mit der permanenten Zelllinie RTL-W1 eine cytotoxische und Dioxin-ähnliche Wirkung der Inhaltsstoffe nachgewiesen werden. In den verwendeten Extrakten kam es jedoch zu problematischen Ausfällungen. Daher wurde die Aufbereitung der Extrakte optimiert.

Diskussion und Schlussfolgerungen Die ersten Ergebnisse deuten trotz hohen toxischen Potentials auf keine signifikante Bioverfügbarkeit der geogenen PAK für Embryonen des *Danio rerio* hin. Aufgrund teilweise instabiler Testergebnisse werden die Proben nach optimierter Aufbereitung derzeit getestet.

Literatur [1] ACHTEN, C. & HOFMANN, T. (2009): Sci. Tot. Environ., 407: 2461-2471 [2] WILLSCH, H. & RADKE, M. (1995): Polycycl. Arom. Comp. 7, 231-251 [3] AHRENS, M. J. & MORRISEY, D.J. (2005): Oceanogr. Mar. Biol. – An Annual Review, 43: 69-122 [4] HYSLOP, B.T., DAVIES, M.S., WALLACE, A., GAZEY, N.J., HOLROYD, S. (1997): Environ. Polut. 96: 383-400 [5] YANG, Y., LIGOUIS, B., PIES, C., ACHTEN, C., HOFMANN, T. (2008): Chemosphere, 71: 2158-2167

Einfluss von Sedimentalterung auf die Biozugänglichkeit von Pentachlorphenol im Bakterienkontakttest mit *Arthrobacter globiformis*

Rachel Conrad • Hanno Zielke • Denise Spira • Ute Feiler • Thomas-Benjamin Seiler • Henner Hollert

R. Conrad(*) • H. Zielke • T-B. Seiler • H. Hollert
Institut für Umweltforschung
RWTH Aachen,
Worringerweg 1,
52056 Aachen, Deutschland
E-Mail: Rachel.Conrad@rwth-aachen.de

D. Spira • U. Feiler
Bundesanstalt für Gewässerkunde,
Am Mainzer Tor 1,
56002 Koblenz, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Der miniaturisierte Bakterienkontakttest ist ein schnell durchzuführender, sensibler Test zur Bewertung von bakterientoxischen Stoffen. Die Testspezies *Arthrobacter globiformis* tritt als dominierendes Bodenbakterium direkt mit der zu untersuchenden Substanz in Kontakt. Die Bestimmung der Toxizität beruht auf der Hemmung der Dehydrogenaseaktivität der Testbakterien. Den Proben wird der Farbstoff Resazurin zugegeben, welcher durch die Dehydrogenase zu Resorufin reduziert wird. Über direkte Fluoreszenzmessung des Resorufins kann im Vergleich zur Kontrolle die Hemmung bestimmt werden. Der Test kann für flüssige und feste Proben eingesetzt werden. Das vorgestellte Projekt zielte darauf, die alterungsabhängige Bakterientoxizität zu untersuchen. Hierzu wurden zwei ausgewählte Sedimente dotiert und in regelmäßigen Abständen im Bakterienkontakttest mit *Arthrobacter globiformis* getestet. Basierend auf vorhergehenden Studien mit anderen Organismen (z.B. Zebrafischembryonen (*Danio rerio*)) wurde eine schnelle Abnahme des Effekts innerhalb weniger Wochen erwartet. Des Weiteren war eine Hypothese, dass mit einem schnelleren Absinken des Effekts im künstlichen Sediment zu rechnen war.

Material und Methoden Die Testbakterien wurden direkt in 24-Wellplatten in einer wässrigen Suspension des zu untersuchenden Sediments inkubiert. Als Testsedimente dienten ein künstliches (modifiziert nach OECD-Guideline 218, 5 % Kaolin-Ton statt 20 %, Fehlbetrag ersetzt durch Quarzsand) und ein natürliches Sediment (Altrip, Altarm des Rheins bei Mannheim) welche zu Beginn des Alterungsversuchs mit der Testsubstanz Pentachlorphenol (500 mg PCP/kg Trockengewicht) dotiert wurden. Die Dotierung erfolgte in drei unabhängigen Dotierungsreplikaten. Direkt nach der initialen Dotierung wurde der erste Test durchgeführt. Weitere Tests folgten in größer werdenden Zeitintervallen (1-2 Wochen Abstand zwischen den Tests). In den Tests wurden die Sedimente nativ (nicht gefriergetrocknet) eingesetzt (Lagerung in Dunkelheit bei 15 °C).

Ergebnisse In den ersten sechs Wochen nach Beginn der Alterung zeigte sich keine signifikante Veränderung der Hemmung. Die Hemmung der Dehydrogenaseaktivität lag stabil zwischen 60 % und 100 %, und damit über der für den Test definierten Toxizitätsschwelle von 60 % Hemmung (Ahlf 2008, SeKT-Verbundprojekt). Ein Wirkungsunterschied zwischen den beiden getesteten Sedimenten konnte innerhalb der bisher erfassten Zeitspanne nicht festgestellt werden.

Diskussion Die kurzfristige Alterung über 6 Wochen zeigte keine Auswirkungen auf den Effekt von Pentachlorphenol auf die Hemmung der Dehydrogenaseaktivität bei *A. globiformis*. Diese Beobachtung könnte sich auf die höhere Biozugänglichkeit von Schadstoffen für Bakterien im Vergleich zu Organismen mit anderen Aufnahmewegen zurückführen lassen. Da in beiden Sedimenten keine Änderung des Effekts festgestellt werden konnte, lässt sich zu diesem Zeitpunkt noch keine Aussage über Unterschiede zwischen den beiden Sedimenttypen treffen.

Schlussfolgerungen Der Alterungstest wird weiter fortgeführt, um herauszufinden, ob und wann der Effekt auf Bakterien mit fortschreitender Alterung absinkt und ob dieses zeitliche Muster für beide Sedimente unterschiedlich ist. Die Ergebnisse dieser Studie sollen das Verständnis von beobachteten Effekten in Biotests verbessern, indem Rückschlüsse über den Einfluss von Alterung auf diese Resultate gezogen werden können.

Bioverfügbarkeit, chronische Toxizität und Bioakkumulation von poliaromatischen Heterozyklen im Sediment-Porenwasser-System

Anne J. Schneider • Thomas-Benjamin Seiler • Katharina Schmidt • Gesine Witt • Burkhard Schmidt • Andreas Schäffer • Henner Hollert

A. J. Schneider (*) • T. B. Seiler • B. Schmidt
• A. Schäffer • H. Hollert
RWTH-Aachen University
Institut für Umweltforschung,
Worringerweg 1,
52074 Aachen, Germany
Anne.Schneider@rwth-aachen.de

K. Schmidt • G. Witt
Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg (HAW)
Fakultät Life Sciences
Lohbrügger Kirchstraße 65
21033 Hamburg, Germany

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Poliaromatische Heterozyklen (Hetero-PAH) sind N-, S-, O- substituierte poliaromatische Kohlenwasserstoffe (PAH). Sie kommen zusammen mit ihren unsubstituierten Analoga z.B. an teerölkontaminierten Standorten vor. Ihre im Vergleich zu den unsubstituierten PAH höhere Wasserlöslichkeit sowie ihre akute, chronische und Reproduktionstoxizität tragen zu ihrer ökotoxikologischen Bedeutung bei. Im Sediment-Porenwasser-System hängt die Bioverfügbarkeit und damit die Toxizität sowie die Bioakkumulation von hydrophoben, organischen Substanzen für z.B. endobenthische Organismen mehr von der frei gelösten Porenwasserkonzentration (c_{free}) und der chemischen Aktivität ab als von der Gesamtkonzentration im Sediment. Mit Festphasenmikroextraktion (SPME), die auf der „Equilibrium-Partitioning-Theory“ basiert, ist es möglich, diese Faktoren zuverlässig zu ermitteln.

In dieser Studie wird die Bioverfügbarkeit und die chronische Toxizität zweier Hetero-PAH (Acridin; Xanthen) in einem mit diesen Substanzen dotierten natürlichen Flusssediment (Altrip, Rhein, Worms) für sedimentingestierende, endobenthische Oligochaeten *Lumbriculus variegatus* untersucht. Des Weiteren wird der Bioakkumulationsfaktor (BAF) von Acridin für *L. variegatus* bestimmt.

Material und Methoden Die chronische Toxizität beider Substanzen und das Bioakkumulationspotential von Acridin für *L. variegatus* wurden in Anlehnung an die OECD-Richtlinien 225 und 315 getestet. Die SPME der Testsubstanzen wurde studienbegleitend durchgeführt, in dem mit Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichtete Glasfasern (SPME-Fasern) in das Sediment eingebracht wurden. Im chronischen Toxizitätstest wurde die Reproduktion als Endpunkt herangezogen. Gesamtsediment-, Gewebe- und SPME-Faser-Konzentrationen wurden mittels HPLC analysiert.

Ergebnisse Effektkonzentrationen (EC_x) wurden basierend auf der Gesamtsediment-, Gewebekonzentration und c_{free} berechnet. BAF-Werte wurden auf die Gesamtsedimentkonzentration, und c_{free} bezogen. Sie werden wie die EC_x -Werte im Posterbeitrag vorgestellt.

Diskussion Die Kopplung der verwendeten Bioteile mit der SPME-Technik ermöglicht es, EC_x -Werte und BAF-Werte im Bezug auf die frei gelöste, wässrige Konzentration der Substanzen zu berechnen. Dies ermöglicht die Verbindung der hervorgerufenen Effekte mit dem bioverfüglichen Anteil der Substanzen in Sediment-Porenwasser-Systemen.

Schlussfolgerungen Es ist wichtig, in chronischen Toxizitäts- und Bioakkumulationstests zusätzlich c_{free} der Substanzen zu bestimmen, um die Ergebnisse auf die reale Exposition zu beziehen. Die Untersuchung des Bioakkumulationspotentials von Heterozyklen in Oligochaeten ist nötig, da sie z.B. Beute für benthivore Fische sind und somit zu einer erhöhten Bioverfügbarkeit dieser Substanzen für ihre Predatoren führen.

Ich danke den Undergraduate Funds der RWTH-Aachen für die Förderung meiner Teilnahme an der SETAC-GLB Tagung 2010.

Resorptionsverfügbarkeit von Polybromierten Diphenylethern aus Hausstaub mit Hilfe eines Verdauungsmodells

Franziska Finn • Anja Duffek • George Sawal • Lydia Windmüller

F. Finn (*) • A. Duffek, G. Sawal, L. Windmüller
Umweltbundesamt,
Bismarckplatz 1,
14193 Berlin, Deutschland
E-Mail: franziska.finn@uba.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Polybromierte Diphenylether gelangen über ihren Einsatz als Flammenschutzmittel in die Umwelt und reichern sich dort an. Für die menschliche Exposition spielt neben der Nahrungsaufnahme die orale Aufnahme von PBDEs aus Hausstaub eine wichtige Rolle. Eine präzise Risikoabschätzung für den Menschen ist derzeit nicht möglich, weil noch unklar ist, zu welchem Anteil die PBDEs im Gastrointestinaltrakt aus Hausstaub gelöst und resorbiert werden. Die Relevanz der oralen Aufnahme von Hausstaub für die menschliche Exposition gegenüber PBDEs wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe eines künstlichen Verdauungssystems zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit bewertet.

Material und Methoden Das in der Studie verwendete Verdauungsmodell basiert auf der deutschen Norm 19738, die ein Verfahren zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial beschreibt. Mit Hilfe dieser Methode kann der während der künstlichen Verdauung mobilisierte Schadstoffanteil bestimmt werden, der vom Körper resorbiert werden kann. In einem auf Körpertemperatur (37 °C) beheizten Wasserbad mit Magnetrühruntersatz werden dem Staub nacheinander synthetische Speichel-, Magen- und Darmflüssigkeit bei physiologischen pH-Werten und Verweilzeiten zugesetzt und so der Durchgang durch das menschliche Verdauungssystem simuliert. Die synthetischen Verdauungsflüssigkeiten entsprechen hinsichtlich ihrer Hauptkomponenten in etwa natürlichen Verdauungssäften. Nach Zentrifugation, Extraktion mit Toluol und Clean-up mittels GPC und Mehrschicht-Kieselgelsäulen werden im Rückstand und im Verdauungssaft die PBDEs mittels GC-ECNI-MS bestimmt. Für die Untersuchungen wurde das für den Gehalt an PBDEs zertifizierte Hausstaub-Referenzmaterial NIST SRM 2585 eingesetzt. Für die einzelnen analysierten PBDE-Kongenere wurden Massenbilanzen berechnet.

Ergebnisse und Diskussion Mit Hilfe des Verdauungsexperimentes wurde für BDE-209 aus Hausstaub eine Resorptionsverfügbarkeit von 5 % ermittelt. Die Resorptionsverfügbarkeit für die niedrig bromierten PBDE lag zwischen von 14-25 % (BDE 28, 47, 99). Diese Ergebnisse zeigen, dass während der menschlichen Verdauung weniger als 30 % der PBDE aus dem untersuchten Hausstaub für die Resorption zur Verfügung stehen. Weitere Versuche müssen zeigen, wie hoch der Anteil an PBDEs ist, der tatsächlich vom Darm resorbiert werden kann.

Akute toxische Wirkung organischer Insektizide auf terrestrische Gehäuseschnecken

Klaus Swarowsky • Carsten A. Brühl

K. Swarowsky (*) • C. A. Brühl
Universität Landau
Fortstraße 7
76829 Landau, Deutschland
E-Mail: swar9011@uni-landau.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Die Auswirkungen von Organophosphat- und Carbamat-Pestiziden auf Landschnecken wurden bisher in Screening-Tests für potentiell molluskizide Wirkstoffe gut untersucht, wohingegen für andere Substanzklassen organischer Pestizide selbst grundlegende Daten zu deren Toxizität gegenüber terrestrischen Schnecken fehlen. In der vorliegenden Studie wurden neben Produktformulierungen der Insektizide Dimethoat (Organophosphat), und Pirimicarb (Carbamid) auch Lambda-Cyhalothrin (Pyrethroid) und Imidacloprid (Neonicotinoid) auf akut toxische Wirkungen gegenüber Gehäuseschnecken unter worst-case Bedingungen geprüft.

Material und Methoden Abseits von Agrarflächen gesammelte Gehäuseschnecken wurden mindestens 5 Tage einzeln in Plastikboxen gesetzt, deren Innenseite vollständig mit in Pestizid-Lösungen getränktem Filterpapier bedeckt war. Im Folgenden wurden die Testorganismen für 14 Tage in eine nicht kontaminierte Umgebung umgesetzt. Mortalität in beiden erwähnten Testabschnitten und Exkretion/ subletale physiologische Effekte (z.B. Lähmungsscheinungen oder ödem-artig ausgeweiteter Körper) während der Labortests, wurden aufgenommen. Sehr hohe (Feldrate) und geringe (Abdriftrate = 3 % der Feldrate) Applikationsraten wurden so auf Wirksamkeit gegenüber *Cepaea spp* (*Cepaea nemoralis*/ *Cepaea hortensis*) getestet. Ein Raten-Wirkungs-Test wurde mit Rogor, *Cepaea spp* und der Art *Succinea putris* durchgeführt

Ergebnisse Es traten für kein Produkt bei den Abdriftraten, und weder für Lambda-Cyhalothrin noch für Imidacloprid bei den Feldraten, Effekte auf *Cepaea spp.* auf. Mit hohen Konzentrationen von Rogor und Pirimor behandelte Schnecken zeigten im ersten Versuchsteil starke subletale physiologische Effekte und 29 % bzw. 14 % Mortalität, und nach 14 Tagen in unbelasteter Umgebung 100 % und 0 % Mortalität. In den Raten-Wirkungstests mit Rogor lagen die unteren 95 % Konfidenz-Grenzen der ER₁₀’s (Ersatz für NOER’s) für Effekte auf beide Arten sehr nahe bei/ über den Abdriftraten. Ergebnisse zu Sensitivitätsunterschieden zwischen den Arten werden auf dem Poster dargestellt.

Diskussion *Cepaea spp.* zeigte bei den Abdriftraten aller Produkte, die bei Feldapplikation in breiten Feldsäumen ab 1 m Entfernung zum Feld ankommen, unter konservativen Expositionsbedingungen im Labor keine akut toxischen Beeinträchtigungen, so dass dies in diesen Bereichen in Feldsäumen ausgeschlossen werden kann. Es ist jedoch möglich, dass nur geringe subletale physiologische Effekte die Austrocknungsempfindlichkeit und die Gefahr durch Räuberfraß erhöhen. Lambda-Cyhalothrin hatte aufgrund des Formulierungstyps (Mikrokapseln, die bei Trockenheit aufbrechen) womöglich nur eingeschränkte Wirksamkeit.

Schlussfolgerungen Wahrscheinlich ist selbst im Feld keine akute Gefährdung von *Cepaea spp.* durch Imidacloprid zu erwarten, akut letale Gefährdung durch Pirimicarb und Dimethoat kann nicht ausgeschlossen werden. In breiten Feldsäumen ab 1 m Entfernung zum Feld ist eine Gefährdung von *Cepaea spp.* durch akut toxische Effekte von Imidacloprid, Pirimicarb und Dimethoat und von *Succinea putris* durch akut toxische Effekte von Dimethoat unwahrscheinlich, allerdings sollten die Auswirkungen von subletalen physiologischen und Verhaltenseffekten im Freiland untersucht werden.

Auswirkungen des Eintrags von Pflanzenschutzmitteln und Dünger auf die Biodiversität von Feldsäumen

Juliane Schmitz • Carsten A. Brühl

J. Schmitz (*) • C. A. Brühl
Universität Landau
Fortstraße 7
76829 Landau, Deutschland
E-Mail: schmitz@uni-landau.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Die Biodiversität von Feldsäumen kann durch den Eintrag von Pflanzenschutzmitteln und Dünger beeinflusst werden. Neben direkten und indirekten Effekten der alleinigen Einflussnahme einer dieser Agrarchemikalien auf die Biodiversität kann es auch aufgrund von Spritzabfolgen, sowie der mehrjährigen und wiederholenden Abdrift, zu einer Interaktion und Kombination der Effekte kommen. Dies kann sich wiederum auf das Arteninventar und weiterführend auch auf die Funktion der Flora und Fauna auswirken. In dieser Arbeit untersuchten wir in einem im Frühjahr 2010 begonnenen Freilandversuch die Auswirkungen des Eintrags von Dünger, Herbizid und Insektizid, sowohl einzeln, als auch in Kombination, auf die Zusammensetzung der Arthropoden- und Pflanzengemeinschaft von Feldsäumen.

Material und Methoden Als Untersuchungsgebiet diente eine circa 1 ha große nicht bewirtschaftete, magere Wiese, welche als Stellvertreter für einen Feldsaum betrachtet wurde. Der Versuch war in einem randomisierten Blockdesign mit insgesamt sieben verschiedenen Behandlungen (Dünger, Herbizid, Insektizid, Dünger + Herbizid, Dünger + Insektizid, Herbizid + Insektizid, Dünger + Herbizid + Insektizid) und einer Kontrolle angelegt. Dabei wies jede Behandlungsfläche (= Parzelle) eine Größe von 8×8 m auf. Für jede Behandlung und Kontrolle bestanden 8 Replikate, so dass sich insgesamt 64 Parzellen ergaben. Die Parzellen waren jeweils durch eine zwei Meter breite unbehandelte Fläche voneinander getrennt. Bei den Behandlungen wurden Eintragsraten verwendet, welche bei einer Applikation unter guter landwirtschaftlicher Praxis im ersten Meter eines Feldsaums auftreten (teilweise Überspritzung und Abdrift). Dieser Eintrag wurde in den einzelnen Parzellen mit Hilfe einer Freilandspritze simuliert. Anschließend wurden in jeder Parzelle die Vegetation bzw. die Arthropoden mit Hilfe von Fotodokumentationen, Kartierrahmen bzw. eines D-Vac's und Photoelektoren quantitativ erfasst.

Ergebnisse Nach der ersten Herbizidapplikation im April 2010 zeigte *Ranunculus acris* (Scharfer Hahnenfuß) erste subletale Effekte in Form einer sichtbar geringeren Blühdichte auf den Herbizidparzellen in Vergleich zu den nicht mit Herbizid behandelten Parzellen. Zudem ist das Wachstum der Vegetation in den Herbizidparzellen im Vergleich zu den Kontroll- und Düngerparzellen reduziert. Ebenso sind Blattverfärbungen durch die Herbizidapplikation zu erkennen. Weitere Vegetationsaufnahmen, sowie Arthropodenaufnahmen nach der Insektizidapplikation im Juni 2010 wurden durchgeführt und werden ausführlich dargestellt.

Diskussion *R. acris* scheint bereits durch einen einmaligen Eintrag eines Herbizids stark beeinträchtigt, indem er weniger Blüten ausbildet und dadurch sein Samenansatz vermutlich reduziert wird. In Feldsäumen, welche an bewirtschaftete Felder angrenzen, konnte ebenfalls kaum Hahnenfuß beobachtet werden, in Feldsäumen, die an Weiden und Straßen angrenzen, war die Art oft häufig anzutreffen.

Modellbasierte Abschätzung der potenziellen PSM-Exposition adulter Amphibien in der Agrarlandschaft (Weinbaugebiet Südpfalz)

Patrick Lenhardt • Carsten A. Brühl

P. Lenhardt
Universität Koblenz-Landau, Campus Landau
Institut für Umweltwissenschaften
Fortstrasse 7,
76829 Landau in der Pfalz, Deutschland
E-Mail: lenhardt@uni-landau.de

C. A. Brühl
Universität Koblenz-Landau, Campus Landau
Institut für Umweltwissenschaften
Fortstrasse 7,
76829 Landau in der Pfalz, Deutschland
E-Mail: bruehl@uni-landau.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Im Kontext des „global amphibian decline“ stellt sich die Frage, in wie weit auch in Deutschland Amphibienpopulationen bedroht sind, da mehrere Faktoren, welche für die Abnahme der Populationen verantwortlich gemacht werden, auch hier vorhanden sind. Besonders hervorzuheben sind Habitatsverluste und Habitatsfragmentierungen sowie der Einsatz von Pestiziden. Durch die Modellierung der zeitlichen und räumlichen Dynamik sowohl der Amphibienaktivität als auch der Aktivitäten in der Landwirtschaft sollen mögliche Interaktionen festgestellt und in ihrer Wirkung abgeschätzt werden. Dies geschieht für die betrachteten Amphibien auf Basis eines GIS-gestützten Habitat Suitability Index (HSI) Modells in Kombination mit Drift- und Abbaumodellen für die ausgebrachten Pestizide

Material und Methoden Das rund 190 km² umfassende Untersuchungsgebiet in der von Weinbau dominierten Südpfalz wurde anhand von Luftbildern aus dem Zeitraum 2008 bis 2009 in Vektorform kleinräumig erfasst und in ein Rasterformat (Zellgröße 25 x 25 cm) überführt. Unterschieden wurde die Landschaft, ähnlich wie ATKIS, nach landwirtschaftlicher (Weinbau, Obstbau, Ackerflächen) und anthropogener (Siedlungen, Verkehrswege) Nutzung sowie Gras/Kraut- und Busch/Wald-Flächen. Zur Beschreibung der Amphibienaktivität wurden detaillierte Aufnahmen über 3 Jahre zu über 70 Amphibienlaichgewässern, Literaturangaben zur Biologie sowie Daten von Naturschutzverbänden herangezogen. Für die Beschreibung der landwirtschaftlichen Aktivität wurden Angaben des Dienstleistungszentrums Ländlicher Raum (DLR) Neustadt an der Weinstraße und aus NEPTUN verwendet.

Ergebnisse Neben Ergebnissen zur Landschaftszusammensetzung ist besonders die Lage und Konnektivität der einzelnen Amphibienhabitatem (Laich-, Sommer- und Winterhabitat) von besonderem Interesse, da sich hieraus Informationen zur Erreichbarkeit und Qualität der Habitate sowie ihrer Verbindungen ableiten lassen. Speziell für die Verbindungswege der einzelnen Habitate lassen sich Aussagen zu verwendeten Pestiziden und der Exposition für die Amphibien treffen.

Diskussion Das Hauptaugenmerk der Diskussion liegt auf einer kritischen Betrachtung der zur Verfügung stehenden Ausgangsdaten und der daraus abgeleiteten Aussagen. Dies gilt insbesondere für die verwendeten Daten der Naturschutzverbände, sowie der Angaben aus NEPTUN. Die Diskussion der möglichen Exposition fokussiert sich auf die Wanderungen der Amphibien und der zeitgleichen landwirtschaftlichen Aktivität.

Schlussfolgerungen Die ermittelten Ergebnisse sollen Anregungen für Verbesserungen im Monitoring von Amphibien sowie für Anpassungen in der Landwirtschaft und Landschaftsplanung liefern, um den Schutz von Amphibien nachhaltig zu gewährleisten. Zudem soll auf Lücken in der Datenverfügbarkeit innerhalb der einzelnen Bereiche aufmerksam gemacht werden.

Plant protection products and amphibians: Are terrestrial amphibian life stages more susceptible to pesticides than estimated by current risk assessment practice?

Brigitte Weber • Thomas Schmidt • Melanie Hahn • Annika Alscher • Carsten A. Brühl

B. Weber (*) • T. Schmidt
Harlan Laboratories Ltd.
Zelgliweg 1
4452 Itingen, Switzerland
E-Mail: bweber@harlan.com

C. A. Brühl • M. Hahn • A. Alscher
Universität Landau
Fortstraße 7
76829 Landau, Deutschland

Abstract

Outline Based on a literature research on the exposure of terrestrial amphibian life stages towards pesticides, the dermal exposure is seen as the main pathway for amphibians to be exposed to pesticides, other than for mammals or birds. However, the understanding of this pathway is low (Smith et al. 2007). In general, toxicological studies on the terrestrial life stages of amphibians are rare and the majority of studies is concerned with aquatic life stages from tadpoles to adult frogs, where e.g. endocrine behaviour of chemicals is studied. We could only extract 20 studies where the exposure and toxicology of terrestrial life stages towards pesticides were experimentally studied, thereof seven studies with dietary or subcutaneous exposure (injection) which were not the pathways we focused on as these are no field relevant (injection) or no main pathways (dietary). Only six studies on dermal exposure (*in vitro* and *in vivo*) and seven studies on toxicological effects after dermal exposure could be found in the published literature.

Results The *in vitro* cutaneous absorption of chemicals by amphibians is significant (Willens et al. 2006a; Willens et al. 2006b), more significant than the absorption of chemicals by mammals (Quaranta et al. 2009). Mendez et al. (2009) demonstrated *in vivo* the rapid and substantial uptake of the herbicide atrazine from treated soil by toads (*Bufo americanus*). Also tiger salamanders (*Ambystoma tigrinum*) exposed to malathion treated soil showed detectable body burdens causing inhibiting effects on brain cholinesterase (Henson-Ramsey et al. 2008). Toxicity data obtained under field conditions and/or with field relevant exposure rates (dermal or dietary pathway) suggest that amphibians can be sublethally or even lethally affected in the field (Albert et al. 2007; Baker 1985; Henson-Ramsey et al. 2008; Relyea 2005; Schuytema et al. 1993; Taylor et al. 1999).

Discussion Authors point out the need of more (relevant) data (Mann 2005; Mann et al. 2009; Relyea 2005; Smith et al. 2007; Sparling et al. 2000) as the deficiencies of knowledge about the dermal exposure route could lead to errors in estimates of amphibian risk. Recent analysis of ecological traits to assess the vulnerability if different taxa towards pesticides showed highest vulnerability scores for amphibians (DeLange et al 2009). Thus, on the basis of this literature research we are concerned that additional experimental data is needed to decide whether the current risk assessment practice is sufficiently protective for terrestrial amphibian life stages or not.

Profitieren Fledermäuse von künstlich angelegten Kleingewässern in der Agrarlandschaft?

Peter Stahlschmidt • Patrick Lenhardt • Klaus Swarowsky

P. Stahlschmidt • P. Lenhardt • K. Swarowsky
Universität Landau,
Fortstraße 7,
76829 Landau
E-Mail: stahlschmidt2@uni-landau.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Die landwirtschaftliche Intensivierung wird als einer der Hauptgründe für den Rückgang der Fledermauspopulationen seit der Mitte des 20. Jahrhunderts angesehen. Als mögliche Gründe werden sowohl die Habitatveränderung im Zuge der Modernisierung der Landwirtschaft, toxische Effekte aufgrund von Pestiziden als auch die Verringerung von Beuteinsekten durch Pestizideinsatz diskutiert. Es ist bekannt, dass die Anlage von künstlichen Kleingewässern in der Agrarlandschaft Ökosystemdienste leistet und die Artenvielfalt erhöht. Jedoch gibt es bisher keine Untersuchungen über die Bedeutung dieser künstlichen Biotope für Fledermäuse, die eine in Europa bedrohte und geschützte Gruppe darstellen. Die aktuelle Studie sollte einen Überblick über die Aktivität von Fledermäusen und deren Nahrungsverfügbarkeit an künstlichen Kleingewässern in der Agrarlandschaft im Vergleich zu nahe gelegenen landwirtschaftlichen Flächen verschaffen.

Material und Methoden In insgesamt sieben künstlich angelegten Kleingewässern in Weinanbaugebieten und den benachbarten Weinbergen wurde mit automatischen Aufnahmesystemen (batcorder) im Zeitraum von Mai – September 2009 die Aktivität von Fledermäusen aufgenommen. Parallel dazu wurde die Nahrungsverfügbarkeit nachtaktiver Insekten anhand von Klebe- und Lichtfallen sowie deren Schlupfrate mittels Emergenzfallen ermittelt.

Ergebnisse An den Gewässern wurde im Mittel eine 130-fach höhere Fledermausaktivität als auf den benachbarten Weinbauflächen gemessen. Die zur Verfügung stehende Anzahl der nachtaktiven Insekten war im Mittel an den Gewässern 4-fach höher als auf den Weinbergen. Künstliche Gewässer mit Anschluss an ein Fließgewässer zeigten eine signifikant höhere Nahrungsverfügbarkeit und Fledermausaktivität. Weiterhin konnte ermittelt werden, dass die Entfernung von potentiellen Quartierflächen (Siedlungs- und Waldflächen) zum Gewässer eine Rolle spielt.

Diskussion Künstliche Kleingewässer in der Agrarlandschaft werden aufgrund ihrer erhöhten Produktivität an nachtaktiven Insekten von Fledermäusen als Jagdgebiet genutzt. Die Fledermausaktivität der Kleingewässer im Vergleich zu den landwirtschaftlichen Flächen ist höher als sie alleine durch die unterschiedlichen Nahrungsverfügbarkeiten zu vermuten wäre. Die erhöhte Aktivität könnte zusätzlich durch den Schutz vor Prädatoren und Wind aufgrund des Bewuchses um die Gewässer bedingt sein.

Schlussfolgerungen Durch die Anlage von Kleingewässern in der Agrarlandschaft können für Fledermäuse wichtige Jagdhabitatem geschaffen werden. Bei der Planung dieser Biotope sollte die Nähe zu potentiellen Fledermausquartieren (Siedlungs- und Waldflächen) sowie die Möglichkeit eines Anschlusses an ein Fließgewässer berücksichtigt werden.

Elektroanalytische Untersuchung der Komplexierungskapazität ausgewählter Organophosphonsäuren im aquatischen Milieu

Stefan Möller • Simon Prikler • Jürgen W. Einax

S. Möller (*) • S. Prikler • J. W. Einax
Friedrich-Schiller-Universität Jena,
Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Lehrbereich Umweltanalytik,
Lessingstr. 8,
07743 Jena, Deutschland
E-Mail: moeller.stefan@uni-jena.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Die drei untersuchten Organophosphonsäuren (OPS) Aminotris(methylenphosphonsäure) (ATMP), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) und Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) sind gute Chelatliganden, nicht flüchtig, hydrolysestabil und ihre Abbaubarkeit in natürlichen Gewässern ist gering (NOWACK, 2003). Auf Grund der teilweise geringen Abbaubarkeit von Aminocarbonsäuren (EDTA < 10 %) (KARI, 1996) wurden diese in Waschmitteln oder Entkalkungsmitteln teilweise durch Organophosphonsäuren ersetzt. Die Metall-Komplexierungskapazitäten der Organophosphonsäuren ATMP und EDTMP wurden deshalb mit den strukturähnlichen Aminocarbonsäuren NTA und EDTA verglichen.

Material und Methoden Die Komplexierungskapazität (CC) ist ein Summenparameter, der angibt, wie viele Metallionen von einem Komplexbildner in einer wässrigen Lösung gerade noch gebunden werden können und wird mittels Differenz-Puls-Polarographie bestimmt. Dazu wurde die Konzentration von freien und komplexierten Cobalt-, Kupfer- und Zinkionen in einer wässrigen Lösung (10 ml) mit dem Polarographen 757 VA Computrace der Firma Metrohm gemessen. Als Arbeitselektrode fand eine tropfende Quecksilberelektrode, als Bezugselektrode eine Silber-Silberchlorid-Elektrode in 3-molarer Kaliumchloridlösung und als Referenzelektrode eine Platinenelektrode Anwendung. Die drei OPS wurden von der Firma Zschimmer und Schwarz zur Verfügung gestellt. Zur Bestimmung von Wechselwirkungseffekten und dem Einfluss von weiteren Metallionen wurde die statistische Versuchsplanung (SVP) angewendet.

Ergebnisse und Diskussion Für die untersuchten Cobalt-, Kupfer- und Zinkionen hat DTPMP (7,0-10,3 mg/L) die größte Komplexierungskapazität, gefolgt von ATMP (5,8-7,4 mg/L) und EDTMP (5,1-7,8 mg/L) mit der kleinsten CC. Weiterhin wurden die Zn-CC der Phosphonsäuren ATMP und EDTMP mit den strukturähnlichen Aminocarbonsäuren NTA und EDTA verglichen. Eine Erhöhung der Metall-Komplexierungskapazität um den Faktor zwei bis vier wurde bestimmt. Außerdem wurden Wechselwirkungen zwischen ATMP, EDTMP und DTPMP sowie der Einfluss von Eisenionen auf ein Gemisch aus ATMP und DTPMP mit Hilfe der SVP untersucht. In Anwesenheit von Eisenionen kommt es zur Ausbildung eines 2-Faktor-Wechselwirkungseffektes. Es konnte allerdings kein signifikanter Wechselwirkungseffekt zwischen Organophosphonsäuren in einem OPS-Gemisch bestimmt werden. Deshalb ist es möglich, die Komplexierungskapazität eines solchen Gemisches mit Hilfe der einzelnen OPS-Konzentrationen additiv zu berechnen.

Schlussfolgerung Auf Grund der guten Adsorption von OPS an Sedimenten, verschiedensten Metalloxiden und Klärschlamm werden sie in Kläranlagen bis zu 85 % aus den Abwasser entfernt (NOWACK, 2003), aber nicht abgebaut. Sie sind somit weiterhin in den Kläranlagen vorhanden, haben ein zwei- bis vierfach höheres Metall-Komplexierungsvermögen als Aminocarbonsäuren und stellen somit ein potenzielles Umweltrisiko bezüglich der Schwermetallremobilisierung in der aquatischen Umwelt dar.

Literatur

NOWACK, B., *Water Res.* **2003**, 37, 2533-2546.
KARI, F., GIGER, W., *Water Res.* **1996**, 30, 122-134.

New chlorinated disinfection by-product of polycyclic musk AHTN

Paul Kuhlich • Robert Göstl • Christian Piechotta • Irene Nehls

P. Kuhlich (*) • C. Piechotta • I. Nehls
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Richard-Willstätter-Str. 11,
12489 Berlin, Deutschland
E-Mail: paul.kuhlich@bam.de

R. Göstl
Humboldt-Universität zu Berlin,
Institut für Chemie
Brook-Taylor-Str. 2,
12489 Berlin, Deutschland

Abstract

Introduction The polycyclic musk 6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetraline (AHTN) is a widely used fragrance in cosmetics, products of daily care and cleaning products for households and industry. It is in the focus of interest due to its estrogenic potential (Bitsch, Dudas et al. 2002). AHTN can be found at low µg/L concentrations in surface water (Heberer, Gramer et al. 1999) where it is introduced mainly by sewage treatment plants supplied by municipal wastewater.

In order to disinfect wastewater in sewage treatment plants or water in swimming pools, chlorine can be added to water as gas or hypochlorite solution. This disinfectant has a high oxidation potential resulting in the formation of disinfection by-products (Richardson 2003), the estrogenicity and toxicity of which might differ from their precursor.

In this work the behaviour of AHTN upon treatment with sodium hypochlorite solution was investigated and a mono-chlorinated possible disinfection by-product could be identified.

Materials and Methods LC/MS measurements were done on an Agilent 1100 Series HPLC system coupled with an Agilent MS-XCT-Trap mass spectrometer equipped with an Acclaim PolarAdvantage column from Dionex. GC/MS measurements were performed using a Varian CP3800 gaschromatograph coupled to a Varian 1200L Quadrupole mass spectrometer with a CB-PAH column (J & K Scientific).

Results Treatment of AHTN with NaOCl leads to mono-chlorinated AHNT-Cl-COOH. A NaOCl solution which contains free chlorine and sodium hydroxide enables the haloform reaction. This type of reaction mainly leads to the carboxylic acid of AHTN. Afterwards the chlorination of AHTN-COOH takes place.

Discussion Since AHTN is in the focus of interest due to its estrogenic potential, it is also possible that this new disinfection by-product has a different estrogenic potential which might be lower or higher than the precursor.

Conclusions The treatment of AHTN with NaOCl solution leads to the mono-chlorinated disinfection by-product AHTN-Cl-COOH and also to the carboxylic acid itself. The structure of AHNT-Cl-COOH has to be verified by NMR and/or X-ray crystal structure.

Literature

Bitsch, N., C. Dudas, et al. (2002), Archives of Environmental Contamination and Toxicology 43(3): 257-264.

Heberer, T., S. Gramer, et al. (1999), Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica 27(3): 150-156.

Richardson, S. D. (2003), Trac-Trends in Analytical Chemistry 22(10): 666-684.

Literaturstudie zur Exposition und zum Transfer von PCBs und dl-PCBs

Leonie Becker • Dieter Hennecke • Rolf-Alexander Düring

L. Becker (*) • R.-A. Düring
Justus-Liebig-Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 26 (IFZ),
35392 Gießen, Deutschland
E-Mail: leonie.becker@umwelt.uni-giessen.de

D. Hennecke
Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME),
Auf dem Aberg 1,
57392 Schmallenberg, Deutschland

Zusammenfassung

Trotz zahlreicher regulatorischer Maßnahmen sind Belastungen von Futter- und Lebensmitteln mit PCBs (Polychlorierte Biphenyle) und dl-PCBs (dl: dioxin-like) immer noch erheblich und stehen aktuell im Fokus des Verbraucherschutzes.

Die Aufnahme von PCBs über Lebensmittel tierischer Herkunft ist der Hauptexpositionspfad für den Menschen. Kausale Zusammenhänge zwischen einer Grundbelastung von Umweltkompartimenten und der Anreicherung in der Nahrungskette (Boden – Nutzpflanze – Nutztier) konnten bislang nicht eindeutig ermittelt werden.

PCBs sind bereits vor geraumer Zeit verboten worden, weshalb neue Primärquellen unwahrscheinlich sind. Die Remobilisierung aus Altlasten und die globale Verbreitung in allen Umweltmedien stellen jedoch weiterhin ein Problem dar. Der Hauptverteilungspfad ist die Atmosphäre. Über Deposition gelangen die Stoffe in die Ökosysteme, wobei aufgrund ihrer Eigenschaften (z. B. hohe Lipophilie, Persistenz) der Boden die Hauptsenke darstellt. Dort binden die PCBs an Partikel und können mit diesen auf Pflanzen sowie, z. B. während des Grasens, direkt in Nutztiere gelangen. Durch (Wieder-)Ausgasung aus dem Boden können die PCBs auf die Vegetation oder zurück in die Atmosphäre gelangen.

Der bioverfügbare Anteil der bodengebundenen Schadstoffe ist von großer Bedeutung. Dieser ist insbesondere unter Betrachtung verschiedener Böden und deren Eigenschaften sowie pflanzenartspezifischen Unterschieden derzeit weitgehend unerforscht. Auch dem (Kongeneren spezifischen) Transfer auf Pflanzen und in Nutztiere wurde bisher zu wenig Beachtung geschenkt.

Kurzfristig ist die ubiquitäre Umweltbelastung nicht zu verringern, so dass weiterhin Belastungen von Futter- und Lebensmitteln zu erwarten sind. Aufgrund der enormen Bedeutung der Prozesse wurde im Rahmen einer Literaturrecherche für das Umweltbundesamt der gegenwärtige Stand des Wissens zu Exposition und Transfer von PCBs und dl-PCBs in der Nahrungskette ermittelt und darauf aufbauend der weitere Forschungsbedarf aufgezeigt. Die Ergebnisse werden auf dem Poster präsentiert.

Analyse und Vorkommen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Hausstaub

Nico Anders • Magdalena Abb • Eduard Sorkau • Wilhelm Lorenz

Matrin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut für Chemie; Lebensmittelchemie und Umweltchemie
Kurt-Mothes-Straße 02
06120 Halle/Saale, Deutschland
E-Mail: wilhelm.lorenz@chemie.uni-halle.de

Zusammenfassung

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind krebserregend und können nach längerer Exposition Hautkrebs und Lungenkarzinome verursachen. PAK wurden u. a. in Holzschutzmitteln und Parkettklebern verwendet, entstehen bei Hausfeuerung und treten daher auch in Innenräumen auf. In Mitteleuropa verbringen die Menschen ca. 90 % des Tages in Innenräumen. Insbesondere kleine Kinder unterliegen einer verstärkten Exposition, da sie sich auf dem Boden bewegen und herumliegende Gegenstände in den Mund nehmen (Scharf et al., 2004). Hausstaub ist ein integraler Indikator zur Abschätzung der Belastung von Innenräumen, da an dessen Partikelphase schwerflüchtige organische Substanzen adsorbieren (Butte and Heinzw, 2002).

Das Ziel unserer Arbeit war die Entwicklung einer schnellen und robusten Analysenmethode zur Bestimmung der 16 US – EPA – PAK im Hausstaub, um die Belastung von Innenräumen zu bewerten und mögliche PAK-Quellen aufzudecken.

Die Analysenmethode basierte auf der Messung mittels Flüssigchromatographie (HPLC) gekoppelt an einen Fluoreszenzdetektor (FLD), da diese im Vergleich zur Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion und einer HPLC-UV eine bessere Auftrennung und niedrigere Nachweisgrenzen lieferte. Im Rahmen der Methodenentwicklung wurden verschiedene Extraktionstechniken (Soxhlet, Ultraschall) und unterschiedliche Extraktionsmittel auf ihre Einsatztauglichkeit getestet. Es resultierte kein signifikanter Unterschied zwischen der Soxhlet- und der Ultraschall-Extraktion, so dass letztere im Rahmen eines Faktorexperimentes optimiert wurde. Die getesteten Faktoren waren das Extraktionsmittelvolumen, die Extraktionszeit und die Extraktionstemperatur. Unter den variierten Faktoren erwies sich keiner als signifikant (Auswertung über Plakett & Burman). Zur Aufreinigung des Extraktes erfolgte die Abtrennung polarer Matrixbestandteile mittels einer Kieselgelsäule. Hierzu wurden unterschiedliche Säulenlängen und Elutionsmittel miteinander verglichen. Nach Zugabe des Keepers Acetonitril und Reduzierung des Volumens wurde die Probe mittels HPLC-FLD gemessen und über eine externe matrixangepasste Kalibrierung quantifiziert. Zu diesem Zweck wurde ausgeglühter Seesand als unbelastete Matrix verwendet. Diese Art der Quantifizierung ergab Nachweisgrenzen im ppb Bereich und Wiederfindungsraten von 70 – 125 %.

