

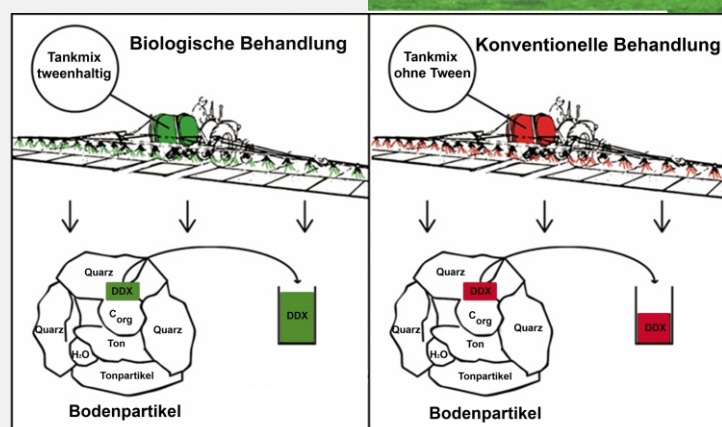


Mitteilungen der Fachgruppe

Umweltchemie und Ökotoxikologie

Gesellschaft Deutscher Chemiker

- Einladung zum Relaunch des AK Boden
- Biomonitoring von PCB und PCDD/F
- DDT-Rückstände in Nutzflächen
- Wastewater Ozonation
- Stoffpriorisierungsverfahren
- Fachgruppenworkshop „Hoch polare Stoffe“
- Veranstaltungsankündigungen, Kurznachrichten und Personalien



2/2017

Impressum

Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie

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

Redaktion:

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

Abkürzung:

Mitt Umweltchem Ökotox

Design/ Technische Umsetzung:

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

ISSN: 1618-3258

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

Titelbild:

Einfluß von Tween-haltigen Pflanzenschutzmittelformulierungen auf die Mobilisierung von DDT-Metaboliten (P. Weller, J. Neitsch)

Editorial

- 34 Einladung zum Relaunch des AK's „Boden“

Originalbeiträge

- 35 **S. Gonser et al.:** Biomonitoring von PCB und PCDD/F in Bayern: Ergebnisse aus 18 Jahren Dauerbeobachtung
- 40 **P. Weller, J. Neitsch:** Führt der Einsatz moderner Pflanzenschutzmittel zur Mobilisierung alter DDT-Rückstände in landwirtschaftlichen Nutzflächen?
- 43 **S. Merel et al.:** Wastewater ozonation and related formation of N-oxides
- 46 **S. Rhiem, B. Guhl:** Einsatz von modellierten Daten bei der Anwendung von Stoffpriorisierungsverfahren

Aus der Fachgruppe

- 50 Jahrestagung Tübingen 2016 und nun?
- 50 Ergebnis der Vorstandswahl des AK Chemikalienbewertung

Informationen

Veranstaltungsankündigungen

- 51 Gordon Research Conference “Atmospheric Chemistry”, 30.07.-4.08.2017, Newry, NE, USA
- 51 Gordon Research Conference: Drinking Water Disinfection By-Products, 30.07.-4.08.2017, South Hadley, MA, USA
- 51 FG-Workshop „Hoch polare Stoffe“, 4.-5.10.2017, Monheim
- 52 2nd Int. Conference on Pollutant Toxic Ions and Molecules, 6.-9.11.2017, Caparica
- 52 DECHEMA-Symposium „Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung“, 20.-21.11.2017, Frankfurt a. M.
- 52 Int. Conference on Computational Chemistry and Toxicology, 23.-26.11.2017, Taichung, Taiwan

Kurznachrichten

- 53 EU-report on antimicrobial resistance
- 53 UBA-report on antimicrobial resistance
- 54 EU is ready to ratify the Minamata Convention on Mercury
- 54 Data on 15 000 chemicals now available to use
- 55 Towards updated EU environmental standards for waste treatment
- 56 Glyphosate not classified as a carcinogen by ECHA
- 57 EAWAG-Studie: Arzneimittel im Wasser schränken die Planktonvielfalt ein
- 57 Anhaltend hohe Pestizidbelastung in kleinen schweizer Bächen
- 57 Interactions between nanoparticles and dissolved organic matter
- 57 Umweltbundesamt will Trinkwasser besser vor „mobilen“ Schadstoffen schützen
- 58 UBA-Texte 15/2017 zu Biozideinträgen in die Umwelt
- 58 Monitoringprogramm zu Biozideinträgen in die Umwelt
- 58 Konzepte zur Minderung von Arzneimittelninträgen in die Umwelt

Personalia

- 59 Eintritte in die FG 06.02. - 23.05.2017
- 59 Geburtstage 3. Quartal 2017

Novellierung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV): Einladung zum Relaunch des Arbeitskreises „Boden“

Als im Jahr 1999 die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung BBodSchV in Kraft trat, stellte dies ein Meilenstein im Umgang mit Schadstoffen im Boden dar. Eine Rezeptor-basierte Beurteilung erfolgte nun bezogen auf die drei Wirkungspfade Boden-Mensch, Boden-Grundwasser und Boden-Nutzpflanze mittels jeweils spezifischer Untersuchungsmethoden. Der Arbeitskreis „Bodenchemie und Bodenökologie“ der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der GDCh hatte mit seinen Mitgliedern aus Wissenschaft, Regulation und Praxis daran intensiv mitgewirkt. Wesentliche wissenschaftliche Beiträge wurden bereits bei der Erarbeitung der BBodSchV durch den Arbeitskreis geleistet. Ein Jahr später wurde der Fachbeirat Bodenuntersuchung (FBU) eingerichtet, um Entwicklungen weiter wissenschaftlich zu prüfen und Empfehlungen abzugeben.

Aktuell nimmt nun die Regulation des Bodenschutzes wieder Fahrt auf: Am 3. Mai 2017 wurde der Entwurf der Mantelverordnung (MantelV) für Ersatzbaustoffe und Bodenschutz vom Bundeskabinett beschlossen. Einer der Hauptbestandteile der Mantelverordnung bildet die umfassend novellierte BBodSchV von 1999.

Mit der Mantelverordnung wird deren Anwendung aber erheblich erweitert, z.B. um die Verwertung von Materialien in Böden. Im Zuge der Anpassung des Methodenspektrums mittels valider Normen ist einer der Diskussionspunkte, ob man den Begriff „Boden“ in Zukunft nicht an einigen Stellen durch den Begriff „Feststoff“ ersetzt und den Anwendungsbereich der Normen vergrößert.

Neben anderen ist ein weiterer Aspekt eine veränderte Bewertung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) beim Wirkungspfad Boden-Mensch insbesondere vor dem Hintergrund, dass PAK eine Gruppe aus Hunderten von Verbindungen darstellt, die in unterschiedlichen Konzentrationen je nach Quelle und mit stark variierender Toxizität in der Umwelt auftreten. Ist es wissenschaftlich vertretbar, die Gesamtoxizität der Substanzen dieser umfangreichen Gruppe in einer Probe anhand einer einzigen toxischen, jedoch eher zufällig ausgewählten Substanz (Benzo[α]pyren) zu extrapolieren? Spielen für die Toxizität der Probe und den Wirkungspfad Boden-Mensch nicht die Quelle und die Geosorbenten in der Probe eine wesentliche Rolle? Diverse Fragen stehen für Fachdiskussionen im Raum.

Im Zuge der neuen MantelV, die selbstverständlich noch von Bundestag und Bundesrat verabschiedet werden muss, werden bereits zahlreiche Fachdiskussionen intensiv und kontrovers geführt – und Entscheidungen getroffen.