Als Probenmaterial diente Staub aus Staubsaugerbeuteln, die von unterschiedlichen Haushalten zur Verfügung gestellt wurden. Um eine homogene Hausstaubprobe zu erhalten, wurde der Staub auf eine Korngröße $< 63 \mu\text{m}$ gesiebt. Der Vergleich mit Literaturangaben diente zur Bewertung der Belastung der analysierten Innenräume. Die Aufdeckung möglicher PAK-Emissanten erfolgte durch Auswertung empirisch erhobener Daten. Hierzu wurden unterschiedliche Einflüsse auf die Kontamination der Hausstaubprobe untersucht. Durch die Anwendung verschiedener Tests (z. B. ANOVA) konnten statistisch gesicherte Ergebnisse erzielt werden.

Butte, W. and Heinzw, B., *Pollutants in House Dust as Indicators of Indoor Contaminations*, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, **2002**, 173

Scharf, S., Uhl, M., Hohenblum, P., *Hausstaub - Ein Indikator für Innenraumbelastung*, Umweltbundesamt Wien, **2004**

Natürliche Umwelt- und Lebensmitteltoxine: Herstellung eines Referenzmaterials für die Mykotoxine T-2 und HT-2

Robert Köppen • Matthias Koch • Karin Klein-Hartwig • Irene Nehls

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,
Richard-Willstätter-Str. 11,
12489 Berlin, Deutschland
E-Mail: robert.koeppen@bam.de (Robert Köppen)

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Mykotoxine, die sekundären Metabolite einiger Schimmelpilzspezies, stellen natürliche Umweltgifte als auch Nahrungs- und Futtermittelkontaminanten dar. In unserer klimatischen Zone ist die Gattung *Fusarium* weit verbreitet, von deren Spezies bevorzugt die toxikologisch relevante Gruppe der Trichothecene gebildet wird (Typ A - F). Für T-2 (Typ A) und seinen Metaboliten HT-2 wurde 2002 vom „*Scientific Committee on Food*“ ein TDI-Wert von 60 ng kg^{-1} Körpergewicht und Tag herausgegeben (SCF 2002). Beide Mykotoxine treten vorwiegend in Hafer, Weizen, Gerste, Reis und Mais auf. Aufgrund der bisherigen Datenlage bzgl. Exposition und Toxikologie sowie der daraus abgeleiteten Risikoabschätzung ist in der EU in naher Zukunft mit der Festlegung von Grenzwerten zu rechnen. Im Rahmen der ERM®-Initiative (*European Reference Materials*) hat die BAM mit der Herstellung eines neuen zertifizierten Referenzmaterials (ZRM) für diese Mykotoxine in einem Hafermaterial (ERM®-BC720) begonnen, um die Lücke der verfügbaren ZRMs auf diesem Gebiet zu schließen und somit eine Verbesserung der Qualitätskontrolle sowie Erleichterung von Verfahrensentwicklungen und -validierungen zu erreichen.

Material und Methoden Für die Herstellung des ZRM wurde das Hafermaterial befeuchtet, mit Sporen von *Fusarium sporotrichioides* beimpft und in Brutschränken inkubiert. Im Anschluss daran wurden die Ansätze gefriergetrocknet und gemahlen. Für die analytische Bestimmung von T-2/HT-2 erfolgt nach der Schüttel-Extraktion mit ACN:H₂O (80:20) das Einengen der Extrakte bis zur Trockene, die Aufnahme in ACN:H₂O sowie die Messung mittels HPLC-MS/MS. Anhand der ermittelten Gehalte konnten die Mischungsverhältnisse mit unbehandeltem Hafermaterial berechnet sowie die Verschneidung und Homogenisierung durchgeführt werden. Die Homogenisierung und Konfektionierung erfolgte mit Hilfe eines Probenteilers. Zur Überprüfung der Stabilität wurde die Matrix bei unterschiedlichen Temperaturen eingelagert.

Ergebnisse und Diskussion Bei der Herstellung des ZRMs wurden T-2/HT-2 Gehalte von $75 - 100 \text{ ng g}^{-1}$ angestrebt, da dieser Bereich nahe den zu erwartenden Grenzwerten liegt und somit für die Qualitätssicherung von großer Bedeutung ist. Um bei der Matrix-Referenzmaterialherstellung den entsprechenden Kontaminationsbereich zu erhalten, wird oft auf die Dotierung zurückgegriffen. Bei diesem Herstellungsansatz tritt jedoch in Abhängigkeit der genauen Vorgehensweise (z.B. Slurry-Technik) die Problematik der Matrix-Veränderung auf, wodurch die Vergleichbarkeit mit Realproben erschwert und somit der Einsatz im Bereich von Verfahrensvalidierung eingeschränkt wird. Bei dem hier vorgestellten Verfahrensansatz der Matrix-Beimpfung wird hingegen der natürliche Bildungsprozess der Mykotoxine unter Verwendung der entsprechenden Schimmelpilz-Spezies ausgenutzt. Ein großer Vorteil dieser Vorgehensweise ist die Variabilität, d.h. Matrix, Toxine und Gehalte können gezielt eingestellt werden, so dass dieser innovative Ansatz zukunftsweisend für weitere Herstellungen natürlich belasteter Lebensmittelmatrices sein kann. Bei der Herstellung und Zertifizierung von Referenzmaterialien ist die Homogenisierung der Matrix von besonderer Bedeutung, da Mykotoxine bedingt durch das Schimmelpilzwachstum stets sehr heterogen verteilt vorliegen (so genannte hot spots). Mit Hilfe geeigneter Mahl- und Siebtechniken sowie eines mehrstufigen Homogenisierungsprozesses wurde eine homogene Verteilung der Analyten erzielt.

Schlussfolgerungen Das neue ERM®-Referenzmaterial der BAM für den Bereich Mykotoxinanalytik orientiert sich am praktischen Bedarf, der unter anderem durch die zu erwartenden Grenzwerte und Normverfahren weiter ansteigen wird. Die thematische Aktualität sowie die ISO-basierte Herstellung und Zertifizierung verstärken die Bedeutung dieses ZRMs als ein wichtiges Instrument der laborinternen Qualitätssicherung.

Referenzen SCF 2002, Scientific Committee on Food. (2002). Opinion on *Fusarium* toxins, part 6: Group evaluation of T-2 toxin, HT-2 toxin, nivalenol and deoxynivalenol (http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out123_en.pdf).

Abbau von Cylindrospermopsin in Sedimenten – Die Rolle der ‚lag-Phase’

Susann Apelt • Jutta Fastner • Sondra Klitzke

S. Apelt
Umweltbundesamt
FG Trinkwasseraufbereitung und Ressourcenschutz
Schichauweg 58
12307 Berlin

J. Fastner
Umweltbundesamt
FG Trinkwasseraufbereitung und Ressourcenschutz
Corrensplatz 1
14195 Berlin

S. Klitzke (*)
Umweltbundesamt
FG Trinkwasseraufbereitung und Ressourcenschutz
Schichauweg 58
12307 Berlin
E-Mail: sondra.klitzke@uba.de

Zusammenfassung

Das Cyanobakterientoxin Cylindrospermopsin (CYN) erwies sich in Oberflächengewässern als weitverbreitet und übersteigt in einigen Seen einen vorgeschlagenen Richtwert für Trinkwasser von $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Wenn belastete Gewässer zur Trinkwassergewinnung mittels Sedimentpassage verwendet werden sollen ist eine effiziente Eliminierung des Toxins durch biotische oder abiotische Prozesse sicherzustellen. Beim Abbau von organischen Schadstoffen im Untergrund kommt es oft zu sogenannten lag-Phasen’ (d. h. die notwendige Adoptionszeit der Mikroorganismen an das Substrat), die zu einer Verzögerung der Schadstoffelimination zu führen. Ziel unserer Arbeit war daher die Untersuchung des Einflusses von (i) Sedimentvorkonditionierung und (ii) gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) auf die ‚lag-Phase’ beim CYN-Abbau.

Dazu wurden Umlaufsäulenversuche unter gesättigten Bedingungen bei einer Fließrate entsprechend der Uferfiltration (0,2 m/d) durchgeführt. Zum Einsatz kamen Oberflächenwasser ($< 1,2 \mu\text{m}$ filtriert) sowie ein sandiges Sediment (mS; 1 % Feinkornanteil) in i) unberührtem (d. h. das Sediment hatte bisher noch keinen Kontakt mit CYN) sowie in ii) vorkonditioniertem Zustand. Zur Untersuchung des DOC-Einflusses wurde dem Versuchsansatz aquatisches DOC zugegeben.

Während die unberührten Sedimente eine ‚lag-Phase’ von 20 Tagen zeigten, gab es in vorkonditionierten Sedimenten keine ‚lag-Phase’. Die Zugabe von DOC zu einem Versuchsansatz mit unberührtem Sediment ergab eine deutliche Reduzierung der ‚lag-Phase’ von 20 Tagen (ohne DOC) auf 10 Tage (mit DOC). Diese Beobachtung lässt vermuten, dass die Verfügbarkeit von organischem Kohlenstoff das Wachstum von Bakterienpopulationen stimuliert und somit zu einem früheren Beginn des CYN-Abbaus führt. In der Anwesenheit von DOC führte die Vorkonditionierung von Sedimenten nicht nur zu einem Wegfall der ‚lag-Phase’, sondern auch zu einem schnelleren Abbau (1. Ordnung) als in unberührten Sedimenten (0. Ordnung; $T_{1/2}$ (unberührt) = 5 Tage, $T_{1/2}$ (vorkonditioniert) = 1.3 Tage).

Die Ergebnisse zeigen eine wirkungsvolle Entfernung von CYN während der Sedimentpassage. Allerdings muss mit einem CYN-Durchbruch gerechnet werden, wenn die Sedimente noch keinen CYN-Kontakt hatten.

Untersuchung zum Stofftransport des basischen Betablockers Atenolol in gesättigten Aquiferen unterschiedlicher Kationenaustauschkapazität

Mario Schaffer • Hilmar Börnick • Tobias Licha • Eckhard Worch

M. Schaffer (*) • H. Börnick • E. Worch
Institut für Wasserchemie, Technische Universität Dresden,
01062 Dresden, Deutschland
E-Mail: Mario.Schaffer@mailbox.tu-dresden.de

T. Licha
Geowissenschaftliches Zentrum, Universität Göttingen,
Goldschmidtstraße 3,
37077 Göttingen, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Die fortwährende Verbesserung analytischer Methoden und Techniken ermöglichte in den letzten Jahren den Nachweis einer Vielzahl von pharmazeutischen Wirkstoffen und deren Metaboliten als Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt [2]. Vor allem polare und schlecht abbaubare Stoffe können nach Applikation und Eintrag ins Abwasser die kommunalen Kläranlagen passieren und in der Umwelt in Erscheinung treten [3]. Neben der Abschätzung möglicher negativer Wirkungen auf die Ökosysteme ist die Untersuchung des Umweltverhaltens einschließlich der den Stofftransport beeinflussenden Prozesse von besonderer Bedeutung. Eine herausragende Rolle spielen dabei die Grundwasserleiter, welche durch Sorptions- und Abbauprozesse an den Feststoff/Wasser-Grenzflächen als natürliche Stoffsenken agieren können. Vorangegangene Untersuchungen zeigten, dass insbesondere kationische Arzneimittel trotz ihrer hohen Polarität und Wasserlöslichkeit im Untergrund erheblich retardiert werden [1, 4]. Ziel war es, den Einfluss von Kationenaustauschprozessen auf den Transport organischer Kationen am Beispiel des basischen Betablockers Atenolol ($pK_S = 9,5$) zu untersuchen.

Material und Methoden Es wurden Säulenversuche an zwei natürlichen, sandigen Sedimenten unterschiedlicher Kationenaustauschkapazität (KAK) und Gehalte organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC) bei einem pH-Wert von 8 durchgeführt. Um den Transport unter gesättigten Verhältnissen zu simulieren, wurden die Säulen im *up-flow*-Verfahren kontinuierlich mit Atenolol-haltigem Modellwasser ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) durchströmt und Durchbruchskurven am Säulenausgang aufgenommen. Die Versuche wurden zunächst bei geringen Ca-Konzentrationen (40 mg L^{-1}) durchgeführt. Um die Bedeutung von Kationenaustauschprozessen zu belegen wurde im Anschluss, nach erfolgter Desorption, die Ca-Konzentration im Wasser durch Zugabe von CaCl_2 auf 400 mg L^{-1} erhöht und erneut das Durchbruchsverhalten ermittelt.

Ergebnisse Neben der Bestätigung des wirksamen Rückhaltes und Abbaus von Atenolol während der Untergrundpassage wurde der Stofftransport unter verstärkten kompetitiven Bedingungen beschleunigt. Es konnte eine deutliche Abnahme der Retardationskoeffizienten (von 18 auf 8 bzw. von 22 auf 12) und somit der Verteilungskoeffizienten beobachtet werden.

Diskussion Trotz der unterschiedlichen physikochemischen und hydraulischen Eigenschaften waren die Ergebnisse für beide Sedimente vergleichbar. Somit ist davon auszugehen, dass die Absolutwerte des TOC-Gehaltes und der KAK im betrachteten Konzentrationsbereich nur eine untergeordnete Bedeutung für die Sorption des Atenolols am Aquifermaterial besitzen. Eine Massenbilanzierung zeigte zudem, dass trotz der deutlichen Retardation weniger als 0,05 % der KAK vom Atenolol belegt wurden und somit auch bei den in der Umwelt auftretenden, deutlich niedrigeren Konzentrationen eine starke Verzögerung des Stofftransports im Grundwasser oder Uferfiltrat plausibel scheint.

Schlussfolgerungen Die Ergebnisse zeigen, dass der Kationenaustausch für das Migrationsverhalten von Atenolol und vermutlich weiteren basischen, bei natürlichen pH-Werten hauptsächlich als Kation vorliegenden Wirkstoffen auch bei hohen Konzentrationen konkurrierender Kationen einen entscheidenden Faktor als Stoffsenke darstellt. Die stattfindende Fixierung an natürlichen Adsorbentien mindert somit das Verteilungspotential dieser Stoffe in der Umwelt und kann die Folgen für die Ökosysteme reduzieren, birgt aber auch die Gefahr einer Remobilisierung bei veränderten wasserchemischen Randbedingungen.

Literatur [1] Börnick H., Boxberger N., Licha T., Worch E., Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft (GDCh), Tagungsband, 2010, 309-313. [2] Daughton C.G., Ternes T.A., Environ. Health Perspect., 1999, 107, 907-937. [3] Heberer T., Toxicol. Lett., 2002, 131, 5-17. [4] Tolls J., Environ. Science & Techn., 2001, 35(17), 3397-3406.

Einfluss der Teerölaltlast „Zeche Victoria“ in Lünen auf die Belastung des Fließgewässersedimentes der Lippe durch NSO-Heterocyclen, PAK und Phenole

Jan Sebastian Mänz • Anne-Kathrin Siemers • Wolf-Ulrich Palm • Wolfgang K.L. Ruck

J.S. Mänz(*) • A.-K. Siemers • W.-U. Palm • W. Ruck

Leuphana Universität Lüneburg,
Scharnhorststrasse 1,
21335 Lüneburg, Deutschland
E-Mail: maenz@uni.leuphana.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziele Im Rahmen des vom BMBF geförderten Forschungsprojektes RUBIN (Reaktive Wände Und Barrieren Im Netzwerkverbund) wurde der teerölkontaminierte Altlaststandort „Zeche Victoria“ bei Lünen (Nordrhein-Westfalen) detailliert erkundet und die erforderliche Dimensionierung einer reaktiven Aktivkohlewand auf Basis stoffspezifischer Adsorptionsparameter über Batch- und Säulenversuche untersucht und modelliert. Bis zum jetzigen Zeitpunkt wurden jedoch keine Sanierungsmaßnahmen umgesetzt und somit findet nach wie vor über den Grundwasserleiter ein ungehinderter Transport aromatischer Kohlenwasserstoffe (untersucht wurden BTEX, PAK, NSO-Heterocyclen und Phenole) in den Flusslauf der angrenzenden Lippe statt. In Erweiterung zum RUBIN-Projekt wurde nun eine Untersuchung des Flusssedimentes der Lippe hinsichtlich der Belastung durch NSO-Heterocyclen, PAK und Phenole durchgeführt. Die Untersuchung soll den Einfluss der Punktquelle auf die Gewässerbelastung klären und insbesondere auch quelltypische Kontaminanten identifizieren. Zum Vergleich und zur Bewertung der örtlichen Belastung der Lippe stehen Messergebnisse aus niedersachsenweiten Sedimentuntersuchungen des identischen Substanzspektrums zur Verfügung (in Kooperation mit dem NLWKN durchgeführtes Projekt aus dem Jahr 2009).

Material und Methoden Insgesamt wurden 81 aromatische Verbindungen aus den Gruppen der NSO-Heterocyclen (n=32), der Phenole (n=11), sowie der PAK und alkylierten PAK (n=38) über GC-MS mit Bestimmungsgrenzen zwischen 0,5 und 5 µg/kg Trockenmasse analysiert. Die Sedimentproben der Lippe wurden an den Flusskilometern 99,2 km, 97,9 km, 97,5 km, 96,4 km und 91,6 km mittels eines Ekman-Birge-Greifers im Jahr 2009 genommen und anschließend über ein mehrstufiges Ultraschallverfahren extrahiert. Dabei erwies sich ein azeotropes Lösungsmittelgemisch aus Methanol und Toluol als am besten geeignet. Die Extrakte wurden nachfolgend aufkonzentriert und durch Einstellung verschiedener pH-Werte konnten auf geeignetem Festphasenadsorbens (Polystyrol-Divinylbenzol Copolymer) die basischen Azaarene (N-Heterocyclen) von den übrigen Analyten separiert werden. Zur Elimierung des in der GC-MS Analytik störenden Schwefels wurden die Extrakte mit frisch gefälltem Kupfer behandelt und somit der elementare Schwefel zu Sulfid reduziert. Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes (C_{ges}) der Sedimentproben wurden Messungen mit einem C/N-Analyzer durchgeführt. Das Gesamtverfahren konnte durch Extraktion und Messung eines Referenzsedimentes (LGC6188, Promochem) bzgl. der 16 EPA-PAK erfolgreich validiert werden.

Ergebnisse Die Gesamtbelastung aller untersuchten Verbindungen an der Lippe-Messstelle vor dem Altlastgelände „Zeche Victoria“ (Flusskilometer 99,2) liegt mit einer Konzentration von $c=75 \mu\text{g/g } C_{ges}$ auf dem mittleren Belastungsniveau der niedersächsischen Fließgewässer ($c=86 \pm 49 \mu\text{g/g } C_{ges}$, n=32, ohne hoch belastete Messstellen mit $c=550-1300 \mu\text{g/g } C_{ges}$, n=5). Auf Höhe der Altlast (Flusskilometer 97,5) steigt die Gesamtbelastung des Sediments um den Faktor 28 auf $c=2100 \mu\text{g/g } C_{ges}$ an. 6 km abstromig der Altlast (Flusskilometer 91,6) beträgt die Gesamtbelastung noch $c=180 \mu\text{g/g } C_{ges}$. Der Anteil der NSO-Heterocyclen steigt auf Höhe der Altlast von 7% auf 16% an. Aus dieser Gruppe weisen insbesondere die Substanzen 2-Methylbenzofuran (Faktor >3200), 1-Benzothiophen (Faktor 400), 3-Methylbenzothiophen (Faktor 200) und Benzofuran (Faktor 70) eine deutliche Anreicherung gegenüber der Sedimentbelastung vor der Altlast auf. Die Konzentrationen der Azaarene (N-Heterocyclen) sind hingegen maximal um den Faktor 12 angereichert. Weitere Ergebnisse und Korrelationen werden im Detail auf dem Poster dargestellt und diskutiert.

Hydrolysis as a function of pH: Meeting the information requirements of REACH in a reliable way and avoiding unnecessary studies

Edzard Scholten

Edzard Scholten
BASF SE
GUP/PA – Z 470
67056 Ludwigshafen, Germany

Abstract

Background and goal The endpoint ‘Hydrolysis as a function of pH’ is one of the ecotoxicological information requirements of regulation (EC) 1907/2006 of the European Parliament and of the council (the REACH regulation). The goal of this work was – on the basis of the relevant available information – to prepare criteria for the decision if a hydrolysis study has to be performed or not. Although being the result of a profound analysis it is meant for basis for discussion. Hence, comments and concrete suggestions for improvements are welcome.

Approach The description of the standard information required and specific rules for their adaption given in regulation (EC) 1907/2006 were used as starting point. A precise definition of hydrolysis was taken from the scientific literature (Harris 1990; Sijm et al. 2007). Peer reviewed articles were then systematically screened to identify i) substances having no hydrolysable functional groups at all (Kollig et al. 1993; Wolfe and Jeffers 2000), ii) substances having exclusively very stable functional groups (Kollig et al. 1993; Wolfe and Jeffers 2000), iii) substances which are known to hydrolyse fast, iv) substances for which reliable hydrolysis rates are available or can be estimated with sufficient accuracy (Kollig et al. 1993; Mabey and Mill 1978). In addition volatility was taken into account (Mackay 1992). On the basis of these findings and relevant test guidelines (e. g. OECD 23 and 111) unequivocal cut-off criteria were deduced.

Results If the test substance fulfills at least one of the following criteria a hydrolysis study is suggested to be unnecessary: i) ready biodegradability, ii) solubility in water below 0.1 mg/L, iii) inorganic molecule, iv) half life at 25°C above 1 year, v) half life at 25°C below 24 hours, vi) reliable information on hydrolysis rates and –products is available, vii) Henry coefficient is above 100 (Pa m³)/mol.

Conclusion Profound information on ‘Hydrolysis as a function of pH’ is available in great amount. Often it is therefore possible to meet the requirements of the REACH regulation in a reliable way without performing a hydrolysis study.

Literature

Harris JC (1990) Rate of hydrolysis. In Lyman WJ, Reehl WF, Rosenblatt DH (eds.) *Handbook of chemical property estimation methods*. 3rd edn. ACS, Washington.

Kollig HP, Ellington JJ, Karickhoff SW, Kitchens BE, Long JM, Weber EJ, Wolfe NL (1993) Environmental fate constants for organic chemicals under consideration of EPA’s hazardous waste identification projects. EPA/600/R-93/132.

Mabey W, Mill T (1978) Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental conditions. *J Phys Chem Ref Data* 7: 383-415.

Mackay D (1992) *Multimedia Environmental Models. The fugacity approach*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.

Sijm DTHM, Rikken MGJ, Rorije E, Traas TP, McLachlan MS, Peijenborg WGJM (2007) Transport, accumulation and transformation processes. In Van Leeuwen CJ, Vermeire TG (eds.) *Risk assessment of chemicals: An introduction*. 2nd edn. Springer, Dordrecht, Netherlands.

Wolfe NL, Jeffers PM (2000) Hydrolysis. In Boethling RS, Mackay D (eds.) *Handbook of property estimation methods for chemicals: Environmental and health sciences*. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida.

Covalently immobilized MCPA residues in soil derived organo-clay complexes: Distribution, incorporation behavior and the influence of microorganisms

Patrick Riefer • Timm Klausmeyer • Jan Schwarzbauer • Andreas Schäffer • Burkhard Schmidt

P. Riefer • J. Schwarzbauer
RWTH Aachen University,
Lochnerstr. 4-20,
52056 Aachen, Germany
E-Mail: riefer@lek.rwth-aachen.de

T. Klausmeyer • A. Schäffer • B. Schmidt
RWTH Aachen University,
Worringerweg 1,
52074 Aachen, Germany

Introduction Organo-clay complexes in soil are a major sink for xenobiotics and, thus, often enhance their persistence dramatically. However, the knowledge on environmental processes of non-extractable residue formation is restricted. Therefore, this study examined the distribution of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in soil and in different soil sub-fractions over a time period of 120 days. Further on, the influence of microorganisms (sterile, non-sterile conditions) and herbicide concentration on the incorporation behavior was investigated. The bonding character of the non-extractable residues was determined by sequential chemical degradation.

Material and methods Soil was spiked with ¹⁴C-labeled MCPA (8 mg/kg, natural dose) and with a mixture of ¹⁴C- and ¹²C-labeled MCPA (1000 mg/kg, overdose). Samples were incubated up to 120 days. After sampling, microbial activity was determined by the DMSO reduction approach (Alef und Kleiner, 1989). Organo-clay complexes were separated from soil by a particle size fractionation according to Stemmer et al. (1998). After solvent extraction (Soxhlet) the organo-clay fraction was further separated in humic acids (HA), fulvic acids (FA) and humin (HU). Chemical degradation for the release of non-extractable residues was performed sequentially: Ester/amide bond cleavage (alkaline hydrolysis), ether bond cleavage (BBr₃), oxidation (RuO₄) and thermochemolysis (pyrolysis + TMAH). For structure elucidation samples were measured by means of Radio-HPLC and GC-MS.

Results The microbial activity of the samples with a natural MCPA amount was in the same range as the control samples without herbicide application. On the contrary still after 120 days of incubation the overdosed samples showed only 50 % of the activity of the control sample. Most of the radioactivity was partitioned into the silt and clay fractions, after 120 days 50 % of the applied radioactivity was mineralized to CO₂. Within the organo-clay sub-fractions 8 % (natural dose) and 18 % (overdose) of applied ¹⁴C was extractable by solvents and the amount of non-extractable residues followed the order: FA<HU<HA (natural dose), HU<FA<HA (overdose). The release of bound residues by chemical degradation showed that most of the residues were incorporated via ester or amide bonds. Analytical measurements revealed a rapid degradation of MCPA to 4-chloro-2-methylphenol (MCP) in case of the natural application samples. The overdosed samples showed an increase of the amount of MCP after 30 days of incubation. Under sterile conditions almost the entire applied radioactivity was extractable from the organo-clay complexes. Within these non-microbial active samples, only the parent compound was determined.

Conclusion Organo-clay complexes play a major role on the immobilization, bioavailability and persistence of herbicides like MCPA. Microorganisms are essential for the formation of non-extractable residues and metabolites, respectively. Only weak incorporation forces or adsorption phenomena were observed under sterile conditions. By applying high amounts of MCPA a decrease of the microbial activity was determined leading to a minor amount of incorporated residues into the organo-clay fractions. After 30 days of incubation the microbial community adapted to these conditions (overdosed MCPA) leading to a fortified degradation and an increase of the formation of non-extractable residues. By performing a sequential chemical degradation non-extractable residues were predominantly incorporated into the organo-clay complexes via ester/amide bonds. During the incubation time a change of the bonding character was observed which could be a result of an altering process of the compound or the organic matter. All results demonstrate the high relevance of microbial assistance for the formation of covalent bound residues.

Literature Alef K and Kleiner D (1989) Rapid and sensitive determination of microbial activity in soils and in soil aggregates by dimethylsulfoxide reduction. Biol Fertil Soils 8:349-355. Stemmer M, Gerzabek MH, Kandeler E (1998) Organic matter and enzyme activity in particle-size fractions of soils obtained after low-energy sonication. Soil Biol Biochem 30:9-17.

Untersuchung des Abbauverhaltens atmosphärischer Spurenstoffe, insbesondere leichtflüchtiger organischer Verbindungen (VOCs), durch TiO₂-dotierte Gebäudefarben (Photosan)

Ralf Kurtenbach • Gerald Burgeth • Werner Duttlinger • Michael Gallus • Jörg Kleffmann • Michael Maban • Christian Thomas • Peter Wiesen

R. Kurtenbach(*)• M. Gallus • J. Kleffmann • P. Wiesen
Bergische Universität Wuppertal, FB C Physikalische Chemie
Gaußstraße 20
42119 Wuppertal
E-Mail: kurtenba@uni-wuppertal.de

G. Burgeth • W. Duttlinger
Fa. Sto AG, Abteilung: TIA
Ehrenbachstraße 1
79780 Stühlingen

M. Maban • Ch. Thomas
LUBW – Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden Württemberg
Griesbachstraße 1
76185 Karlsruhe

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel TiO₂ ist schon seit 1967 als effektiver Photokatalysator bekannt. VOCs sind für atmosphärische Prozesse von grosser Bedeutung, da sie unter anderem für die Bildung von Ozon (O₃) im sogenannten „Sommersmog“ verantwortlich sind. Zudem sind zum Teil VOCs, wie z.B. Benzol (C₆H₆), 1,3-Butadien (C₄H₈) oder Peroxyacetylinitrat (PAN), direkt gesundheitsschädlich.

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit wurde der photokatalytische Abbau atmosphärenrelevanter VOCs, wie Toluol, Benzol, iso-Pentan und 1-Buten an einer TiO₂-dotierten Dispersionsfarbe (Photosan) unter realistischen atmosphärischen Bedingungen untersucht. Es wurden Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau der untersuchten VOCs bestimmt und der in der Literatur beschriebenen Reaktionsmechanismen überprüft. Des Weiteren wurden Reaktionsprodukte quantifiziert und damit sowohl Produktausbeuten als auch Kohlenstoffbilanzen bestimmt. Daneben wurde der ermittelte Reaktionsmechanismus bzw. die Geschwindigkeitskonstanten mit dem atmosphärischen Abbau über OH-Radikale verglichen, um ein mögliches VOC-Reinigungspotential von photoaktiven Dispersionsfarben abzuschätzen.

Material und Methoden Die Experimente wurden in einen Photoflussreaktor unter realistischen atmosphärischen Bedingungen (Strahlungsintensität, VOC-Konzentration, Sauerstoffgehalt und Feuchte) an einer weißen Photosan-Dispersionsfarbe der Firma Sto AG durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion Die Produktanalyse aller untersuchten VOCs ergab eine nahezu identische Produktverteilung mit einem Hauptanteil an CO₂ (60 bis 90 %) neben CO und geringen Anteilen an C₂-C₇ nichtmethan-Kohlenwasserstoffen (NMKWs) und oxygenierten Kohlenwasserstoffen (OKWs). Bei der photochemischen Umsetzung der VOCs an der Farbprobe ergab sich für alle untersuchten VOCs eine Abreaktion mit einer Kinetik 1. Ordnung, wobei die Reaktivität des Abbaus in der Reihe Toluol, Benzol, 1-Buten und iso-Pentan abnimmt.

Schlussfolgerungen Da in Stadtgebieten die Ozon-Bildung VOC limitiert ist, d. h. eine Reduzierung der VOC Konzentration direkt zur einer Abnahme der Ozonbildung führt, ist der Einsatz photoaktiver Farben in Innenstädten durch den damit verbundenen photokatalytischen Abbau der VOCs sinnvoll. In welchem Umfang VOCs durch den großflächigen Einsatz von photokatalytischen Dispersionsfarben in typischen Ballungsgebieten reduziert werden können, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht genau geklärt werden. Aus dem Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit der Laborstudie über den photokatalytischen Stickoxidabbau können Reduktionen von VOCs im Bereich von ≤ 5 % unter realistischen Bedingungen angenommen werden. Diese Annahme muss allerdings noch in Zukunft z. B. durch entsprechende Modellrechnungen bestätigt werden.

Polyfluorierte Verbindungen und Polybromierte Diphenylether in datierten Schneeproben aus den Alpen

**Torben Kirchgeorg • Zhiyong Xie • Annekatrin Dreyer • Jacopo Gabrieli • Carlo Barbante • Paolo Gabrielli •
Lonnie Thompson • Ralf Ebinghaus**

T. Kirchgeorg (*) • Z. Xie • A. Dreyer • R. Ebinghaus
GKSS Forschungszentrum,
Institut für Küstenforschung, Abteilung Umweltchemie
Max-Planck-Str. 1
21502 Geesthacht, Deutschland
E-Mail: torben.kirchgeorg@gkss.de

T. Kirchgeorg
Leuphana Universität Lüneburg
Fakultät Umwelt und Technik
Department für Nachhaltigkeitswissenschaften
Institut für Ökologie und Umweltchemie
Scharnhorststraße 1
21335 Lüneburg, Deutschland

J. Gabrieli • C. Barbante
University Ca' Foscari di Venezia
Environmental Science Department
Calle Larga Santa Marta, 2137
30123 Venezia, Italy

P. Gabrielli • L. Thompson
Byrd Polar Research Center
108 Scott Hall, Columbus,
43210, United States

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Poly- und perfluorierte Verbindungen (PFC) und Polybromierte Diphenylether (PBDE) werden seit den fünfziger Jahren in verschiedenen Industrie- und Konsumgütern verwendet. PBDE und neutrale PFC sind semi-volatile und können über atmosphärischen Transport weltweit verteilt werden. Abgelegene Gebiete, wie die hochalpinen Gletscher der Alpen, können durch trockene und/oder nasse Deposition mit PFC und PBDE kontaminiert werden. Ziel der Studie war es, das Vorkommen von PFC und PBDE in einem Schnee- bzw. Firnkern aus den östlichen Alpen (Ortler Gletscher, 3850 NN) zu untersuchen und mögliche Langzeit- oder Saisontrends zu ermitteln.

Material und Methoden Der 10m lange Bohrkern wurde im Jahr 2009 genommen und eine Datierung und anorganische Analyse durchgeführt. Demnach deckt der Kern einen Zeitraum von 5 Jahren (2004 - 2009) ab. Auf Grund des geringen Probenvolumens (ca. 1 L) wurde eine kombinierte Festphasenanreicherungsmethode zur gleichzeitigen Extraktion beider Substanzklassen entwickelt.

PBDE wurden mit Hilfe von GC-(NCI)-MS, PFC mit HPLC-(-)ESI-MS/MS analysiert. Das Substanzspektrum schloss 17 PFC (perfluorierte Sulfonsäuren und perfluorierte Carbonsäuren) und 8 PBDE (BDE-28, BDE-47, BDE 99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183, BDE-209) ein.

Ergebnisse und Diskussion 9 der 17 PFC und 8 PBDE wurden nachgewiesen, bei den PFC nur die Carbonsäuren (C₄ bis C₁₂), bei den PBDE am häufigsten das BDE-47 und -99. Die Summenkonzentration der PFC reicht von 1,3 - 10 ng L⁻¹ und bei den PBDE von 0,2 - 58 ng L⁻¹.

In den „jüngeren“ Proben dominiert PFBA das Substanzspektrum, in „älteren“ PFNA und PFOA. PFBA Konzentrationen nehmen von 2004 bis 2009 leicht zu und die Konzentrationen der langkettigen PFC im gleichen Zeitraum ab. Bei den PBDE konnten BDE-47 und BDE 99 in den höchsten Konzentrationen nachgewiesen werden, wobei allerdings keine zeitlichen Trends ersichtlich sind. Weitere Auswertungen sind hier notwendig.

Schlussfolgerungen Diese ersten Ergebnisse zeigen, dass PFC und PBDE in allen Schneeproben nachgewiesen werden konnten. Es konnten allerdings nur teilweise Langzeit- und Saisontrends ermitteln werden. Es zeigt aber, dass Eisbohrkerne als natürliche Archive genutzt werden könnten, um zeitliche Trends von persistenten organischen Verbindungen zu ermitteln.

Organophosphor-Flammschutzmittel im Oberflächenwasser der küstennahen Umwelt

Ulla Bollmann • Axel Möller • Zhiyong Xie • Renate Sturm • Jürgen W. Einax • Ralf Ebinghaus

U. Bollmann (*) • A. Möller • Z. Xie • R. Sturm • R. Ebinghaus
GKSS Forschungszentrum Geesthacht,
Institut für Küstenforschung,
Abteilung Umweltchemie
Max-Planck Straße 1,
21502 Geesthacht, Deutschland
E-Mail: ulla.bollmann@gkss.de

J.W. Einax
Friedrich-Schiller-Universität Jena,
Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Lehrbereich Umweltanalytik,
Lessingstraße 8,
07743 Jena, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Schon in den späten 1970er-Jahren wurde erstmals über das Vorkommen von Flammschutzmitteln und Weichmachern auf Basis von Phosphorsäureestern (OPFR) in der Umwelt berichtet (Sheldon & Hites 1978). Durch das Verbot der Polybromierten Diphenylether (PBDE) (RICHTLINIE 2003/11/EG) wird jedoch eine deutliche Zunahme der OPFR-Produktion erwartet, da sie als Ersatzstoffe für die PBDEs eingesetzt werden. Unterschiedliche, zum Teil halogenierte Alkyl- und Aryl-Estergruppen führen zu stark variierenden physiko-chemischen Eigenschaften, von sehr polar und flüchtig (z.B. Trimethylphosphat) bis sehr hydrophob und nicht flüchtig (z.B. Tri(ethylhexyl)phosphat) (Reemtsma et al. 2008). Dies bietet ein großes Transportpotential sowohl im aquatischen Milieu als auch durch die Atmosphäre, so dass die OPFRs schon in diversen Umweltkompartimenten detektiert werden konnten (Reemtsma et al. 2008). Nahezu alle OPFR haben toxisches Potenzial (z.B. kanzerogen), die lipophileren OPFRs besitzen außerdem Bioakkumulationspotenzial. Besonders die halogenierten OPFRs sind stark persistent und schlecht biologisch abbaubar, weshalb die Eliminierung in Kläranlagen nicht gewährleistet werden kann, so dass große Mengen in die Flüsse gelangen (Andresen et al. 2004). Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den Vorkommen im Oberflächenwasser in den Estuarbereichen der Flüsse Rhein, Elbe, Weser und Ems, sowie in der Deutschen Bucht, Nordsee.

Material und Methoden Die Probennahme erfolgte im Juli/August 2010 an diversen Probennahmestellen (PNS) in den Estuarbereichen der Flüsse Rhein (8 PNS), Elbe (3), Weser (2) und Ems (2) sowie in der Deutschen Bucht, Nordsee (13, Probennahmekampagne 331 der FS Heincke). Jeweils 500 (Estuarbereich) bzw. 1000 mL (Nordsee) Oberflächenwasser wurde filtriert (Glasfaserfilter, 47 µm), durch Festphasenextraktion (SERVA SERDOLIT® PAD III, Dichlormethan) extrahiert und mittels GC-(EI)-MS analysiert. Die Quantifizierung 19 unterschiedlicher OPFRs erfolgte mit Hilfe fünf Isotopen markierter interner Standards ([d9]TMP, [d15]TEP, [d21]TPrP, [d27]TBP, [d15]TPhP).

Ergebnisse Die Summe der analysierten OPFRs im Estuarbereich der Flüsse betrug einige 100 ng L⁻¹. Mit zunehmendem Salzgehalt war ein deutlich abnehmender Trend zu erkennen. Die dominierende Substanz war dabei Tris(1-chloro-2-propyl)phosphat mit Konzentrationen von teilweise über 100 ng L⁻¹, gefolgt von Tri-iso-butylphosphat und Tris(2-butoxyethyl)phosphat. Das Verhältnis halogenierter OPFRs zu nicht-halogenierten verschob sich mit zunehmendem Salzgehalt zugunsten der halogenierten OPFRs.

Diskussion und Schlussfolgerungen Besonders über den Rhein und in geringerem Maße über Elbe, Weser und Ems gelangen OPFRs in die Deutsche Bucht, Nordsee, so dass diese Flüsse als wichtige Quellen für OPFRs in der Nordsee angesehen werden können. In der Nordsee selbst kommen überwiegend die persistenten halogenierten OPFRs vor.

Quellen

Andresen, J.A., Grundmann, A. & Bester, K., 2004. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters. The Science of the Total Environment, 332(1-3), 155-66.

Reemtsma, T. et al., 2008. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate. Trends in Analytical Chemistry, 27(9), 727-37.

RICHTLINIE 2003/11/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 6. Februar 2003. Brüssel.

Sheldon, L.S. & Hites, R.A., 1978. Organic compounds in the Delaware River. Environmental Science & Technology, 12(10), 1188-1194.

Dynamic Modeling of Hydraulic Residence Time Distribution coupled with Biodegradation for Organic Micropollutants during Wastewater Treatment

Marius Majewsky • Tom Gallé • Klaus Fischer

M. Majewsky (*) • T. Gallé
Resource Centre for Environmental Technologies (CRTE)
CRP Henri Tudor
66, rue de Luxembourg
L-4002 Esch-sur-Alzette, Luxembourg
marius.majewsky@tudor.lu

K. Fischer
Department of Ecological and Analytical Chemistry
University of Trier
Behringstr. 21
54296 Trier, Germany

Summary

Objective The hydraulic retention time is a key parameter in the assessment of organic micropollutants during wastewater treatment. It is applied in particular in the calculation of elimination rates from influent and effluent loads and fate modeling in sewage treatment plants (STP). However, the fact that influent peaks are released as so called residence time distributions (RTD) over time is often neglected and thus causes increased uncertainty and misinterpretation. The here presented approach offers a rapid method for determining the hydraulic residence time distribution of micropollutants in STPs. The latter was coupled with co-metabolic biodegradation and compared with influent and effluent data from two Luxembourg STPs for 5 pharmaceuticals and 4 complexing agents. It allows for dynamic diurnal scenario analysis of micropollutant emissions on dry weather conditions as well as during rainfall events or shock loadings. Apart from that, it can also be used as a guidance tool in the designing of sampling campaigns

Material and Methods The hydraulics of the two STPs were characterized using conductivity as a tracer. Probes provided consecutive conductivity data of influents and effluents over a period of two weeks. Simulations were realized in the modeling software GPS-X from Hydromantis. In order to couple biological removal to the residence time distribution, the aerobic co-metabolic biodegradation rates of 9 polar micropollutants were implemented obtained from lab-scale experiments for both activated sludges. Dynamic simulated emissions were compared to diurnal measured micropollutant concentrations obtained on 3 days for each STP.

Results & Discussion The hydraulic residence time distribution could be successfully simulated by use of completely mixed tanks-in-series for both STPs but can be easily adapted to e.g. plug-flow reactors. This allows for the determination of the percentiles for micropollutant emission over time for a single as well as for multiple overlapping influent peaks. Based on this, the error was quantified when effluent loads are related to influent loads as 24h composite samples by consideration of the mean residence time in order to calculate elimination rates. Moreover, diurnal effluent concentrations could be accurately predicted when applying co-metabolic degradation rates and dynamic flow rates at dry weather as well as during rainfall events.

Conclusions Results showed that the mean hydraulic residence time is only of limited use for dynamic micropollutant modeling. Here, the presented approach allows for RTD based scenario analysis of micropollutant emissions in divers STP layouts and flow rates. The RTD of micropollutants spanned mostly over more than a single sampling day. Considering the consecutive influent load of micropollutants, the measured effluent data cannot be clearly distinguished and assigned to the incoming loads. Moreover, a tracer is indispensable to calibrate the mixing regime. This can be conducted with data from routine measurements in WWTPs e.g. temperature or conductivity. In this first approach, the biodegradation rate is assumed to be independent of the influent composition and abiotic and anoxic degradation processes have not been considered. Nevertheless, the achieved interim results provide a suited base for further refinement of the model.