An dieser Stelle erscheint es uns sehr wichtig, als Arbeitskreis „Boden“ (ehem. „Bodenchemie und Bodenökologie“) diesen Prozess wieder aktiv mit zu gestalten und das Fachwissen aus der Umweltchemie und Ökotoxikologie hier einzubringen, unter Berücksichtigung der Praxiserfahrungen. Denn am Ende wird sich zeigen, ob es in der Praxis so funktioniert, wie geplant. Mit der Positionierung des Arbeitskreises zwischen Behörde, Wissenschaft und Praxis hat er auch heute seinen Platz und kann wichtige Beiträge leisten, so auch durch den Leiter des Arbeitskreises (Dieter Hennecke), der als Mitglied des Fachbeirats Bodenuntersuchung (FBU) berufen wurde. Auf diese Weise ist der direkte Kontakt über die FBU-Mitgliedschaft weiterhin gegeben und diese Chance sollten wir aktiv nutzen!

Hiermit laden wir erstmals alle Mitglieder der Fachgruppe und weitere Personen (auch Nicht-Mitglieder), die sich für das Thema interessieren und die ihr Wissen für die Regulation einbringen möchten, zum ersten Treffen des Arbeitskreises am 28. Juni 2017 in der Geschäftsstelle der GDCh in Frankfurt/M ein.

Für die organisatorische Planung geben Sie uns bitte kurz Rückmeldung über Ihre Teilnahme (Dieter.Hennecke@ime.fraunhofer.de).

Dieter Hennecke
(Arbeitskreisvorsitzender)

Christine Achten & Markus Telscher
(Vorstand Fachgruppe Umweltchemie & Ökotoxikologie sowie Arbeitskreismitglieder)

Biomonitoring von PCB und PCDD/F in Bayern: Ergebnisse aus 18 Jahren Dauerbeobachtung

Stefan Gonser* (stefan.gonser@lfu.bayern.de), Jutta Köhler* (jutta.koehler@lfu.bayern.de), Roland Weber+ (roland.weber10@web.de), Christine Herold+ (chr_herold@web.de), Roland Haag‡ (roland@r-haag.de), Wolfgang Körner** (wolfgang.koerner@lfu.bayern.de) und Ludwig Pechl** (ludwig.pechl@lfu.bayern.de)

* Bayerisches Landesamt für Umwelt; Schloss Steinenhausen, D-95326 Kulmbach

** Bayerisches Landesamt für Umwelt; Bürgermeister-Ulrich-Straße 160, D-86179 Augsburg

+ POPs Environmental Consulting; Lindenfirststr. 23, D-73527 Schwäbisch Gmünd

‡ ROHA DIOX CONSULT; Panoramastr. 17; D-73072 Donzdorf

Abstract

Das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) betreibt seit zwei Jahrzehnten ein immissionsökologisches Messnetz zum Biomonitoring organischer Luftschadstoffe. Es werden die Einträge von chlorierten Dioxinen/Furanen, Indikator-PCB und dioxinähnlichen PCB in Indikatorpflanzen untersucht. Generell gingen die betrachteten Schadstoffeinträge über den Beobachtungszeitraum an allen Standorten zurück. Besonders ausgeprägt war der Rückgang bei den Indikator-PCB bis zum Jahr 2009. Die Einträge haben sich jedoch gegenwärtig auf einem niedrigen stabilen Niveau eingependelt. Dioxinähnliche PCB weisen heute, im Mittel, ebenfalls etwas geringere Einträge als zu Beginn der Beobachtungen auf. Die Dioxine/Furane zeigen in Graskulturen einen anhaltenden, signifikanten Rückgang der Belastungen. In den Sommermonaten ist der Rückgang am stärksten ausgeprägt, im Herbst lassen sich grundsätzlich höhere Konzentrationen beobachten.

Einleitung

Polychlorierte Biphenyle (PCB) und polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) sind als besonders gefährliche Umweltschadstoffe bekannt. Neben ihrer Toxizität zeichnen sie sich durch ausgesprochene Langlebigkeit aus und können sich dadurch im Boden, in Pflanzen, Tieren und dem Menschen anreichern. Sie stellen somit auch Jahrzehnte nach Ihrem Freiwerden ein Risiko für die Umwelt und den Menschen dar.

PCDD/F entstehen als Nebenprodukte bei Verbrennungen in Gegenwart von Chlor. Dank verbesserter Abgasreinigung in Industrie und Müllverbrennung ist die jährliche Freisetzung von PCDD/F in die Atmosphäre in den letzten Jahrzehnten stark zurückgegangen. Als Hauptquellen der Emission von PCDD/F gelten heute in Deutschland Kleinf Feuerungsanlagen und die Eisen- und Stahlindustrie (Behnke et al., 2014).

PCB wurden bis in die 1980er Jahre industriell hergestellt. Ihre ursprünglichen Einsatzgebiete werden in geschlossene (z.B. Hydrauliköle und elektrische Isolationsmittel für Transformatoren und Kondensatoren) und offene Anwendungen (z.B. Weichmacher in Dicht- und Fugenmassen, Lacken und Kunststoffen) unterteilt. In Deutschland wurde bis Ende 2010 sukzessive der Großteil der PCB aus geschlossenen Anwendungen fachgerecht entsorgt. Obwohl in Westdeutschland etwa ein Drittel der verwendeten PCB in offenen Anwendungen

eingesetzt wurden (Detzel et al., 1998), fand ihre Beseitigung relativ wenig Aufmerksamkeit. Bis zum Produktionsstopp wurden in Westdeutschland ca. 20.000 t PCB in Dichtungsmaterialien eingesetzt (Detzel et al., 1998). Von diesen Materialien befinden sich vermutlich heute noch 50 - 80 % in der vorhandenen Bausubstanz (Weber & Herold, 2015). Die bedeutendsten Quellen für luftgetragene PCB sind gegenwärtig mutmaßlich belastete Baumaterialien in bestehenden Gebäuden (Diefenbacher et al., 2015, Weber & Herold, 2015).

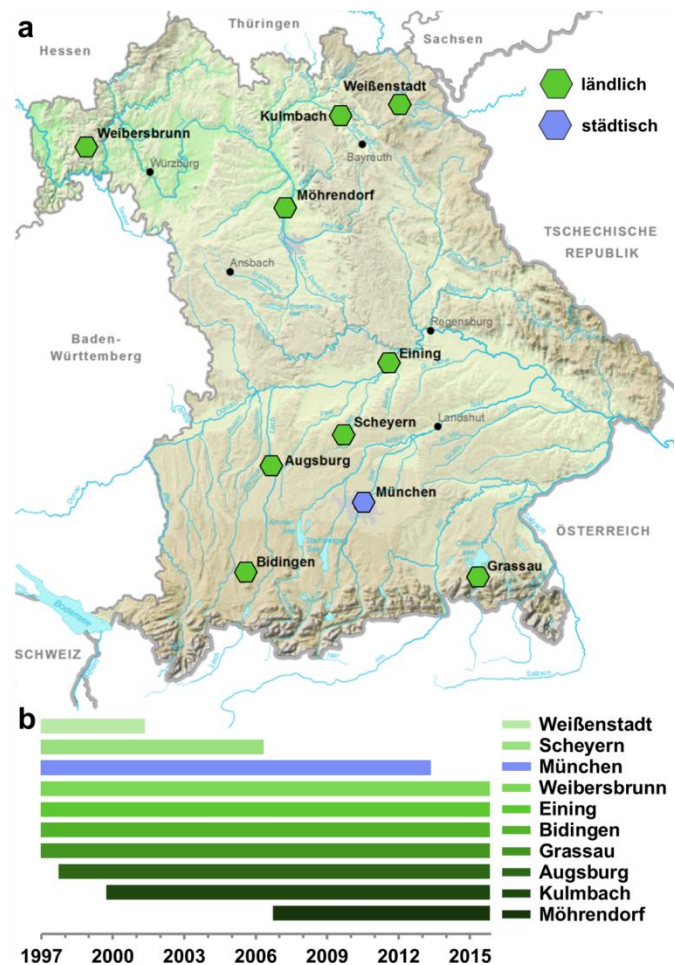


Abb. 1: Lage (a) und Betriebsdauer (b) der immissionsökologischen Dauerbeobachtung in Bayern.