Lokale Optima bei der Inversen Schätzung von Substanzparametern

Dr. Gunnar Kahl • Dr. Klaus Hammel

G. Kahl (*)
 Dr. Knoell Consult GmbH,
 Dynamostr. 19,
 68165 Mannheim, Deutschland
 E-Mail: gkahl@dr-knoell-consult.com

K. Hammel
 Bayer CropScience AG,
 Alfred-Nobel-Str. 50,
 40789 Moheim, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Für die Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln werden Parameter der aktiven Substanz (z.B. die Halbwertszeit des Abbaus (DT_{50}) und der Sorptionskoeffizient (k_{om})) durch Versuche im Labor oder Feld ermittelt und mit Modellen ausgewertet. Durch inverse Optimierung ist es möglich die Modellparameter so einzustellen, dass das Modell möglichst optimal an die gemessenen Daten angepasst ist. Dies erfolgt über Algorithmen, die die Anpassung des Modells an die gemessenen Daten verbessern, indem sie eine Zielfunktion minimieren. Abhängig von der Anzahl der freien Parameter und deren Korrelation und der Anzahl der Messdaten kann es mehrere solcher Minima geben. Ob ein Algorithmus zuverlässig das globale Minimum findet oder in lokalen Minima „stecken bleibt“, hängt stark von dem gewählten Algorithmus ab. Ziel der Studie war es anhand von Daten aus realen Akkumulations-Studien im Feld zu testen, für welche Parameterkombinationen lokale Optima existieren, und abzuschätzen ob eine Optimierung mit einem lokalen Such-Algorithmus wie Levenberg-Marquardt erfolgreich sein kann.

Material und Methoden Eine Feldabbaustudie auf 3 unterschiedlichen Böden wurde mit dem Modell PEARL 3.3.3 invers modelliert. Mit der „Latin Hypercube“ Methode wurden 10.000 Parameterkombinationen DT_{50}/k_{om} gezogen. Für jede dieser Kombinationen wurde ein PEARL-Lauf generiert und ausgeführt. Dadurch wurde eine Matrix mit Werten der Zielfunktion für jede Parameterkombination gefüllt und diese auf Minima (lokale und globale) untersucht. Diese Prozedur wurde mit der Parameterkombination DT_{50}/N und k_{om}/N wiederholt, wobei N der Freundlich Exponent ist. Mit zusätzlichen Optimierungsläufen mit dem „lokalen“ Algorithmus Levenberg-Marquardt wurde getestet ob die gefundenen Minima bestätigt werden können.

Ergebnisse und Diskussion Für die Parameterkombination DT_{50}/k_{om} existiert nur ein einziges Minimum. Die Oberfläche der Zielfunktion ist relativ glatt mit zwei ausgeprägten Regionen mit niedrigen Werten (eine Region bei niedrigen DT_{50} -Werten und eine bei niedrigen k_{om} -Werten). Auch für die Parameterkombination DT_{50}/N existiert nur ein Minimum, allerdings ist die Oberfläche deutlich rauer und es gibt nur eine Region mit kleinen Zielfunktionswerten (bei kleinen DT_{50} -Werten). Für die Parameterkombination k_{om}/N werden mehrere Optima gefunden, die alle ähnlich kleine Zielfunktionswerte aufweisen. Durch die zusätzlichen Optimierungsläufe mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus konnte zumindest ein lokales Minimum bestätigt werden, während ein neues (globales) Minimum entdeckt wurde, welches aufgrund der relativ groben Auflösung durch das Raster gefallen ist. Ein Grund für die Existenz der lokalen Optima ist die starke Korrelation zwischen den beiden Parametern. Das deutet darauf hin, dass die erhobenen Felddaten nicht genügend Informationen beinhalten um das gleichzeitige Optimieren von k_{om} und N zu erlauben.

Schlussfolgerungen Bei der Parameterkombination DT_{50}/k_{om} wurde kein lokales Minimum gefunden. Ein simpler „lokalen“ Optimierungsalgorithmus wie Levenberg-Marquardt ist hier sehr effektiv. In anderen Fällen mit rauer Oberfläche der Zielfunktion und lokalen Minima ist der Erfolg der Optimierung von den Anfangswerten der Parameter abhängig. Es empfiehlt sich daher andere „globale“ Optimierungsmethoden wie PD_MS2, SCE oder SCEM zu verwenden, die mit höherer Wahrscheinlichkeit das globale Optimum finden und eine zuverlässigere Auswertung solcher Studien gewährleisten.

Erarbeitung eines harmonisierten Emissions Szenario Dokumentes (ESD) für die Anwendung im Genehmigungsverfahren von Ballastwasserbehandlungsanlagen

Andreas M. Zipperle • Stefanie Wieck • Anja Kehrer • Bert van Hattum • Jos van Gils • Susanne Heise

A.M. Zipperle (*)
Beratungszentrum für integriertes Sedimentmanagement
Technische Universität Hamburg-Harburg
Eissendorfer Str. 40,
21073 Hamburg, Deutschland
E-Mail: Zipperle@tu-harburg.de

S. Wieck, A. Kehrer
Umweltbundesamt,
Wörlitzerplatz 1,
06844 Dessau-Roßlau, Deutschland

B. van Hattum
Institute for Environmental Studies,
VU Amsterdam University,
De Boelelaan 1087,
1081 HV Amsterdam, Niederlande

J. van Gils
Deltas/ DELFT Hydraulics,
Rotterdamseweg 185,
2600MH Delft, Niederlande

S. Heise
Hochschule für angewandte Wissenschaften,
Fakultät Life Sciences,
Lohbrügger Kirchstraße 65,
21033 Hamburg, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Um Invasionen durch ungewollt eingeschleppte marine Arten zu vermeiden, wird durch die internationale Konvention zur Kontrolle und Betriebsführung von Ballastwasser und -sediment auf Schiffen (Ballastwasser-Konvention) der Internationalen Maritimen Organisation (IMO) die Behandlung von Ballastwasser zwischen 2012 und 2016 vorgeschrieben, sofern die Konvention bis dahin in Kraft getreten ist.

Kommerziell erhältliche Ballastwasserbehandlungsanlagen kombinieren chemische und physikalische Behandlungsmethoden um die im D2-Standard der Konvention festgelegte Reduktion der Organismen im Ballastwasser zu garantieren. Viele der Ballastwasserbehandlungsanlagen verwenden Wirkstoffe („active substances“) und erzeugen u.U. Nebenprodukte („relevant chemicals“) im behandelten Ballastwasser. Das Genehmigungsverfahren nach G9 der IMO Ballastwasser-Konvention verlangt im Rahmen der Bewertung der Umweltrisiken auch eine Abschätzung der Umweltexposition (PEC) für alle „active substances“ und „relevant chemicals“ in Form eines Emission Scenario Documentes (ESD). Derzeit gibt es zwar Empfehlungen der IMO für die Erstellung des ESD, jedoch existiert kein Expositionsmodell, das speziell dem Problem behandelten Ballastwassers gewidmet ist. Ziel dieses vom Umweltbundesamt geförderten Projektes ist es ein harmonisiertes ESD für Ballastwasser zu entwerfen.

Anhand der verfügbaren Literatur werden die biologischen, technischen und regulativen Hintergründe der Ballastwasserbehandlung zusammengefasst. In einer vergleichenden Studie wird die Eignung verfügbarer Expositionsmodelle für die Expositionsbewertung in der marinen Umwelt geprüft. Dabei werden potentielle mögliche Adaptationen aufgezeigt. Die im G9 Genehmigungsverfahren derzeit verwendeten Expositionsmodelle für Ballastwasser werden zusammengefasst und deren Eignung kritisch bewertet. Abschließend werden Emissionsszenarien für Ballastwasser entwickelt und Empfehlungen für ein möglichst repräsentatives ESD für behandeltes Ballastwasser vorgestellt.

Experimentelle Untersuchung der Ausgasung von organischen Substanzen in einer Fließgewässersimulationsanlage

Jan Priegnitz • Jörg Klasmeier

J. Priegnitz (*) • J. Klasmeier
Universität Osnabrück,
Barbarastr. 12,
49076 Osnabrück, Deutschland
E-Mail: jpriegni@uos.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel. In Fließgewässern ist Ausgasung aus der Wasserphase der wichtigste Verlustprozess für einige organische Chemikalien. Die Kinetik der Ausgasung hängt von Substanzeigenschaften (Diffusivität, Luft/Wasser-Verteilungskoeffizient) und Umweltbedingungen (Fließgeschwindigkeit, Temperatur, Windgeschwindigkeit, Geometrie des Flussbettes, Rauhigkeit des Gewässergrundes) ab. Nicht zuletzt aufgrund der natürlichen Variabilität der Umweltparameter ist die Abschätzung der Ausgasung aus natürlichen Gewässern bislang mit großen Unsicherheiten behaftet. Experimentelle Untersuchungen der Ausgasung liegen bislang nur im Labormaßstab vor, wobei die Fließgeschwindigkeit durch unterschiedlich starkes Rühren simuliert wurde.

Material und Methoden. Die Ausgasung von organischen Schadstoffen aus fließenden Gewässern wurde an der Fließ- und Stillgewässersimulationsanlage (FSA) des Umweltbundesamtes (UBA) systematisch untersucht. Dabei wurden einzelne Umweltbedingungen separat und möglichst kontrolliert variiert. Die Experimente wurden in umlaufenden Rinnen (Länge 104 m, Breite 0,5 m) durchgeführt. Mit Hilfe einer Schneckenpumpe wurden konstante Fließgeschwindigkeiten im Bereich 0,15-0,45 m/s eingestellt. Es wurden vier leichtflüchtige Substanzen (MTBE, Ethylbenzol, 1,2- und 1,3-Dichlorpropan) und vier weniger flüchtige Substanzen (2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-1-Butanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol) homogen eingemischt und in regelmäßigen Abständen Wasserproben genommen. Die Analyse erfolgte mittels Headspace-GC/MS nach Zugabe von internen Standards. Durch exponentielle Regression wurde die Ratenkonstante der Ausgasung ermittelt, aus der sich nach Multiplikation mit der Wassertiefe die spezifische Ausgasungsgeschwindigkeit (v_{aw} in m/s) ergibt.

Ergebnisse. Für die leichtflüchtigen Substanzen wurden relativ kurze Halbwertzeiten zwischen 4 und 32 Stunden beobachtet. Die Ausgasung der Methyl-Alkohole sowie der zyklischen Alkohole war wesentlich langsamer mit Halbwertszeiten zwischen 2 und 40 Tagen ($R^2 > 90\%$, mittlerer Standardfehler 6%).

Für die leichtflüchtigen Substanzen wurde ein deutlicher Einfluss der Fliessgeschwindigkeit beobachtet. Ein Einfluss der Wassertemperatur wurde im Bereich von 5°C bis 20 °C vor allem für MTBE beobachtet, war aber deutlich geringer ausgeprägt. Für die Ausgasungsgeschwindigkeit der Alkohole ist vor allem der Verteilungskoeffizient Luft-Wasser K_{aw} von Bedeutung.

Diskussion. Der Einfluss der Fliessgeschwindigkeit ist vermutlich auf die Beeinflussung des wasserseitigen Widerstands durch die Turbulenz an der Grenzschicht zwischen Luft und Wasser zurückzuführen. Für MTBE kommt bei niedrigen Temperaturen zusätzlich der luftseitige Widerstand zum Tragen. Der Einfluss der Wassertemperatur erklärt sich durch die Temperaturabhängigkeit des K_{aw} , der den luftseitigen Widerstand beeinflusst. Bei den Alkoholen sind variierende Ausgasungsgeschwindigkeiten vor allem auf die Temperaturabhängigkeit des K_{aw} zurückzuführen.

Schlussfolgerungen. Die FSA ist zur Untersuchung der Ausgasung von leichtflüchtigen Substanzen gut geeignet. Für schwerer flüchtige Substanzen sind die Ausgasungsgeschwindigkeiten so langsam, dass die Umweltparameter (Temperatur) im Freiland über die Länge des Versuchszeitraums nicht konstant genug sind und das Ergebnis beeinflussen.

Vorhersage des Blut/Luft-Verteilungskoeffizienten ausgehend von der chemischen Struktur

Stefanie Stöckl • Ralph Kühne • Ralf-Uwe Ebert • Prof. Dr. Gerrit Schüürmann

S. Stöckl • G. Schüürmann (*)
UFZ-Department Ökologische Chemie,
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ,
Permoserstraße 15,
D-04318 Leipzig, Deutschland
und
Institut für Organische Chemie,
Technischen Universität Bergakademie Freiberg,
Leipziger Str. 29, 09596 Freiberg
E-Mail: wolfgang.janzen@ufz.de

R. Kühne • R.U. Ebert
UFZ-Department Ökologische Chemie,
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ,
Permoserstraße 15,
D-04318 Leipzig, Deutschland

Im Zusammenhang mit der Erstellung von physiologisch basierten Pharmakokinetik (PBPK)-Modellen sind Verteilungskoeffizienten zwischen zwei verschiedenen Gewebearten oder auch zwischen Umwelt-kompartimenten und KörpERGEWE wichtige toxikokinetische Eigenschaften von Chemikalien. Diese Verteilungskoeffizienten werden benötigt, um substanzspezifische Informationen für ein PBPK-Modell zu liefern. Einer der Schlüsselparameter hierbei ist der Blut/Luft-Verteilungskoeffizient (K_{ba}).

Es wurden entsprechende Daten aus der Literatur gesammelt und bewertet. Die chemische Domäne des Datensatzes wird gezeigt im Hinblick auf chemische Struktur, Komplexität und Polarität, wobei die Datenlücken identifiziert wurden.

Ein neues Modell zur Vorhersage des Blut/Luft-Verteilungskoeffizienten wird vorgestellt. Nur zwei Deskriptoren werden verwendet, der Luft/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{aw}) und der Membran/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{mw}). Für diese Deskriptoren können entweder experimentelle Daten benutzt werden, oder berechnete Werte, die man zum Beispiel mit Hilfe von Gleichungen des Abrahamtyps erlangt. Das neue Modell ist dem Linear Solvation Energy Relationship-Modell aus der Literatur überlegen, was sich in einem hohen quadrierten Korrelationskoeffizienten der Regression zeigt ($r^2 = 0.90$).

Diese Arbeit wurde von den EU Projekten 2FUN (Vertrags-Nr. 036976) und OSIRIS (IP, Vertrags-Nr. 037017) und von der Helmholtz Graduierten Schule HIGRADE unterstützt.

Open Source Tools für die Ableitung kinetischer Endpunkte aus chemischen Abbaudaten

Johannes Ranke

J. Ranke (*)
Harlan Laboratories Ltd,
Zelgliweg 1
4452 Itingen, Schweiz
E-Mail: jranke@harlan.com

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Ein wesentlicher Baustein für die Modellierung des Ausbreitungsverhaltens von chemischen Substanzen in der Umwelt ist die Ableitung von Abbauraten aus experimentellen Daten gemäß mehr oder weniger gut definierten kinetischen Modellen. Gerade im Kontext der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln und Bioziden sind Transparenz und Reproduzierbarkeit von solchen kinetischen Auswertungen erwünscht.

Material und Methoden Auf der Basis der Open-Source Software R wurden zwei Erweiterungen (R-Pakete) entwickelt, mit deren Hilfe kinetische Auswertungen gemäß den Empfehlungen des Forum for the Co-ordination of pesticide fate models and their USE (Final report of the FOCUS work group on degradation kinetics, version 2.0, 2006) durchgeführt werden können.

Ergebnisse Das erste R-Paket (kinfit) ermöglicht die Anpassung von mehreren kinetischen Modellen an die Abbaudaten der Ausgangssubstanz in einem Arbeitsgang. Ein Vergleich der mit Beispieldatensätzen errechneten Ergebnisse (Abbauraten, DT₅₀ und DT₉₀-Werte sowie der sogenannten χ^2 -Werte, d.h. der minimalen experimentellen Streuung, die auf der Basis eines χ^2 -Tests mit den Daten vereinbar ist) zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit anderen Software-Paketen, mit der Ausnahme von Fällen in denen kinfit keine Resultate liefert und die Resultate von anderen Software-Paketen stark voneinander abweichen. Das zweite Paket (mkin) ermöglicht die Spezifikation von Mehrkompartimentmodellen, für die Auswertung von Studien in denen die Entstehung von Metaboliten beobachtet wurde, und auch für Studien, in denen mehr als nur ein Kompartiment beobachtet wurde (z.B. die klassische Wasser-Sediment Studie). Auch hier werden die gängigen Endpunkte wie Abbauraten, DT₅₀ und DT₉₀-Werte sowie die χ^2 -Werte berechnet und ein Vergleich mit anderen Tools zeigte eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse.

Diskussion Die Pakete konnten sich bereits ein Stück weit in der Alltagspraxis bewähren. Verbesserungen und Erweiterungen können auch von anderen Autoren in die Projekte eingebracht werden. Die Anwendung ist auf allen gängigen Betriebssystemen möglich ohne auf kommerzielle Softwarepakete angewiesen zu sein.

Schlussfolgerungen Die Anwendung von Open-Source Software-Entwicklungsstrategien steckt im Bereich Expositions- und Fate- Modellierung noch in den Kinderschuhen. Die mit relativ wenig Aufwand erstellten Pakete kinfit und mkin können als erster Teilerfolg einer solchen Strategie angesehen werden, wobei auf umfangreiche Vorarbeiten anderer Open-Source Software-Projekte aufgebaut werden konnte.

Emission Scenario Documents (ESD) for Biocidal Products: Deficiencies and Inconsistencies

Nathalie Costa Pinheiro • Stefan Hahn • Annette Bitsch

N. Costa Pinheiro (*) • S. Hahn • A. Bitsch
Fraunhofer ITEM,
Nikolai-Fuchs-Strasse 1,
30625 Hannover, Germany
E-Mail: nathalie.costa.pinheiro@item.fraunhofer.de

Abstract

The authorisation process for biocidal products requires a thoroughly exposure estimation and risk assessment. In order to build a harmonised basis for environmental exposure calculations according to directive 98/8/EG for all European member states, emission scenario documents (ESDs) for various product types have been developed. Here, methodologies for estimating quantities of active substances that may be released to the environment and technical guidance is displayed.

However, when using the available scenarios discrepancies appear: Certain applications and exposure pathways are not considered at all and others are summed up to an unrealistic worst case. The following critical points have been identified:

- Inconsistent default values & their correlations
- Insufficient knowledge & existing data gaps
- Missing scenarios
- Discrepancies between intended and scenarios presented in ESDs
- National and geographical characteristics resulting in variations in use patterns and demands

For each of these points examples are presented related to specific exposure scenarios like embalming, disinfection of animals' feet or in epidemic cases. An exemplary calculation shall compare the outcome for exposure calculation of an intended use in contrast to the worst case assumption according to the ESD. Moreover, consequences of apparently minor differences in parameters are demonstrated.

Such shortcomings in a regulatory context show the demand for periodical up-dates of the published ESDs as well as the need for the possibility of refinement and a flexible and adequate implementation. Data compilation reveals itself as an irreplaceable instrument. It is shown that ESDs have to be understood as presenting exemplarily models that have to be handled as living-documents in order to remain up to date. After all, ESDs are major parts of the risk assessment determining the marketing approval of biocidal products.

Key words:

biocidal product, emission scenario document, default, exposure calculation, risk assessment

Effects of the biocide cybutryne (Irgarol 1051) on reproduction and growth of the pond snail *Lymnaea stagnalis*

Maike Habekost • Lennart Weltje • Denis Hundsbuchler • Sabine Unger

M. Habekost (*) • L. Weltje
BASF SE, Crop Protection
Ecotoxicology, Speyerer Strasse 2,
D-67117 Limburgerhof, Germany,
E-mail: maike.habekost@bASF.com

D. Hundsbuchler
Intertek Expert Services,
Rosentalareal R-1047.1.10,
4002 Basel, Switzerland

S. Unger
BASF Schweiz AG,
Klybeckstrasse 141,
4057 Basel, Switzerland

Summary

Background and Aim The study investigates alleged endocrine disrupting effects of the herbicidal compound cybutryne (Irgarol 1051) on pulmonate molluscs. Therefore, an apical long-term test was conducted in which the snails were continuously exposed to the test item cybutryne covering effects on endocrine-mediated processes (e.g. growth and reproduction).

Material and methods The design of the study followed the recommendations of the Detailed Review Paper (DRP) on Mollusc Life-Cycle Toxicity Testing for Endocrine Disrupters and Other Chemicals (2009). The pond snail (*Lymnaea stagnalis*) selected for the study is one of the species recommended in the DRP. The snails were exposed for 56 days to cybutryne in a semi-static system. Test concentrations covered a wide range from 0.24 to 150 µg/L (nominal). Egg masses were removed daily and the fertility of the eggs was recorded 6 - 10 days after removal. The following endpoints were recorded: survival, growth based on shell height and reproduction based on number of egg masses per adult, number of eggs per adult, number of eggs per egg mass, number of fertile eggs per adult. The study was accompanied by a comprehensive analytical program to confirm and monitor exposure concentrations.

Results During the test the pond snails grew from 28 ± 4 mm to 38 ± 3 mm. No significant mortality occurred. In total 2534 egg masses with more than 191000 eggs were analysed. Compared to the control no statistically significant effects on any of the growth or reproduction parameters were observed up to and including the highest test concentration of 150 µg/L (corresponding to 117 µg/L mean-measured), which thus constitutes the study NOEC.

Discussion The effects of cybutryne on growth or reproduction were studied in several mollusc species for which results are partly contradictory. The present study clearly indicates that cybutryne has no effect on growth, survival and reproduction of *L. stagnalis* up to and including 117 µg/L. In the existing database algae yield the lowest endpoints, which therefore drive the aquatic risk assessment, as expected for a herbicidal compound.

Conclusion The present study gives no indication of endocrine-mediated toxicity of cybutryne on growth or reproduction of the pulmonate snail *L. stagnalis* up to and including 117 µg/L. The obtained NOEC of ≥ 117 µg/L is much higher than the available algal endpoints for this herbicidal compound, which consequently drive the aquatic risk assessment.

Eine gestufte Teststrategie zur Detektion einer endokrinen Wirkung im Fisch – Erfahrungen aus der Praxis

Matthias Teigeler • Martina Fenske • Andrea Wenzel • Helmut Segner• Christoph Schäfers

M. Teigeler • M. Fenske • A. Wenzel • C. Schäfers
Fraunhofer Institut für Molekularbiologie
und Angewandte Oekologie (IME)
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
E-Mail: matthias.teigeler@ime.fraunhofer.de

H. Segner
Zentrum für Fisch und Wildtiergesundheit
Universität Bern
Postfach 8466
3001 Bern
Schweiz

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Zur sicheren Detektion einer sexualendokrinen Wirkung im Fisch repräsentiert der Fisch Full Life Cycle Test (FLCT) den Goldenen Standard. Die aktuelle Diskussion bekräftigt zum einen die Notwendigkeit, eine sichere und aussagekräftige Test- und Bewertungsstrategie für endokrin wirksame Substanzen zu entwickeln. Auf der anderen Seite wächst unter dem Gesichtspunkt des Tierschutzes die Forderung Umfang und Menge von Versuchen an Wirbeltieren zu reduzieren. Daten aus Fischtests sind oft lückenhaft und komplettete Datensätze zu Einzelsubstanzen fehlen um die Empfindlichkeit von Endpunkten im Hinblick auf die verschiedenen sexual endokrinen Wirkmechanismen sicher zu bewerten. Die OECD Task Force on ‚Endocrine Disrupters Testing and Assessment‘ (EDTA) hat ein Rahmenprogramm formuliert, welches zum Ziel hat eine Liste von validierten Testmethoden zur Verfügung zu stellen. Als Screening Studien liegen inzwischen der 21 Tage Fisch Screening Assay (FSA) und der Fish, Short term reproduction assay (FSTRA) als validierte technische Richtlinie vor (OECD TG 229 und 230). Der Fish Sexual Development Test (FSDT) befindet sich in der Validierungsphase. Ein inzwischen publizierter Vorschlag für eine gestufte Teststrategie zur Detektion einer endokrinen Wirkung (Knacker et al. 2010) sieht die Screening Tests als Stufe 1 -*in vivo*- Studien vor. Der FLCT repräsentiert als definitiver Test die Stufe 2.

Material und Methoden Am Fraunhofer IME wurden in den letzten Jahren zahlreiche Fischstudien mit Zebrabärbling durchgeführt, die die einzelnen Stufen der vorgeschlagenen Teststrategie repräsentieren. Für 4-tert Octylphenol, welches den Wirkmechanismus der Östrogenrezeptor-Agonisten repräsentiert, liegt inzwischen ein kompletter Datensatz vor, der alle relevanten Fischstudien umfasst. Der Informationsgehalt der verschiedenen Studientypen wird im Folgenden bewertet, wobei die Empfindlichkeiten der indikativen und der populationsrelevanten Endpunkt im Mittelpunkt stehen. Ein FSA sowie ein FSDT wurden in Anlehnung an den Richtlinienentwurf durchgeführt. In beiden Studien wurde nach Testauflösung der Vitellogeninengehalt im Blutplasma der Tiere bestimmt. Ein FLCT wurde mit dem Einsatz von befruchteten Eiern einer unbelasteten Laichgruppe gestartet.

Ergebnisse Die indikativen Endpunkte zeigten in FSA und FSDT vergleichbare Empfindlichkeiten. Die frühen und juvenilen Lebensphasen waren vergleichbar empfindlich im FSDT und FLCT. Im FLCT zeigten die Endpunkte ‚Zeitpunkt der ersten Eiablage‘, Fekundität, Fertilität sowie das juvenile Wachstum vergleichbare Empfindlichkeiten. Die histopathologische Untersuchung der Fische im FSDT zeigte eine erhöhte Anzahl von Fischen mit weiblicher Gonade. Im FLCT konnte kein Effekt auf das Geschlechterverhältnis festgestellt werden.

Schlussfolgerungen Für Östrogenrezeptor-Agonisten repräsentiert die Sexual-Entwicklung das empfindliche Expositionsfenster. Ein Effekt auf das endokrine System wird im FSDT in der Sexual-Entwicklung, im FLCT in der Reproduktionsphase ausgeprägt. FSDT und FLCT können einen Effekt auf das endokrine System mit der gleichen Empfindlichkeit anzeigen. Für diesen Wirkmechanismus wurde eine Verzögerung der männlichen Gonadenentwicklung (Arrestierung) beim Zebrabärbling beschrieben. Auch im FSDT lässt sich dieser Effekt beobachten. Eine Arrestierung zeigt sich im FLCT in einer Verzögerung des Reproduktion-Startpunktes sowie einer verringerten Befruchtungsfähigkeit.

Bioanalytical investigation of different treatment methods with regard to the endocrine disrupting potential of hospital wastewater

Sibylle Maletz • Tilman Floehr • Silvio Beier • Eric Higley • John Giesy • Markus Hecker • Abraham Brouwer • Peter Behnisch • Silvio Beier • Johannes Pinnekamp • Henner Hollert

Maletz, Sibylle, Department of Ecosystem Analyses, RWTH Aachen
Floehr, Tilman, Department of Ecosystem Analyses, RWTH Aachen
Beier, Silvio, Institute of Environmental Engineering, RWTH Aachen
Higley, Eric, Toxicology Centre, University of Saskatchewan, Canada
Giesy, John, Toxicology Centre, University of Saskatchewan, Canada
Hecker, Markus, Toxicology Centre, University of Saskatchewan, Canada
Abraham Brouwer, BioDetection Systems, The Netherlands
Peter Behnisch, BioDetection Systems, The Netherlands
Pinnekamp, Johannes, Institute of Environmental Engineering, RWTH Aachen
Hollert, Henner, Department of Ecosystem Analyses, RWTH Aachen

Pharmaceuticals have been designed to cure and prevent diseases. However, in addition to their beneficial properties they bear the risk to cause unintended harmful effects to non-target organisms in the environment and humans. Moreover, some pharmaceuticals exert their biological activity at very low concentrations. Some of these agents are hormones, such as the synthetic estrogen 17 α -ethynodiol, or other endocrine active compounds. Besides the two main sources municipal sewage treatment plants and live stocks in agriculture, hospitals are known to be point sources for pharmaceuticals in aquatic ecosystems.

Parts of the presented study were undertaken as a part of the research project “Separate treatment of hospital wastewater with membrane technology and advanced effluent treatment” at Waldbröl county hospital under co-ordination of the Institute of Environmental Engineering, RWTH Aachen.

Sewage was treated in several ways including membrane bioreactor as well as ozonation and then extracted and analyzed in the Lyticase Yeast Estrogen Screen (LYES) and the H295R Steroidogenesis assay to determine their *in vitro* estrogenic disrupting potential. To refine and confirm the results for receptor-mediated estrogenic activity the extracts were analysed in the ER Calux® bioassay.

Crude sewage possessed a significant estrogenic potential (79 ng EEQ/L; data not shown), which was reduced by membrane bioreactor treatment. Chemicals and pharmaceuticals that bind to the estrogen receptor were removed by both membrane bioreactor and ozonation. Advanced treatment with ozone led to a further decrease of estrogenic activities as measured in the LYES and ER Calux® assays (EEQ \leq 1 ng/L). This is likely due to the fact that ozonation oxidizes phenolic moieties, which are critical to binding of compounds like estradiol, ethynodiol or estrone to the ER.

Additional results obtained with the H295R assay indicate that ozonation did not reduce but partly increased the effects of sewage on the production of estradiol, probably through up- or down-regulation of steroidogenic genes through a mechanism other than ER-mediated processes.

Summarizing it can be stated that a combination of the two treatment processes, membrane bioreactor and ozonation is a useful tool to remove substances with an estrogenic mode of action through binding to the estrogen receptor. Further investigations should focus on substances that can alter the steroidogenesis through non-ER-mediated effects.

Vitellogenininduktion beim Zebrafärbling (*Danio rerio*) nach phasenweiser Belastung mit dem Fungizid Prochloraz

Leon Kreuter • Lisa Baumann • Henrik Holbeck • Thomas Braunbeck

L. Kreuter • L. Baumann • T. Braunbeck
Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 230,
69120 Heidelberg, Deutschland
E-Mail: Leon_Kreuter@web.de
Lisa.Baumann@zoo.uni-heidelberg.de
Braunbeck@zoo.uni-heidelberg.de

H. Holbeck
University of Southern Denmark,
Campusvej 55
5230 Odense, Dänemark
E-mail: hol@biology.sdu.dk

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Die Belastung der Umwelt durch endokrine Disruptoren und andere Schadstoffe entspricht oftmals nicht konstanten Laborbedingungen, sondern unterliegt vielfältig bedingten Schwankungen. Anhand des Modellorganismus *Danio rerio* und des endokrin wirksamen Fungizids Prochloraz (Aromatasehemmer) soll simuliert werden, wie ein Organismus nach zeitlich beschränkter Belastung auf eine anschließende Phase ohne Schadstoffeinwirkung reagiert. Sind die Effekte auf das Hormonsystem, insbesondere die Vitellogeninsynthese reversibel?

Material und Methoden Zebrafärblinge (*Danio rerio*) wurden über 60 Tage nach Befruchtung im Durchflusssystem verschiedenen Konzentrationen von Prochloraz exponiert. Bei der Hälfte der Expositionsgruppen wurde die Belastung danach über 40 weitere Tage fortgesetzt, die andere Hälfte wurde in sauberem Wasser gehalten. Die endokrine Wirksamkeit des Fungizids wurde über eine Bestimmung des Vitellogeningehalts im Fisch (ELISA) sowie eine histologische Analyse der Gonaden ermittelt.

Ergebnisse Erste Ergebnisse der Belastung mit Prochloraz zeigen, dass die nach 60 Tagen stark erniedrigten Vitellogeninwerte nach Beendigung der Exposition zwar nicht auf Kontrollwerte zurückgehen, aber im Vergleich zu den weiter belasteten Gruppen wieder zunehmen. Außerdem konnte eine Tendenz zur Vermännlichung des Geschlechterverhältnisses festgestellt werden.

Diskussion *Danio rerio* ist in der Lage, die Vitellogeninproduktion in Abhängigkeit von der Belastung mit endokrinen Disruptoren zu regulieren. Eine vollständige Reversibilität ist in einem Regenerationszeitraum von 40 Tagen jedoch nicht möglich.

Schlussfolgerungen Die Ergebnisse erlauben eine gewisse Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse im Freiland. Freilebende Organismen werden, wie in dieser Studie nachgestellt, für gewöhnlich nicht dauerhaft einer Substanz ausgesetzt, sondern pulsartig nur über einen gewissen Zeitraum. Zumindest für den Zebrafärbling und die hier verwendete Substanz ist eine eingeschränkte Regeneration und Reversibilität der Vitellogenininduktion möglich.

The ECETOC Guidance on Identifying Endocrine Disrupting Effects: Environment

Lennart Weltje • James R. Wheeler • Grace Panter • Arnd Weyers • Remi Bars • Ivana Fegert • Dick Lewis • Nina Hallmark • Fabrice Broeckaert • Tim Kedwards • Sue O'Hagan • Malyka Galay-Burgos

L. Weltje (*) • I. Fegert, BASF SE, Crop Protection, Limburgerhof, Germany. E-mail: lennart.weltje@basf.com

J.R. Wheeler • D. Lewis, Syngenta, Jealott's Hill, Bracknell, UK

G. Panter, AstraZeneca, Brixham, UK

A. Weyers, Currenta, Leverkusen, Germany

R. Bars, Bayer CropScience, Sophia Antipolis, France

F. Broeckaert, Total Petrochemicals, Seneffe, Brussels, Belgium

N. Hallmark, ExxonMobil, Machelen, Brussels, Belgium

T. Kedwards, SC Johnson, Camberley, UK

S. O'Hagan, Unilever SEAC, Sharnbrook, UK

M. Galay-Burgos, ECETOC, Brussels, Belgium

Summary

Background and Aim The new European directive on plant protection products (Directive 1107/2009) only supports the marketing and use of chemical products on the basis that they do not induce endocrine disruption in humans and/or non-target species. Under the “REACH” regulation (EC No. 1907/2006) endocrine disruptors require specific authorisation. However, there is currently no agreed guidance on how to identify and evaluate endocrine activity and endocrine disruption. This presentation will cover the environmental aspects of proposed guidance developed by ECETOC [1].

Material and methods An ECETOC task force was formed to provide scientific based criteria that may be used within the context of the plant protection products directive and REACH. Specific scientific criteria for the determination of endocrine disrupting properties that integrate information from both regulatory (eco)toxicology studies and mechanistic/screening studies are proposed. These scientific criteria rely on the nature of the adverse effects detected in regulatory (eco)toxicology studies that give concern for endocrine toxicity and the description/understanding of the mode of action of toxicity, which may scientifically support and explain the adverse effects.

Results The criteria developed are presented in the form of flow charts for assessing relevant effects for environmental species. The use of these charts will be illustrated using example substances. A flowchart for fish and amphibians and one for birds and mammals are presented. Since not all chemicals having endocrine disrupting properties may represent the same hazard, an element or assessment of potency is also proposed to discriminate chemicals of high concern from those of lower concern.

Discussion The developed approach was presented and discussed at an expert workshop [2] which has been used to further improve and expand the methodology.

Conclusion A methodology is presented to provide guidance for identifying endocrine effects in environmental species. It is hoped that this will be valuable in moving the debate and tools available forward to assist in the regulatory challenges faced by the issue of endocrine disruption.

References [1] ECETOC. 2009a. Guidance on identifying endocrine disrupting effects. Technical Report No. 106. Brussels. [2] ECETOC. 2009b. Workshop: Guidance on identifying endocrine disrupting effects, 29-30 June 2009, Barcelona. Workshop Report No. 16. Brussels.

Östrogene Effekte sicher und einfach erfassen mit dem Tilapia-Mucosa-Test

Bernhard Allner • Mark Hennies • Liane Lühmann • Gabriele Hörstgen-Schwarz • Petra Stahlschmidt-Allner

B. Allner (*) • P. Stahlschmidt-Allner
GOBIO-GmbH
Scheidertalstr. 69a
65326 Aarbergen, Deutschland
E-Mail: allner@gobio-gmbh.de

M. Hennies
ELISA-Entwicklung GmbH&Co.KG
Marie-Curie-Str. 1
53359 Rheinbach, Deutschland

L. Lühmann • G. Hörstgen-Schwarz
Universität Göttingen
Albrecht-Thaer-Weg 3
37075 Göttingen, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Östrogenwirksame Substanzen sind in den letzten Jahren in den Focus der bioanalytischen Umweltüberwachung gerückt. Die systemische Wirkung auf verschiedenen Ebenen der endokrinen Kontrolle ist eine inhärente Eigenschaft von Östrogenen. Somit sind neben *in vitro* screening Verfahren auch organismische Tests möglichst mit Wirbeltieren erforderlich, um die Relevanz einer Exposition richtig einschätzen zu können.

Material und Methoden Bei Buntbarschen der Gattung *Oreochromis* lässt sich unter dem Einfluss von Östrogenen eine stabile Variante des Dotterproteins Vitellogenin in der Schleimhaut nachweisen. Gegen die besondere Variante des Vitellogenins von barschartigen Fischen wurde ein hochsensitiver Antikörper entwickelt. Testorganismen sind eingeschlechtlich männliche Brut von *Oreochromis niloticus*, die von der Universität Göttingen gezüchtet werden. Diese Fische zeigen natürlicherweise nur einen sehr geringen Gehalt an Dotterproteinen in der epidermalen Mucosa.

Ergebnis Der Nachweis der östrogeninduzierten Vitellogeninsynthese ist durch einen Hautabstrich möglich. Der halbquantitative Vitellogeninnachweis kann durch ein hochsensitives, immunologisches, robustes Testsystem auf Cellulosemembranen erbracht werden. Für quantitative Auswertungen steht ein ELISA Testkitt zur Verfügung.

Diskussion Die Probennahme kann im Gegensatz zur technisch sehr aufwändigen Punktion der Schwanzvene sicher durchgeführt werden und ist so schonend, dass sie dem Tierschutzgedanken weitgehend gerecht wird. Die Tiere können nach einer Rekonvaleszenz von ca. 2 Wochen erneut exponiert werden.

Schlussfolgerung Diese Technik erweist sich als viel versprechende Grundlage für ein neuartiges nichtdestruktives, nicht invasives Testverfahren zum Nachweis von Substanzen mit östrogener Wirksamkeit.

Early-life exposure to oestrogen has latent effect on subsequent sexual behaviour and breeding outcome in Zebrafish (*Danio rerio*) colonies

Marta Söffker • Tobias S. Coe • Charles R. Tyler

M. Söffker • T. Coe • C.R. Tyler (*)
University of Exeter, School of Biosciences
Prince of Wales Rd
Exeter, EX4 4PS, United Kingdom E-Mail:
C.R.Tyler@exeter.ac.uk

Abstract

Background and Aim Over the past decades, endocrine disrupting chemicals (EDCs) have become increasingly established as important water pollutants. Of the known EDCs, the oestrogen 17a-ethinylestradiol (EE2) is the most potent and therefore particularly well studied, with many published studies showing a wide variety of feminising effects at relatively low ng/L concentrations. These effects include vitellogenin induction, gonadal duct disruption and intersex (the presence of both male and female germ cells in the same gonad), in various fish species. However, the possible latent effects of exposure during early life on behaviour and reproduction are less well understood. Here, we undertook empirical studies to explore the effects of exposure to EE2 during early life on the subsequent sex ratio, reproductive success, fertility, and sexual behaviour in adult zebrafish (*Danio rerio*). Adding further to our behaviour effects analysis, we reviewed the available literature on the reported effects on sexual behaviour for exposure to EE2 across seven freshwater fish species for further evidence of latent effects of oestrogen exposure.

Material and Methods Zebrafish were exposed for the life period between 20-60 days posthatch (dph) to 3ng/L and 10ng/L EE2 and then kept in clean water for 9 months. After this depuration period, breeding trials were conducted and egg production, egg survival, parentage, and behaviour as endpoints. Subsequent meta-analysis and linear modelling on experimental data collated from peer-reviewed publications was carried out to assess the effect of EE2 on sex ratio in zebrafish and on sexual behaviour in seven freshwater fish species.

Results The experimental data showed that commonly measured endpoints of exposure, such as sex ratio and gonadal development, were not significantly different for fish exposed to EE2 (at the adopted concentrations) during early life compared with unexposed zebrafish. However, exposed females were out-competed in competitive breeding trials (two females competing for one male) with unexposed females; and spawning and sexual behaviours were reduced with increased EE2 exposure concentration. There was no effect of EE2 treatment, however, on the resulting number of fertilized eggs. The meta-analysis revealed that for both sex ratio and sexual behaviour, the age at onset of exposure, the concentration, and the time of depuration were all significant factors determining the consequent responses; for example, adult sexual behaviour was generally affected by exposure to oestrogens as adults, but not for exposures as juveniles. Fish exposed to oestrogen from juvenile to mature fish showed far less severe consequences than fish exposed as adults, and populations exposed as juveniles were more likely to recover behavioural displays than adult populations.

Discussion These results, incorporating both our own empirical data and meta analysis on other published datasets, confirm that early life exposure to EE2 affects aspects of fish reproduction several months after depuration, even if physiological measures such as gonadal histology or sex development are not necessarily different from unexposed fish. Exposure of adult fish to EE2 can result in adverse consequences, ranging from reduced egg output, to aberrant sexual behaviour, which can affect the survival of the population. Juvenile fish, given time in clean water, can recover from these direct consequences (such as effects on sexual behaviour or egg output) by the time they reach maturity; the concern lies in the more subtle and latent effects of exposure such as being out-competed by unexposed fish. While this does not necessarily affect the maintenance of the population, it could affect the genetic diversity. This approach shows that life cycle stage can be crucial to the outcome of an EDC exposure. Further exposure studies including both adult and juvenile fish and differing times of depuration would be a further step towards modelling and understanding the full consequences on many levels of EDC exposure to a susceptible fish population.

Biofuels in an ecotoxicological context – a literature review

Biokraftstoffe im ökotoxikologischen Kontext

Kerstin Bluhm • Sebastian Heger • Marit Ernst • Arnold V. Hallare • Thomas-Benjamin Seiler • Andreas Schäffer • Henner Hollert

K. Bluhm (*) • S. Heger • M. Ernst • A. V. Hallare • T.-B. Seiler •

A. Schäffer • H. Hollert

Institute for Environmental Research (Biologie V),

RWTH Aachen University,

Worringerweg 1,

52074, Aachen, Germany

E-Mail: kbluhm@bio5.rwth-aachen.de &

henner.hollert@bio5.rwth-aachen.de

Abstract

Background, Aim and Scope The use of biofuels in the transport sector has drawn increasing interest during the past few years. Biofuels are considered as renewable alternatives with promising benefits including a reduced dependence on fossil fuels and a potential to slow down the effect of global climate change due to decreased greenhouse gas (GHG) emissions. These positive attributes have led to an increase of biofuel production. Nevertheless, concerns have also started to emerge regarding the potentially adverse environmental impacts and the sustainability of biofuels. These concerns are mainly based on GHG emission and energy balance of biofuels within the context of life cycle assessments compared to fossil fuels they are supposed to replace. While there are efforts to investigate biofuels in terms of sustainability and GHG emission, studies should also consider further possibly harmful effects to the environment. On this account, this literature research was performed to obtain an overview of the potentially negative environmental impacts of biofuels, with a focus on ecotoxicological investigations.

Main Features The findings revealed an increase in research activities on biofuels particularly within the last four years. However, comparatively little information on the (eco)toxicological effectiveness of biofuels and their emissions is available. Some studies revealed that fossil fuel but also biofuel emission particles contain direct- and indirect-acting mutagens. Authors reported on increased mutagenicity for some biofuels when compared to exhaust emissions of fossil fuels but found also decreased activity for others (e.g., Bünger et al. 2007, Krahl et al. 2009). Studies on toxic effects of biofuels on aquatic organisms indicate that biofuels themselves can also pose a substantial risk (Hollebone et al. 2008, Khan et al. 2007).

Conclusions and Perspectives The literature research revealed potential environmental impacts and human health risks of biofuels. These negative impacts can be induced both by the biofuels themselves and their emissions. However, regarding the comparatively few (eco)toxicological studies on biofuels, additional experimental studies are required for risk assessment of biofuels. With respect to the growing demand and use of biofuels, it seems furthermore reasonable to integrate bioassay results in life-cycle-assessments (cf. Davis and Thomas 2006). This is necessary to obtain a more comprehensive data set that will serve as a basis for the identification of environmentally friendly alternative fuels.

Acknowledgement: This work was performed as part of the Cluster of Excellence "Tailor-Made Fuels from Biomass", which is funded by the Excellence Initiative by the German federal and state government to promote science and research at German universities.

Bünger et al. (2007) Arch Toxicol 81 (8): 599-603

Davis & Thomas (2006) Ann NY Acad Sci 1076: 498-515

Hollebone et al. (2008) International Oil Spill Conference 2008

Khan et al. (2007) J Air Waste Manage 57 (3): 286-296

Krahl et al. (2009) Fuel 88 (6): 1064-1069

Ecotoxicological behavior of carbon dioxide functionalized methyl oleate

Thalia Viveros Uehara • Jana Bressling • Wolfgang Dott • Jens Langanke • Walter Leitner

T. Viveros Uehara • J. Bressling (*) • W. Dott
Institute of Hygiene and Environmental Medicine,
Medical Faculty of RWTH Aachen University
Pauwelsstraße 30,
52074 Aachen, Germany
E-Mail: jana.bressling@rwth-aachen.de

J. Langanke • W. Leitner
Institute for Technical and Macromolecular Chemistry,
RWTH Aachen University
Worringerweg 1,
52074 Aachen, Germany

Abstract

Background and Objective Functionalized oleochemicals play an important role in technology. Due to their designed physico-chemical properties, they find multiple applications in several industrial fields. The transformation and functionalization of oleochemicals in and with compressed carbon dioxide (CO_2) is a novel approach and therefore under investigation at RWTH Aachen University. The catalytic synthesis of carbonated methyl oleate (CMO) can be highlighted in this context. The synthesis route and CMO itself aim to be of low environmental impact from its chemical design to its final disposal by fulfilling the principles of Green Chemistry. This research work evaluates the ecotoxicological behavior of different CMO batches through bioassays on organisms from various trophic levels: autotrophs, heterotrophs and detritivores. Therefore improvements on its chemical process and its potential environmental impacts could be evaluated.

Materials and Methods Water soluble fractions of CMO samples (synthesized in a stainless steel autoclave with 24–93 h synthesis time) were prepared at 100 mg/L and 100 g/L concentrations. The CMO 100 mg/L water extracts were tested in order to fulfill the German regulation on water hazard classification criteria. As the results indicate less than 50% inhibition (EL_{50} -values $> 100 \text{ mg/L}$), the discussion of the present study will be focused on the 100 g/L water extracts evaluated data. The 100 g/L eluates were analyzed with several acute and chronic ecotoxicity bioassays: algae growth inhibition assay, daphnia immobilization assay, luminescence inhibition assay and bacterial growth inhibition assays (*P. putida* and *V. fischeri*). In addition, ICP-MS metal content determinations as well as umu-genotoxicity assays were performed.

Results The results in algae and daphnia tests indicate clear ecotoxicity with a tendency to increase in relation to the synthesis time. The CMO with highest EL_{50} -values is this with lowest synthesis time (24 h). The bacterial assay with *V. fischeri* showed no ecotoxicity in any of the water extracts. The results of the bacterial assay with *P. putida* of a CMO batch with a medium synthesis time (72 h) indicate no toxic effect and have one of the highest obtained EL_{50} -value in the luminescence assay. Comparing this data to its metal content, this CMO sample has also the lowest chromium, copper, iron and lead content, elements that retard bacterial growth. In contrast, there is no genotoxicity for all CMO water extracts.

Discussion The results indicate that the tested CMO batches are potentially harmful to organisms in 100 g/L water extracts. The obtained EL_{50} -values in algae, daphnia and *P. putida* as well as in the luminescence assay suggest high ecotoxicity even at the lowest synthesis time (24 h) and at the sample with the lowest metal content (72 h). It is also observed that the until now measured ecotoxicity increases gradually from 24 h to 93 h and that this behavior is based on the CMO metal content.

Conclusion As toxicity of the product itself is not determined yet, we want to present a first approach to evaluate risk assessment. The observed tendency of the ecotoxicity is based on the metal content of the CMO, as it is concluded that the synthesis conditions (incl. reaction vessel set-up etc.) are not optimal yet. For this reason, the process should be re-evaluated in order to detect how and where CMO samples receive metal content in the overall process. If the synthesis is performed at the lowest time possible, the ecotoxicity of CMO could be reduced.

Auswirkungen umweltrelevanter wiederholter Kurzzeitpulse auf *Gammarus roeseli* Imidacloprid-

Rita Böttger • Michael Feibicke • E. Gert Dudel

R. Böttger (*) • M. Feibicke
Umweltbundesamt,
Schichauweg 58
12307 Berlin, Deutschland
E-Mail: rita.boettger@uba.de

E. G. Dudel
TU Dresden,
Pianner Straße 19,
01737 Tharandt

Zusammenfassung

Imidacloprid ist ein neurotoxisches Insektizid, dass im Obst- und Gemüseanbau zum Einsatz kommt. Es ist mobil im Boden und gut wasserlöslich. Durch Spraydrift oder Regenereignisse kann es zu Mehrfacheinträgen von Imidacloprid ins Fließgewässer kommen und dort Nichtzielorganismen schädigen. Der Süßwasserkrebs *Gammarus* sp. ist eine Schlüsselart in eurasischen Fließgewässern. *Gammarus* zerkleinert Laubmaterial und prägt dadurch den Kohlenstoffkreislauf der Gewässer entscheidend. Durch Imidacloprid wurden bei Gammariden bereits Verhaltensänderungen wie Aktivitätsminderung und Drift (Berghahn 2010 SETAC Sevilla, Beketov & Liess 2009) dokumentiert. In Käfigversuchen sollte geklärt werden, ob diese Verhaltensänderungen auch andere Endpunkte wie Fraßleistung und Populationsentwicklung bei mehrfacher Kurzzeitexposition im low-effect-Bereich beeinflusst. Des Weiteren wurde untersucht, welche zusätzlichen Auswirkungen unterschiedliche Substrate wie Erlenblätter und Stroh auf die Gammariden haben.

Für den Fraßversuch wurden Gammariden in Kleinkäfigen gehalten, die in großen Fließgewässer-Mesokosmen der Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage (FSA) des Umweltbundesamts positioniert wurden. Diese Rinnen wurden in zwei Pulsserien mit je drei 12-h-Imidaclopridpulsen (12 µg/l) behandelt. In die Käfige wurde zuvor eine definierte Substratmenge (vorkonditioniertes Erlenlaub oder Stroh) und je 10 fortpflanzungsfähige Gammariden eingebracht. Bei den wöchentlichen Probenahmen wurden das Trockengewicht des Restsubstrates sowie die Anzahl der Gammariden bestimmt. Außerdem wurden unabhängig Toxizitätstests mit Gammariden und Imidacloprid in Anlehnung an die OECD Guideline 202 durchgeführt.

Bei der Bestimmung der Vermehrungsrate in den Käfigen war kein Einfluss durch das Insektizid festzustellen. Die Anzahl der Gammariden war nicht signifikant verschieden zwischen Stroh- und Erlenproben. Die Auswertung der verschiedenen Fraktionsgrößen des Laubs ergab keine signifikanten Unterschiede zwischen den Imidacloprid- und Kontrollproben. Die Abbauraten von Stroh und Erle waren jedoch ab dem 28. Versuchstag signifikant verschieden. Beim Toxizitätstest lag die 24-h-EC10 bei 10 (Adulte) und 6 (Juvenile) µg/l Imidacloprid (Endpunkte: Bewegung und Atmung).

Im 24-h-Toxizitätstest wurden zwar schwache Effekte im Verhalten bei adulten und juvenilen Tiere ermittelt, in den Fließrinnen hatten jedoch die wiederholten 12-h-Kurzzeitpulse von Imidacloprid keinen Einfluss auf die wöchentliche Fraßleistung von *G. roeseli*. Bestätigend zeigte sich, dass besonders juvenile Gammariden außerhalb der Käfige in den Fließrinnen kurzzeitig eine vermehrte Drift aufwiesen. Auf Ökosystemebene zeigte sich allerdings bei der Fraßleistung über einen Zeitraum von 70 d kein Effekt durch mehrfache Kurzzeitpulse von 12 µg/l Imidacloprid.

Zur Fütterung von Gammariden erwies sich Stroh als Ersatzsubstrat für Erlenblätter als geeignet, muss jedoch länger vorkonditioniert werden. Die Bestimmung der Gammariden-Fraßleistung an Strohsubstrat war nicht möglich, da lediglich der Biofilm auf den Halmen abgeweidet wurde und dabei keine relevante Zerkleinerung des Strohs durch die Tiere stattfand.

Beglücken oder Stressen - Ermutigung und Alarmzeichen für Lehramtsstudierende Chemie

Ingrid Klein

I. Klein

Eberhard Karls Universität Tübingen,
Interfakultäres Zentrum für Ethik in den Wissenschaften,
Taubenstr.7,
72108 Rottenburg,
E-mail rosenkranz1942@gmx.de

In BW ist seit dem Jahr 2001 für Lehramtstudierende das EPG (Ethisch-Philosophisches Grundlagenstudium) verpflichtend eingeführt, in dessen Rahmen ich seit vier Jahren am Ende des WSs ein Kompaktseminar „Ethische Aspekte der Chemie“ durchführe. Das Thema „Glück und Stress“ wurde in den letzten zwei Durchgängen mit einem Text des Philosophen Seel (1994) zu den Stichworten „Wunscherfüllung, glücklicher Augenblick, Selbstbestimmung und Welterschließung“ begonnen. Darauf schloss sich der Versuch an, einen Zusammenhang zu den Glückshormonen Morphin, Dopamin, Serotonin und Oxytocin herzustellen. Als Gegenteil von Glück wurde Stress erkannt und mit einer Bildergeschichte aus der Steinzeit und den Stresshormonen Adrenalin, Noradrenalin und Hydrocortison dokumentiert. Der Themenkomplex wurde beim letzten Mal durch eine DVD „Drogen und Gehirn“ erweitert.

In Zukunft soll das Thema „Glück und Stress“ weiter vertieft werden, indem mit ihm neue Erkenntnisse aus Neurowissenschaft, Epigenetik und Endokrinologie in die Ausbildung von Lehramtsstudierenden des Faches Chemie einfließen können. Gehirnentwicklung, Lernmotivation und Verhalten haben in der Schule eine erhebliche Relevanz, wobei ermutigende und alarmierende Hinweise im Widerstreit stehen und zügig nicht nur für den Chemieunterricht, sondern für alle Fächer, ja sogar für eine Bildungsreform in Deutschland abgewogen werden müssen. Für „späte Lehren aus frühen Warnungen“ kann es irgendwann zu spät sein, da das Unterrichten immer schwieriger wird. Auch gibt es jetzt schon kaum noch Studierende, die ein Interesse und die Befähigung haben, Kindern und Jugendlichen die Faszination der Naturwissenschaften zu erhalten oder zu vermitteln. „Hirndoping“ in Form von Ritalintabletten gilt immer häufiger als einziger Ausweg, ohne dass man die Langzeitfolgen kennt.

Im Kurzvortrag sollen positive Beispiele wie die Erkenntnisse des Epidemiologen Sagan zur Betreuung von Säuglingen, die Lernfähigkeit von Kindern wie Spitzer sie darstellt, die Sichtweise des Schweizer Kinderarztes Largo zu individuellem Lernen in der Schule, ermutigende Ergebnisse der Iglu-Grundschul-Studie usw. dargestellt und Auswirkungen auf Motivation, Lernbegeisterung, Selbstvertrauen, sozialem Verhalten bei Kindern gezeigt werden.

Warnungen über Einflüsse auf die Gehirnentwicklung, wie sie von Müller-Mohnssen zu Pyrethroiden, von Colborn zu endokrinen Disruptoren, von Dörner zu DDT, von Sapolsky zu Stress und PTSD, Winneke u. a. zu den PCBs beschrieben werden, sollen Eingang finden, ebenso mögliche Schäden der Totalherbizide Basta und Roundup mit Saatgut von GVOs mit Resistenzgenen. Nach einem Zusammenhang zu Aufmerksamkeitsdefiziten, Hyperaktivität, Aggressivität und Antriebslosigkeit kann gefragt werden.

Ich habe 35 Jahre lang Kinder und Jugendliche in allen Schularten in den Naturwissenschaften mit Schwerpunkt Chemie unterrichtet und weiß nicht erst seit TIMSS und PISA, dass sich die Lernenden in den letzten Jahrzehnten stark verändert haben. Dabei ist eine Geschlechterdifferenz deutlich geworden, insofern sich Jungen häufiger als Mädchen zum Negativen hin entwickelten. Jüngere Kinder bis Klasse fünf oder sechs zeigen dagegen ganz im Gegenteil oft eine erstaunliche Fitness, wie ich aus eigener Erfahrung beitragen kann.

Interactive effects of temperature and lambda-cyhalothrin on the invasive Asian tiger mosquito *Aëdes (Stegomyia) albopictus* (Skuse) and the indigenous mosquito *Culex pipiens*

Aljoscha Kreß • Ruth Müller

A. Kreß

Johann Wolfgang Goethe University Frankfurt am Main
Biological Sciences Division
Department Aquatic Ecotoxicology
Siesmayerstrasse 70A
D-60054 Frankfurt
E-Mail: Kress@bio.uni-frankfurt.de

R. Müller

LOEWE Biodiversity and Climate Research Centre
Department Climate and Adaptation
Siesmayerstrasse 70A
D-60054 Frankfurt
E-Mail: RuthMueller@bio.uni-frankfurt.de

Abstract

Introduction During the last two decades the tiger mosquito *Aëdes (Stegomyia) albopictus* (Skuse) has been one of the most spreading invasive animal species in the world. Global warming is advancing the spreading of the disease vector *A. albopictus* because increasing temperature affects the rate of metabolism, reproduction, population growth as well as seasonal activities. Models predict a permanent establishment of *A. albopictus* in Germany within the next decades. Pyrethroid insecticides have been used for mosquito fogging during the last dengue epidemics in Europe, which were related to *A. albopictus*. It is likely that a comparable approach will be applied in Germany to control *A. albopictus* in case of an epidemic. This may affect other aquatic invertebrates like the indigenous mosquito *Culex pipiens*. Our aim is to develop and establish a test system for a full-life-cycle-bioassay with *A. albopictus* and *C. pipiens* and to investigate interactive effects of temperature and pyrethroids on both species for interspecific sensitivity analysis.

Material and methods We developed a quarantine box which allows the conduct of a full-life-cycle-bioassay including larval development, metamorphosis, emergence, and reproduction. Adults are fed with a 2% glucose solution and a blood meal *ad libitum*, and deposit their eggs. Additional precautions were implemented at experimental site to prevent an outbreak of mosquitoes. We tested 30 L1-larvae of *C. pipiens* at six concentrations ($n = 4$) of Karate® (Syngenta, formulation based on pyrethroid lambda-cyhalothrin) at 20°C and calculated LC₁₀, LC₅₀ and LC₉₀ values. To assess possible effects of increasing temperature on ecotoxicological response, a second test was run at three effective concentrations (LC₁₀, LC₅₀, LC₉₀) at 20°C, 25°C and 30°C in parallel.

Results At 20°C the LC₁₀ for Karate® in *C. pipiens* is 19.6 ng/l (95% CI: 9.4 – 40.9 ng/l), the LC₅₀ 93.5 ng/l (95% CI: 70.9 – 123 ng/l) and the LC₉₀ 446 ng/l (95% CI: 266 – 747 ng/l). In the second test series the mortality at the LC₁₀ concentration decreased by 52.6% at 25°C when compared to 20°C, while no difference was observed between 20°C and 30°C. Compared to 20°C the mortality at the LC₅₀ concentration decreased by 14.6% and 28.7% at 25°C and 30°C, respectively. There was no change of mortality in the LC₉₀ treatment at 25°C and 30°C when compared to 20°C.

Discussion & Conclusion Our test design is well suited for the handling and ecotoxicological life-cycle testing of indigenous and invasive mosquitoes. Furthermore, it is very effective in preventing the organisms from escaping. Based on the results achieved so far, it is evident that increasing temperatures cause a lower toxic effect of Karate® on *C. pipiens*. Further tests will show, if *A. albopictus* will react in the same way, which would have major consequences on handling epidemics of *A. albopictus* under the conditions of climate change.

Acknowledgment The present study was conducted at the Biodiversity and Climate Research Centre (BiK^F) and financially supported by the research funding programme "LOEWE – Landes-Offensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz" of Hesse's Ministry of Higher Education, Research, and the Arts.

Effects of temperature and the fungicide pyrimethanil on the invasive snail *Melanoides tuberculata*

Katharina Ruppert • Anne Seeland • Ruth Müller • Jörg Oehlmann

K.Ruppert (*) • A. Seeland • Ruth Müller
LOEWE Biodiversity and Climate Research Centre,
Siesmayerstraße 70,
60323 Frankfurt am Main, Germany
E-Mail: (*) k.ruppert@bio.uni-frankfurt.de

J. Oehlmann
Goethe University Frankfurt am Main
Siesmayerstraße 70,
60323 Frankfurt am Main, Deutschland

Abstract

The invasive prosobranch snail *Melanoides tuberculata* poses a potential threat for native snail populations because it can reach high abundances and exhibits a considerable dispersal ability. Characteristic life history traits comprise parthenogenetic reproduction, slow growth to sexual maturity, longevity, long generation times and viviparity. These life cycle characteristics together with its ability to cope with a broad range of abiotic factors such as oxygen concentration, temperature and salinity give this invader a high potential to become distributed in freshwater ecosystems of the temperate climate zone all over the world.

This investigation is part of an interspecific sensitivity analysis to multiple stressors and focuses on effects on reproduction in *M. tuberculata*. The fungicide pyrimethanil is chosen as an anthropogenic stressor and the increase of temperature refers to climate change conditions.

Adult *M. tuberculata* have been exposed to nominal pyrimethanil concentrations between 0.6 and 10 mg/L for 28 days at 15, 20 and 25°C via water. We recorded the number and size of emerged hatchlings in each test vessel. In addition, the number of embryos in the brood pouch was counted as *M. tuberculata* is a viviparous species that carries developing young in a brood pouch above the head.

Significant changes in the number of hatchlings released from parent snails were exclusively subject to the different temperatures. More juveniles emerged at higher temperatures, whereas at lower temperatures the young snails were retained in the brood pouch. The tested concentrations of the fungicide pyrimethanil did not affect the release of hatchlings.

Melanoides is less sensitive against the anthropogenic stressor pyrimethanil if compared to commonly used invertebrates during standard ecotoxicological bioassays. This higher tolerance against the fungicide and predicted increasing temperatures in the future may favour the reproductive success of *M. tuberculata* which could result in significant biological alterations affecting the structure and function of invaded freshwater ecosystems.

Acknowledgment The present study was conducted at the Biodiversity and Climate Research Centre (BiK^F) and financially supported by the research funding programme "LOEWE – Landes-Offensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz" of Hesse's Ministry of Higher Education, Research, and the Arts.

Development of a concept for cumulative environmental exposure assessment of biocides

Claudia Müller • Maura Kasper • Katja Michaelis • Rita Groß • Stefan Gartiser

C. Müller (*) • M. Kasper • K. Michaelis
Section IV 1.2,
Federal Environment Agency,
06844 Dessau-Roßlau, Germany
E-Mail: claudia.mueller@uba.de

R. Groß
Öko-Institut e.V.,
Merzhauser Str. 173,
79100 Freiburg, Germany

S. Gartiser
Hydrotox GmbH,
Bötzinger Str. 29,
79111 Freiburg, Germany

Abstract

In 1998 the Biocidal Products Directive 98/8/EC (BPD) concerning the placing of biocidal products on the EU market was adopted. The background of this Directive is a need for harmonisation of the legislation of the Member States regarding biocidal active substances and products. According to Article 10(1) of the BPD for the inclusion of active substances in Annex I, IA and IB cumulative effects from the use of biocidal products containing the same active substances should also be taken into account, where relevant. This refers to risk assessment of an active substance contained in different products of the same Product Type (PT) or of different PTs. Additionally, the Technical Notes for Guidance on Annex I inclusion states that for the first evaluation of the active substance the applicant (in the dossier) and the Competent Authority (in the report) should consider what combination of exposures to the active substance from all the representative uses is realistically possible. Currently, there are no EU-wide harmonised technical guidelines available for cumulative environmental exposure assessments. Therefore, guidelines on data requirements and methodology for conducting cumulative environmental exposure assessments are required. A project currently started aims at developing an approach for cumulative environmental exposure assessment: i.e. providing information on applied technical terms, definitions of cumulative risk assessments, and technical guidelines in other regulatory fields (like plant protection products, REACH etc.) or in the human exposure of these regulatory fields. The poster will present results of this investigation and first proposals for a methodology for conducting cumulative environmental exposure assessments in regulatory context.

Kombinationswirkung der drei Pharmazeutika Carbamazepin, Diclofenac und Ibuprofen auf die Wassermelze (*Mentha aquatica*)

Marion Binder • Dr. Klaus-Peter Ebke • PD Dr. Rolf-Alexander Düring

PD Dr. R.-A. Düring (*)
Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung,
Justus-Liebig Universität Giessen
Heinrich-Buff Ring 26-32,
35392 Giessen, Deutschland
E-Mail: rolf-alexander.duering@umwelt.uni-giessen.de

Dr. K.P. Ebke
Institut für Gewässerschutz Mesocosm GmbH am
Forschungszentrum Neu-Ulrichstein
Neu-Ulrichstein 5,
35315, Homberg (Ohm)

Marion Binder
Justus-Liebig Universität Giessen,
Hammstraße 13a,
35398 Giessen, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Als Folge unvollständiger Elimination in Kläranlagen werden Humanarzneimittel in Oberflächengewässern und Grundwasser nachgewiesen. Pharmazeutikarückstände treten nicht als Einzelsubstanz auf, sondern als eine Mixtur mehrerer Medikamente. Untersuchungen von Kombinationswirkungen, insbesondere mit wurzelnden Makrophyten, sind rar. Die vorliegende Studie untersucht die Auswirkungen der drei Pharmazeutika Carbamazepin (CBZ), Diclofenac (DCF) und Ibuprofen (IPF) als Einzel- und Kombinationswirkung auf die Wassermelze (*Mentha aquatica*).

Material und Methoden Nach vierwöchiger Vorkultur wurden die Pflanzen für zwei Wochen in 2 l Bechergläsern mit künstlichem Sediment den Substanzen exponiert. Endpunkte bildeten die Wurzel- und die Biomasse. Die Versuche mit den Einzelsubstanzen wurden in Konzentrationen bis 19,6 mg/l für CBZ, 37,4 mg/l für DCF und 28,5 mg/l für IPF durchgeführt. Die Zusammensetzung der Kombinationswirkung erfolgte auf Grund der Ergebnisse aus den Einzelbelastungen in einer niedrigen Konzentrationsstufe DCF und IPF und einer hohen Konzentrationsstufe DCF und IPF, während CBZ als statische EC₃₀ für den Endpunkt „Biomasse“ beiden Stufen der Kombinationswirkung hinzugegeben wurde. Das Abbauverhalten der Substanzen wurde durch eine begleitende Analytik überwacht.

Ergebnisse In der Einzelbelastung verursachte CBZ eine Hemmung von 30% bei der Biomasse und von 18% bei der Wurzelmasse. Die Exposition mit DCF verursacht hingegen in niedrigen Konzentrationen positive Effekte für beide Endpunkte. IPF bewirkte Hemmungen für den Endpunkt Wurzelmasse, der Endpunkt Biomasse zeigte in niedrigen Konzentrationen positive Effekte. Der Kombinationsversuch mit niedrigen Konzentrationen bedingt für beide Endpunkte eine Hemmung von etwa 10%, während in den hohen Konzentrationen Hemmungen zwischen 30-40% auftraten.

Diskussion und Schlussfolgerungen Die Kombination geringer Konzentrationen, die jeweils teils positive Effekte hervorrufen, reduzieren die negativen Effekte der Einzelbelastung mit CBZ auf etwa 10%. Hier ist offenbar das Phänomen einer Maskierung von Effekten zu vermuten. Die Kombination hoher Konzentrationen zeigte Hemmungen in der Größenordnung der in ihr enthaltenen wirksamsten Einzelsubstanz. Eine „Addition“ der Substanzwirkungen ist in diesem Ansatz nicht belegbar. Eine Vorhersage der Kombinationswirkung durch das Konzept der unabhängigen Wirkung führt in den hohen Konzentrationen zu einer Überbewertung des Effektes, da der gemessene Effekt der Kombinationswirkung nicht über den stärksten Effekt der enthaltenen Einzelsubstanz hinaus geht. Insgesamt weisen die Versuchen, auch hinsichtlich aktuell in der Literatur zu findenden Hinweise noch keine klaren Zusammenhänge bzw. Möglichkeiten auf, wie Kombinationswirkungen generell untersucht werden sollen. Hier gibt es noch erheblichen Forschungsbedarf.

Mischtoxizität der drei Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Diclofenac und Ibuprofen am Beispiel der Zuckmückenlarve (*Chironomus riparius*)

Michaela Busch • PD Dr. Rolf-Alexander Düring • Dr. Klaus Peter Ebke

PD Dr. R.-A. Düring (*)

Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung,
Justus-Liebig Universität Giessen,
Heinrich-Buff Ring 26-32,
35392 Giessen, Deutschland
E-Mail: rolf-alexander.duering@umwelt.uni-giessen.de

Dr. K.P. Ebke

Institut für Gewässerschutz Mesocosm GmbH am
Forschungszentrum Neu-Ulrichstein,
Neu-Ulrichstein 5,
35315, Homberg (Ohm)

Michaela Busch

Justus-Liebig Universität Giessen,
Fernblick 2,
35745 Herborn, Deutschland

Zusammenfassung

Zahlreiche Arzneimittelwirkstoffe gelangen als Stoffwechselprodukte oder unverändert meist über das Abwasser in die aquatische Umwelt. Dort wirken sie als biologisch hoch aktive Gemische auf aquatische Organismen. Die drei im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Testsubstanzen Carbamazepin, Diclofenac und Ibuprofen gehören zu den am häufigsten detektierten Pharmazeutika in Oberflächengewässern.

Ziel der Arbeit war es, mögliche Effekte pharmazeutischer Rückstände auf die Entwicklung und das Überleben von Gewässerorganismen aufzuzeigen. Dazu wurden chronische Einzelsubstanz- und Kombinationsversuche mit der bereits als Versuchsorganismus standardisierten Zuckmücke *Chironomus riparius* durchgeführt.

Für Carbamazepin und Diclofenac konnten signifikante Effekte auf die Schlupfrate und die Entwicklung der Testorganismen ermittelt werden. Diclofenac bewirkt ab einer Konzentration von 1,16 mg/L einen um ca. 4 Tage verspäteten Schlupf der Imagines. Auch war eine geschlechtsspezifische Verschiebung des mittleren Schlupfzeitpunktes zu erkennen. Für Ibuprofen ergaben sich keine Hinweise auf negative Effekte im getesteten Konzentrationsbereich.

Mögliche Umweltrisiken konnten für die Einzelsubstanzen anhand der ermittelten Daten bewertet werden. Für die Bewertung wurden die im chronischen Toxizitätstest ermittelten EC₁₀ der Substanzen verwendet. Für Carbamazepin ergab sich eine EC₁₀ von 0,098 mg/L, für Diclofenac von 0,128 mg/L. Beide Konzentrationen sind unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktor von 100 umweltrelevant (MEC/PNEC > 1). Als Grundlage für diese Berechnungen dienten gemessene Umweltkonzentrationen im Oberflächenwasser. Für Ibuprofen ergab sich ein MEC/PNEC - Verhältnis kleiner 1, was keine Umweltrelevanz bei Exposition der Einzelsubstanz vermuten lässt.

Bei der Kombination der Substanzen war im Vergleich zur Einzelsubstanztoxizität eine deutliche Verstärkung der Effekte zu erkennen. Im Kombinationsversuch mit Carbamazepin und Diclofenac zeigte sich eine Mischtoxizität, die gut nach dem Konzept der unabhängigen Wirkung prognostiziert werden konnte. Durch Zugabe von Ibuprofen wurde in der höchsten Behandlungsstufe eine Verstärkung der unabhängigen Wirkung beobachtet. Eine additive Wirkung der Substanzen war in dieser Arbeit nicht nachweisbar.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass Pharmaka bei umweltrelevanten Konzentrationen ein ökologisches Risiko darstellen können. Direkte toxische Effekte erscheinen zwar unwahrscheinlich, durch Kombinationswirkung der Substanzen ist aber mit einer Verstärkung der Effekte zu rechnen. Zukünftig sollte daher die Mischtoxizität bei der Bewertung des ökotoxikologischen Potentials von Pharmazeutika berücksichtigt werden.

FET – ein geeignetes Modell für die Bestimmung und Bewertung der Ökotoxizität von Holzschutzmittel-Eluaten?

Anja Kehrer • Christian Polleichtner

A. Kehrer
Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau

C. Polleichtner
Umweltbundesamt
Schichauweg 58
12307 Berlin

Zusammenfassung

Biozid-Produkte unterliegen EU-weit einer Zulassungspflicht. Das Zulassungsverfahren ist in zwei Schritte gegliedert: das Wirkstoffverfahren auf EU-Ebene und das Produktverfahren auf nationaler Ebene. Die prinzipielle Vorgehensweise bei der Prüfung im Rahmen der Produktzulassung ist in der Richtlinie 98/8/EG sowie in den Technical Notes for Guidance (TNsG) on Product Evaluation geregelt. Da die Zulassung von Biozid-Produkten gerade erst begonnen hat, gibt es bisher kein endgültiges, detailliertes, EU-weit vollständig harmonisiertes Verfahren zur Prüfung von Bioziden im Rahmen der Produktzulassung. Einer der Hauptdiskussionspunkte zwischen den Mitgliedsstaaten und der Industrie ist die Frage, inwieweit Produkttests (bei einem direkten Eintrag des Produktes in die Umwelt) und/oder Eluattests (beim Eintrag einer veränderten Mischung (Leaching-Eluat, z.B. bei der Anwendung von Holzschutzmitteln)) für die Produktzulassung überhaupt notwendig sind.

In der wissenschaftlichen Literatur herrscht weitestgehend Konsens darüber, dass die Exposition gegenüber Stoffgemischen i.d.R. eine stärkere toxische Wirkung hervorruft, als die Exposition gegenüber den entsprechenden Konzentrationen der Einzelstoffe. Prinzipiell ist es möglich die Mischungstoxizität des Produktes auf Basis des Konzeptes der Konzentrationsadditivität vorherzusagen, solange mehr als additive Effekte (Synergismus) ausgeschlossen werden können. Um das sicher auszuschließen, sind aus Sicht des Umweltbundesamtes Tests mit dem Produkt, zumindest mit der sensitivsten Spezies notwendig, deren Ergebnis dann mit der Vorhersage verglichen wird. Zeigt sich hierbei ein Risiko, sind zur Verfeinerung u.a. Tests mit dem Eluat für die Umweltrisikobewertung von Biozid-Produkten notwendig.

Aus diesem Grund wurde das Forschungsvorhaben „Entwicklung von ökotoxikologischen Tests mit Biozid-Produkten und Eluaten: Prüfung der Anwendbarkeit des Embryotests mit dem Zebrabärbling (*Danio rerio*, DarT)“ (FKZ: 360 04 029) initiiert. Zielsetzung dieses Projektes ist es, zu untersuchen, ob der Fischembryotoxizitätstest (FET) als Screening-Test für die Untersuchung von Biozid-Produkten geeignet ist, ob mit diesem Testsystem die Mischungstoxizität der Produktkomponenten (Wirkstoff(e), bedenkliche Beistoffe) korrekt abgebildet werden kann und ob additive sowie überadditive/synergistische Effekte erfasst werden können.

Im Rahmen der vorgestellten Studie wurde, in Ergänzung dieses Vorhabens, untersucht, ob der Fischembryotest prinzipiell auch für die Untersuchung von Eluaten geeignet ist, sowie ob und wie sich das ökotoxikologische Potential der ausgewaschenen Eluate von der Ökotoxizität des Biozid-Produktes selbst unterscheidet.

Wird der Effekt einer Pyrethroidbelastung durch ein Fungizid verstärkt? - Ökotoxikologische Bewertung einer Tankmischung im Freiland

Katharina Lindner • Ursula Dowo • Wilfried Huber

K. Lindner (*) • C. Dowo • W. Huber

Fachgebiet Ökotoxikologie,

Emil Ramanstr. 6,

853540 Freising

E-Mail: katharina.lindner@mytum.de

Zusammenfassung

Gemäß der Richtlinien der Europäischen Union, ist bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln die isolierte Betrachtung einzelner Wirkstoffe üblich (UP-91/414/EEC, 1997 in VAN DEN BRINK ET AL. 2009). Dem gegenüber steht die Praxis der gleichzeitigen Ausbringung verschiedener Mittel in sog. Tankmischungen, die vom Landwirt unmittelbar vor der Anwendung hergestellt werden (COORS ET AL. 2008). Die im folgenden untersuchten Wirkstoffe λ -Cyhalothrin und Tebuconazol kommen in den Formulierungen Karate® mit Zeon Technologie (Insektizid) und Folicur® (Azolfungizid) als Tankmischung gemeinsam im Rapsanbau zum Einsatz und können über Abdrift, Drainage sowie run-off in Oberflächengewässer gelangen.

Ziel der Studie ist es festzustellen, ob Effekte des Pyrethroids λ -Cyhalothrin auf die aquatische Biozönose durch gleichzeitige Ausbringung des Fungizidwirkstoffes Tebuconazol verändert werden. Die Untersuchungen finden in einem Freilandmesocosmos statt. Das Testdesign verwirklicht neben 5 Kontrollen folgende Einzel- und Mischungskonzentrationen im Parallelansatz: 100 ng λ -Cyhalothrin/l; 0,5 µg Tebuconazol/l; 0,25 µg Tebuconazol/l und 100 ng λ -Cyhalothrin/l *mit* 0,5 µg Tebuconazol sowie 100 ng λ -Cyhalothrin/l *mit* 0,25 µg Tebuconazol/l. Die Untersuchungsphase erstreckt sich von Anfang Mai bis Ende August (mit einer Vorlaufphase vor der Applikation). Während dieses Zeitraumes wurden die physikalisch-chemischen und biologischen Parameter (Zooplankton und Makroinvertebraten) wöchentlich erfasst. Erste Ergebnisse der Studie werden hier vorgestellt.

Referenzen

COORS, A.; MOLTMANN, J. F.; KNACKER, T. (2008):

Pestizid-Mischungen in der Umwelt: Beschreibung der Relevanz von Kombinationswirkungen für die ökotoxikologische Risikobewertung vor dem Hintergrund der üblichen Anwendungspraxis von Pflanzenschutzmitteln.

VAN DEN BRINK, P.J.; CRUM, S.J.; GYLSTRA, R.; BRANSEN, F.; CUPPEN, J. G.; BROCK, T.C. (2009):

Effects of a herbicide-insecticide mixture in freshwater microcosms- risk assessment and ecological effect chain; Environmental Pollution 157 (1), 237-49

Enantiomerenspezifischer Vergleich von HBCD-Gehalten maritimer Lebewesen zweier norwegischer Fjorde

Susanne Esslinger • Robert Köppen • Roland Becker • Irene Nehls

S. Esslinger • R. Köppen • R. Becker • I. Nehls
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,
Richard-Willstätter-Str. 11,
12489 Berlin, Deutschland
E-Mail: susanne.esslinger@bam.de (Susanne Esslinger)

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Hexabromcyclododecan (HBCD) ist ein polybromiertes Flammenschutzmittel für Polystyrol-Schaumstoffe, welches der Matrix nur beigemischt wird und somit während des gesamten „Lebenszyklus“ der Werkstoffe in die Umwelt migrieren kann. Infolge des globalen Stofftransportes erfolgt seine weltweite Verteilung und letztendlich die Anreicherung in den Polarregionen (de Wit 2002, de Wit et al. 2006). Das technisch eingesetzte HBCD besteht größtenteils aus drei diastereomeren Enantiomerpaaren ((±)- α , β und γ), wobei das γ -HBCD die Hauptkomponente darstellt (Peled et al. 1995). Auch in Sedimenten findet sich diese Zusammensetzung, während in Biota das α -HBCD dominiert (Law et al. 2005). Die vorgestellten Ergebnisse basieren auf Untersuchungen ausgewählter maritimer Spezies zweier norwegischer Fjorde und dienen dem besseren Verständnis des Umweltverhaltens von HBCD.

Material und Methoden Die maritimen Spezies (u.a. Makrele, Rochen) wurden im September 2006 (Etne Fjord) und 2009 (Eikelands Fjord) im Südwesten Norwegens gefangen. Die gefriergetrockneten, gemahlenen und homogenisierten Proben wurden extrahiert (ASETM) und mittels GPC sowie Florisilsäule aufgereinigt. Die Analyse erfolgte mit einem HPLC-MS/MS-System unter Verwendung einer Kombination aus C₁₈- und einer chiralen β -PM-Cyclodextrin-Phase (Köppen et al. 2008). Zur Abschätzung des jeweiligen relativen trophischen Niveaus wurden die Stickstoff- und Kohlenstoff-Isotopen ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) für die Proben des Etne Fjordes ermittelt.

Ergebnisse Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte korrelieren mit den HBCD-Gehalten der verschiedenen maritimen Spezies und weisen auf eine Bioakkumulation mit höherem trophischem Niveau hin. Die HBCD-Gehalte liegen zwischen 5,41 - 11.140 ng g⁻¹ lw (lipid weight) (Etne Fjord) und 20,09 – 14,14 ng g⁻¹ lw (Eikelands Fjord), wobei α -HBCD das dominierende Diastereomer darstellt. Auffällig ist, dass die Bodenbewohner in Relation zum α -HBCD höhere γ -HBCD-Gehalte aufweisen. Die EF _{α} -Werte (Enantiomer Fraktion) zeigen meist eine enantiomerenspezifische Anreicherung von (-)- α -HBCD.

Diskussion Die ermittelten EF-Werte zeigen signifikante Abweichungen vom razemischen Verhältnis, deren Ursache in speziesabhängigen, enantiomerenspezifischen metabolischen Prozessen begründet sein könnte. Bei den untersuchten bodenorientierten Spezies konnten höhere γ -HBCD-Gehalte festgestellt werden, die auf den direkten Sediment-Kontakt sowie auf die Ernährung von Sediment bewohnenden Beutetiere erklärbar sind. Die Vergleichsspezies Makrele, Seelachs und Rochen, die in beiden Fjorden gefangen wurden, weisen unabhängig von Probenahmehjahr, HBCD-Gehalt und Lebensraum dieselben chiralen Signaturen für α -HBCDs auf. Hinsichtlich der Gehaltsunterschiede zwischen den Proben beider Fjorde können nur Vermutungen angestellt werden, alleinig eine saisonale Schwankung ist auszuschließen. Mögliche Ursachen für die hohen Gehalte im Etne Fjord können der stärkere Schiffsverkehr sowie der Einfluss angrenzender Industrie sein.

Schlussfolgerungen HBCD konnte in allen untersuchten Proben nachgewiesen und der Verdacht der Bioakkumulation erhärtet werden. In vielen Fällen war eine enantiomerenspezifische Anreicherung in Richtung des (-)- α -HBCD feststellbar. Die unterschiedlichen diastereomeren Muster der einzelnen Spezies lassen darauf schließen, dass neben der Bioakkumulation auch der Lebensraum (Sediment bzw. Freiwasser) eine entscheidende Rolle spielt. Im Ergebnis der Untersuchungen wird auch deutlich, dass neben der allgemeinen ubiquitären Verteilung gerade der Einfluss regionaler Punktquellen nicht vernachlässigt werden darf.

Referenzen C.A. de Wit, Chemosphere 2002, 46,583; C.A. de Wit et al., Chemosphere 2006, 64,209; R. Köppen et al. Organohalogen Compd.2008, 70,910; R.J. Law et al., Environ. Sci. Technol. 2005, 39,281; M. Peled et al., In: “Advances in Organobromine Chemistry II”, Elsevier, 1995,92.

Bioconcentration of an alkyl phenol derivative in rainbow trouts

Stephan Goller • Dirk Scheerbaum • Udo Noack

Dr. S. Goller • D. Scheerbaum • Dr. U. Noack
DR.U.NOACK-LABORATORIEN
Käthe-Paulus-Straße 1
31157 Sarstedt, Deutschland
E-Mail: stephan.goller@noack-lab.de

Abstract

The bioconcentration potential of an alkyl phenol derivative in rainbow trouts was investigated in a flow-through fish test according to OECD 305. Fish were exposed to nominal exposure concentrations of 7 and 35 µg/L over a period of 28 days (uptake phase) followed by determination of fish body burden in relation to body weight by an according to SANCO 3029/99 rev.4 (2000) validated LC-MS/MS method. Furthermore the concentrations of the alkyl phenol derivative in the exposure vessels were analytically verified. In addition fish from a control group without exposure were investigated. Subsequently the depuration of the alkyl phenol derivative in fish had been determined over 21 days after fish were transferred to test vessels with untreated water.

During the uptake phase an increase of fish body burden in relation to body weight up to a maximum after 6 days was observed in both exposure concentrations followed by a plateau phase (steady state). Based on mean measured exposure concentrations in water and fish body burden in relation to body weight steady state logarithmic bioconcentration factors (log BCF_{SS}) between 2.14 and 2.20 were determined in both exposure groups. During the depuration phase fish body burden in relation to body weight decreased down to < LOQ between 4 – 8 days.

In conclusion the investigated alkyl phenol derivative is below the B- and vB-criteria as stated by ECHA (2008).