Zur Beurteilung der Immissionsbelastung durch PCB und PCDD/F und deren Wirkung auf das Ökosystem wendet das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) seit Mitte der 1990er Jahre aktives Biomonitoring mit Indikatorpflanzen an. Dabei werden Gras- und Grünkohlkulturen an ausgesuchten Standorten aufgestellt und für einen definierten Zeitraum exponiert. Das, nach VDI-Richtlinien standardisierte, Monitoring ermöglicht den Vergleich ermittelter Schadstoffwirkungen und Akkumulationen an verschiedenen Standorten und dient als Grundlage zur Beurteilung der Hintergrundbelastung.

Methoden

Das bayernweite immissionsökologische Messnetz des LfU umfasste im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte insgesamt 10 Dauerbeobachtungsstationen (DBS), aktuell werden noch 7 DBS betrieben (Abb. 1 b). Die DBS sind überwiegend von Luftmassen aus dem ländlichen Hintergrund geprägt, eine Ausnahme bildet der Standort München (Abb. 1 a).

Beim aktiven Biomonitoring mit standardisierten Gras- (VDI 3957 Blatt 2) und Grünkohlkulturen (VDI 3957 Blatt 3) lässt sich der immissionsbedingte Stoffeintrag in Ökosysteme über die Akkumulation in den Indikatorpflanzen erkennen. Alle Pflanzen werden in kontrolliertem Substrat, ohne Kontakt zum Untergrund, auf einer Höhe von 1,5 m exponiert. Dies garantiert den ausschließlichen Schadstoffeintrag durch die Luft sowie eine bestmögliche Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Standorten.

Die Expositionszeit der Graskulturen (*Lolium multiflorum* Lam. ssp. *italicum*) beträgt vier Wochen. Pro Standort werden von Mai bis September nacheinander 5 Expositionsserien ausgebracht. Dabei werden zeitgleich 6 Kulturen pro Standort exponiert. Von den 5 Expositionsserien werden die Serien 1-3 zu einer Mischprobe zusammengefasst. Somit sind jährlich pro Standort 3 Untersuchungen (Mai-Juli, August und September) verfügbar. Die Exposition der Grünkohlkulturen findet einmal jährlich über einen Zeitraum von 8 Wochen von Oktober bis November statt. An jedem Standort werden vier Grünkohlpflanzen exponiert.

Zur Beurteilung der Schadstoffbelastung der Indikatorpflanzen wird ausschließlich der Biomassezuwachs beprobt. Sowohl bei Beginn der Exposition als auch bei der Probenahme wird auf eine geringstmögliche Kontamination geachtet. Das geerntete Probenmaterial wird in Aluminiumfolie verpackt und in luftdichten PE-Beuteln verwahrt. Die Proben werden gekühlt transportiert ($< 4^{\circ}\text{C}$) und bis zu ihrer Aufbereitung und Analyse bei -18°C gelagert. Das Probenmaterial wird nach dem Soxhlet-Verfahren mit Toluol extrahiert. Im Vorlauf der Messung mit Gaschromatografie/ hochauflösender Massenspektrometrie (GC-HRMS) wird eine mehrstufige flüssigchromatographische Trennung der PCB und PCDD/F von der organischen Matrix durchgeführt. Mit diesem Verfahren wird für die 17 untersuchten Kongenere der PCDD/F eine Bestimmungsgrenze von 0,01 bis 0,02 ng kg^{-1}TS erreicht. Für die 18

betrachteten Kongenere der PCB (6 Indikator-PCB (iPCB) + 12 dioxinähnliche PCB (dIPCB)) liegt die Bestimmungsgrenze bei 0,2 ng kg^{-1}TS für iPCB und mono-ortho dIPCB und bei 0,05 ng kg^{-1}TS für die non-ortho dIPCB.