Anwendbarkeit von QSAR-Modellen zur Schätzung der Biokonzentration

Jens Schönfeld • Karen Willhaus • Martin Müller • Monika Nendza

J. Schönfeld (*) • K. Willhaus
Umweltbundesamt,
Wörlitzer Platz 1,
06844 Dessau-Roßlau
E-Mail: jens.schoenfeld@uba.de

M. Müller
Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte
Oekologie,
Auf dem Aberg 1,
57392 Schmallenberg

M. Nendza
Analytisches Laboratorium für Umweltuntersuchungen und
Auftragsforschung,
Bahnhofstraße 1,
24816 Luhnstedt

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehungen (QSAR) beruhen auf der Annahme, dass das Bioakkumulationsverhalten stabiler organischer Verbindungen in erster Linie von der Verteilung zwischen wässriger und Lipidphase bestimmt wird. Die Schätzung des Potentials zur aquatischen Bioakkumulation auf Grundlage des Oktanol-/Wasserverteilungskoeffizienten ($\log K_{OW}$) ist z.B. im Rahmen der Umweltprüfung von bioziden Wirkstoffen nach Biozid-Richtlinie 98/8/EG¹ (EU 1998) immer erforderlich. Die Berechnung des Bioakkumulationspotentials erfolgt i.d.R. nach dem „EU Technical Guidance Document on Risk Assessment, Part II (EU 2003)“² (TGD-QSAR). Es wird immer wieder diskutiert, ob $\log K_{OW}$ -basierte BCF-Schätzungen im Vergleich mit gemessenen BCF-Werten einen ‘worst case’ dieser Bezuggröße darstellen. In der vorliegenden Studie wird die ‘worst case’-Hypothese am Beispiel eines Datensatzes des Umweltbundesamtes aus experimentell ermittelten Daten zum Bioakkumulationsverhalten von Pestiziden überprüft.

Vorgehensweise:

- Statistische Überlegungen in Bezug auf Regressions-basierte QSAR-Modelle zur Bioakkumulation – warum die Modelle stets gemittelte BCF-Werte liefern
- Vergleich experimenteller Daten für Pestizide mit berechneten Werten gemäß der TGD-QSAR – warum viele Chemikalien im Experiment weit weniger, aber einige Verbindungen viel stärker bioakkumulieren
- Bewertung der Zuverlässigkeit von Vorhersagen unter Berücksichtigung der (strukturellen) Anwendbarkeitsbereiche von QSAR-Modellen – warum viele Pestizide außerhalb des Anwendbarkeitsbereiches der TGD-QSAR liegen
- Empfehlungen zur Verwendung von alternativen ‘worst case’-Modellen zur Vorhersage von BCF-Werten – warum für regulatorische Zwecke über die statistische Anpassung hinaus weitere Gesichtspunkte berücksichtigt werden müssen

Schlussfolgerungen Durch die Verwendung von QSARs zur Schätzung der Bioakkumulation werden Eigenschaften der Chemikalien extrapoliert, um zu Entscheidungen im regulatorischen Zusammenhang zu kommen. Daher ist es wichtig sich der oft fehlenden Genauigkeit der zu Grunde liegenden Daten und der immanennten Unsicherheiten der Berechnungsverfahren (QSAR-Modelle) bewusst zu sein. Da methodische oder statistische Fehler nicht durch die Verwendung eines Sicherheitsfaktors kompensiert werden, muss das Bioakkumulationspotential im Sinne des Vorsorgeprinzips protektiv abgeleitet werden. Diese Studie hat gezeigt, dass die TGD-QSAR nicht zwangsläufig einen ‘worst case’ repräsentiert. Die Variabilität der gemessenen BCF-Werte liegt ungefähr bei einer Größenordnung. Die Ergebnisse von QSAR-Berechnungen variieren daher noch stärker. Die akzeptable Unsicherheit von gemessenen oder berechneten BCF-Werten ist abhängig vom Kontext und von den relevanten regulatorischen Grenzwerten BCF 100 (nicht leicht biologisch abbaubar), BCF 1000 (leicht biologisch abbaubar), BCF 2000 (PBT) oder BCF 5000 (vPvB).

Referenzen EU (1998) Directive 98/8/EC of the European parliament and of the council concerning the placing of biocidal products on the market. EU (2003) Technical Guidance Document on Risk Assessment, part II, Environmental Risk Assessment.

Arzneimittelmetaboliten in der Umwelt: Eintrag, Auftreten und Verbleib von Ritalinsäure im aquatischen System

Marion Letzel • Klaus Weiß • Walter Schüßler • Manfred Sengl

M. Letzel (*) • K. Weiß • W. Schüßler • M. Sengl
Bayerisches Landesamt für Umwelt

Lazarettstr. 67
80636 München, Deutschland
E-Mail: marion.letzel@lfu.bayern.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Ritalin® (Wirkstoff Methylphenidat) wird vor allem zur Behandlung der Aufmerksamkeitsdefizit/Hyperaktivitätsstörung verschrieben. In Deutschland hat das Verordnungsvolumen in den letzten Jahren von 34 kg im Jahr 1993 bis 1,2 Tonnen im Jahr 2006 kontinuierlich zugenommen (kassenärztliche Verschreibungen). Ritalin® wird im menschlichen Körper schnell und nahezu vollständig zu Ritalinsäure (α-Phenyl-D-Piperidinessigsäure) metabolisiert, welche zu 78-97% der verabreichten Menge über den Urin ausgeschieden wird und in die Kläranlagen gelangt. Da zu Ritalinsäure weder Daten zum Verhalten bei der Abwasserreinigung noch zum Auftreten in Gewässern vorliegen, wurde das Auftreten und der Verbleib von Ritalinsäure im aquatischen System am Bayerischen Landesamt für Umwelt untersucht.

Material und Methoden Nach der Entwicklung einer nachweisstarken analytischen Methode wurde Ritalinsäure in Abwasser-, Oberflächengewässer- und Uferfiltratproben quantifiziert. Zudem wurde die Elimination von Ritalinsäure in Laborkläranlagen sowie in einer realen kommunalen Kläranlage bestimmt. Die Abwasserprobenahmen erfolgten dementsprechend korrespondierend im Verlauf der Kläranlage (Tagesmischproben). Zur Detektion von Ritalinsäure in Oberflächengewässern und dem in 100 bis 850 m Entfernung gelegenen zugehörigen Uferfiltratbrunnen wurden Stichproben aus zwei Messkampagnen herangezogen.

Ergebnisse In guter Übereinstimmung zeigten die Ergebnisse der Laborkläranlagen und der realen Kläranlage nur eine geringe Elimination von Ritalinsäure (13 bzw. 23% im Verlauf der Kläranlage). Als Konsequenz finden sich im Kläranlagenablauf Konzentrationen von <50 bis 170 ng/L, was einer mittleren spezifischen Fracht von 17,7 µg pro Einwohner und Tag entspricht. Eine Hochrechnung dieses Wertes auf das gesamte Bundesgebiet und der Vergleich mit Verkaufszahlen macht deutlich, dass ein Großteil des eingesetzten Ritalins® als Ritalinsäure ins aquatischen System emittiert wird. In Oberflächengewässern wurden Konzentrationen von 4 bis 23 ng/L detektiert. Selbst im Uferfiltrat ist Ritalinsäure mit Konzentrationen bis 5 ng/L nachzuweisen.

Diskussion Erstmals wurde der humane Arzneimittelmetabolit Ritalinsäure in der wässrigen Umwelt nachgewiesen. Obwohl Ritalin® nicht zu den meistverkauften Arzneimitteln in Deutschland gehört, führt die schlechte biologische Abbaubarkeit und Persistenz seines Metaboliten Ritalinsäure zum Auftreten in Abwasser, Oberflächengewässern bis hin zum Uferfiltrat, welches zur Trinkwassergewinnung genutzt wird.

Schlussfolgerungen Die weite Verbreitung von Ritalinsäure in der Umwelt zeigt, dass humane Metaboliten von Arzneimitteln als relevante Umweltkontaminanten anzusehen sind, welche in der Risikobewertung nicht vernachlässigt werden sollten. Da bislang nur wenige humane Arzneimittelmetaboliten in der Umwelt analysiert wurden, sollte der Analyse und Bewertung der Umweltbelastung durch humane Arzneimittelmetaboliten mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Akkumulation von Kupfer in Böden von Sonderkulturen als Folge wiederholter langjähriger Anwendung von Pflanzenschutzmitteln

Wolfram König • Tobias Frische • Christina Pickl

W. König (*) • T. Frische • C. Pickl
Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1,
06844 Dessau-Roßlau, Deutschland
E-Mail: wolfram.koenig@uba.de

Zusammenfassung

Hintergrund, Ziel Kupferhaltige Pflanzenschutzmittel (PSM) werden traditionell in der Landwirtschaft gegen bakterielle und Pilzkrankheiten eingesetzt. Die wiederholte langjährige Anwendung im Wein-, Hopfen- und Obstbau führt zu einer Akkumulation des persistenten Schwermetalls im Boden. Realistische Erwartungsgehalte von Kupfer im Boden stehen für eine Risikobewertung nicht zur Verfügung, da in den (für synthetische Wirkstoffe) etablierten Modellen in der Umweltrisikobewertung von einem Abbau ausgegangen wird. Das Ziel der Studie ist, die tatsächliche Anreicherung von Kupfer in Böden von Sonderkulturstandorten zu analysieren.

Material, Methoden Kupfergehalte (Königswasser) in Böden von mehreren hundert Standorten wurden von den Bundesländern bereitgestellt und im Vergleich mit Hintergrundwerten in landwirtschaftlich genutzten Böden ausgewertet. Eine Datenbasis von 561 Standorten existiert für Weinanbaugebiete in Rheinland-Pfalz, Baden-Württemberg, Hessen und Bayern. Der Hopfenbau wird durch 20 Profile in der Hallertau repräsentiert. Kupfergehalte von 36 Standorten sind bekannt für den Obstbau.

Ergebnisse Die Kupfergesamtgehalte in den Oberböden der untersuchten Weinberge variieren von 17–305 mg/kg (5.–95. Perzentil), in Hopfengärten von 45–236 mg/kg. Die Mediane von 80 mg/kg für Wein und 91 mg/kg für Hopfen überschreiten die bundesweiten Hintergrundwerte von 8–42 mg/kg für Ackerböden deutlich (LABO 2003). Im Weinbau liegen 77 % aller Oberbodenwerte über dem maximalen Hintergrundwert von 42 mg/kg. Die standortbezogene Anreicherung von Kupfer im Weinbau wurde für 194 Profile aus dem Verhältnis der Ober- und Unterbodengehalte (1 m Tiefe) abgeleitet. Typische Faktoren für Ackerböden, die aus den Medianen und 90. Perzentilen der Ober- und Unterboden-Hintergrundwerte berechnet wurden, liegen zwischen 0,7 und 5,3. Legt man den realistischen maximalen Faktor für die meisten Bodenausgangssubstrate von 2,6 für eine Abschätzung der Akkumulation zugrunde, so liegen 70 % der untersuchten Weinbergböden darüber. Bei 20 % der Weinbergböden sind die Oberbodengehalte gegenüber den Unterbodengehalten um mehr als das 10fache erhöht.

Diskussion, Schlussfolgerung Mit der vorliegenden Analyse steht erstmals eine Zusammenstellung bundesweit erhobener Daten zu Kupfergehalten in Böden von Sonderkulturen zur Verfügung. Der überwiegende Anteil der untersuchten Standorte im Wein- und Hopfenbau ist durch Kupfergesamtgehalte im Oberboden charakterisiert, die sowohl die typischen Hintergrundwerte als auch die Vorsorgewerte nach der BBodSchV sowie die kritischen Effektwerte für Bodenorganismen (JÄNSCH et al. 2008) überschreiten. Diese Anreicherung ist eine Folge historischer Anwendung kupferhaltiger PSM. Vor diesem Hintergrund sind aus Sicht des vorsorgenden Bodenschutzes auch die heute reduzierten Kupfer-Aufwandmengen als nicht nachhaltig (im Sinne von dauerhaft umweltgerecht) einzuschätzen.

Literatur

JÄNSCH, S. & RÖMBKE, J. (2008): Einsatz von Kupfer als Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff: Ökologische Auswirkungen der Akkumulation von Kupfer im Boden – Bericht des Umweltbundesamtes Dessau, FKZ 360 03 040.

LABO (2003): Hintergrundwerte für organische und anorganische Stoffe in Böden. 3. Aufl. – ROSENKRANZ, D., BACHMANN, G., EINSELE, G. & HARREß, H.-M. [Hrsg.]: Handbuch Bodenschutz, Index: 9006.

Analyse von Fischproben der Umweltprobenbank auf Malachitgrün/Leukomalachitgrün

Petra Apel • Dr. Stefan Effkemann • Dr. Christa Schroeter - Kermani

P. Apel (*)
Umweltbundesamt, FG IV 2.2,
Wörlitzer Platz 1,
06844 Dessau
E-Mail: petra.apel@uba.de

Dr. S. Effkemann
Niedersächsisches Landesamt für
Verbraucherschutz u. Lebensmittelsicherheit,
Schleusenstraße 1,
27472 Cuxhaven

Dr. C. Schroeter - Kermani
Umweltbundesamt, FG II 1.2,
Corrensplatz 1,
14195 Berlin

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Malachitgrün wird hauptsächlich als Farbstoff für Polyacrylnitril sowie als Tierarzneimittel für die Haltung und Zucht von Zierfischen eingesetzt. 2007 gab es erste Hinweise des Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR), dass diese Substanz als Umweltkontaminante einzustufen ist. Um festzustellen, ob Malachitgrün bzw. sein Metabolit Leukomalachitgrün über den Berliner Raum hinaus in freilebenden Fischen nachweisbar ist, wurde vom Umweltbundesamt eine Analyse von Fischproben der Umweltprobenbank in Auftrag gegeben,

Material und Methoden Untersucht wurden Brassen, die aufgrund ihres häufigen Vorkommens in Mitteleuropa sowie ihrer langen Lebensdauer und breiten ökologischen Valenz besonders für die Umweltbeobachtung geeignet sind. Da sich Brassen von Benthosorganismen ernähren, gibt ihre Untersuchung Aufschluss über die Belastungssituation der Gewässersohle (einschließlich Sediment) und des Freiwasserkörpers. Das eingesetzte Muskelgewebe stammte von 8 – 12 jährigen Brassen, die 2007 gefangen wurden. Pro Standort wurden Mischhomogenate untersucht. Nach Herstellung eines Acetonitril-Dichlormethanextraktes wurden Malachitgrün und Leukomalachitgrün mittels LC-MS/MS bestimmt.

Ergebnisse Malachitgrün/Leukomalachitgrün konnte in der Muskulatur von Brassen nachgewiesen werden, die 7 der untersuchten 17 Binnengewässer-Standorte entstammten. Die gemessenen Konzentrationen lagen in einer Größenordnung von 0,1 bis 0,9 µg/kg Brassenmuskulatur. Bemerkenswert ist der verhältnismäßig häufige Nachweis dieser Verbindung in Proben aus dem Rhein.

Diskussion Die gemessenen Konzentrationen sind vergleichbar mit den Befunden des BfR (Schuetze et al. 2007) an Aalen aus Berliner Gewässern. Die Einschätzung des BfR, dass Malachitgrün bzw. sein Metabolit Leukomalachitgrün mittlerweile nicht nur als Rückstand nach gezielter, unerlaubter Anwendung in der Fischzucht, sondern auch als Umweltkontaminante anzusehen ist, wurde damit bestätigt.

Schlussfolgerungen Da Malachitgrün/Leukomalachitgrün als potentielles Karzinogen eingestuft wird, sind die vorgestellten Ergebnisse für Mensch und Umwelt bedenklich. Eine Minimierung des Eintrags in die Umwelt ist anzustreben. Parallel sollten Daten zur Konzentration von Malachitgrün/Leukomalachitgrün in Oberflächengewässern erhoben werden.

Angewandte Bodenökotoxikologie: Anwendung und Optimierung von funktionalen Methoden für den Bodenschutz in der Schweiz

Sophie Campiche • Andrea Zumbühl • Caroline Gachet Aquillon • Emilie Grand • Cornelia Kienle • Inge Werner

S. Campiche (*) • C. Gachet Aquillon • E. Grand
Centre suisse d'écotoxicologie appliquée
Eawag/EPFL
EPFL-ENAC-IIE-GE
Station 2 (GR B0 391)
CH-1015 Lausanne
E-Mail: sophie.campiche@oekotoxzentrum.ch
E-Mail: caroline.gachet@oekotoxzentrum.ch
E-Mail : emilie.grand@oekotoxzentrum.ch

C. Kienle • I. Werner
Schweizerisches Zentrum für angewandte Oekotoxikologie
Eawag/EPFL
Überlandstrasse 133
Postfach 611
CH-8600 Dübendorf
E-Mail: cornelia.kienle@oekotoxzentrum.ch
E-Mail: inge.werner@oekotoxzentrum.ch

A. Zumbühl
Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW)
Technikumstrasse 9
CH-8401 Winterthur
E-Mail: anzu0002@students.zhaw.ch

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Boden hat viele wichtige Funktionen, er dient als Substrat für Vegetation und landwirtschaftliche Produktion, als Lebensraum für Bodenorganismen, ebenso wie als Plattform für menschliche Aktivitäten. Bodenverschmutzung kann aus unterschiedlichen Quellen stammen, wie z.B. industriellen Aktivitäten, Bergbau, atmosphärischer Deposition oder landwirtschaftlichen Praktiken.

Um die mögliche Schädigung auf Ökosystembestandteile (z.B. Tiere, Pflanzen, Mikroorganismen) durch diese Verschmutzungen zu evaluieren können ökotoxikologische und funktionelle Studien durchgeführt werden. In der Schweiz basiert die Beurteilung von Bodenverschmutzung bisher hauptsächlich auf der chemischen Analytik des Gesamtgehalts oder des gelösten Anteils von bestimmten Schadstoffen.

In letzter Zeit wurden Methoden zur Evaluation von biologischen Bodenparametern vorgeschlagen um die Daten für chemische Parameter zu ergänzen. Gegenwärtig werden in der Schweiz keine Ökotoxizitätstests angewandt um die Bodenverschmutzung abzuschätzen, obwohl diese nützliche Informationen über den Einfluss von Schadstoffen auf die Boden-Biozönose liefern können. Daher sollen Ökotoxizitäts-Tests für den Bodenschutz in der Schweiz vorgeschlagen und integriert werden.

Material und Methoden Es werden verschiedene ökotoxikologische und funktionale Methoden zur Bewertung von Bodenverschmutzung im Freiland für die Schweiz vorgeschlagen und optimiert. Funktionale Methoden, wie z.B. der Bait Lamina Test, werden für die Überwachung von Verschmutzungen in Betracht gezogen. Dieser Test wurde an kontaminierten Standorten, wie z.B. Aussenschiessplätzen, an denen hohe Blei-Konzentrationen gefunden werden können, angewandt. Mit Bait Lamina Tests wurden die Änderungen der Gesamt-Fressrate von Bodenorganismen entlang eines Verschmutzungsgradienten gemessen um den möglichen Einfluss von Blei auf die Boden-Biozönose zu untersuchen. Der Bait Lamina Test wurde durch physikalisch-chemische Analysen und Reproduktionstests mit Collembolen an gesammelten Freilandproben ergänzt.

Diskussion und Schlussfolgerungen Durch die Optimierung der Bait-Lamina-Methode ebenso wie von Reproduktionstests mit Collembolen kann eine Charakterisierung der Risiken von Bodenverschmutzung für Bodenorganismen und die Umwelt ermöglicht werden. Diese Testmethoden sollten daher in Bodenschutzstrategien der Schweiz integriert werden.

Summertime photochemical ozone formation in Santiago, Chile

Y.F. Elshorbany • J. Kleffmann • R. Kurtenbach • M. Rubio • E. Lissi • G. Villena • E. Gramsch • A.R. Rickard • M.J. Pilling • P. Wiesen

Y.F. Elshorbany • J. Kleffmann • R. Kurtenbach • G. Villena, P. Wiesen
Bergische Universität Wuppertal, Fachbereich C
Gaußstraße 20,
42119 Wuppertal, Germany
E-Mail: wiesen@uni-wuppertal.de

M. Rubio • E. Lissi • E. Gramsch
Universidad Santiago de Chile,
Alameda L. Bernardo O'Higgins 3363
Santiago, Chile

A.R. Rickard • M.J. Pilling
University of Leeds, School of Chemistry,
Leeds, United Kingdom

Summary

The city of Santiago, Chile experiences frequent high pollution episodes and as a consequence very high ozone concentrations, which are associated with health problems including increasing daily mortality and hospital admissions for respiratory illnesses. The development of ozone abatement strategies requires the determination of the potential of each pollutant to produce ozone, taking into account known mechanisms and chemical kinetics in addition to ambient atmospheric conditions.

In this study, the photochemical formation of ozone during a summer campaign carried out from March 8–20, 2005 has been investigated using an urban photochemical box model based on the Master Chemical Mechanism (MCMv3.1). The MCM box model has been constrained with 10 min averages of simultaneous measurements of HONO, HCHO, CO, NO, $j(O^1D)$, $j(NO_2)$, 31 volatile organic compounds (VOCs) and meteorological parameters. The O_3 –NO_x–VOC sensitivities have been determined by simulating ozone formation at different VOC and NO_x concentrations. Ozone sensitivity analyses showed that photochemical ozone formation is VOC-limited under average summertime conditions in Santiago. The results of the model simulations have been compared with a set of potential empirical indicator relationships including H₂O₂/HNO₃, HCHO/NO_y and O₃/NO_z. The ozone forming potential of each measured VOC has been determined using the MCM box model. The impacts of the above study on possible summertime ozone control strategies in Santiago are discussed.

Ökotoxikologische Bewertung der Effekte von 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol (TMDD)

Krisztina Vincze • Martin Gehring • Thomas Braunbeck

K. Vincze • T. Braunbeck
Universität Heidelberg,
Institut für Zoologie,
Aquatische Ökologie und Toxikologie,
Im Neuenheimer Feld 230,
69120 Heidelberg, Deutschland
E-Mail: viklaat@gmail.com

M. Gehring
VKS im VKU
Alexanderstr. 1
10178 Berlin, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel TMDD (2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol) ist ein nicht-ionisches Tensid, das für diverse industrielle Zwecke eingesetzt wird, da es die Oberflächenspannung erniedrigt und damit die Benetzbarkeit erhöht. Typische Anwendungsgebiete sind Druckertinten, Entschäumungs- und Dispersionsmittel. TMDD ist im Wasser äußerst stabil und nach vorliegenden Informationen unter Kläranlagenbedingungen mikrobiell nur schwer abbaubar; es ist daher in zahlreichen deutschen Flüssen im Bereich von ng/L bis µg/L nachweisbar. Über die Toxizität dieser Substanz weiß man jedoch nur wenig, und eine ökotoxikologische Bewertung ist überfällig. Das Ziel des vorliegenden Projekts ist es daher, allgemeine Toxizität und spezifischen Effekte von TMDD auf Fische zu untersuchen.

Material und Methoden Um das Schädigungspotenzial von TMDD abschätzen zu können, wurde mit der Zelllinie *RTL-W1* der Neutralrotttest als allgemeiner Vitalitätstest sowie zwei Gentoxizitätstests (Comet-Assay und Mikrokerntest) durchgeführt. Die embryotoxische und endokrine Wirkung von TMDD wurde durch den Fischei-Test und den FSDT (Fish Sexual Development Test) mit dem Zebrabärbling (*Danio rerio*) untersucht. Zusätzlich wurde nach histologischen Veränderungen in Leber, Kieme, Schilddrüse und Gonade gesucht.

Ergebnisse Die Ergebnisse des Neutralrotttests ergaben einen EC₅₀-Wert von 167 mg/L. Bei Mikrokerntest und Comet-Assay fanden sich signifikante Unterschiede zur Negativkontrolle ab 100 mg/L TMDD. Der Embryotest zeigt bereits nach 24 Stunden ab 40 mg/L TMDD Effekte. Bei niedrigeren TMDD-Konzentrationen (40 bzw. 80 mg/L) konnten teratogene Veränderungen wie Entwicklungszögerungen, Ödembildungen und Störungen im Blutkreislauf beobachtet werden. Bei den höchsten Konzentrationen (160 bzw. 320 mg/L) waren die Eier nach wenigen Stunden koaguliert. Die Ergebnisse des FSDT und der histologischen Untersuchungen liegen zu diesem Zeitpunkt noch nicht vor.

Diskussion Die durchgeführten Tests zeigen cytotoxische und embryotoxische Effekte sowie ein schwaches gentoxisches Potenzial von TMDD. Die Effektschwellen liegen jedoch weit über den in der Umwelt gemessenen Konzentrationen; die Effekte erscheinen daher nicht umweltrelevant.

Schlussfolgerungen TMDD wurde bisher als gering toxisch für aquatische Organismen eingestuft. Subletale Effekte aus Langzeitexperimenten, Daten zur Gentoxizität, Teratogenität, Embryotoxizität und endokrinen Wirkung wurden jedoch nicht ermittelt. Die vorliegende Studie schließt einige Datenlücken, die Wirkung einer Langzeitbelastung mit TMDD ist jedoch nach wie vor unbekannt.

Ökotoxikologische Charakterisierung jordanischer Gewässer

Franziska Förster • Susan Kilani • Thomas Braunbeck

F. Förster • T. Braunbeck
Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 230,
69120 Heidelberg, Deutschland
E-Mail: Franziska.Foerster@zoo.uni-heidelberg.de
Braunbeck@zoo.uni-heidelberg.de

Susan Kilani
Water Authority of Jordan
Laboratories and Quality Department
E-Mail: isolab@go.com.jo

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Trockengebiete reagieren höchst sensiv auf Klimawandel, Bevölkerungswachstum, Landnutzungsveränderungen, Industrialisierung und einen Anstieg des Tourismus und können daher als Frühwarnsysteme für Auswirkungen des globalen (Klima-)Wandels herangezogen werden. Die vorliegende Studie ist in einem interdisziplinären Projekt mit dem Titel „Wasser in sensiblen Regionen am Beispiel Jordaniens“ angesiedelt. Um ein integratives Bild der Wasserproblematik in Jordanien zu erhalten, versucht dieses Projekt eine erste ökotoxikologische Charakterisierung von ausgesuchten Oberflächengewässern in Jordanien. Ergänzt werden die Ergebnisse durch Studien aus zahlreichen anderen Disziplinen.

Material und Methoden Entlang des Zarqa River und King Abdullah Kanals wurden an 8 Stellen Sedimentproben und Filtrate von aufgeschlämmtem Material entnommen. Die durch Soxhlet-Extraktion gewonnenen acetonischen Extrakte wurden mit RTL-W1 Zellen und dem Endpunkt Neutralrotretention auf ihr zytotoxisches Potenzial getestet. Gentoxizität wurde mit Comet-Assay und Mikrokern-Test überprüft.

Ergebnisse Die Sedimentextrakte des Zarqa River wiesen vor allem im oberen Flusslauf ein hohes zytotoxisches Potenzial auf. Im Becken des King Talal Damms hingegen ließ die Toxizität etwas nach. Der Vergleich mit Studien an Donau, Rhein und Neckar zeigt, dass der Zarqa ein ähnlich starkes toxisches Potenzial wie Rhein oder Donau und ein deutlich höheres als der Neckar hat. Die Filtratextrakte verhalten sich mit Ausnahme der Probenstelle bei Deir Alla und der Mündung von Zarqa und King Abdullah Kanal weniger zelltoxisch. Bisher ausgewertete Daten aus dem Comet-Assay lassen bei einem IF_{max} von 10,11 und einem durchschnittlichen CDI von 0,84 ein eher gering gentoxisches Potenzial vermuten.

Diskussion Das hohe toxische Potenzial der Zarqa-Sedimente resultiert wahrscheinlich aus Einleitungen aus den angrenzenden industriell und agrarwirtschaftlich genutzten Flächen. Zudem wird der Fluss in Trockenperioden ausschließlich durch den Abfluss der Kläranlage As Samra gespeist. Das geringere toxische Potenzial des King Talal Damms deutet darauf hin, dass sich die Schadstoffe in tieferen Senken des bis zu 100 m tiefen Stautees ablagern. Die stärkere Toxizität der Filtratextrakte aus dem King Abdullah Kanal erklärt sich vermutlich durch das betonierte Flussbett, in dem sich nur an wenigen Stellen schadstoffbindende Sedimente ablagern können, so dass toxiologisch relevante Stoffe eher im Freiwasser oder an aufgeschlämmtem Material gebunden vorliegen.

Schlussfolgerungen Die Ergebnisse des Zytotoxizitätstests deuten auf einen erheblichen Verschmutzungsgrad des Zarqa River und eine mäßige Belastung des King Abdullah Kanals hin. Spezifische Wirkungen, z.B. Gentoxizität, konnten bisher jedoch noch nicht nachgewiesen werden. Für eine detaillierte Bewertung der Gewässer sollen noch weitere spezifische Wirktests, z.B. Embryotoxizitätsexperimente, durchgeführt werden; chemische Analysen sollen zudem ein differenzierteres Bild über den Verschmutzungsgrad jordanischer Gewässer vermitteln.

Projekt MicroPoll – Überprüfung erweiterter Methoden zur Abwasserreinigung

Mirco Weil • Christian Abegglen • Cornelia Kienle • Denis Thonney • Anoës Magnet • Michael Schärer

M. Weil (*)
ECT Oekotoxikologie GmbH
Böttgerstr. 2-14
65439 Flörsheim am Main, Deutschland
E-Mail: m.weil@ect.de

Christian Abegglen
Eawag, Verfahrenstechnik / Process Engineering
Überlandstrasse 133
8600 Dübendorf, Schweiz

Cornelia Kienle
Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie
Überlandstrasse 133
8600 Dübendorf, Schweiz

Denis Thonney • Anoës Magnet
STEP de Vidy
Route de Vidy 10
1007 Lausanne, Schweiz

Michael Schärer
Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und
Kommunikation UVEK
Bundesamt für Umwelt BAFU
Papiermühlestrasse 172, CH-3063 Ittigen, Schweiz

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Im Rahmen des vom Schweizer Bundesamt für Umwelt (BAFU) geförderten Projekts Strategie MicroPoll wurden 50 Schweiz-spezifische Stoffe aus den Gruppen Arzneimittel, Konsumentenprodukte, Biozide und Industriechemikalien ermittelt. Die meisten dieser Stoffe kommen in der Umwelt in sehr geringen Konzentrationen (ng/L oder weniger) vor, doch weisen einige Studien darauf hin, dass diese Mikroverunreinigungen einen Effekt auf die Gewässerökologie haben können (z.B. endokrine Disruptoren). Eine bedeutende Quelle für solche Stoffe ist Abwasser aus Siedlungsentswässerung und Industrie. Die bisherige Abwasserbehandlung in Kläranlagen ist auf die Elimination von Nährstoffen ausgerichtet, viele Mikroverunreinigungen werden nicht oder nur teilweise entfernt. Im Rahmen von MicroPoll werden technische Maßnahmen in Kläranlagen im Großmaßstab auf ihre Eignung zur Entfernung von Mikroverunreinigungen überprüft. Erfolgversprechend sind vor allem die Ozonung und die Behandlung mit Pulveraktivkohle (PAK). Als Parameter zur Erfolgskontrolle werden chemische Analytik einzelner Substanzen, aber auch ökotoxikologische Untersuchungen durchgeführt.

Material und Methoden In der ersten Projektphase am Standort Regensdorf, Schweiz wiesen Stalter et al (2010) nach, dass Ozon-behandeltes Abwasser chronische adverse Effekte in Regenbogenforellen (*fish early life stage* Test OECD 210) und *Lumbriculus variegatus* (Reproduktionstest OECD draft) hervorruft. Diese Effekte waren nach der Behandlung des Abwassers im Sandfilter nicht mehr nachweisbar. In der hier vorgestellten zweiten Projektphase wurden die genannten chronischen Tests auf der Kläranlage in Lausanne, Schweiz durchgeführt. Es galt zu überprüfen, ob die zuvor ermittelten Ergebnisse auf andere Verhältnisse übertragbar sind. Untersucht wurden neben einer Kontrollexposition mit unbehandeltem Wasser (CO) die Abwässer aus den Behandlungsstufen Wirbelbettbiologie (B), Ozonung (O) und Sandfilter (S). Außerdem wurde biologisch gereinigtes und mit Pulveraktivkohle behandeltes Abwasser untersucht (M). Die Versuche wurden auf dem Gelände der Kläranlage im Durchfluss durchgeführt.

Ergebnisse Es werden die in den entsprechenden OECD-Richtlinien genannten Endpunkte ausgewertet werden: Biomasse und Reproduktion der Lumbriculiden sowie Schlupfrate, Überleben und Entwicklung der im Test eingesetzten Regenbogenforellen. Zusätzlich werden Vitellogenin-Konzentrationsmessungen in den exponierten Regenbogenforellen nach Testende durchgeführt. Die Ergebnisse der chemischen Analytik zeigen, dass die Konzentrationen von 20 bzw. 58 untersuchten Substanzen im Ablauf der beiden erweiterten Behandlungsstufen Ozonung und Pulveraktivkohle gegenüber dem Ablauf der Wirbelbettbiologie um 70% reduziert wurden.

Verteilung von Benzothiazolen und Benzotriazolen entlang des Estuarbereichs der Elbe und Weser

Hendrik Wolschke • Zhiyong Xie • Renate Sturm • Ralf Ebinghaus

Hendrik Wolschke (*)
GKSS Forschungszentrum
Max-Plankstr. 1
21502 Geesthacht, Germany
E-Mail: hendrik.wolschke@gkss.de

Zhiyong Xie
GKSS Forschungszentrum
Max-Plankstr. 1
21502 Geesthacht, Germany

Renate Sturm
GKSS Forschungszentrum
Max-Plankstr. 1
21502 Geesthacht, Germany

Ralf Ebinghaus
GKSS Forschungszentrum
Max-Plankstr. 1
21502 Geesthacht, German

Zusammenfassung

Benzothiazole und Benzotriazole sind Chemikalien die im großen Umfang in der Industrie und im Haushalt eingesetzte werden. Benzotriazole (1H-benzotriazol und Tolytriazol) werden als Korrosionsinhibitoren in Enteisungsmitteln für Flugzeuge und Automobile, in Bremsflüssigkeiten, der Metallverarbeitung, industriellen Kühlungssystemen und als Silberschutz in Geschirrspülmaschinen eingesetzt. Benzothiazole und seine Derivate werden als Vulkanisationsbeschleuniger in der Gummiproduktion eingesetzt. Darüber hinaus finden sie Anwendung als Biozide in der Papier, Leder und Holzindustrie.

Durch ihren polaren Charakter und ihrer Persistenz in aquatischen Medien ist die Eliminierung in Kläranlagen nur mäßig. Die Substanzen wurden in der Vergangenheit in Kläranlagen und Fließgewässern in hohen Konzentrationen nachgewiesen. Diese Studie zeigt den ersten Nachweis von Benzotriazolen und Benzothiazolen in der marinen Umwelt.

1L Oberflächenwasserproben wurden von Bord der FS Ludwig Prandtl und der FS Heinke jeweils im März und Mai 2010 genommen. Das Beprobungsgebiet erstreckt sich von der ersten Staustufe der Elbe (Geesthacht) bzw. von Bremen (Weser) bis zum Entenschnabel auf der offenen Nordsee.

Zur Extraktion wurde 500mL der Probe nach Ansäuern und Zugabe von jeweils 20ng 1H-Benzotriazole D4, 2-Methylbenzothiazol und 5,6-Dimethyl-1H-benzotriazole und Methybenzothiazole als internen Standards mit OASIS HLB Festphasenkartuschen angereichert und mit Methanol eluiert. Nach Einengung des Extraktes auf 150 µL wurden die Proben mit einem HPLC-(+)-ESI-MS/MS Systems analysiert.

Es wurden die Benzothiazole bis in den 2-Stelligen ng/L Bereich gefunden. Benzotriazole konnten bis in den 3-Stelligen ng/L Bereich nachgewiesen werden. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich eine Fracht im 3-Stelligen kg/a für Benzothiazole und einige Tonnen für Benzotriazole abschätzen. Es gibt einen abnehmenden Trend von den großen urbanen Räumen hin zu der offenen Nordsee. Dies kann der natürlichen Verdünnung zu geschrieben werden, jedoch sind Sedimentations- und Abbauprozesse nicht ausgeschlossen.

Aufgrund der Ergebnisse und der physik-chemischen Eigenschaften kann der Eintrag über Flüsse wie Weser und Elbe als der Haupteintragspfad in die deutsche Bucht angenommen werden. Der Nachweis von Benzotriazole in der Nordsee ist ein Hinweis für die Persistenz und dem möglichen Potenzial zum Ferntransport über die Wasserphase. Durch die hohe Wasserfracht des Rheins in die Nordsee und die hohe Industrialisierung entlang des Flussgebiets ist zu Vermuten, dass der Rhein eine weitere bedeutendere Quelle für die Nordsee darstellt. Dies wird in einer folgenden Studie untersucht.

Kalibrierung von Passivsammlern (Chemcatcher® und MESCO) für das Monitoring von persistenten Umweltchemikalien in Gewässern

Roman Gunold • Jördis Petersen • Albrecht Paschke • Gerrit Schüürmann

R. Gunold (*) • A. Paschke • G. Schüürmann
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ,
Permoserstraße 15,
04318 Leipzig, Deutschland
E-Mail: roman.gunold@ufz.de

R. Gunold • G. Schüürmann
Institut für Organische Chemie
Technische Universität Bergakademie Freiberg,
Leipziger Straße 29,
09596 Freiberg, Deutschland

Jördis Petersen
Institut für Chemie
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Kurt-Mothes-Straße 2
06120 Halle, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Viele hydrophobe Stoffe können aufgrund ihrer Persistenz heutzutage selbst in abgelegenen Gebieten der Erde nachgewiesen werden und reichern sich in der Nahrungskette an. Auch wenn die höchsten Konzentrationen in Sedimenten zu erwarten sind, ist die Überwachung des im Wasser gelösten Anteils für eine Einschätzung der Bioverfügbarkeit unerlässlich. In unserer Studie wurden zwei Passivsammlersysteme auf ihre Eignung für das Monitoring von persistenten Umweltchemikalien in Fließgewässern und der Einfluss des Salzgehaltes auf die Aufnahmekinetik untersucht.

Material und Methoden In zwei 14-tägigen Kalibrierversuchen wurden Sammelraten für den unpolaren Chemcatcher® (C₁₈-Empore Disk mit LDPE-Membran) und den MESCO (Membrane Enclosed Silicone Collector) für 17 halogenierte Kohlenwasserstoffe bestimmt, darunter HCHs, HCB, PCBs, DDX und PBDEs. Die Versuche bei einer Konzentration von ca. 20 ng/L je Analyt wurden bei 13° C in einem Durchflusssystem bei einer Fließgeschwindigkeit von 0,4 m/s mit Leitungswasser und mit einer eingestellten Salzkonzentration von 2,5% durchgeführt. Die eingestellte Wasserkonzentration wurde durch Extraktion mit Twisters von Gerstel überprüft. Für spätere *in-situ*-Kalibrierungen im Feldversuch wurden deuterierte Analoga einiger Zielsubstanzen vor den Versuchen als PRCs (Performance Reference Compounds) auf die Sammler gegeben. Die Twister und die Silikonstäbe der MESCOs wurden thermodesorbiert und mit GC-MS analysiert. Die Membranen der MESCOs wurden mit Aceton/Cyclohexan (50/50) extrahiert und ebenfalls mit GC-MS gemessen. Die C₁₈-Empore Disks der Chemcatcher® wurden mit Ethylacetat/Trimethylpentan (50/50) extrahiert und mit derselben Methode quantifiziert.

Ergebnisse Für 14 Substanzen konnten Sammelraten ermittelt werden, wobei die Sammelraten der Chemcatcher® im Salzwasser signifikant geringer waren. Bei den MESCOs ließ sich kein signifikanter Unterschied zwischen beiden Versuchen feststellen. Die Sammelraten der Chemcatcher® reichen von 11,6 mL/h (*p,p'*-DDE) bis 30,5 mL/h (*p,p'*-DDT) im Leitungswasser und zwischen 1,4 mL/h (PBDE 153) und 16,9 mL/h (HCB) im Salzwasser. Die Sammelraten der Silikonstäbe der MESCOs liegen zwischen 0,2 mL/h (PBDE 47) und 5,2 mL/h (PCB 28). Für die Membranen ergaben sich Werte von 1 mL/h·cm² LDPE (PBDE 100) bis 4,2 mL/h·cm² LDPE (*p,p'*-DDE). Die Bestimmung der Sammelraten mittels PRCs war nur für die Silikonstäbe der MESCOs möglich.

Diskussion Bei der Kalibrierung von hydrophoben Substanzen im Laborversuch sind starke Verluste durch Adsorption an den Oberflächen des Versuchsaufbaus zu beobachten. Bei der *in-situ*-Kalibrierung löst sich nur ein geringer Anteil der auf die Sammler gegebenen PRCs, was die Auswertung erschwert. PBDE 153 ließ sich ausschließlich für den Chemcatcher® kalibrieren, während es sich auf der Membran und dem Silikonstab des MESCO nicht nachweisen ließ.

Schlussfolgerungen Zwei verschiedene Passivsammlersysteme konnten erfolgreich für verschiedene PCBs, PBDEs, für DDT und seine Metabolite sowie Hexachlorbenzol kalibriert werden. Der Einfluss des Salzgehaltes auf die Sammelrate ist nicht eindeutig geklärt und sollte daher weiter untersucht werden.

Erfolgsüberprüfung des Anwendungsverbots von Tributylzinnverbindungen durch retrospektives Monitoring von archivierten biologischen Proben aus Nord- und Ostsee

Heinz Rüdel • Jan Kösters • Thorsten Klawonn • Burkhard Knopf • Roland Klein • Christa Schröter-Kermani

H. Rüdel (*) • J. Kösters • T. Klawonn • B. Knopf
Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und
Angewandte Ökologie
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg, Deutschland
E-Mail: heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de

R. Klein
FB VI - Biogeographie
Universität Trier
Am Wissenschaftspark 25-27
54296 Trier, Deutschland

C. Schröter-Kermani
Umweltbundesamt
FG II 1.2
06813 Dessau-Roßlau, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Tributylzinnverbindungen (TBT) wurden in großen Mengen über einen langen Zeitraum in „antifouling“-Anstrichen für die Schifffahrt verwendet. Obwohl seit den 1980er-Jahren die hohe Toxizität von TBT auf aquatische Lebewesen und dessen endokrine Wirkungen, z.B. auf Muscheln, bekannt sind, erfolgte erst 2003 ein europaweites Verbot dieser Anwendungen. Um die Auswirkung des Verwendungsverbotes zu untersuchen, wurde ein retrospektives Umweltmonitoring durchgeführt. Dazu wurden in der Umweltdatenbank des Bundes archivierte Proben von Aalmutter (*Zoarces viviparus*) und Miesmuscheln (*Mytilus edulis*), die von Probenahmeflächen der Nord- und Ostsee stammen, auf ihren Gehalt an Butylzinnspesies untersucht.

Material und Methoden Für die Analytik wurden TBT und dessen mögliche Abbauprodukte DBT (Dibutylzinn) und MBT (Monobutylzinn) mittels spezies-spezifischer Isotopenverdünnung über GC/ICP-MS quantifiziert. Die Proben wurden mit Tetramethylammoniumhydroxid versetzt und in einem Mikrowellenaufschlussystem behandelt. Anschließend erfolgte eine Derivatisierung der Butylzinnspesies mit Tetraethylborat. Nach Extraktion wurden die Organozinnspesies gas-chromatographisch getrennt und mittels Sektorfeld-ICP-MS detektiert und quantifiziert.

Ergebnisse Die Messserien decken die Jahre 1985-2008 (Miesmuscheln) und 1994-2009 (Aalmutter) ab. Dabei zeigte sich, dass bis etwa zum Zeitraum 2000/2002 die Konzentration an TBT relativ unverändert blieb (z.B. 10 - 20 ng/g Frischgewicht in Muscheln aus dem Jadebusen). Seit dem europaweiten Verbot von TBT im Jahre 2003 kann eine signifikante Abnahme von TBT in Muscheln beobachtet werden. So gingen die TBT-Konzentrationen in Muscheln aus dem Jadebusen stetig bis auf ca. 1 ng/g im Jahr 2008 zurück und liegen so derzeit unterhalb der Bewertungskriterien, die im Rahmen der OSPAR-Konvention abgeleitet wurden (Environmental Assessment Criterion: 2,4 ng/g Frischgewicht).

Diskussion Die verwendete spezies-spezifische GC/ICP-MS-Isotopenverdünnungsmethode zur Bestimmung von Butylzinnspesies in biologischen Proben ist aufgrund der niedrigen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Quantifizierung besser geeignet als das bisher eingesetzte Verfahren (GC-Atomemissionsdetektion). Dies gilt insbesondere für den Nachweis von DBT und MBT, deren Konzentrationen in den untersuchten Jahren stetig abnahmen und bei einigen Aalmutter-Proben derzeit im Bereich der Bestimmungsgrenze liegen.

Schlussfolgerungen Die Ergebnisse belegen den Erfolg der regulativen Maßnahmen zur Reduzierung der TBT-Einträge in aquatische Lebensräume. Trotz der beobachteten Konzentrationsabnahmen ist TBT aber immer noch ein relevanter Schadstoff in den untersuchten marinen Ökosystemen. Die mittels Biokonzentrationsfaktoren aus den Gewebekonzentrationen berechneten TBT-Konzentrationen in Wasser liegen im Bereich der Umweltqualitätsnorm, die für die Wasserrahmenrichtlinie abgeleitet wurde (0,2 ng/L TBT; 2008/105/EG). So können nachteilige Effekte der aktuellen Belastungssituation auf marine Organismen derzeit nicht ausgeschlossen werden.

Der Arbeitskreis Umweltmonitoring in der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie

Heinz Rüdel • Jan Schwarzbauer

H. Rüdel (*)
Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und
Angewandte Oekologie
Abteilung Umweltprobenbank/Elementanalytik
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg, Deutschland
E-Mail: heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de

J. Schwarzbauer
Labor für organisch-geochemische Analytik
Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls
und der Kohle der RWTH Aachen
Lochnerstrasse 4-20
52056 Aachen, Deutschland
E-Mail: schwarzbauer@lek.rwth-aachen.de

Zusammenfassung

Der Arbeitskreis Umweltmonitoring wurde Ende 2004 vom Vorstand der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie eingerichtet. Seit der Wahl im Frühjahr 2008 wird er von Dr. Heinz Rüdel (Schmallenberg), Prof. Winfried Schröder (Vechta), Dr. Karl Theo von der Trenck (Karlsruhe) und Prof. Gerhard Andreas Wiesmüller (Köln und Münster) geleitet. Bei den Sitzungen, die ca. alle vier Monate stattfinden, werden aktuelle Themen durch Experten vorgestellt und gemeinsam diskutiert (z.B. Analytik von Abbauprodukten von Pflanzenschutzmitteln mittels hochauflösender Massenspektrometrie; Erfassung von Nanopartikeln in der Umwelt, Statistik im Umweltmonitoring).

Neben den Sitzungen gibt es eine Reihe weiterer Aktivitäten des Arbeitskreises. Nachdem 2008 ein „Positionspapier zum stoffbezogenen Umweltmonitoring“ vom Arbeitskreis erarbeitet und publiziert worden war (u.a. in Mitt Umweltchem Ökotox 2008, 13:34-41 und 13:72-79), wurde 2009 auch eine englische Version erstellt. Die Publikation „Substance-related environmental monitoring“ erschien in Environ Sci Pollut Res (2009, 16:486-498). Zusammen mit einem Editorial des Arbeitskreis-Vorstands leitete diese Veröffentlichung eine Serie von Beiträgen von Arbeitskreis-Mitgliedern zum Themenfeld „Chemical and Biological Environmental Monitoring“ (CBEM series) ein.

Bisher erschienen sind:

Holy M, Leblond S, Pesch R, Schröder W: Assessing Spatial Patterns of Metal Bioaccumulation in France by means of an Exposure Index. Environ Sci Pollut Res 2009, 16:499-507

Kiss A, Fries E: Occurrence of Benzotriazoles in German Rivers. Environ Sci Pollut Res 2009, 16:702-710

Franzaring J, Holz I, Zipperle J, Fangmeier A: Twenty years of biological monitoring of element concentrations in permanent forest and grassland plots in Baden-Württemberg (SW-Germany). Environ Sci Pollut Res 2010, 17:4-12

Kuch B, Kern F, Metzger J, von der Trenck K T: Effect-related monitoring: estrogen-like substances in groundwater. Environ Sci Pollut Res 2010, 17:250-260

Schwarzbauer J, Ricking M: Non-target screening analysis of river water as compound related base for monitoring measures. Environ Sci Pollut Res 2010, 17:934-947

Rüdel H, Fliedner A, Kösters J, Schröter-Kermani C: Twenty years of elemental analysis of marine biota within the German Specimen Bank - a thorough look at the data. Environ Sci Pollut Res 2010, 17:1025-1034

Weitere Beiträge befinden sich in Vorbereitung.

Aktuelle Schwerpunkte des Arbeitskreises Umweltmonitoring in 2010:

- Aktualisierung einer Übersicht zu Arbeiten von Arbeitskreis-Mitgliedern zum Thema „Analytik von emerging substances“
- Übersicht zur Beteiligung von Arbeitskreis-Mitgliedern in Gremien zur Verbesserung der Vernetzung
- Organisation des GDCh-Fortbildungsangebots „Umweltmonitoring im Rahmen des Zulassungsverfahrens unter REACH“

Der Arbeitskreis ist offen für alle am Umweltmonitoring Interessierten. Neue Mitglieder sind willkommen!

Informationen zum Arbeitskreis Umweltmonitoring im Internet:

<http://www.oekochemie.tu-bs.de/ak-umweltchemie/akberichte.php?navi=D26>

Chronic effects of TiO₂ nanoparticles on *Daphnia magna* and *Lumbriculus variegatus*

Sabrina Giebner • Carolin Völker • Dominic Kaiser • Jörg Oehlmann • Matthias Oetken

S. Giebner (*) • C. Völker • D. Kaiser • J. Oehlmann • M. Oetken
Goethe - Universität Frankfurt am Main
Siesmayerstraße 70
60054 Frankfurt
E-Mail: giebner@bio.uni-frankfurt.de

Abstract

Photocatalytically active titanium dioxide nanoparticles (nTiO₂) are widely used for several commodities like personal care products, clothing, wall paint, glaze and food. They enter surface waters by direct or indirect release and may pose an environmental risk. Knowledge on the environmental behavior and toxicity of nanoparticles in aquatic systems is fragmentary. There are only few publications – by the majority on acute effects – on the toxicity of nTiO₂ using freshwater invertebrates.

Besides fish, particularly invertebrates are able to biomagnify along the food chain or accumulate particles by means of water filtration, inhalation and surface contact. *Daphnia magna* is a primary consumer in aquatic environments and an important food source for higher trophic levels. Therefore we consider it of importance to understand biological responses of *Daphnia* to nTiO₂. Furthermore, sediments are expected to be a sink for nanoparticle aggregates. Sediment dwelling organisms like *Lumbriculus variegatus* are therefore well suited test organisms to assess the potential toxicity of nTiO₂. The aim of this ongoing study is to evaluate effects of chronic exposure of *D. magna* and *L. variegatus* to nTiO₂.

We investigate the impact of nTiO₂ (P25) with a nominal particle size of 21 nm in different concentrations for 21 days. The size distribution and shape of nTiO₂ particles in aqueous media are assessed by dynamic light scattering (DLS) and transmission electron microscopy (TEM). First results indicate that nTiO₂ exerts minimal toxicity to *Daphnia* and *Lumbriculus* during 48 h of exposure in an acute toxicity test, but causes high toxicity when the exposure time is extended to 96 h. This demonstrates that exposure duration may be an important factor in nanoparticle mediated toxicity. We therefore propose to also consider chronic tests for the assessment of nanoparticle effects on aquatic organisms.

Testanforderungen unter REACH: Sind die bestehenden Anforderungen ausreichend für Nanomaterialien?

Kathrin Schwirn • Inga Beer • Lars Tietjen

K. Schwirn (*)

Umweltbundesamt, Fachgebiet IV 2.2
Wörlitzer Platz 1,
06844 Dessau-Roßlau, Deutschland
E-Mail: kathrin.schwirn@uba.de

L. Tietjen

Umweltbundesamt, Fachgebiet IV 2.3
Wörlitzer Platz 1,
06844 Dessau-Roßlau, Deutschland
E-Mail: lars.tietjen@uba.de

I. Beer

Umweltbundesamt, Fachgebiet IV 1.1
Wörlitzer Platz 1,
06844 Dessau-Roßlau, Deutschland
E-Mail: inga.beer@uba.de

Zusammenfassung

In der seit Juni 2007 geltenden Chemikalienverordnung REACH (EG 1907/2006) gibt es bisher keine speziellen Regelungen für nanoskalige Stoffe. Eine Registrierung und Risikobewertung von Stoffen erfolgt bisher ohne Rücksicht auf ihre Dimension und die davon abhängigen Eigenschaften. Das bedeutet, dass den spezifischen Funktionalitäten nanoskaliger Stoffe hinsichtlich ihrer möglichen Gefährdung von Mensch und Umwelt nicht Rechnung getragen wird. In diesem Vortrag soll aufgezeigt werden warum eine spezielle Regulierung von nanoskaligen Stoffen, insbesondere unter REACH, erforderlich ist und welche Anpassung der Anforderungen zur Registrierung bezüglich der Ökotoxikologie und des Umweltverhaltens notwendig wäre. So ist davon auszugehen, dass neben einer umfangreicheren Charakterisierung der Stoffe als es bisher verlangt wird auch eine Anpassung der angeforderten Test- und Messmethoden notwendig ist.

OECD Datenbank zur Sicherheitsforschung an technisch hergestellten Nanomaterialien

Kathrin Schwirn • Doris Völker

K. Schwirn (*)
Umweltbundesamt, Fachgebiet IV 2.2
Wörlitzer Platz 1,
06844 Dessau-Roßlau, Deutschland
E-Mail: kathrin.schwirn@uba.de

D. Völker
Umweltbundesamt, Fachgebiet IV 1.1
Wörlitzer Platz 1,
06844 Dessau-Roßlau, Deutschland
E-Mail: doris.voelker@uba.de

Zusammenfassung

Die OECD Datenbank zur Sicherheitsforschung an technisch hergestellten Nanomaterialien ist eine Bestandsaufnahme über die international vorhandenen Informationen der Sicherheitsforschung zu technisch hergestellten Nanomaterialien. Sie ist ein Projekt welches von der OECD Working Party on Manufactured NanoMaterials (WPMN) initiiert wurde und weltweit bestehende Projekte zum Umweltverhalten, Ökotoxikologie, Gesundheit und Sicherheitsforschung adressiert.

Die Datenbank enthält Informationen über Vorhaben die abgeschlossen sind, aber auch Projekte die sich in der Durchführung befinden oder geplant sind. Das Ziel der Datenbank ist es, Forschungslücken ausfindig zu machen und eine Kooperation der beteiligten Forscher, auch für zukünftige Vorhaben, zu unterstützen. Die Präsentation soll beispielhaft den Zugang, Nutzung und Beitrag zur Datenbank zeigen.

DaNa - Erfassung, Bewertung und breitenwirksame Darstellung von gesellschaftlich relevanten Daten und Erkenntnissen zu Nanomaterialien

Dana Kühnel • Stefan Scholz • Katja Nau • Volkmar Richter • Harald Krug • Rene Zimmer • Björn Mathes • Christoph Steinbach

D. Kühnel • S. Scholz
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ
Permoserstr. 15,
04318 Leipzig, Deutschland
E-Mail: dana.kuehnel@ufz.de

V. Richter
Fraunhofer-IKTS,
Winterbergstr. 28,
01277 Dresden, Deutschland

R. Zimmer
Unabhängiges Institut für Umweltfragen (UfU),
Greifswalder Str. 4,
10405 Berlin, Deutschland

K. Nau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1,
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland

H. Krug
Empa - Materials Science & Technology,
Lerchenfeldstrasse 5,
9014 St. Gallen, Schweiz

B. Mathes • C. Steinbach
DECHEMA - Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.,
Theodor-Heuss Allee 25,
60486 Frankfurt am Main, Deutschland

Zusammenfassung

Die Nanotechnologie gilt als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts. Der Erfolg dieser faszinierenden Technologie gründet sich auf ihre Vielseitigkeit. Denn auf der Nano-Ebene ändern sich sowohl physikalische als auch chemische Eigenschaften von Materialien dramatisch. Oftmals vermissen jedoch gerade die Verbraucher seriöse und verständliche Informationen zu Nanomaterialien und Aspekten dieser Technologie.

Deshalb versucht das BMBF-finanzierte DaNa-Projekt in einem interdisziplinären Ansatz mit Wissenschaftlern aus Humantoxikologie, Ökotoxikologie, Biologie, Physik und Chemie diese Transparenz zu schaffen und Forschungsergebnisse zu Nanomaterialien und deren Auswirkungen auf Menschen und die Umwelt so aufzubereiten, dass sie für den Verbraucher verständlich sind. Dazu gibt unter www.nanopartikel.info eine Wissensbasis allgemeinverständlich Auskunft zur Herstellung, Anwendung und Toxikologie der verschiedensten Nanomaterialien.

Die zweite große Aufgabe von DaNa ist es, alle derzeitigen BMBF-Projekte aus den Bereich Nanotoxikologie (die Themen NanoCare und NanoNature des WING-Programmes) vorzustellen und die Ergebnisse zu sammeln und allgemeinverständlich zu präsentieren.

UMSICHT: ein Projektverbund zur Minimierung von Umweltrisiken durch Textilien mit Silbernanomaterialien

Juliane Filser

J. Filser
Universität Bremen, UFT - Ökologie
Leobener Straße
28357 Bremen, Deutschland
E-Mail: filser@uni-bremen.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Die Nanotechnologie hat in jüngster Vergangenheit einen ungewöhnlich steilen Aufstieg erfahren. Mittlerweile sind über 1.000 Nanopartikel enthaltende Produkte auf dem Markt, sehr viele davon ausgesprochen verbrauchernah. Etwa ein Viertel dieser Produkte enthält Silbernanopartikel, die aufgrund ihrer antimikrobiellen Eigenschaften sehr vielfältige Anwendungen erfahren – unter anderem in Hygieneartikeln, Kosmetika, Lebensmittelverpackungen und verschiedensten Textilien. Hierzu zählen beispielsweise Sportbekleidung, Socken, Vorhänge oder Haushaltstücher. Da beim Gebrauch der Produkte durch Abrieb und vor allem beim Waschen eine erhebliche Umweltexposition zu erwarten ist, sollten nachteilige Auswirkungen auf die Umwelt minimiert und nach Möglichkeit ganz ausgeschlossen werden. Dies ist Zielsetzung des Verbundprojekts "UMSICHT" (Abschätzung der Umweltgefährdung durch Silber-Nanomaterialien: vom chemischen Partikel bis zum technischen Produkt), das vom BMBF gefördert wird und im Mai 2010 begonnen hat.

Beteiligte Im 17 Mitglieder umfassenden Projektkonsortium sind sowohl Wissenschaft und Unternehmen als auch Regulierungsbehörden vertreten. Zur ersten Kategorie gehören das Bekleidungsphysiologische Institut Hohenstein, das Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie, die TU Dresden und die Universitäten Marburg und Bremen. Das Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien (UFT) der Universität Bremen koordiniert das Vorhaben und ist mit zwei Abteilungen vertreten. Sitz in Bremen haben auch die Stiftung Institut für Werkstofftechnik und das Bremer Umweltinstitut. Weitere Unternehmen sind CHT R. Beitlich, rent a scientist, die Ostthüringische Materialprüfungsgesellschaft für Textil- und Kunststoffe, Trevira und Lauffenmühle. Seitens Politik und Regulierungsbehörden gehören dem Verbund das Umweltbundesamt, die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, das Bundesumweltministerium sowie das Joint Research Center (JRC) der EU an.

Methoden Im Verbund werden mit verschiedenen Methoden sowohl die Silbernanopartikel selbst als auch Nanopartikel enthaltende Fasern, Textilien und Abrieb aus diesen hergestellt. Diese Produkte werden in Reinform wie auch in den jeweiligen Testmedien und ausgewählten Organismen chemisch und physikalisch charakterisiert (z.B. Größe, Oberfläche, Form, Coating, Bioakkumulation) und mit biologischen Testverfahren auf ihre Umweltverträglichkeit geprüft. Die Verfahren reichen dabei von einfachen *in-vitro*-Tests bis hin zu Modellkläranlagen. Untersucht werden sowohl aquatische als auch terrestrische Systeme mit standardisierten, aber auch modifizierten und neu entwickelten Methoden, um den Besonderheiten der Partikel besser Rechnung zu tragen.

Ergebnisse und Diskussion Die Erforschung grundlegenden Wirkmechanismen verschiedener Partikeltypen und Produktformen ist von entscheidender Bedeutung für die Entwicklung umweltverträglicher Produkte. Die parallel erfolgende Gefährdungsabschätzung in Kooperation mit den politischen Entscheidungsträgern sorgt für eine optimale Implementierung der Projektergebnisse in die gültige Regulierungspraxis.

Schlussfolgerungen Eine Produktgruppe, die so Erfolg versprechend ist und rasant anwächst wie Textilien mit Silbernanopartikeln, muss im frühen Entwicklungsstadium auf ihre Nachhaltigkeit hin optimiert werden. UMSICHT hat zum Ziel, über die enge Kooperation von Forschung, Industrie und Behörden zur Umweltverträglichkeit dieser Textilien einen entscheidenden Beitrag zu leisten.

Ökotoxikologische Untersuchungen mit oxidischen Eisennanopartikeln: Toxizität, Kombinationseffekte und Bioakkumulation bei *Daphnia magna*

Jonas Baumann • Carole Bertrand • Darius Arndt • Juliane Filser

J. Baumann (*)• D. Arndt • J. Filser
UFT, Universität Bremen
Leobener Str.
28359 Bremen, Deutschland
E-Mail: jbaumann@uni-bremen.de

C. Bertrand
IBEA, Université catholique de l'Ouest
Place André Leroy
49100 Angers, France

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Eisen- und Eisenoxidnanopartikel (FeNP) werden immer häufiger bei der *in situ*-Sanierung von kontaminierten Grundwässern und Böden eingesetzt. Hierbei wird sich des Redox-Potenzials in Kombination mit einem gegenüber herkömmlichen Verfahren stark vergrößerten Oberflächen-Volumen-Verhältnisses bedient. So können mit diesen FeNPs sehr effektiv viele organische Verbindungen zu ungefährlichen Metaboliten reduziert werden. Gleichzeitig sind sie in der Lage viele Schwermetallionen direkt zu binden. Die Partikel können mittels magnetischer Behandlung wieder zurück gewonnen werden. Gegenüber herkömmlichen Sanierungsmethoden ist der Einsatz von FeNPs ausgesprochen kostengünstig, weshalb diese Nanopartikel künftig auf vielen kontaminierten Standorten zum Einsatz kommen werden. Eine Umweltrisikoabschätzung wurde bisher nicht vorgenommen. Mögliche Risiken bestehen zum einen in direkten (oxidativer Stress durch Fe) als auch in indirekten Wirkungen (Co-Transport anderer Schadstoffe in die Zielorganismen durch FeNP).

Material und Methoden In dieser Studie wurde das (öko)toxische Potential von Eisenoxidnanopartikeln mit dem Wasserfloh *Daphnia magna* untersucht. Die Partikel wurden mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) funktionalisiert, das sie stabilisiert und eine Agglomeration im Medium (Elendt M7) verhindert. Die Partikel wurden sowohl in der aus der Synthese resultierenden Lösung, die Diethylenglykol (DEG) enthält (S-NP), als auch in aufgereinigter Form (A-NP) untersucht. Zudem wurde DEG in Reinform getestet. Aktuell werden Kombinationen von A-NP mit DEG sowie von A-NP mit CuSO₄ untersucht. Es werden Akuttests sowie chronische Tests nach den OECD-Richtlinien 202 und 211 durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion Im Akuttest hatten A-NP keinen S-NP jedoch einen negativen Effekt – S-NP wirkten etwa 6mal toxischer als DEG in Reinform. Im chronischen Test erhöhten A-NP die Reproduktion der Daphnien, wobei erste Auswertungen auf die Ausbildung von Männchen in manchen Ansätzen hindeuten. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass Syntheserückstände von Nanopartikeln beachtliche negative Effekte haben können. Auch die positiven Effekte der A-NP sind als Stressantwort zu deuten. Zudem kann nach derzeitigem Kenntnisstand nicht ausgeschlossen werden, dass FeNP die Aufnahme anderer toxischer Stoffe in Nichtzielorganismen erhöhen. Neben einer „grünen Synthese“ sind daher auch ein bedachter Einsatz dieser neuen Umweltsanierungsmethode sowie eine prospektive Risikobewertung geboten.

Ausblick In den nächsten Wochen werden die Aufnahme und ggf. Abgabe der FeNPs durch die Daphnien mittels AAS quantitativ und Histologie (Pearls-Färbung) qualitativ ermittelt. Zusätzlich wird die Geschlechterzusammensetzung der Nachkommen des chronischen Tests untersucht. Die wichtigsten neuen Ergebnisse werden ebenfalls präsentiert.

Fe-NANOSIT - Ökotoxikologische Bewertung von Fe-basierten reaktiven Nanopartikeln und -kompositstrukturen: Akute und chronische Wirkungstests mit Organismen unterschiedlicher trophischer Ebenen

Mirco Weil • Karen Duis • Annegret Potthoff • Michael Gelinsky • Armin Springer • Katrin Mackenzie • Stefan Scholz

M. Weil (*) • K. Duis
ECT Oekotoxikologie GmbH
Böttgerstr. 2-14
65439 Flörsheim am Main, Deutschland
E-Mail: m.weil@ect.de

Annegret Potthoff
Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme
Winterbergstr. 28
01277 Dresden

Michael Gelinsky • Armin Springer
Max-Bergmann-Zentrum für Biomaterialien, TU Dresden
Budapesterstr. 27
01069 Dresden

Katrin Mackenzie • Stefan Scholz
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ)
Permoserstr. 15
04318 Leipzig

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel In dem vom BMBF geförderten Projekt FE-NANOSIT sollen Eisen-basierte reaktive Nanopartikel und Nanokompositstrukturen zur Reinigung kontaminiert Gewässer entwickelt werden. Das Aktivkohle-Eisen-Komposit *Carbo-Iron* eignet sich zum Abbau halogenorganischer Verbindungen in der Grundwassersanierung. Es besteht aus nanopartikulärem Fe⁰, das auf feinstkörniger Aktivkohle geträgt ist. Für die Reinigung von Industrieabwässern werden Nanokatalysatoren auf Basis von Magnetit oder Ferrit entwickelt, die beispielsweise Dehalogenierungsreaktionen katalysieren können. Begleitend zur Entwicklung der Partikel sollen diese basierend auf Untersuchungen zum Umweltverhalten und vor allem zu den Auswirkungen auf aquatische Organismen ökotoxikologisch bewertet werden.

Material und Methoden Der Arbeitsschwerpunkt der ECT liegt auf der Beurteilung der Ökotoxizität von *Carbo-Iron* und dotiertem Magnetit oder Ferrit mit Standardprüfverfahren, wie sie in der Chemikalienprüfung eingesetzt werden. Es soll überprüft werden, ob sich diese Standardprüfverfahren für die Testung dieser Partikel eignen.

Zur Stabilisierung der Nanopartikel bzw. -kompositstrukturen in den wässrigen Testmedien sollen polyanionische Kolloidstabilisatoren wie z.B. Carboxymethylcellulose eingesetzt werden. Wenn sich diese Stabilisierung als nicht ausreichend erweist, werden die einzusetzenden Testmedien z.B. hinsichtlich ihres Elektrolytgehalts modifiziert.

Die ökotoxikologischen Untersuchungen werden mit Organismen verschiedener trophischer Ebenen durchgeführt. Dabei sind die folgenden akuten und chronischen Toxizitätstests vorgesehen: Wachstumshemmtest mit Bakterien (z.B. *Pseudomonas putida*) oder Klärschlammhemmtest, Wachstumshemmtest mit Algen (z.B. *Desmodesmus subspicatus*, *Pseudokirchneriella subcapitata*), akute und chronische Toxizitätstests mit höheren Crustaceen (z.B. *Hyalella azteca*, *Gammarus pulex*), Fischembryotest mit dem Zebrabärbling (*Danio rerio*), akuter Fischartoxizitätstest und *fish early life stage*-Test mit *D. rerio*. Für die in den ökotoxikologischen Untersuchungen eingesetzten Testlösungen wird eine begleitende Partikelcharakterisierung (Konzentration, Agglomerationszustand, Zeta-Potential) durchgeführt. Zusätzlich ist geplant, Untersuchungen zur Aufnahme der Partikel in die Testorganismen durchzuführen.

Ergebnisse Die Ergebnisse des Projekts Fe-NANOSIT sollen dazu beitragen, effektive Methoden zur Reinigung von Grund- und Abwasser zu entwickeln und mögliche Umweltgefährdungen, die durch den Einsatz dieser Partikel entstehen, zu erkennen. Die Bewertung der Eignung der Standardprüfverfahren bildet die Basis für die Weiterentwicklung von Prüfrichtlinien für die Ökotoxizitätstestung von Nanopartikeln und -kompositstrukturen.

Geht uns im FET ein Licht auf? Leuchtende Fischembryos spüren vasotoxische Schadstoffwirkung auf

Vera Delov • Elke Muth-Köhne • Christoph Schäfers • Martina Fenske

V. Delov(*) • E. Muth-Köhne • M. Fenske

Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte
Ökologie IME,
Forckenbeckstr. 6,
52074 Aachen, Deutschland
E-Mail: vera.delov@rwth-aachen.de

V. Delov

Institut für molekulare Biotechnologie (Bio VII)
RWTH-Aachen,
Worringer Weg 1,
52074 Aachen, Deutschland

C. Schäfers

Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte
Ökologie IME,
Auf dem Aberg 1,
57392 Schmallenberg, Deutschland

Hintergrund und Ziel Der Fischembryotest FET wird in der Ökotoxikologie seit Jahren als vielversprechende Tiersuchs-Alternativmethode diskutiert. Bisher wurde der Einsatzschwerpunkt des FETs ausschließlich bei der Ermittlung akuter Toxizitätsdaten für Chemikalien angesehen. Mittlerweile wird dem FET ein großes Potential bei der Bewertung toxikologischer Wirkungen von Chemikalien, die weit über die akute Toxizität hinausgehen zugesprochen. Voraussetzung dafür ist jedoch eine detailliertere morphologische und zusätzlich submorphologische Auswertung des FETs, die bisher noch nicht etabliert und standardisiert ist. Um einen höheren Durchsatz bei der Testung zu ermöglichen, muss neben der Verfeinerung der Testendpunkte eine automatisierte, vom Auswerter unabhängige Testauswertung entwickelt werden. Genexpressionsmarker können zu einer besseren und schnelleren Auswertung sowie einer Verfeinerung der toxikologischen Endpunkte im FET beitragen. In diesem Projekt wird die transgene Zebrafischlinie *Tg(Fli1:GFP)* auf ihre Anwendbarkeit im FET für die Testung von vaskulär wirksamen Substanzen geprüft. Die Linie exprimiert in den Blutgefäßen das *enhanced green fluorescent protein* (EGFP) unter der Kontrolle des *fli1* Promotors. *Fli1* gehört in die Familie der ETS-Transkriptionsfaktoren und ist essentiell für die Entwicklung des Gefäßsystems und des Blutkreislaufs und könnte so ein wertvoller Marker für die Detektion vaskulärer Schadefekte sein.

Material und Methoden *Tg(Fli1:GFP)* Zebrafischembryos exprimieren EGFP in den Endothelzellen und ermöglichen so eine detaillierte Beobachtung der Vaskulogenese und Angiogenese unter dem Fluoreszenzmikroskop. Zebrafischembryos der *Tg(Fli1:GFP)*-Line und des Wildtyps (Wt) wurden gegenüber vasotoxischen Substanzen unterschiedlicher Konzentrationen für 48 h exponiert und mittels Fluoreszenz- und Hellfeldmethoden gegeneinander mikroskopisch verglichen. Als Positivkontrolle diente der vaskuläre Inhibitor SU4312.

Ergebnisse Die fluoreszenzbasierte Mikroskopie erleichterte die Auswertung des FETs gegenüber der Hellfeld-Mikroskopie, da die aus z-Stapelaufnahmen erzeugten Vollfokusbilder eine halbautomatisierte Bildanalyse ermöglichen. Die Effekte in den *Tg(Fli1:GFP)* Zebrafischembryos waren im Vergleich zu den Wt-Zebrafischembryos wesentlich deutlicher erkennbar und ermöglichen die Definition neuer Testendpunkte.

Diskussion und Schlussfolgerungen Die Beeinträchtigung der Entwicklung des Blutkreislaufs- und Gefäßsystems beim Fischembryo ist ein wichtiger morphologischer und als letal einzustufender Endpunkt im FET, der sich allerdings frühestens 36 h nach der Befruchtung erfassen lässt. Bei schwacher Schadstoffwirkung tritt eine morphologische Ausprägung unter Umständen sogar erst nach längerer Expositionszeit und nach Ende des FETs auf. Der Genexpressionsmarker *Fli1:GFP* wird bereits nach 14 hpf in den entstehenden Endothelzellen exprimiert, wodurch eine frühere Effekt-Detektion im Vergleich zum Wildtyp ermöglicht wird. *Fli1* ist einer der ersten ETS-Transkriptionsfaktoren, die in der frühen Embryogenese exprimiert werden. Die *Tg(Fli1:GFP)* Zebrafischlinie erwies sich als sehr vielversprechend beim Einsatz im FET und lässt eine deutliche Erhöhung der Sensitivität des Tests gegenüber vasotoxischen Substanzen vermuten. Weitere transgene Linien und diverse Fluoreszenzmarker werden derzeit für die Weiterentwicklung des FETs untersucht.

Verknüpfung von Phänotypischen und Molekularen Veränderungen in *Chlamydomonas reinhardtii* nach Silber Exposition

Smitha Pillai • Renata Behra • Kristin Schirmer

S. Pillai(*)
Eawag,
Ueberlandstrasse 133,
8600, Duebendorf, Switzerland
E-Mail: smitha.pillai@eawag.ch

R. Behra
Eawag,
Ueberlandstrasse 133,
8600, Duebendorf, Switzerland

K. Schirmer
Eawag,
Ueberlandstrasse 133,
8600, Duebendorf, Switzerland

Zusammenfassung

Silber ist ein nicht essentielles Metall, welches natürlich in der Erdkruste vorkommt und vielfach Anwendung in der Photo- und Kosmetikinsdustrie findet. Allerdings ist ionisches Silber giftig für eine Vielzahl von aquatischen Organismen im nanomolaren Bereich. Das Verständnis der biologischen Reaktionen auf Silber ist wichtig für die Beurteilung und Überwachung der bestehenden Kontaminationen in der Umwelt. Eine große Herausforderung ist es, die toxischen Mechanismen auf molekularer Ebene zu verstehen und diese auf funktionelle Veränderungen in Organismen und Populationsebene zu beziehen.

Unsere Forschung beschäftigt sich mit der Analyse von Silber induzierten Veränderungen der Gen-und Protein-Expression in der Alge *Chlamydomonas reinhardtii* und Verknüpfung dieser Veränderungen auf bestimmte Phänotypen. Diese multidisziplinäre Studie beinhaltet sowohl konventionelle toxikologische Analysen, Transkriptome-, Proteome- und Metabolomanalysen als auch Bioinformatik.

Ein Pilotversuch wurde durchgeführt um ein Expositionsszenario für die Transkriptomics in dieser Studie zu etablieren. Die Algen zeigten nach der Silberexposition eine Inhibition des Wachstums und der Photosynthese sowie einen reduzierten zellulären ATP Gehalt; EC50-Werte von ~ 200nm wurden ermittelt. Zudem wurden Veränderungen in der Morphologie und der Hafteigenschaften der Algen beobachtet. Basierend auf diesen Ergebnissen, wurden die Algen für die Transkriptom-Analyse mit geringen Konzentrationen von 10nM (keine Beobachtung von morphologischen Veränderungen) bis zum EC50-Wert exponiert. Die Expositionsdauer betrug von einige Minuten bis zu mehreren Stunden. In dieser Veröffentlichung werden die ersten Ergebnisse über die durch Silber induzierten Veränderungen in Transcriptom von *C. reinhardtii* und daraus resultierenden phänotypischen Änderungen, dargestellt. Unsere Ergebnisse geben uns ein besseres Verständnis des Mechanismus der Toxizität und dienen als Leitfaden bei der Suche nach konkreten Antworten in Proteom -und Metabolomanalysen.

Gene expression analysis of *Danio rerio* embryos after exposure to sediments and sediment extracts

Kerstin Bluhm • Lixin Yang • Christian Zinsmeister • Thomas Kosmehl • Georg Reifferscheid • Thomas Braunbeck
• Uwe Strähle • Henner Hollert

K. Bluhm (*) • H. Hollert
Institute for Environmental Research (Biology V),
RWTH Aachen University,
Worringerweg 1,
52074 Aachen, Germany
E-Mail: kbluhm@bio5.rwth-aachen.de

T. Kosmehl • T. Braunbeck
Aquatic Toxicology and Ecology Group,
Dept. of Zoology,
University of Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 230
69120 Heidelberg, Germany

L. Yang • C. Zinsmeister • U. Strähle
Institute of Toxicology and Genetics,
Karlsruhe Institute of Technology (KIT),
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1,
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

G. Reifferscheid
Federal Institute for Hydrology (BfG),
Am Mainzer Tor 1,
56068 Koblenz, Germany

Abstract

Background, Aim and Scope Classical biotests use unspecific toxicity endpoints such as survival, growth or reproduction to determine toxicological effects of chemical substances. Therefore, they give little information on the mechanisms leading to a toxic effect. In contrast, gene expression patterns, as determined with DNA microarrays, can provide essential information for the understanding of ecotoxicological effects. However, only few ecotoxicology-related studies report the application of microarrays with complex chemical mixtures present in sediments.

Materials and Methods Microarray technology was used to identify changes in the gene expression of *Danio rerio* embryos after exposure to freeze-dried whole sediment samples and their corresponding organic extracts. In order to reveal the bioavailable toxicity under rather realistic exposure conditions, three sediment samples of the Danube River were investigated. Parallel exposure to organic extracts was considered a worst case scenario via short term exposure to the entire hazardous potential present in the sediment samples. For the sediment samples a comprehensive dataset of biological and chemical data from a weight-of evidence study was available for the interpretation of our results. Furthermore, expression patterns derived from zebrafish embryos exposed to single substances were available (Yang et al. 2007) and could be used for an attempt to detect toxins or classes of toxins present in the sediments.

Results and Discussion Examining the gene expression after exposure to sediments or extracts, well-known biomarkers that reflect stress-response could be detected (e.g., up-regulation of CYP 1A). Furthermore, gene expression patterns revealed differences for sediment and sediment extract exposure. According to multivariate analysis, the impact on gene expression was less influenced by the sample (site of sampling) than by the method of exposure (sediment/extract). This effect could be related to differing bioavailability of chemicals, since the influence of the reference material silica dust (used to dilute the sediments) and of the process control was only marginal. The study also revealed that a mixture of chemicals as present in the sediment and extract samples results in complex changes of the gene expression profile with weak correlation to effects induced by a single chemical substance.

Conclusion Our results demonstrate the applicability of the microarray approach to study effects on changes in the expression of genes induced by exposure to both whole sediments and organic extracts, but also document the need for further studies towards a broader data basis and a better understanding for a reliable interpretation of the results.

Registrierung unter REACH - Risiken bei registrierten Zwischenprodukten?

Felix Geldsetzer

F. Geldsetzer (*)
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Bürgermeister-Ulrich-Str. 160,
86177 Augsburg, Deutschland
E-Mail: felix.geldsetzer@ifu.bayern.de

Zusammenfassung

Hintergrund Die EU-Verordnung Nr. 1907/2006 REACH (Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe) sieht für Zwischenprodukte eine vereinfachte Registrierung vor (Artikel 17 und 18). Laut dem Entwurf ihres Arbeitsplans 2011-2013 rechnet die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) bis zum Ende der ersten Übergangsfrist am 30.11.2010 mit der Registrierung von 9.200 Stoffen. Circa 6.200 dieser Stoffe werden voraussichtlich als Zwischenprodukte registriert.

Bedingung Für die Registrierung als Zwischenprodukt ist u.a. Voraussetzung, dass der Stoff während seines gesamten Lebenszyklus, einschließlich Produktion, Aufreinigung, Reinigung und Wartung von Apparaten, Probenahme, Analyse, Befüllen und Entleeren von Apparaten oder Behältern, Abfallentsorgung/-aufbereitung und Lagerung, durch technische Mittel strikt eingeschlossen wird.

Vorteile aus Sicht des Registranten Laut der EU-Verordnung Nr. 340/2008 beträgt die Gebühr für eine Einzel-Registrierung eines Zwischenproduktes durch ein Unternehmen mit mehr als 250 Mitarbeitern 1.600 €. Ab 10 Tonnen Umsatz jährlich ist dies günstiger als eine normale Registrierung. Der Registrant muss alle verfügbaren Informationen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Zwischenprodukts und seine Wirkungen auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt vorlegen. Für ein transportiertes Zwischenprodukt in einer Menge von mehr als 1.000 Tonnen/Jahr und pro Hersteller oder Importeur, sind mindestens die nach Anhang VII geforderten Informationen einzureichen. Weitere Informationen nach den Anhängen VIII-X werden nicht verlangt. Der Registrant muss nur vergleichsweise kostengünstig erhältliche Stoffinformationen vorlegen. Ausschließlich die zuständige nationale Behörde darf Informationen über standortinterne Zwischenprodukte nachfordern, wenn sie der Auffassung ist, Risiken für die menschliche Gesundheit oder die Umwelt würden nicht ausreichend beherrscht. Denn laut REACH-Artikel 49 unterliegen standortinterne isolierte Zwischenprodukte weder der Dossierbewertung (durch die ECHA) noch der Stoffbewertung (durch die Bewertungsstellen der EU-Mitgliedstaaten).

Besteht eine Regelungs-Lücke? Selbst wenn ein Stoff unberechtigt als Zwischenprodukt registriert würde, ist in der Regel keine Gefahr für die menschliche Gesundheit oder die Umwelt zu befürchten, weil die Vorschriften des Immissionsschutzrechts, des Wasserschutzesrechts sowie des Gefahrgutrechts unbeschadet von REACH gelten. Dennoch stellt sich die Frage nach den Konsequenzen, wenn beispielsweise eine Firma einen krebserzeugenden, erbgutverändernden oder fortpflanzungsgefährdenden (PBT-)Stoff als Zwischenprodukt registriert hat und sich später herausstellt, dass die Bedingungen hierfür nicht erfüllt waren. Laut REACH-Artikel 17 bzw. 18 muss dann das Registrierungsdossier alle Informationen einer normalen Registrierung enthalten. Der Verstoß gegen diese Vorschrift kann laut dem Chemikaliengesetz §§ 26, 27 als Straftat oder Ordnungswidrigkeit mit Freiheitsstrafe oder Bußgeld geahndet werden.

Schlussfolgerungen Im Gegensatz zu den Bewertungsstellen der Mitgliedsstaaten sind die lokalen Vollzugsbehörden nicht mit den Kapazitäten ausgestattet, um Stoffrisiken für den Fall zu bewerten, dass Emissionen oder Expositionen auftreten. Für sie wird es daher schwierig, in solchen Fällen die Folgen einzuschätzen – zumal über zahlreiche Zwischenprodukte vergleichsweise wenige Informationen verfügbar sein werden.

Überwachung von PBT und vPvB-Stoffen im Rahmen der Zulassung – Impuls für eine kooperative Wirksamkeitskontrolle ?

Christiane Heiß

C. Heiß
Umweltbundesamt
Postfach 1406
06813 Dessau-Roßlau
E-Mail: christiane.heiss@uba.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel: Im Rahmen des Zulassungsverfahrens unter REACH muss der Antragsteller ein Überwachungskonzept vorlegen, das die Minimierung jeglicher Emissionen und die Wirksamkeit seines Risikomanagements entlang des stofflichen Lebenswegs dokumentiert. Zusätzlich legt die Kommission behördliche Überwachungsmaßnahmen fest. Für die Operationalisierung der zulassungsbegleitenden Überwachung steht keine Arbeitshilfe zur Verfügung. Zu klären sind insbesondere zwei Aspekte:

1. materielle Mindestanforderungen: Für PBT-vPvB-Stoffe stehen keine Referenzwerte für die angemessene Beherrschung des Risikos in Form eines PEC: PNEC-Verhältnisses zur Verfügung. Stattdessen ist eine qualitative Beurteilung der Wirksamkeit der vorgeschlagenen Maßnahmen vorzunehmen. Die qualitative Beurteilung kann über expositionsbasierte Referenzwerte operationalisiert werden, die belegen, dass die aktuellen Freisetzungen dem Minimierungsgebot entsprechen und die Belastung der Schutzgüter kein Risiko darstellt. Hierzu ist ein Vergleich der Summe der zugelassenen, aktuellen Emissionsmengen im Verhältnis zu den räumlichen und zeitlichen immissionsseitigen Belastungstrends erforderlich (Gesamtmassenbilanz). Eine repräsentative Trendbewertung erfordert Daten zur Exposition von Biota inklusive den Spitzen der Nahrungsnetze und des Menschen. Europäisch harmonisierte Standards für ein integriertes Monitoring bestehen erst ansatzweise, wie z.B. im Gewässerschutz.

2. Aufgabenverteilung zwischen Antragsteller und Behörden: Zuständig für die Überwachung der REACH-Pflichten sind die nationalen Behörden. Für die immissionsbezogene Umweltbeobachtung sind dies in Deutschland die medialen und immissionsschutzrechtlichen Überwachungsbehörden der Länder. Nur sie verfügen über das Wissen und die technische Infrastruktur für ein stoffspezifisches, repräsentatives Monitoring.

Das Umweltbundesamt hat ein Forschungsprojekt gefördert, um materielle Mindestanforderungen an eine wirksame Kontrolle für PBT- und vPvB-Stoffe zu bestimmen.

Material und Methoden: Im Projekt wurde zweigleisig vorgegangen. Die Angemessenheit von Auflagen an die Erfolgskontrolle wurde im Vergleich zu anderen stoffrechtlichen Regelungen hergeleitet. Mindestanforderungen an die eigenverantwortliche Erfolgskontrolle wurden anhand von freiwilligen Maßnahmen europäischer Industrieverbände zu zwei Problemstoffen beispielhaft untersucht. Industrievertreter haben den Prozess aktiv unterstützt.

Ergebnisse: Die untersuchten freiwilligen Maßnahmen der Industrie sind geeignet, Mindestanforderungen an die eigenverantwortlichen Überwachungspflichten zu vermitteln. In den Überwachungsanforderungen der Verordnung überlagern sich die Überwachungspflichten des Zulassungsinhabers mit der staatlichen Verantwortung im Rahmen der medialen und immissionsschutzrechtlichen Überwachung.

Diskussion: Die Wirksamkeit der Zulassungsaufgaben ist nur dann zu überprüfen, wenn die Minimierungspflichten durch eine Doppelstrategie aus privatem und öffentlichem Monitoring belegt werden. Verfahrensleitfäden für die Pflichtenverteilung zwischen den zuständigen Behörden, dem Zulassungsinhaber und der Kommission wären hilfreich.

Schlussfolgerungen Die Verordnung hat das Problem sich überschneidender Pflichten zumindest teilweise erkannt, aber nur unzureichend in Bezug auf bereits bestehende Überwachungspflichten im sektoralen Recht adressiert. Dieses Schnittstellendefizit schwächt die Effizienz des Zulassungsverfahrens und verursacht rechtliche Unsicherheiten bei den potentiellen Antragstellern.

Zuständigkeiten im behördlichen Vollzug der REACH-Verordnung auf EU-Ebene und in Deutschland

Anja Schmolke

A. Schmolke
Land Baden-Württemberg, zZt Bundeskanzleramt,
Willmannsdamm 10,
10827 Berlin
E-Mail: aschmolke@prolink.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziele Die Hauptakteure bei der Umsetzung von REACH (Verordnung (EG) Nr. 1907/2006) sind die Unternehmen, die Stoffe herstellen und produzieren. Dennoch sind auch verschiedene Behörden auf EU-, Bundes- und Landesebene am Vollzug von REACH beteiligt. Auch wird durch REACH nicht nur die Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe geregelt, sondern auch eine Europäische Agentur für Chemikalien errichtet - die „ECHA“. Auf der Ebene der Mitgliedsstaaten sind im föderalen Deutschland sowohl Bundes- als auch Landesbehörden beteiligt. Die Zuständigkeiten auf Bundesebene sind durch das Chemikaliengesetz (ChemG) festgelegt, die Zuständigkeiten auf Landesebene durch die jeweiligen Zuständigkeitsverordnungen der Länder. Die Bundesebene ist zuständig für die wissenschaftliche und technische Zusammenarbeit mit der ECHA, die Landesebene für die Kontrolle der Einhaltung der Ver- und Gebote der Verordnung. Der Vortrag stellt die Aufgaben der einzelnen behördlichen Beteiligten (ECHA, Europäische Kommission, Mitgliedsstaaten) dar und die Zuständigkeitsverteilung in den Verfahren nach REACH (Registrierung, Bewertung, Zulassung, Beschränkung, Weitergabe von Informationen und behördliche Zusammenarbeit, Durchsetzung).

Ergebnis Trotz Hauptverantwortlichkeit der wirtschaftlichen Akteure erfordert die Umsetzung von REACH ein komplexes Zusammenspiel der Akteure mit verschiedensten Behörden auf europäischer und nationaler Ebene. Die Aufgabenerfüllung auf jeder der beteiligten Ebenen setzt die umfassende Kenntnis sämtlicher Stoffdaten voraus, so dass der Datensammlung, ihrer Weitergabe und Kenntnisnahme eine Schlüsselrolle zukommt.

Schlussfolgerungen Abschließend können zwar noch keine praktische Erkenntnisse zum Funktionieren der Zuständigkeitsregelungen präsentiert werden, da REACH noch nicht vollständig in Kraft ist. Die Zuständigkeitsregelungen lassen jedoch eine Prognose hinsichtlich der Herausforderungen zu, die im Vollzug auftreten könnten. Eine erste Schwierigkeit wird es sein, sämtliche betroffenen Betriebe zu ermitteln, da von REACH nicht nur die typische chemische Industrie betroffen ist, sondern sämtliche Wirtschaftszweige, die mit Stoffen umgehen. Hinzu kommt, dass die Zuständigkeiten in Deutschland zersplittert sind. Das ist zum Einen dem Föderalismus und der daraus folgenden 16-fachen Vollzugszuständigkeit geschuldet. Zum Anderen wurde auch auf Bundesebene keine Einzelzuständigkeit etabliert, sondern lediglich eine „Hauptzuständigkeit“ der Bundesstelle für Chemikalien. Auch hier werden Abstimmungsschwierigkeiten kaum auszuschließen sein, die im besten Fall eine Qualitätssteigerung der Ergebnisse, im schlechtesten eine Einigung auf niedrigstem Niveau, in jedem Fall aber eine Verfahrensverlängerung zur Folge haben. Der erforderliche Zugang sämtlicher beteiligter Behörden zu sämtlichen vorhandenen Stoffdaten ist durch eine behördenöffentliche Datenbank auf europäischer Ebene organisatorisch leicht zu ermöglichen. Die Errichtung einer derartigen Datenbank ist auch Auftrag der ECHA. Es ist jedoch zu erwarten, dass dem das Geheimhaltungsinteresse der wirtschaftlichen Akteure Widerstand entgegen setzen wird und sich eine Tendenz zur Beschränkung der Zugangsmöglichkeiten nationaler Behörden zeigt.

PBT-Bewertung: Bewertung von Stoffeigenschaften

**Caren Rauert • Anna Böhnhardt • Ulrich Jöhncke • Anja Kehrer • Michael Neumann • Ines Prutz • Jens Schönfeld
• Astrid Wiemann • Karen Willhaus • Jörn Wogram • Astrid Wolff**

C. Rauert (*) • A. Böhnhardt • U. Jöhncke • A. Kehrer • M. Neumann • I. Prutz • J. Schönfeld • A. Wiemann • K. Willhaus • J. Wogram • A. Wolff
Umweltbundesamt,
Postfach 1406,
06813 Dessau-Roßlau, Deutschland
E-Mail: caren.rauert@uba.de

Zusammenfassung

Das Verständnis des Umweltbundesamtes zur Bewertung von Persistenz, Bioakkumulierbarkeit und Toxizität von Stoffen wird diskutiert. Es wird Bezug genommen auf die regulatorischen Unterschiede zwischen Pflanzenschutzmittel- und Biozidverordnung, REACH-Verordnung und Arzneimittelgesetz.

Bei Stoffen, die persistent, bioakkumulierbar und toxisch (PBT-Stoffe) oder sehr persistent und sehr bioakkumulierend (vPvB-Stoffe) sind, sind die Vorhersage langfristiger Wirkungen und die Beurteilung möglicher Schäden mit der üblichen Methodik der Risikobewertung (Vergleich zwischen anzunehmender Exposition und Wirkung) nicht möglich, weil Persistenz und Anreicherung keine belastbare Vorhersage der Exposition erlauben. Dazu kommt eine hohe Unsicherheit bezüglich möglicher längerfristiger Wirkungen, die sich letztlich bei hoher Persistenz und Anreicherungsfähigkeit nie ausschließen lassen. Einmal eingetretene Schäden sind häufig nicht mehr reparabel (<http://www.reach-info.de/pbt.htm>). Um auch langfristig noch relativ unberührte Ökosysteme und ihre Lebensgemeinschaften zu schützen, kann nicht akzeptiert werden, dass Stoffe in die Umwelt gelangen, die persistent sind, sich in der Nahrungskette anreichern und toxisch wirken. Diese Erkenntnis findet zunehmend ihren Niederschlag in den verschiedenen Stoffgesetzen: Nach der REACH-Verordnung und dem Biozid-Gesetz wird es auch in der neuen Pflanzenschutzmittel-Verordnung Regelungen zu PBT-Stoffen geben. Auch im Bereich der Arzneimittel werden die Möglichkeiten einer Implementierung in die europäischen Leitfäden geprüft.

Die Regelungen sind in ihren Ausführungen nicht identisch, trotzdem vertritt das Umweltbundesamt die Auffassung, dass es erforderlich ist, hier ein in sich stimmiges, vollzugsübergreifendes Stoffbewertungskonzept zu etablieren. Stoffe müssen über gesetzliche Grenzen hinweg nach einem einheitlichen Konzept bewertet werden und das Umweltbundesamt muss darauf basierende regulatorische Entscheidungen mit Blick auf ein einheitliches Schutzniveau treffen. Dies gilt auch, wenn unterschiedliche rechtliche Rahmenbedingungen den verschiedenen Stoffgesetzen zugrunde liegen, die Verfügbarkeit von Daten unterschiedlich ist sowie spezifische Testanforderungen gestellt werden und die Bewertung der Stoffe zu spezifischen regulatorischen Konsequenzen führt. Die PBT-Bewertung ist eine Bewertung der intrinsischen Stoffeigenschaften: Bewertet wird damit nicht das Risiko einer bestimmten Verwendung und deren Eintragspfade in die Umwelt.

Das Umweltbundesamt nutzt die Chance, die die Vernetzung von Informationen zur Umweltbewertung aus den Vollzügen der Stoffgesetze bietet, um die wissenschaftliche Basis für eine einheitliche und querbezogenen konsistente Bewertungspraxis für PBT-Stoffe weiter zu gestalten. Ziel ist langfristig, auch die gesetzlichen Regelungen und Bestimmungen in Deutschland und in der EU mit dem Ziel eines einheitlichen Schutzniveaus weiter zu entwickeln.

Das neue Einstufungs- und Kennzeichnungssystem nach GHS – was ändert sich insbesondere für die Betrachtung aquatischer Gefahren?

Juliane Koch • Christiane Stark

J. Koch (*) • C. Stark
Umweltbundesamt
FG IV 1.1 „Internationales Chemikalienmanagement“
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau, Germany
E-Mail: Juliane.Koch@uba.de

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Eine Harmonisierung der Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien stellt einen grundlegenden Schritt für ein weltweit gleiches Verständnis für die Gefahr, die von Chemikalien ausgeht dar und ist somit Grundlage für den sicheren Umgang mit Chemikalien. Seit 2002 wird das Global Harmonisierte System (GHS) in einem Verhandlungsprozess mit der UN ECE (United Nations Economic Commission for Europe) und der OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) gestaltet und es wird derzeit in verschiedenen Staaten weltweit umgesetzt. In der EU kann das neue Einstufungssystem seit Inkrafttreten der *Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates*, kurz CLP-Verordnung, am 20.01.2009 Anwendung erfahren. Der vorliegende Beitrag soll einerseits inhaltlich aufzeigen was sich konkret in Hinblick auf die Einstufung aquatischer Gefahren ändert, andererseits werden auch wesentliche neue Instrumente im Kontext Einstufung und Kennzeichnung beschrieben.

Material und Methoden Rechtlich verbindlich beschreibt der Anhang I der sog. CLP-VO die Kriterien der Einstufung. Anhang VI enthält die Legaleinstufungen. Im vorliegenden Beitrag werden die neuen Kriterien den bisher nach Stoff- und Zubereitungsrichtlinie geltenden gegenübergestellt sowie neue Instrumente der CLP-VO analysiert.

Ergebnisse Grundsätzlich werden für die Einstufung als „gewässergefährdend“ nach wie vor die akute Toxizität und die langfristige Gefahr gegenüber Wasserorganismen determiniert. Neu wird neben der prinzipiell getrennten Betrachtung von akuten und langfristigen Schadwirkungen auch die Einbeziehung der chronischen aquatischen Toxizität. Für die Einstufung in die Kategorien langfristiger Schadwirkung können sowohl Daten zur akuten aquatischen Toxizität und Informationen über Verbleib und Verhalten in der aquatischen Umwelt (Abbaubarkeit, Bioakkumulationspotenzial) kombiniert werden, als auch eine Einstufung über NOEC-Werte erfolgen. Das bisherige Prinzip der Legaleinstufung, Anhang I der Stoffrichtlinie, wird mit der CLP-Verordnung durch eine Liste harmonisiert eingestufter Stoffe ersetzt und um eine Liste „gemeldeter“ Stoffeinstufungen ergänzt. Beide Verfahren, die Meldung in das Einstufungs- und Kennzeichnungsverzeichnis und das Verfahren zur harmonisierten Einstufung und Kennzeichnung unterscheiden sich grundlegend in Hinblick auf ihre Verbindlichkeit und werden auf dem Poster dargestellt.

Diskussion und Schlussfolgerungen Das harmonisierte System, ist einerseits neu und muss in der Anwendung erfahren werden, zum anderen sind die Instrumente aber auch komplexer. Dazu gehört neben der Erweiterung des Systems für die aquatische Gefährdung um die chronische Toxizität insbesondere das neue System zur Legaleinstufung. Besonders die Harmonisierung von ggf. unterschiedlichen Meldungen in das Einstufungs- und Kennzeichnungsverzeichnis bedarf voraussichtlich etwas Zeit und Erfahrung im Umgang mit diesem Instrument.

Optimierung von Probennahmestrategien für die Erkundung von Hotspots in terrestrischen Kompartimenten

Thomas Hildebrandt • Denis Pick • Jürgen W. Einax

T. Hildebrandt • D. Pick • J. W. Einax
Lehrbereich Umweltanalytik,
Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Friedrich Schiller Universität Jena, Lessingstraße 8
07743 JENA

Zusammenfassung

Die Verschmutzung von Böden als Folge anthropogenen Wirkens ist ein großes Problem für Mensch und Natur. Dabei ist das Auffinden lokaler Kontaminationen (Hotspots) im Rahmen von Umweltsanierungen eine besondere Herausforderung. Hotspots sind räumlich eng begrenzt, wodurch sie auf einer sonst unbelasteten bzw. geringer belasteten Fläche unerkannt bleiben können. Aufgrund ihrer potenziell toxischen Wirkung können sie ein großes Risiko für Mensch und Umwelt darstellen. Zudem kann ein ausbleibender Sanierungserfolg große wirtschaftliche Schäden verursachen. Die Optimierung und Bewertung von Probennahmestrategien für Hotspotverteilungen sind wichtige Forschungsansätze des Projektes „Erfolgssicherung bei Umweltsanierungen“. Dieses Vorhaben wird durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie gefördert.

Zur Untersuchung von Hotspots wurden Probennahmestrategien im Rahmen einer Geländekampagne auf ihre Trefferrate geprüft. Dafür wurde auf einer unbewachsenen, ebenen Ackerfläche ein Testfeld der Maße 30 m × 30 m angelegt. Diese Ausgangsfläche wurde in 900 quadratische Zellen von einem Quadratmeter Größe eingeteilt und 45 Zellen (5% der Fläche) zufällig mit einem Stickstoffdünger dotiert. Es kamen drei Probennahmemuster, die systematische Probenahme im regelmäßigen Raster, die geschichtete Zufallsprobenahme und die zufällige Probennahme ohne Raster [1] zur Anwendung. Anschließend erfolgte die analytische Messung des Ammoniumstickstoffs, der auf den entsprechenden Zellen entnommenen Sammelprobe. Die ausgebrachte Düngermenge wurde so gewählt, dass die Messwerte für die Hotspots etwa hundertfach höhere Werte ergaben als für den natürlichen Hintergrund. Als Grundlage für den Vergleich der Muster wurde die Trefferrate herangezogen. Jedes Muster umfasste die Beprobung von 36 Zellen der Ausgangsfläche. Im Mittel konnten zwei Hotspots gefunden werden, was die Kontamination von 5% gut repräsentierte. Die Berechnung des 95%-Konfidenzintervalls erfolgte nach dem Verfahren von Clopper & Pearson [2] für die Binomialverteilung. Die gewonnenen Realdaten werden zur Validierung einer neu entwickelten, rechnergestützten Simulation verwendet. In Abhängigkeit verschiedener Parameter, wie Feldgröße, Hotspotzahl und Probenzahl, können Trefferraten und Fehlerbereiche berechnet werden. Dadurch ist eine Bewertung der Probennahmestrategien möglich.

Der Vergleich zwischen den Daten des Feldversuchs und den Daten, die mit Hilfe der Simulation berechnet wurden, führte zu übereinstimmenden Ergebnissen. Allerdings ist das Auffinden von Hotspots mit einer großen Unsicherheit verbunden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Probenzahl für die Qualität der Ergebnisse von größerer Bedeutung ist als das Probennahmemuster. Die rechnergestützte Simulation ist ein leistungsfähiges Programm, um Probennahmestrategien zum Auffinden von Hotspotverteilungen in terrestrischen Kompartimenten zu optimieren.

[1] DIN ISO 10381-1, „Bodenbeschaffenheit – Probenahme – Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probennahmeprogrammen“, Beuth Verlag, Berlin (2003)

[2] Clopper, C.J. and E.S. Pearson, „The use of confidence or fiducial limits illustrated in the case of the binomial“, Biometrika 26: 404-413 (1934)

Sind zusätzliche Makrophytentests für eine sichere Risikobewertung von Auxinen und Fettsäuresynthese-Hemmern notwendig?

Johanna Schott • Miriam Langer • Karin Friede • Silvia Mohr

J. Schott • K. Friede
Freie Universität Berlin,
Kaiserswerther Str. 16/18,
14195 Berlin, Deutschland
E-Mail: johanna.schott@googlemail.com

M. Langer-Jaesrich
Eberhard Karls Universität Tübingen
Physiologische Ökologie der Tiere,
Konrad-Adenauer Str. 20
72072 Tübingen, Deutschland

S. Mohr
Umweltbundesamt,
Schichauweg 58,
12307 Berlin, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel In der Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln erfolgt derzeit die Bewertung der Toxizität für aquatische Makrophyten nur durch Labortests mit der monokotylen Wasserlinse (*Lemna sp.*). Es ist jedoch bekannt, dass *Lemna* für Herbizide mit speziellen Wirkmechanismen – u.a. für Wachstumshormone (Auxine) und Grasherbizide (Fettsäuresynthese-Hemmer) – wenig sensibel ist und dadurch mögliche Risiken unterschätzt werden können. Deshalb gibt es den Vorschlag, Labortests zusätzlich auch mit dikotylen Arten durchzuführen, z.B. dem Ährigen Tausendblatt *Myriophyllum spicatum*, das unter anderem sensibel auf Auxine reagiert (Maltby et al. 2010). Des Weiteren finden sich Hinweise, dass insbesondere Gräser wie der Wasser-Schwadens (*Glyceria maxima*) – im Gegensatz zu *Myriophyllum* und *Lemna* – besonders sensibel auf spezielle Fettsäuresynthese-Hemmer ansprechen. Zudem sind diese 3 Arten unterschiedlich exponiert: *Lemna* treibt frei auf der Wasseroberfläche, während das submerse *Myriophyllum* und besonders die emerse Sumpfpflanze *Glyceria* auch über den Sedimentpfad dem Schadstoff ausgesetzt sein können..

Vor diesem Hintergrund wird in einem Mikrokosmenversuch untersucht, wie groß die Unterschiede in der Sensibilität zwischen den drei genannten Makrophyten-Arten in Bezug auf drei Herbizide mit verschiedenen Wirkmechanismen (Auxin, Fettsäuresynthese- und Photosynthese-Hemmer) sind. Dabei werden auch neue Endpunkte, z.B. Wuchsdeformationen bei *Myriophyllum*, sowie verschiedene Expositionswägen berücksichtigt. Hieraus soll abgeleitet werden, ob *Myriophyllum* bzw. *Glyceria* als weitere Testorganismen für spezifische Herbizide, wie Auxine bzw. Fettsäuresynthese-Hemmer, geeignet sind und welche Endpunkte besonders in Frage kommen.

Material und Methoden 18 Mikrokosmen wurden mit Sand und Wasser befüllt und eine Wasserlinsen-Art wurde in Schwimmringen sowie *Glyceria* und *Myriophyllum* in Einzeltöpfen mit Feinsediment eingebracht. 3 Mikrokosmen dienten als Kontrolle und je 5 Mikrokosmen wurden im EC_x-Ansatz mit 5 verschiedenen Konzentrationen der Herbizide Fluroxypyr (Auxin), Clodinafop-propargyl (Fettsäuresynthese-Hemmer) und Isoproturon (Photosynthese-Hemmer) dotiert. Es wurden neben den herkömmlichen Endpunkten (u.a. Frischgewicht, Sprosslänge, Blattanzahl) zusätzlich Fotos für die Dokumentation und Bewertung der Wuchsdeformationen bei *Myriophyllum* aufgenommen. Der Versuch lief über 10 Wochen von Mitte Mai bis Juli 2010.

Ergebnisse Erste Ergebnisse zur Wirkung der 3 Herbizide auf die 3 Pflanzenarten werden vorgestellt, darunter die EC₁₀- und EC₅₀-Werte für die klassischen Endpunkte sowie die Ergebnisse der Fotoauswertung.

Diskussion Anhand der Sensibilitätunterschiede der 3 Arten gegenüber den 3 Wirkstofftypen wird der Vorschlag von Maltby et al. (2010) zur Einführung weiterer Makrophytentests diskutiert. Zusätzlich wird geprüft, ob Wuchsdeformationen bei *Myriophyllum* bildanalytisch quantifiziert werden und so einen neuen Endpunkt darstellen können. Ferner wird erörtert, ob sich *Glyceria* als Testorganismus in Mikrokosmen eignet.

***Myriophyllum aquaticum* in der Risikobewertung von Chemikalien: Vergleich der Sensitivitäten emers und submers vorkultivierter Pflanzen gegenüber Atrazin**

Daniela Feige • László Dören • Klaus Peter Ebke

D. Feige
Universität Münster - Institut für Landschaftsökologie,
Neu-Ulrichstein 5,
35315 Homberg (Ohm), Germany
E-Mail: macrophyte@mesocosm.de

L. Dören
Universität Freiburg - Institut für Biologie II
Institut für Gewässerschutz Mesocosm GmbH,
Neu-Ulrichstein 5,
35315 Homberg (Ohm), Germany

K.P.Ebke
Institut für Gewässerschutz Mesocosm GmbH,
Neu-Ulrichstein 5,
35315 Homberg (Ohm), Germany

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Für *Myriophyllum aquaticum* und *M. spicatum* wird aktuell ein Makrophytenbiotest zur Risikoabschätzung von Herbiziden vorgeschlagen (Aquatic Macrophyte Risk Assessment for Pesticides - AMRAP), der in bestimmten Fällen zusätzlich zum *Lemna*-Test durchgeführt werden soll. Als heterophylle Pflanze bildet *Myriophyllum aquaticum* zwei verschiedene Blattformen aus: Fein gefiederte, zarte Unterwasserblätter (submers) und kräftigere Blätter mit wachshaltiger Kutikula oberhalb der Wasseroberfläche (emers). Für den von AMRAP vorgeschlagenen Test wird *M. aquaticum* in seiner emersen Wuchsform vorkultiviert. Während des Tests werden die Testpflanzen vollkommen untergetaucht. Beim Eintauchen der emers gebildeten Blätter in wässriges Medium bildet sich jedoch um diese eine durch den Lotus-Effekt hervorgerufene Lufthülle.

Möglicherweise fungiert diese als Barriere zwischen Blatt und wässrigem Medium, so dass die Bioverfügbarkeit der Testsubstanz herabgesetzt werden könnte. Durch eine submerse Adoptionszeit während der Vorkultur könnte sich der Testorganismus an die Unterwasserbedingungen anpassen und damit die Bioverfügbarkeit der Testsubstanz erhöhen. Hiermit würde der Risikoabschätzung ein sensieverer Testorganismus zur Verfügung stehen.

Material und Methoden Es werden 3, in Anlehnung an den AMRAP-*Myriophyllum*-Test, single species Tests mit *M. aquaticum* durchgeführt, bei denen jeweils die Testorganismen unterschiedlich vorkultiviert wurden: a) rein emers; b) 1 Woche submerse Adoptionszeit; c) 3 Wochen submerse Adoptionszeit. Als Endpunkte werden die Wachstumsparameter Frischgewicht, Spross- und Wurzellänge und die Photosyntheseleistung über tageszeitliche Messungen des Sauerstoffgehaltes und pH-Wertes herangezogen. Als Modellsubstanz wird der Photosynthesehemmer Atrazin verwendet.

Ergebnisse Erste Teilergebnisse der laufenden Forschungsarbeit werden vorgestellt.

***Anabaena flos-aquae* als Modellorganismus für die ökotoxikologische Risikobewertung**

Christian Polleichtner • Dirk Maletzki • Andreas Hünken • Carola Kussatz

C. Polleichtner • D. Maletzki • A. Hünken • C. Kussatz
Umweltbundesamt,
Schichauweg 58,
12307 Berlin, Deutschland
E-Mail: christian.polleichtner@uba.de

Zusammenfassung

Für die Bewertung der Umweltverträglichkeit und des ökotoxikologischen Potentials chemischer Verbindungen stehen seit einiger Zeit limnische Cyanobakterien verstärkt im Fokus der Risikobewertung. Ein Grund dafür ist eine vermutete höhere Empfindlichkeit der Cyanobakterien gegenüber einigen Substanzen im Vergleich zu anderen einzelligen Primärproduzenten wie Grünalgen.

In der überarbeiteten Version der OECD Richtlinie 201 von 2006 wurde erstmals *Anabaena flos-aquae* (Nostocaceae, Cyanophyta) als geeigneter Testorganismus für ökotoxikologische Inhibitionstests erwähnt. Erste, eigene Versuche mit *A. flos-aquae* zeigten jedoch, dass bei Befolgung der in der OECD Richtlinie 201 vorgeschlagenen Vorgehensweise kaum valide und reproduzierbare Testergebnisse erzielt werden können.

Probleme ergaben sich zum Beispiel durch pH-Wertänderungen der Ansätze im Testverlauf. Dies war auf eine deutlich zu geringe Pufferkapazität der in der OECD Richtlinie beschriebenen Medien zurückzuführen. Weiterhin zeigten die Cyanobakterien unter bestimmten Umständen eine starke Tendenz, lange Zellketten und dichte Zellcluster auszubilden, was sowohl die photometrische Bestimmung der Zelldichte über Extinktionsmessungen als auch die manuelle Zellzählung am Mikroskop stark negativ beeinflusste.

Zusätzlich fordert die OECD Richtlinie 201 die Einhaltung verschiedener Validitätskriterien, die untern anderem die exponentielle Biomassezunahme und die Wachstumsraten der Cyanobakterien im Verlauf des Testes betreffen. Mit der in der OECD Richtlinie 201 vorgeschlagenen Methode war es nicht möglich, alle Validitätskriterien zuverlässig zu erfüllen.

Ziel der vorliegenden Studie war es daher, die bestehende Testmethode des Inhibitionstests mit *A. flos-aquae* dahingehend zu optimieren, dass alle Validitätskriterien der OECD Richtlinie 201 reproduzierbar erfüllt werden können. Erreicht wurde dies durch Modifikationen der vorgeschlagenen Nährmedien für Kultur und Test sowie durch die Einführung eines 2-stufigen Systems von Vorkulturen, mit dessen Hilfe zu Beginn des eigentlichen Versuches eine beliebige Anfangszelldichte bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung der exponentiellen Wachstumsphase eingestellt werden konnte.

Insecticides evaluation as biocidal active substances: A study on availability of insects and non-target-arthropods data

Romina Segantin • Ev Kretschmar • Caroline Riedhammer • Beatrice Schwarz-Schulz

R. Segantin (*)
Care of Prof. Paola Gramatica
Department of Structural and Functional Biology (DBSF)
QSAR Research Unit in Environ. Chemistry and Ecotox,
Via H.J.Dunant 3
21100, Varese, Italy
E-Mail: r.segantin@studenti.uninsubria.it

All other
Fachgebiet IV 1.2 Biozide
Umweltbundesamt
PF 1406
06813 Dessau-Roßlau

Abstract

Background and scope Biocidal products are authorized to be placed on the market, after active substance (a.s.) evaluation in the EU Review Programme and inclusion into Annex I, IA and IB. In 2010 an analysis of quantity, distribution and quality of ecotoxicological data of insecticides evaluated as biocidal a.s. in the EU Review Programme is started. Especially the availability of data for insects and non-target-arthropods (NTA) for the aquatic and terrestrial compartment is analysed, as insect and NTA data are not included in the standard data set for insecticides. Therefore it was analysed if a) in the aquatic compartment the available invertebrate data and b) in the terrestrial compartment the base data set cover the lack of information or if insect data are necessary to ensure a high protection level for the environment.

Material and Method This study has evaluated the available competent authority (CA) reports from different biocidal a.s. used as insecticides and wood protections products with insecticidal mode of action. As the review program is ongoing not all reports are yet available. The study focused on the availability of insects and NTA data in the aquatic and terrestrial compartment. Furthermore the advantages and disadvantages of the use of the equilibrium partitioning method (EPM) as surrogate for terrestrial insect or NTA tests are evaluated.

Results For the aquatic compartment long-term studies are missing for a few of the a.s. having a specific use. Data with insects are available only for some a.s. from tests with sediment dwelling organisms (*Chironomus*) and from mesocosm studies. In line with the risk assessment in TGD a predicted no effect concentration (PNEC) from the EPM is calculated as a screening, if sediment and soil tests are necessary. For the terrestrial compartment data are often present on earthworms and soil microorganisms. Sometimes the PNEC soil is calculated from the PNEC water via EPM, as a surrogate, if NTA data are missing, and even if other soil data are available.

Discussion For biocidal a.s. with insecticidal mode of action depending on exposure and identified risk, data on NTA and insects are not always available, although these are necessary to ensure a high protection level of the environmental risk assessment. Even though, NTA data are always available in the aquatic base data set in the form of tests with *Daphnia*. Insects are only tested in special cases, therefore the lack of data of terrestrial and sediment compartments could be covered by EPM calculation. It must be remember that EPM calculation for soil and sediments is a predicted value not generated from laboratory studies. Despite it is a conservative way of estimating effects it permits to take into account the insecticidal mode of action in the current data requirements.

Conclusion The adaptation of the data requirements for the aquatic and terrestrial compartment with insect or NTA data for risk assessment of a.s. with insecticidal mode of action is desirable.

Thematische Strategie zur nachhaltigen Nutzung von Pflanzenschutzmitteln - Möglichkeiten und Voraussetzungen zur Übertragung der Vorschläge für Pflanzenschutzmittel auf Biozide

Ev Kretschmar • Stefan Gartiser • Heike Lüskow • Rita Groß • Barbara Jahn • Beatrice Schwarz-Schulz • Ingrid Nöh

E. Kretschmar (*) • B. Jahn • B. Schwarz-Schulz • I. Nöh
Fachgebiet IV 1.2 Biozide,
Umweltbundesamt
PF 1406
06813 Dessau-Roßlau
E-Mail: ev.kretschmar@uba.de

S. Gartiser
Hydrotox GmbH,
Bötzingen Str. 29
79111 Freiburg

H. Lüskow
Ökopol GmbH
Nernstweg 32 - 34
22765 Hamburg

R. Groß
Öko-Institut e.V.
Merzhauser Straße 173
D-79100 Freiburg

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Ende 2009 wurde die Richtlinie über einen Aktionsrahmen für die nachhaltige Nutzung von Pestiziden 2009/128/EG als Teil der „Thematische Strategie zur nachhaltigen Nutzung von Pestiziden“ von der Europäischen Kommission angenommen. Diese hat zum Ziel, die Gefahren und Risiken für die menschliche Gesundheit und für die Umwelt durch den Einsatz von Pestiziden zu minimieren. Bisher ist die thematische Strategie auf Pflanzenschutzmittel fokussiert. Es ist jedoch bewusst offen gelassen, sie auch auf Biozide auszuweiten. Das Vorhaben hat Möglichkeiten und Voraussetzungen für die Übertragung der thematischen Strategie zur nachhaltigen Nutzung von Pestiziden auf den Biozid-Einsatz untersucht sowie an den bioziden Anwendungen als Holzschutzmittel, Insektizide und Antifouling konkret ausgearbeitet.

Material und Methoden Nach der Zusammenstellung der vorgeschlagenen Maßnahmen in der Rahmenrichtlinie zur Umsetzung der „Thematischen Strategie für eine nachhaltige Nutzung von Pestiziden“ für Pflanzenschutzmittel (PSM) wurden die einzelnen Maßnahmen systematisch auf ihre Übertragbarkeit auf den Biozid-Sektor überprüft, einschließlich der beschränkte Ausbringung in besonders sensiblen Gebieten und Gewässern. Holzschutzmittel, Insektizide und Antifoulingmittel wurden vertieft betrachtet.

Ergebnisse Die Richtlinie 2009/128/EG enthält Forderungen zu Fort- und Weiterbildung, zum Verkauf von Pestiziden, zur Informationsvermittlung und Sensibilisierung, zur Kontrolle von Ausbringungsgeräten, zu Handhabung und Lagerung, zu integrierte Bekämpfungsmaßnahmen und zum besonderen Schutz der Umwelt und besonders sensibler Bereiche. Teile hiervon können unmittelbar auf den Biozid-Bereich übertragen werden, sind allerdings nicht für alle Produktarten sinnvoll. Bei Bioziden nehmen Maßnahmen zur integrierten Schädlingsbekämpfung oder vergleichbare Systeme wie die „Gute Hygienepraxis“ einen sehr wichtigen Stellenwert ein. Als Besonderheit sind für einige Biozide wie z.B. Holzschutzmittel oder Antifoulingmittel die Emissionen während der Nutzungsphase zu berücksichtigen. Zudem ist auch die Verwendung von Bioziden im häuslichen Umfeld zu diskutieren.

Schlussfolgerungen Die Rahmenrichtlinie zur nachhaltigen Nutzung von Pestiziden sollte wie ursprünglich vorgesehen auch auf Biozide ausgedehnt werden. Dabei sind jedoch die einzelnen Maßnahmen für die unterschiedliche Anwendungen von Bioziden zu prüfen und einzelne Produktarten priorität zu behandeln. Die Zielsetzung und Priorisierung künftiger Maßnahmen sowie deren Auswirkungen sollten durch eine Reihe von Indikatoren abgeschätzt werden. Im Biozid-Bereich sind Monitoringdaten zu den Wirkstoffen in Umweltmedien, Verbrauchsdaten oder Rückstandsanalysen als mögliche Indikatoren bisher jedoch nur sehr lückenhaft vorhanden. Hier besteht erheblicher Forschungsbedarf.

Review und Diskussion aktueller Sediment-Qualitätskriterien und Herleitungsmethoden

Rebecca Flück • Sophie Campiche • Cornelia Kienle • Nathalie Chèvre • Inge Werner

R. Flück (*) • S. Campiche
Centre suisse d'écotoxicologie appliquée
Eawag/EPFL
EPFL-ENAC-IIE-GE
Station 2 (GR B0 391)
CH-1015 Lausanne
E-Mail: rebecca.flueck@oekotoxzentrum.ch
E-Mail: sophie.campiche@oekotoxzentrum.ch

C. Kienle • I. Werner
Schweizerisches Zentrum für angewandte Oekotoxikologie
Eawag/EPFL
Überlandstrasse 133
Postfach 611
CH-8600 Dübendorf
E-Mail: cornelia.kienle@oekotoxzentrum.ch
E-Mail: inge.werner@oekotoxzentrum.ch

N. Chèvre
IMG-CAM
Faculty of Geosciences and environment
University of Lausanne
CH-1015 Lausanne
E-Mail: nathalie.chevre@unil.ch

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Sowohl Fluss- als auch See-Sedimente sind wichtige Bestandteile aquatischer Ökosysteme und bieten Lebensraum und Schutz für viele Organismen. Sedimente stellen auch eine Quelle von Langzeit-Kontamination dar, da partikelgebundene Schadstoffe für die Aufnahme temporär nicht verfügbar sein können und nur nach und nach ins Wasser abgegeben werden. Viele benthische und epibenthische Organismen, die niedrigere trophische Ebenen der Nahrungskette repräsentieren und anderen Organismen als Nahrungsquelle dienen, können gegenüber diesen Schadstoffen exponiert werden. Nachteilige Effekte, wie z.B. Änderungen in der Struktur der Benthos-Lebensgemeinschaft oder ein Populationsrückgang wurden berichtet. Für den Schutz aquatischer Ökosysteme sind daher Methoden und Qualitätskriterien nötig, um die Sedimentqualität zu evaluieren.

Material und Methoden In den letzten Jahrzehnten wurde die Bewertung der Sedimentqualität als zunehmend wichtig erachtet. Es wurden Qualitätskriterien entwickelt und einige Beurteilungsmethoden in vielen Ländern standardisiert. Während Belgien einen Triad-Ansatz mit gleichzeitigen Untersuchungen auf drei verschiedenen Ebenen (Chemie, Biologie, Ökotoxikologie) zur Abschätzung der Sedimentqualität anwendet, haben die Niederlande beispielsweise eine gestufte Methode mit Bezug auf Trigger-Werte gewählt. In Europa beruhen die Methoden die in den verschiedenen Ländern angewendet werden, wie in Nordamerika, meist auf einem chemischen Ansatz unter Verwendung von Sediment-Qualitätskriterien als Werkzeuge und beziehen sich oft auf das Sedimentmanagement.

Unter Berücksichtigung der Verschiedenheit/ den Abweichungen zwischen den derzeitigen Verfahren zur Ableitung von Qualitätskriterien, soll im Rahmen der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie und dem Technischen Leitdokument (TGD) eine Harmonisierung der Methoden vorgeschlagen werden. In der Schweiz fehlen bisher Empfehlungen zur Beurteilung der Sedimentqualität.

Ergebnisse und Schlussfolgerungen Daher ist es unser Ziel, einen Review und eine Synthese der derzeit in Europa und weltweit angewendeten Methoden und Techniken zur Beurteilung der Sedimentqualität zu präsentieren. Die Vorteile und Grenzen der unterschiedlichen Ansätze für die Ableitung von Qualitätskriterien werden diskutiert und ein Vorschlag für die Schweiz erstellt.

Risiken von Pestiziden im Gewässer: Ein Vergleich verschiedener Risikobeurteilungsstrategien zur Anwendung in Schweizer Oberflächengewässern

Marion Junghans • Carolina Di Paolo • Nadzeya Homazava • Rik Eggen • Roman Ashauer • Kathrin Fenner • Chiara Perazzolo • Vincent Gregorio • Nathalie Chèvre • René Gälli • Andreas Häner • Christian Leu • Robert Kase

M. Junghans. (*) • C. Di Paolo • N. Homazava • R. Kase
Schweizerisches Zentrum für angewandte Oekotoxikologie
Eawag/EPFL
Überlandstrasse 133
Postfach 611
8600 Dübendorf, Schweiz
E-Mail: marion.junghans@oekotoxzentrum.ch
E-Mail: robert.kase@oekotoxzentrum.ch

R. Eggen • R. Ashauer • K. Fenner
Eawag: Das Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs
Überlandstrasse 133
8600 Dübendorf, Schweiz

C. Perazzolo • V. Gregorio • N. Chèvre
IMG-CAM
Faculty of Geosciences and Environment
University of Lausanne
1015 Lausanne, Schweiz

R. Gälli • A. Häner
BMG Engineering AG
Ifangstr. 11
8952 Schlieren, Schweiz

C. Leu
Bundesamt für Umwelt BAFU
Abteilung Wasser
Papiermühlestr. 172
3063 Ittigen, Schweiz

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Pestizide werden weltweit in Gewässern nachgewiesen. Sowohl in der Wissenschaft, als auch in der Öffentlichkeit und in der Politik besteht der Konsens, dass das Vorkommen von Pestiziden zu schädlichen Effekten in aquatischen Ökosystemen führen kann. In unserem Projekt vergleichen und evaluieren wir verschiedene Methoden zur Beurteilung der schädigenden Wirkungen von Pflanzenschutzmitteln (PSM) auf aquatische Organismen in Oberflächengewässern. Gemäss den Anforderungen der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) werden für eine retrospektive Risikobeurteilung Umweltqualitätsnormen (UQN) gefordert.

Material und Methoden Mithilfe eines dokumentierten Umfrageverfahrens, bei dem ausgewählte EU-Mitgliedsstaaten (Deutschland, Frankreich, Italien, die Niederlande und Österreich) beteiligt wurden, konnten die derzeitig in der EU gebräuchlichen Methoden zur Ableitung dieser UQN identifiziert werden. Parallel wurde ein Vergleich der verwendeten Guidelines durchgeführt. Die aus beiden Projektteilen als geeignet identifizierten nationalen und internationalen Ansätze wurden ausgewählt, um für sieben für die Schweiz relevante PSM im Rahmen von Fallstudien aktuelle UQN herzuleiten. Dabei wird der Einfluss von verschiedenen Datensätzen aus der Registrierung und der öffentlichen Literatur berücksichtigt.

Ergebnisse / Diskussion / Schlussfolgerungen Zusätzlich werden die Schutzziele der Schweizer Gewässerschutzverordnung mit den Schutzz Zielen aus der relevanten EU-Gesetzgebung (Wasserrahmenrichtlinie und Pestizidrichtlinie) verglichen und der Einfluss der unterschiedlichen Schutzziele auf die Ableitung von UQN untersucht.

Die finalen Ergebnisse werden im November 2010 erwartet und sollen den nationalen Umweltbehörden der Schweiz (BAFU, BLW) eine zuverlässige Diskussionsbasis bereitstellen.

Integrierte Teststrategien zur Risikobewertung von Chemikalien im Rahmen von REACH: Das webbasierte OSIRIS Tool

Andrea Richarz • Eduard Pauné • Mark T.D. Cronin • Theo G. Vermeire • Emilio Benfenati • Martin Scheringer • Gerrit Schüürmann

A. Richarz (*) • G. Schüürmann
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ,
Department Ökologische Chemie,
Permoserstraße 15,
04318 Leipzig, Deutschland
E-Mail: andrea.richarz@ufz.de

M.T.D. Cronin
Liverpool John Moores University,
School of Pharmacy and Chemistry,
Byrom Street,
Liverpool L3 3AF, Großbritannien

E. Benfenati
Istituto di Ricerche Farmacologiche “Mario Negri”,
Via G. La Masa 19,
20156 Mailand, Italien

E. Pauné
SIMPPLER S.L.,
Av. Països Catalans 15c,
43007 Tarragona, Spanien

T.G. Vermeire
National Institute for Public Health and the Environment (RIVM),
P.O. Box 1,
3720 BA, Bilthoven, Niederlande

M. Scheringer
ETH Zürich,
Institut für Chemie-/Bioingenieurwissenschaft,
Wolfgang-Pauli-Str. 10,
8093 Zürich, Schweiz

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Im Zuge des neuen europäischen Chemikalienrechts REACH (Registrierung, Evaluierung, Autorisierung und Beschränkung chemischer Stoffe) müssen Industriechemikalien, die in Mengen von mindestens einer Tonne pro Jahr produziert oder importiert werden, auf mögliche Gefahren für den Menschen und die Umwelt geprüft und bewertet werden. Dies würde nach herkömmlichen Verfahren eine große Zahl von Tierversuchen erforderlich machen. Ein in REACH formuliertes Ziel ist jedoch auch, die Anzahl der Tierversuche für die Chemikalienprüfung so weit wie möglich zu reduzieren.

Das 31 Partner aus 14 Ländern umfassende EU-Projekt OSIRIS entwickelt Integrierte Teststrategien (ITS) und kombiniert damit verschiedene Ansätze zur Beurteilung von Chemikalien, um die Chemikalienprüfung im Rahmen von REACH zu unterstützen und die Verwendung von *in vivo* Tests zu minimieren.

Material und Methoden Zur Chemikalienbewertung herangezogen werden chemische und biologische Extrapolationen, *in vitro*-Ergebnisse, (vorhandene) *in vivo*-Informationen, Struktur-Aktivitäts-Beziehungen (QSAR) und expositionsbasierte Ansätze (Threshold of Toxicological Concern (TTC)-Konzept, expositionsbasierte Testausnahmen). Ein wichtiger Aspekt ist die Charakterisierung der mit den einzelnen Informationen verbundenen Unsicherheiten. Entscheidungstheoretische Ansätze werden in die ITS-Entwicklung einbezogen. Fallstudien testen die Anwendbarkeit der entwickelten Methoden.

Ergebnisse Im Prototyp des OSIRIS Tools wurden bisher ITS für die Endpunkte Bioakkumulation, aquatische Toxizität, Mutagenität und Hautsensibilisierung implementiert. ITS für die Endpunkte Toxizität bei wiederholter Verabreichung und Abbaubarkeit sind in Entwicklung. Zwei entscheidungstheoretische Ansätze sind enthalten: Bayessche Netze und Dempster-Shafer Theorie.

Schlussfolgerungen Die Entwicklungen des OSIRIS-Projekts sollen dazu beitragen, den Testumfang der Chemikalienprüfung auf das tatsächlich notwendige Maß zu beschränken und mit geringerem Aufwand und weniger Tierversuchen mindestens die gleiche Sicherheit bei der Chemikalienbewertung zu erreichen. Die entwickelten Methoden und ITS werden im webbasierten OSIRIS Tool implementiert, das von Industrie und Entscheidungsträgern zur Evaluierung von Chemikalien genutzt werden kann.

Danksagung OSIRIS ist ein Integriertes Projekt im 6. EU-Forschungsrahmenprogramm (GOCE-CT-2007-037017).

Latest Developments of AquaHab® - a multispecies system of laboratory scale for the effect and exposure assessment

Matthias Dünne • Bernd Jastorff • Ioana Stan • Klaus Slenzka

M. Dünne (*)• K. Slenzka
OHB-System AG
Universitätsallee 27,
28359 Bremen, Germany
E-Mail: duenne@ohb-system.de

B. Jastorff • I. Stan
Universität Bremen, Zentrum für Umweltforschung und
nachhaltige Technologien (UFT)
Leobener Straße,
28359 Bremen, Germany

Abstract

Background and Goal AquaHab® is a small biological aquatic multispecies system (7,6 L) of laboratory scale for the risk assessment of chemicals, materials and products. Effect assessment as well as exposure assessment can be performed in this system. Containing species (fish, plant, snails, amphipods) of several trophic levels as well as the availability of different effect endpoints of different sensitivity and environmental relevance, together with highly reproducible test results are the main advantages of this test system. Test results for two well known biocides (TBT – tributyltin, and Irgarol 1051®) were presented earlier at this assembly, together with more details about the derived suitability of the test system for the prospective risk assessment of chemicals. New test runs were performed in the meantime with A) a class of new chemicals, namely selected representatives of Ionic Liquids; furthermore B) test coupons of newly developed biomimetic surfaces, having antimicrobial as well as antifreeze properties.

Material and Methods A) Selected Ionic Liquids with different anions and cations were investigated first in monospecies tests with AquaHab® test organisms to prepare the following tests in AquaHab®. Tests in AquaHab® were performed in two different modes: A1) adding different test species week by week (up to 6 week exposure) A2) adding different test species together at the start of the test run. Effects as well as exposure were studied. B) Test coupons of newly developed materials (lacquers) were integrated into a special chamber after curing; after 24 h in a closed condition, this chamber was connected to the water cycle of the biological part of AquaHab® (1 week exposure). Biological system was investigated concerning possible acute and subchronic effects.

Results A) Test runs revealed indications for persistence and high bioavailability of a certain Ionic Liquid, furthermore for the transfer of a cation in the food chain (biomagnification). Also some acute and subchronic effects were detected. Test results are of benefit for the further development of the Ionic Liquids as well as extending knowledge about AquaHab®'s suitability for the risk assessment of new chemicals. B) Test runs with test coupons showed no deviation in contrast to reference test systems without treated test coupons, demonstrating the harmlessness of the new developed materials.

Discussion and Conclusion The test results showed the extended suitability of AquaHab® for further tasks and test scenarios within the prospective risk assessment of chemicals and chemical products. An overview of methods and results will be presented in this poster presentation at the assembly.

Bakterientestsystem zur Risikoabschätzung von Feinstaub aus der Holzverbrennung

Iris R. Gutiérrez • Wolfgang Ahlf • Daniel Dietrich

R. Gutiérrez (*) • W. Ahlf
Eißendorferstraße 40,
21073 Hamburg, Deutschland
E-Mail: iris.gutierrez@tuhh.de

D. Dietrich
AG Human- und Umwelttoxikologie, Fachbereich Biologie
Universität Konstanz, Fach X 918
78457 Konstanz, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Aufgrund der ansteigenden Nutzung erneuerbarer Energiequellen in den letzten Jahrzehnten, wurde der Ausstoß von Feinstaub bei der Holzverbrennung immer relevanter für die Risikoabschätzung bezüglich der menschlichen Gesundheit. Ziel dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung von bereits etablierten Bakterientestsystemen, mit denen man das Gesundheitsrisiko von Feinstaub bewerten kann. Endpunkte sind dabei Zytotoxizität, Mutagenität und endokrine Wirksamkeit. Die Ergebnisse der Bakterientestbatterie werden mit denen von parallel verlaufenden Versuchen der Projektpartner mit Zelllinien und Nematoden verglichen.

Material und Methoden Im Bakterienkontakttest wurde die Dehydrogenaseaktivität (DHA) von *Arthrobacter globiformis* als Indikator für die metabolische Aktivität bestimmt. Der Umu-Test, der mit dem rekombinante Bakterium *Salmonella typhimurium TA 1535* arbeitet, wurde zur Abschätzung des genotoxischen Potentials der Partikel verwendet. Die endokrine Wirkung von Feinstaub wird anhand von genveränderten Hefezellen im YES-Test gemessen werden. Um abzuschätzen, ob allein die geringe Größe von Feinstaub ($< 10\mu\text{m}$) eine Wirkung in den Testsystemen zeigt, wurden neben Feinstaubproben auch amorphe und kristalline Quarzsande in verschiedenen Größen (0.012 – 5 μm) als inerte Modellsubstanz getestet. Feinstaub, der aus einer Buchenholzverbrennung stammt und die Quarzsande wurden zunächst in Suspension auf die Testorganismen aufgebracht. Später wird ein Expositionssystem (Cultex) eingesetzt, in dem der Expositionsweg von Feinstäuben zu einer Luft/Wassergrenzfläche simuliert wird.

Ergebnisse Eine mechanistische Wirkung von Feinstaub auf die DHA konnte mithilfe von Quarzsanden im Bakterienkontakttest weitgehend ausgeschlossen werden. Lediglich ein Quarzsand mit 98 % an kristallinen 5 μm -Partikeln (Minusil) wirkte bei einer Konzentration von 100 mg/L (entspricht 20 mg Quarzsand pro $248 \cdot 10^6$ Bakterienzellen) hemmend auf die DHA (Hemmung: 71 %). Konzentrationen um Zehnerpotenzen niedriger zeigten keine Hemmung. Feinstaub in einer Konzentration von 20 mg/L wirkte zu 100 % hemmend. Keiner der verwendeten Quarzsande zeigte Genotoxizität im Umu-Test.

Diskussion Eine Hemmung der DHA könnte durch die Zerreibung der Bakterien durch kristallinen Quarzsand erfolgen. Quarzsande mit größerer Korngrößenverteilung als Minusil agglomerieren womöglich und bewirken daher keine Zerreibung. Diese Annahmen sollen anhand der Rasterelektronenmikroskopie überprüft werden. Da Minusil mit $d = 5\mu\text{m}$ zwar inhalierbar, aber kaum lungengängig ist, sind Partikel dieser Größe wenig relevant für die menschliche Gesundheit.

Schlussfolgerungen Sowohl in Bezug auf die Cytotoxizität als auch auf die Genotoxizität von Feinstaub sind die chemischen Eigenschaften ausschlaggebend für deren hemmende Wirkung auf Bakterien. Eine mechanistische Wirkung von Feinstaub in lungengängiger Größe ($d < 2.5\mu\text{m}$) auf Metabolismus und bezüglich Schädigung der DNA von Bakterien ist von geringer Bedeutung.

Entwicklung eines Biotests mit *Caenorhabditis elegans* zur Charakterisierung des Gesundheitsrisikos von Feinstäuben aus der Holzverbrennung

Birte Hegemann • Wolfgang Ahlf • Daniel R. Dietrich

B. Hegemann (*) • W. Ahlf

Technische Universität Hamburg Harburg,
Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft
Eissendorferstraße 40,
21071 Hamburg, Deutschland
E-Mail:birte.hegemann@tu-harburg.de

D. Dietrich

Universität Konstanz,
Human- und Umwelttoxikologie,
Jacob Burkhardtstraße 25,
78457 Konstanz, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Aufgrund der ansteigenden Nutzung erneuerbarer Energiequellen, ist die Emission von Feinstaub aus der Holzverbrennung zu einem wichtigen Thema bezüglich der menschlichen Gesundheit geworden. Es wurde bereits vielfach bewiesen, dass lungengängige Feinstäube in der Atemluft das Risiko einer Lungenerkrankung, wie Asthma, chronic obstructive pulmonary disease (COPD) oder Krebs erhöhen. Zugeschrieben wird dies der Verursachung von oxidativem Stress mit darauffolgenden chronischen Entzündungsreaktionen und Tumorbildung des alveolaren Gewebes (Ciencewicki et al. 2008). Partikel aus der Holzverbrennung besitzen eine große Vielfalt an Eigenschaften betreffend Größe, Beschaffenheit etc. Ziel dieses Projektes ist, eine *in vitro* Methode zu entwickeln, die eine praktikable Risikoabschätzung für Partikel aus der Holzverbrennung ermöglicht. Mit zuvor charakterisierten Modelpartikeln und Feinstäuben sollen die Wirkmechanismen der zuvor bestimmten Partikeleigenschaften analysiert werden.

Material und Methoden Als Modelorganismus wird der Nematode *Caenorhabditis elegans* N2 (Bristol) verwendet. Als erste inerte Modelpartikel werden für die Untersuchungen kristalline und amorphe Quarzpartikel bekannter Größe verwendet. Alle Partikel werden zusätzlich durch verschiedene Analysen, z.B. REM charakterisiert. Mittels q-RT-PCR führen wir ein Screening der Genexpression durch, um die Wirkmechanismen von künstlichen Partikeln und nativen Verbrennungspartikeln zu identifizieren und zu unterscheiden. In Versuchen mit gut charakterisierten Partikeln wird bestimmt, welche Partikeleigenschaft für die jeweilige Wirkung verantwortlich ist. Zunächst sollen die Faktoren der Signaltransduktion identifiziert werden, die ausschließlich in einem Prozess (oxidativer Stress, Entzündung oder Tumorbildung) involviert sind. Besonders betrachtet werden daraufhin die molekularen Prozesse, die den Umschlag zu einem pathologischen Krankheitsbild wie chronischen Entzündungen und Tumorgenese bestimmen. So sollen die für den Krankheitsverlauf entscheidenden Interaktionen der molekularen Signalketten geklärt werden. Im letzten Schritt wird ein schnellerer Test zur Toxizität von Partikeln durch GFP-modifizierte Nematoden etabliert. Des Weiteren sind Untersuchungen zu endokrinen Effekten geplant.

Ergebnisse Die Partikelaufnahme bei *C elegans* konnte mit fluoreszenzmarkierten Latexpartikeln demonstriert werden. Erste q-RT-PCRs zeigen eine differentielle Expression von Stressfaktoren, die auf oxidativen Stress und Immunreaktionen hinweisen. Auf dieser Basis können oxidativer Stress und Entzündungsreaktion nun weiter untersucht werden.

Diskussion Da viele molekulare Prozesse hoch konserviert sind, dürfte die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den Menschen gegeben sein (C.elegans Sequencing Consortium, 1998). Letzteres wird durch analoge Arbeiten mit Zelllinien und Bakterien überprüft. Die Kombination der verschiedenen Testsysteme bietet so eine umfassende Charakterisierung des Gesundheitsrisikos, das von emittierten Feinstäuben der Holzverbrennung ausgeht.

Literatur

C. elegans Sequencing Consortium. 1998. Genome sequence of the nematode *C. elegans*: a platform for investigating biology. *Science*.

Ciencewicki et al. 2008. Oxidants and the pathogenesis of lung diseases. *J Allergy Clin Immunol*.

Trickreiche Substanzen & besondere Organismen

Maria Avramov • Susanne I. Schmidt • Christian Griebler

M. Avramov (*) • C. Griebler
Helmholtz Zentrum München
Institut für Grundwasserökologie
Ingolstädter Landstraße 1
85764 Neuherberg, Deutschland
E-Mail: maria.avramov@helmholtz-muenchen.de

S. I. Schmidt
Centre for Systems Biology
University of Birmingham
Edgbaston
Birmingham B15 2TT, UK

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Bei ökotoxikologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit Grundwasser wird oft vernachlässigt, dass echte Grundwasserorganismen aufgrund von speziellen Anpassungen einen deutlich verlangsamten Stoffwechsel haben gegenüber vergleichbaren Oberflächen-Arten. In dem hier vorgestellten Ökotoxizitätstest wird dieser Aspekt gezielt berücksichtigt. Eine weitere Herausforderung stellen auch die Tests mit leichtflüchtigen organischen Schadstoffen dar. Die methodischen Besonderheiten, die sich aus der verlängerten Testdauer und den chemisch-physikalischen Eigenschaften einer leichtflüchtigen Substanz ergeben, werden am Beispiel von Toluol diskutiert.

Material und Methoden Es wurde ein Zeit-unabhängiger Ökotoxizitätstest mit Grundwasserkrebsen der Gattung *Niphargus* durchgeführt. Die folgenden Versuchsbedingungen wurden eingehalten: 5 Konzentrationsstufen im Bereich 2-40mg/L Toluol zzgl. Kontrolle; je 6 Tiere pro Konzentration; Temperatur: 10°C; Tiere einzeln im Testgefäß; Testmedium: sterilfiltriertes Grundwasser und je ~370µl mitgebrachtes (unsteriles) Hälterungswasser pro Tier; Versuchsdauer: mind. 10 mal so lang wie bei einem 24h-Standardtest; Endpunkt: Letalität; tägliche Bonitur der Effekte ohne Unterbrechung des Tests; Messung der Toluol-Konzentration: (1) in Parallelansätzen ohne Tier zu Beginn und am Ende, (2) direkt in den Testgefäß am Ende des Tests, (3) im Gewebe von je einem Tier pro Konzentrationsstufe.

Ergebnisse Zu Beginn des Tests war die geplante Toluol-Konzentration in allen Ansätzen gewährleistet, dagegen war am Ende des Tests (nach 34 Tagen) kaum noch Toluol messbar. Das Toluol im Gewebe der Tiere konnte im Mittel nur 0,7% der Verluste erklären. Eine Verflüchtigung des Toluols konnte ausgeschlossen werden. Dagegen zeigte sich, dass das Toluol im Laufe der Zeit durch vermehrtes bakterielles Wachstum in den Testgefäß umgesetzt wurde. Nach 21 Tagen betrug die LC₅₀ basierend auf den Nominalkonzentrationen 27,5 mg/L und basierend auf dem Mittelwert aus den Anfangs- und Endkonzentrationen 16,6 mg/L.

Diskussion Durch die verlängerte Zeitdauer des Tests wurde der verlangsamte Metabolismus der Grundwassertiere berücksichtigt. Aufgrund des vergleichsweise niedrigen log K_{ow}-Wertes von Toluol (~2,7) wurde ein geringes Bioakkumulationspotenzial angenommen, was auch durch die kaum messbaren Toluol-Mengen im Gewebe der Tiere bestätigt wurde. Da jedoch die Toluol-Konzentration in den Testgefäß im Verlauf des Tests stark abnahm, sollten für zukünftige Tests Maßnahmen ergriffen werden, um dem bakteriellen Schadstoff-Abbau entgegenzuwirken.

Schlussfolgerungen Bei ökotoxikologischen Untersuchungen mit Grundwassertieren sollte deren vergleichsweise langsamer Metabolismus bei der Wahl der Testdauer berücksichtigt werden. Daraus ergeben sich – vor allem bei flüchtigen und leicht abbaubaren Schadstoffen wie dem Toluol – gewisse Besonderheiten, die berücksichtigt werden sollten. Einerseits müssen geeignete Testgefäß verwendet werden, um Verdunstungsverluste auszuschließen. Andererseits zeigen unsere Ergebnisse, dass dem bakteriellen Abbau besondere Aufmerksamkeit gebührt.

Potassium chloride as reference toxicant in sediment water studies with *Lumbriculus variegatus* and *Chironomus riparius*

Kristin Krome • Udo Noack

Dr. K. Krome • Dr. U. Noack
DR.U.NOACK-LABORATORIEN
Käthe-Paulus-Straße 1
31157 Sarstedt, Deutschland
E-Mail: kristin.krome@noack-lab.de

Abstract

In natural aquatic systems chemicals adsorb and accumulate in the sediment and may be harmful to benthic organisms. Since during the last years the request for investigating substances with low water solubilities and high adsorption tendency increased also the need for testing the toxicity towards endobenthic organisms is enhanced. For sediment toxicity studies the endobenthic living organisms *Chironomus riparius* (OECD 218/219), that spends the larval stages in the sediment, and *Lumbriculus variegatus* (OECD 225), that burrows in the sediment throughout its entire life, were chosen. To demonstrate the reliability of a test design and constant sensitivities of the organisms, reference substances should be tested regularly. The described approach was performed acc. to the OECD guidelines and was intended to show the usability of potassium chloride as reference item in sediment water studies and the effective concentration range on benthic organisms. Potassium chloride was chosen since it is stated in the OECD guidelines and enables an easy handling in sediment water studies due to its low human toxicity as well as due to its low volatility, high water solubility and high stability.

The effects of the reference item potassium chloride on the endobenthic organisms *L. variegatus* and *C. riparius* were determined in static sediment water systems for 28 days at 20 ± 2 °C with a light period of 16 hours. KCl was applied either into the sediment phase (*L. variegatus* and *C. riparius*) at concentrations of 0.5, 1, 2, 4, 8 and 16 g/kg sediment dry weight (SDW) or into the water phase (*C. riparius*) at concentrations of 0.5, 1, 2, 4, 8 and 16 g/L. The test with *L. variegatus* was finished 28 days after insertion of the adult worms by determining the adult worm mortality, the total worm biomass and the number of descendant worms. In both tests with *C. riparius* the emergence and development rate was determined by counting the hatched *C. riparius* midges during the expected time of emergence.

A mortality of 43 % of adult *L. variegatus* at 4 g/kg SDW and mortalities of 100 % at 8 and 16 g/kg SDW resulted in a LC₅₀ at 4.06 g/kg SDW. The number of descendant worms was statistically significantly reduced by 80 % at 4 g/kg SDW leading to an EC₅₀ for reproduction at 2.91 g/kg SDW. Accordingly, the total worm biomass dry weight was statistically significantly reduced at 4 g/kg SDW by 72 % with an EC₅₀ for biomass reduction at 2.52 g/kg SDW. No effects of KCl on the emergence of *C. riparius* by using an application into the sediment phase were observed until 16 g/kg SDW. In case of applying KCl via the water layer the emergence rate of *C. riparius* midges was statistically significantly reduced by 25 % beginning from 4 g/L and emergence rates of 100 % at 8 and 16 g/L resulting in a LC₅₀ at 4.08 g/L. The developmental rate was not significantly decreased at all reference item application rates with hatched midges (excluding 8 and 16 g/L).

The presented approach indicates that the effective range of spiked sediment on *L. variegatus* is between 2 and 8 g KCL/kg SDW whereas effects on *C. riparius* were only observed beginning from about 8 g/kg SDW. However, by applying potassium chloride into the water phase the effective range on *C. riparius* is between approximately 2 to 8 g/L. The presented results show that potassium chloride can be used as an appropriate reference item for sediment water studies with *L. variegatus* and *C. riparius* as representative benthic organisms. The studies also indicate a comparable effective concentration range for both organisms.

Modellierung der zeitabhängigen Kinetik des Zellvolumenwachstums der *Scenedesmus vacuolatus* von N-Phenyl-2-naphthylamin

Carolina Vogs • Rolf Altenburger

C. Vogs • R. Altenburger
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung- UFZ,
Permoserstraße 15,
04318 Leipzig, Deutschland
E-Mail: Carolina.vogs@ufz.de

Zusammenfassung

N-Phenyl-2-naphthylamin (PNA) wurde durch eine wirkungsorientierte Analyse als organischer Schadstoff in Spittelwasser-Sedimenten (Bielefeld) identifiziert. Es wurde ein EC₅₀-Wert von 16,7 µg L⁻¹ bei der einzelligen Algenart *Scenedesmus vacuolatus* (*S. vac*) detektiert. Die Betrachtung des zeitabhängigen Zellvolumenwachstums der PNA exponierten Algenkultur zeigte eine verzögerte Toxizität. Ziel unserer Arbeit ist die zeitabhängige Hemmung des Zellvolumenwachstums durch eine prozessbasierte toxikokinetisch-toxikodynamischen (TKTD) Modellierung zu prognostizieren. In zwei unabhängigen Experimenten wurden jeweils die TKTD Prozesse von PNA in der Grünalge *S. vac*. untersucht. Die Beschreibung der Aufnahme- und Eliminationsdynamik von PNA in die *S. vac*. erfolgte nach der Banerjee-Methode. Parallel dazu wurde ein Ein-Generationen-Algentoxizitätstest mit einer Synchronkultur von *S. vac*. durchgeführt. Die Algenkultur wurde dabei 24 h mit einer PNA-Konzentration von 160 µg L⁻¹ exponiert. Das Zellvolumen wurde kontinuierlich in einem Messintervall von 2 h mit der elektronischen Partialanalyse aufgenommen. Anschließend war es möglich die PNA-Exposition mit der zeitabhängigen Hemmung des Zellvolumenwachstums durch TKTD Modellierung zu verknüpfen. Eine modifizierte Wachstumsfunktion beschreibt dabei die Kinetik des Zellzykluses der unbehandelten Algenkultur. Die beschreibenden Wachstumsraten wurden durch die Anpassung an dem gemessenen Zellvolumenwachstum bestimmt. Dagegen wird die Zellwachstumshemmung der PNA-behandelten Algenkultur durch ein transientes Kompartimentmodell modelliert. Die modifizierte Wachstumsfunktion ist über den toxikokinetischen Prozess mit dem transienten Kompartimentmodell gekoppelt. Die Aufnahme- und Eliminationsrate in die *S. vac*. wurden durch die Anpassung der gemessenen PNA-Konzentration im Umgebungsmedium zu einem Einkompartimentmodell erster Ordnung geschätzt. Die gemessene PNA-Konzentration im Umgebungsmedium halbierte sich von anfänglichen 150 µg L⁻¹ nach bereits 16 Minuten. Das modellierte stationäre Gleichgewicht wurde nach circa 4 h erreicht. Die Aufnahme- und Eliminationsrate von PNA in die *S. vac*. ergeben sich zu 825,36 L µg⁻¹ h⁻¹ und 4,23 h⁻¹. Damit besitzt PNA ein Anreicherungspotential von 195,12 L µg⁻¹ in Algen. Jedoch wird das Zellvolumenwachstum der PNA exponierte Algenkultur mit 27% gegenüber der unbehandelten Algenkultur erst ab der 6 Zellzyklusstunde signifikant gehemmt. Mit zunehmender Expositionszeit steigt die phytotoxische Hemmung kontinuierlich auf maximal 83%. Die drei Parameter lineare Wachstumsrate, exponentielle Wachstumsrate und die Zelluhrrate wurden durch Anpassung des Zellvolumenwachstums der unbehandelten Algenkultur zum modifizierten Wachstumsmodell auf jeweils 0,21 h⁻¹, 35,32 h⁻¹ und 0,03 h⁻¹ angepasst. Mit diesen gewonnenen Parametersatz wurde das Zellwachstum der PNA-exponierten Algenkultur modelliert und die toxikodynamischen Parameter Transit- und Wirksamkeitsrate geschätzt. Die gekoppelten Modelle mit den angepassten Parametern simulieren die Messungen erfolgreich. Das TKTD Modell ist fähig eine zeitverzögerte Hemmung des Zellvolumens der PNA exponierten Algenkultur zu simulieren. Damit trägt unser TKTD Modell ein großes Potential, zeitverzögerte Effekte zu prognostizieren.

Populationsentwicklung von Daphnien in Labor- und Freilandversuchen unter Winter- und Frühjahrsbedingungen

Janina Schapke • Tido Strauss • Monika Hammerz-Wirtz • Thomas G. Preuss • Hans Toni Ratte

J. Schapke • T. G. Preuss • H.T. Ratte

RWTH Aachen

Institut für Umweltforschung

T. Strauss • M. Hammerz-Wirtz

RWTH Aachen

Forschungsinstitut für Ökosystemanalys und –bewertung e. V.

-gaiac

Zusammenfassung

In der Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln spielt die Populationsentwicklung von Nichtzielorganismen und die Wiedererholung nach Schadstoffexposition eine wichtige Rolle. Für diese Risikobewertung werden zunehmend Simulationsmodelle eingesetzt. Im Rahmen der Modellierung von Daphnienpopulationen unter Freilandbedingungen ergab sich die Fragestellung, welche Faktoren die Entwicklung von Daphnien unter Winter- und Frühjahrsbedingungen maßgeblich beeinflussen. Dazu wurde ein Freilandmonitoring in aquatischen Mesokosmen mit unterschiedlichen Winter-Populationsdichten von *Daphnia pulex*, *D. longispina* und *D. magna* sowie unterschiedlichen Futterbedingungen durchgeführt. Die Probenahme wurde zwischen November 2009 und April 2010 durchgeführt. Um den Einfluss niedriger Temperaturen und geringerer Algenproduktion im Winter auf die Populationsdynamik der Daphnien zu untersuchen, wurden Abundanz, Größenklassenzusammensetzung sowie Brutgröße der Eier tragenden Daphnien analysiert.

Zusätzlich wurden im Labor Populationsexperimente mit verschiedenen Futterkonzentrationen (0,2 mgC/ L, 0,4 mgC/ L, 0,5 mgC/ L) und einem Temperaturregime, welches den Temperaturanstieg im Frühjahr von ca. 4 auf 15 °C simuliert durchgeführt.

Im vorliegenden Beitrag werden erste Ergebnisse zu Freilandmonitoring und Populationsexperimenten vorgestellt.

Ah-receptor-agonist activity of sediment extracts and native sediments from Hamburg Harbor and the Rhine River in *Danio rerio*

Sabrina Peddinghaus • Jennifer Bräunig • Thuy Bui • Thierry Hoen • Kerstin Winkens • Ute Feiler • Georg Reifferscheid • Henner Hollert • Steffen Keiter

S.Peddinghaus (*) • J. Bräunig • T. Bui • T. Hoen
K. Winkens • H. Hollert • S.Keiter
Institute for Environmental Research.
RTWH Aachen University
Worringerweg 1
52074 Aachen
E-Mail: S.Peddinghaus@bio5.rwth-aachen.de

U. Feiler • G. Reifferscheid
German Federal Institute for Hydrology,
BfG, Am Mainzer Tor 1,
56068 Koblenz, Germany

Background and aims: The European Water Framework Directive (EWFD) aims to achieve a good ecological and chemical status in the surface water of European rivers until 2015. However, there is still need for basic research in order to fulfill this legal obligation. Since particulate matters and sediments are highly relevant as secondary sources for environmental pollutants, applied sediment toxicology plays an important role to ensure the successful implementation of the goals of the EWFD. The present study is part of the joint research project DanTox, which – among other specific endpoints – investigates dioxin-like effects of acetonnic sediment extracts and native sediments from the Rhine River and Hamburg Harbor in zebrafish (*Danio rerio*) embryos.

Material and Methods: In the present study, the zebrafish embryo test and the 7-ethoxyresorufin-*O*-deethylase (EROD)-assay were combined: Embryos were exposed to acetonnic sediment extracts and native sediments from the Rhine River and Hamburg Harbor for 48 h according to the standard fish embryo test DIN 38415-6. Subsequently, embryos were homogenized and used in the EROD assay. The induction of EROD indicates dioxin-like activity of environmental samples on the test species, so called with respect to the chemical class of TCDD (2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-1,4-dioxin). Exposure to TCDD results in a dose-dependent increase in EROD activity, making EROD potencies a suitable biomarker for specific chemical exposure.

Results: At this time test results of the sediment extracts and native sediments from the Rhine River and Hamburg Harbor are not available, yet. However, results will be available at the SETAC GLB-meeting in September.

Outlook: To achieve the goals of the European Framework Directive it is of particular interest to establish a combined vertebrate-based sediment contact assay with different biological endpoints (embryotoxicity, teratogenicity, genotoxicity, mutagenicity and AhR-mediated toxicity) to determine the ecotoxicological effects of sediment-bound pollutants. This part of the joint research project DanTox will help to identify and characterize the Ah-receptor agonists of acetonnic sediment extracts and native sediments from the Rhine River and Hamburg Harbor.

Ökotoxikologische Untersuchungen lotischer Insektenlarven mit Imidacloprid

Dennis Becker • Silke Claßen • Katrin Liedtjens • Thomas G. Preuß • Hans Toni Ratte

D. Becker (*)
RWTH Aachen,
Worringerweg 1,
52074 Aachen, Deutschland
E-Mail: Dennis.Becker@rwth-aachen.de

S. Claßen
Forschungsinstitut für Ökosystemanalyse und -bewertung e.V. -
gaiac,
Mies-van-der-Rohe Str. 19,
52074 Aachen, Deutschland

K. Liedtjens • T.G. Preuß • H.T. Ratte
RWTH Aachen,
Worringerweg 1,
52074 Aachen, Deutschland

Zusammenfassung

Hintergrund und Ziel Der Eintrag von Pestiziden, insbesondere von Insektiziden, in fließende oder stehende Gewässer kann vor allem für limnische Makroinvertebraten eine Gefahr darstellen. Allerdings gibt es nur wenige lotische Arten die für Bioteests herangezogen werden, obwohl hier die Insekten die größte und bedeutendste Organismengruppe darstellen. Vor diesem Hintergrund wurde die Sensitivität verschiedener lotischer Ephemeropteren-, Trichopteren- und Plecopterenlarven untersucht. Als Modellsubstanz diente Imidacloprid, eines der am meist verwendeten Insektizide weltweit.

Material und Methoden Die akute Toxizität von Imidacloprid auf verschiedene Larven (unterschiedliche Arten und Altersstadien) wurde über 96 h in M4-Medium bestimmt. Getestet wurde bei 5 verschiedenen Konzentrationen mit jeweils 5 Replikaten (Kontrolle 10 Replikate). Je nach Größe der untersuchten Tiere wurden mehrere, über 48 Stunden in M4 akklimatisierte Larven, in 100 ml Bechergläser eingesetzt und belüftet, um eine ausreichende Sauerstoffsättigung zu gewährleisten. Anhand der Immobilisation der Larven wurde eine Konzentrations-Wirkungs-Kurve erstellt.

Ergebnisse/Diskussion Bisher liegen Ergebnisse für die Art *Epeorus assimilis* vor. Nach 48 h lag der EC₅₀-Wert dieser Art bei 52,67 µg/l (mittlere Larven) und 152,69 µg/l (große Larven) Imidacloprid. Zum Vergleich lag der ermittelte EC₅₀-Wert bei *Daphnia magna* nach 48 h bei 239,07 mg/l Imidacloprid. *Epeorus assimilis* ist damit deutlich sensibler als *Daphnia magna*. Auch die verschiedenen Larvalstadien einer Art scheinen unterschiedlich sensibel auf Imidacloprid zu reagieren. Hierbei scheint die Sensitivität mit zunehmendem Larvenstadium abzunehmen.

Schlussfolgerungen Diese ersten Ergebnisse zeigen wie wichtig es ist auch nicht Standardorganismen zu testen, um die Situation im Freiland besser beurteilen zu können. Es ist zu erwarten, dass weitere limnische Makroinvertebraten, die zur Zeit der Applikation in den Gewässern vorkommen, deutlich empfindlicher auf Pestizide reagieren, als dies Standardtestorganismen im Labor zeigen.

Comparison of the embryotoxic, teratogenic and genotoxic hazard potentials of sediment extracts and native sediments from the Rhine River and Hamburg Harbor using zebrafish (*Danio rerio*) embryos

Thierry Hoen • Sabrina Peddinghaus • Jennifer Bräunig • Georg Reifferscheid • Britta Kais • Henner Hollert • Steffen Keiter

T. Hoen(*) • S. Peddinghaus • J. Bräunig • H. Hollert • S. Keiter
Institut für Umweltforschung
RWTH Aachen,
Worringerweg 1,
52056 Aachen, Germany
E-Mail: Thierry.Hoen@rwth-aachen.de

G. Reifferscheid
German Federal Institute for Hydrology
BfG, Am Mainzer Tor 1,
56068 Koblenz, Germany

B. Kais,
Aquatic Ecology and Toxicology Group, Department of Zoology
University of Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 230,
69120 Heidelberg, Germany

Abstract

Background and Aims In terms of the European Water Framework Directive (EWFD), there is a need for research in the development of sediment contact tests to show mechanism-specific toxicity. Since sediments are known as secondary sources of pollution, it is important to detect the bioavailable fraction of sediment-bound contamination and, thus, the risk of sediment-bound substances. The collaborative project DanTox will develop a fish embryo-based test concept to assess contaminated sediments with regard to selected mechanism-specific biological endpoints (teratogenicity, genotoxicity, mutagenicity, Ah-receptor-mediated toxicity, neurotoxicity). The present study is a part of the joint research project DanTox and focuses on embryotoxic, teratogenic and genotoxic effects of both sediment extracts and native sediments from the Rhine River and Hamburg harbor.

Material and Methods Three biotests were conducted including the fish embryo assay, the sediment contact test and the Comet assay, using zebrafish embryos (*Danio rerio*) as test organism. The effects of native and extracted sediment samples were compared in order to identify both the total toxicity potential as well as the bioavailable fraction of the toxic potential. The fish egg assay is used to examine embryotoxic effects of contaminants in acetonic sediment extracts. With the sediment contact test embryotoxic effects are examined by placing the fish eggs on freeze-dried sediments. All embryo tests were conducted according to DIN 38415-6 and were modified with respect to exposure time (up to 96 h) and toxicological endpoints. The extended exposure time enables the detection of effects of the pollutants after the hatch. The Comet assay or Single Cell Gel Electrophoresis (SCGE) with living isolated zebrafish cells is a simple and rapid genotoxicity test. The Comet assay allows detecting DNA damage (single and double strand breaks) at the level of individual cells.

Results First Results of the fish embryo test showed that acetonic sediment extracts from the Rhine area at Ehrenbreitstein and the reference area Altrip exhibit similar LC50 values (Altrip: LC50(48h) = 20.2 mg/mL; Ehrenbreitstein: LC50(48h) = 21.4 mg/mL). Another goal is the detection of the LC20 values (Altrip: LC20(48h) = 16.6 mg/mL; Ehrenbreitstein: LC20(48h) = 15.7 mg/mL) for subsequent tests with specific endpoints like Comet assay and EROD assay, which are also components of the DanTox project.

Discussion With the help of proposed test methods, a better assessment of bioavailability of pollutions in sediment samples should be possible. The similar LC50 values in sediment extracts from Ehrenbreitstein and Altrip suggest that there is a comparable pollutant burden. This result is surprising, since the sediment from Altrip was selected to be the reference sediment from a relative unpolluted sampling site.

Conclusions In order to detect the bioavailable fraction in contaminated sediments of European waters, it is essential to develop a combined vertebrate-based sediment contact assay with different biological endpoints. With this knowledge, action may be taken to achieve the desired good ecological status as required in the EWFD. As a part of the DanTox project, this research will help to detect genotoxicity, embryotoxic and teratogenic effects in the development of zebrafish.

Multiple Effects of Copper on the Freshwater Mussel *Anodonta anatina* (Linnaeus, 1758)

Andhika Puspito Nugroho • Hartmut Frank

A. P. Nugroho • H. Frank (*)
Environmental Chemistry and Ecotoxicology
University of Bayreuth
D-95440 Bayreuth, Germany
E-Mail: hartmut.frank@uni-bayreuth.de
andhika_pn@yahoo.com

Abstract

Background and Objective Numerous metals are increasingly distributed in the environments due to a multitude of industrial activities. Therefore, many of them show the tendency to increase in their concentrations over natural levels and accumulate in environmental compartments, especially in river sediments. Metals with high toxicity such as copper (Cu) and cadmium (Cd) were shown to be involved in the wide-spread decline of freshwater mussels living at the interface of free-flowing water and the sediment phase. In the free flowing and interstitial water, copper can exist in dissolved form and/or associated with suspended food particles; mussels can take up Cu from water, food or both. Although Cu is essential to mussels at about 20 mg kg⁻¹ body weight, it is toxic above 80 mg kg⁻¹. The aims of this research are to study Cu accumulation in *Anodonta anatina* and its effects on calcium homeostasis, metallothionein (MT), glutathione (GSH), malondialdehyde (MDA), and the activities of enzymes involved in detoxification of reactive oxygen species (ROS) such as catalase (CAT), glutathione reductase (GR), glutathione peroxidase (GPX), and superoxide dismutase (SOD).

Material and Methods Mussels are exposed to 0 and 25 µg L⁻¹ ⁶³Cu in water; and in food (1.5 mg L⁻¹ ⁶³Cu-loaded algae) for 24 days, followed by depuration for 12 days. Three mussels are taken from each group every 6 days for sampling organs (kidney, gills, mantle, digestive gland), hemolymph (HML), and extrapallial fluid (EPF).

Results Cu accumulation is highest in the digestive gland followed by the mantle and the gills. Uptake of Cu via water is higher than via food. Corresponding to the increase in Cu, Ca content increases in HML, the digestive gland and the mantle. Highest MT content is observed in the digestive gland followed by the kidney, the gills, and the mantle as well as an increase in the activities of CAT, GR and GPX. GSH decreases slightly until day 24, the lowest being observed in the mantle. Cu is eliminated during depuration accompanied by decreases in MT, MDA, and ROS-detoxifying enzymatic activities, but increased GSH (correlation analysis shows positive correlation between Cu content and all observed parameters, inversely for GSH ($r > 0.6$; $P < 0.05$)).

Discussion Cu accumulation affects the physiological and metabolic functions of the organs which are in direct contact with water or food. Higher Cu accumulation via the water leads to stronger effects indicated by higher Ca, MT, and MDA as well as increased ROS-detoxifying enzyme activities. Cu interferes with Ca homeostasis, by inhibition of Ca-ATPase.

Conclusion Increased aquatic copper pollution results in disturbances of Ca homeostasis in freshwater mussels and their increased challenge by reactive oxygen species, leading to physiological stress and resulting in population decline.

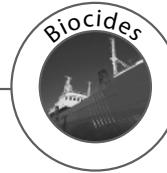
Die Aktivitäten von SETAC-GLB werden unterstützt vom



Forschung für:

- den Einklang von Ökologie und Ökonomie an der Nahtstelle von Landbewirtschaftung und Umwelt
- eine realitätsnahe Beurteilung des Verbleibs und der Auswirkungen von Pflanzenschutzmitteln sowie anderer anthropogener Einflüsse auf die Umwelt
- die Entwicklung neuer Methoden der Landschaftsanalyse und –modellierung
- die Vermeidung von Abwasser und Abfall sowie die energetische Nutzung von organischen Reststoffen
- technische Innovationen zur umweltgerechten Landbewirtschaftung

<http://www.agroscience.rlp.de>
<http://ifa.agroscience.de>



IBACON

Institut für Biologische Analytik und
Consulting IBACON GmbH

your product safety tests
in the best hands

In Need for
Environmental Risk Assessment Studies?

IBACON, Your GLP-certified partner for:

- Ecotoxicity
 - Aquatic Environment
 - Terrestrial Environment
 - Laboratory and Field Studies
- Environmental Fate
- Physical-Chemical Properties
- Analytical Chemistry
- Project Management

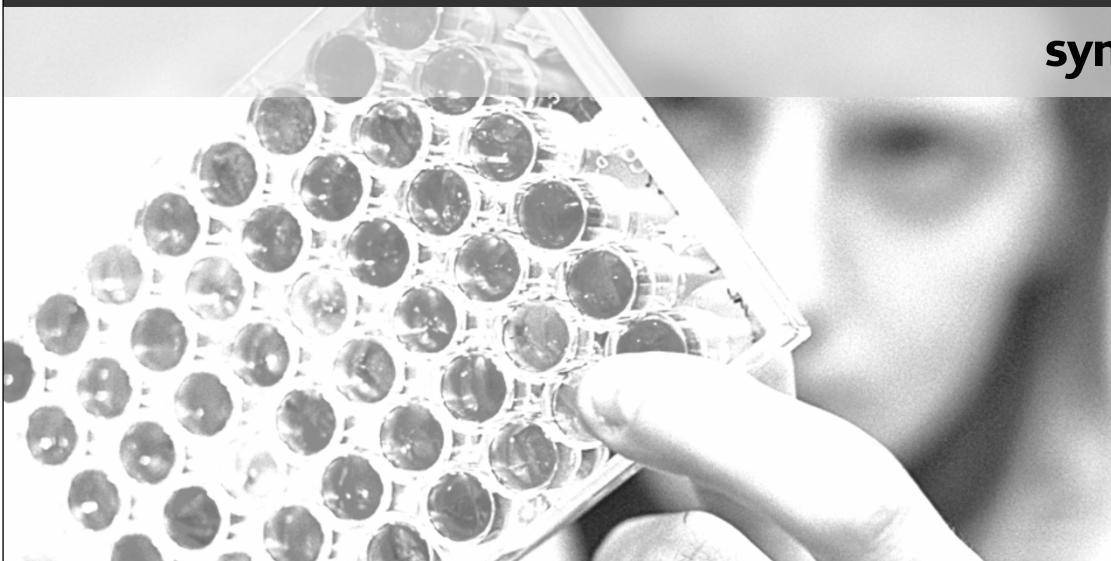
www.ibacon.com

IBACON GmbH-Arheilger Weg 17-64380 Rossdorf-Germany
Phone: +49 6154 697 347-Fax: +49 6154 697 306
heiner.albus@ibacon.com

Bringing plant potential to life

Unser **weltweites Forschungsnetzwerk** liefert Innovationen für Pflanzenschutz und Saatgut.
Wir begegnen den **Herausforderungen von morgen** für eine nachhaltige Landwirtschaft.

syngenta





Brücke zwischen Forschung und Anwendung

- Plattform für Experten aus Praxis, Behörden, Industrie und Wissenschaft
- Entwickeln und Optimieren von Analysemethoden (biologisch und chemisch) für die Praxis
- Bewerten von Umweltproben
- Risikobewertung von Schadstoffen

Weiterbildung

- Informieren über den neuesten Wissensstand in der Ökotoxikologie
- Weiterbildungskurse für Fachleute aus der Praxis
- Workshops über aktuelle Themen

Beratung

- Mitwirken in nationalen und internationalen Gremien
- Bearbeiten externer Spezialaufträge und Projekte
- Erteilen von Fachauskünften

www.oekotoxzentrum.ch

We take care!

Your partner for
complete regulatory solutions



Regulatory Science

- ✓ Data gap analysis and consulting
- ✓ Study planning / monitoring, especially non-standard higher tier testing
- ✓ Handling of field and laboratory testing programs
- ✓ Environmental and human exposure modelling
- ✓ Deterministic and probabilistic risk assessments
- ✓ Expert statements
- ✓ National and global dossier management
- ✓ Environmental Risk Assessments for Pharmaceuticals

... and more

- Agrochemicals
- Archiving concepts
- Biocides
- Chemicals / REACH
- Consumer Products
- Feed & Food Additives
- Task Force Management