Die Ergebnisse des langjährigen Umweltmonitorings sind als Summe der iPCB, dIPCB-TEQ (Toxizitätsäquivalent nach WHO 2005; Van den Berg et al. (2006)) und PCDD/F-TEQ (WHO 2005) dargestellt. Es wird zwischen ländlichen und städtischen Standorten unterschieden (siehe Abb. 1). Alle Werte ländlicher Standorte wurden pro Expositionsserie in einem Boxplot zusammengefasst. Der städtische Standort (München) fließt hingegen mit Einzelwerten in die Abbildungen ein. Zur Bestimmung etwaiger Trends in den Zeitreihen wurden exponentielle Regressionen berechnet, ihr Bestimmtheitsmaß und ihr Signifikanzwert sind in den folgenden Abbildungen angegeben. Bei signifikanten Trends sind die Regressionskurven in den Abbildungen integriert.

Ergebnisse und Diskussion

Zeitreihen der Indikator-PCB (iPCB)

Indikator-PCB werden seit 1997 (Grünkohl) bzw. 2000 (Graskultur) bestimmt. In Abbildung 2 sind die Summen der iPCB für die ländlichen Standorte sowie für München dargestellt. Auffällig sind die deutlich erhöhten Konzentrationen am städtischen Standort. Über den gesamten Beobachtungszeitraum sind die Werte sowohl im Grünkohl als auch bei Graskultur um ca. den Faktor 5 erhöht.

Für beide Indikatorpflanzen ist eine klare Abnahme der iPCB-Konzentrationen bis zum Jahr 2009 zu erkennen. In den Graskulturen nahm die Konzentration an den ländlichen Standorten um 88 % ab (von 4,04 auf 0,47 $\mu\text{g kg}^{-1}\text{TS}$, Start- und Endpunkt der Regressionskurve). In München zeigten die Graskulturen über den gleichen Zeitraum einen Rückgang um 79 % (von 11,20 auf 2,31 $\mu\text{g kg}^{-1}\text{TS}$). Mit einer Abnahme um 80 % (von 5,92 auf 1,17 $\mu\text{g kg}^{-1}\text{TS}$) gingen die Konzentrationen im Grünkohl im ländlichen Hintergrund etwas weniger stark zurück als in den Graskulturen. Am städtischen Standort hingegen konnte kein signifikanter Rückgang der iPCB beobachtet werden.

Die deutlichen Konzentrationsabnahmen bis 2009 sprechen für eine erfolgreiche Umsetzung der PCB/PCT-Abfallverordnung (PCBAbfallV vom 26. Juni 2000), nach welcher bis Ende 2010 alle PCB aus geschlossenen Anwendungen fachgerecht zu entsorgen waren. Seit 2009 ist für die iPCB an keinem der Standorte eine weitere signifikante Abnahme zu erkennen. Die Werte haben sich bis heute in beiden Indikatorpflanzen auf einem stabilen Niveau eingependelt. Dabei finden sich im Grünkohl ca. doppelt so hohe Konzentrationen wie in den Graskulturen. Dieser konstante Eintrag spricht für die andauernde Anwesenheit von PCB-Quellen mit relativ schwachen aber konstanten Emissionen. Der gleichbleibende Eintrag über ganz Bayern weist zusätzlich auf eine räumlich homogene Verteilung dieser Quellen hin. Potenzielle Quellen sind vermutlich offene PCB-Anwendungen (z.B. PCB-haltige Schutzanstriche oder Dehnungsfugen an Bauwerken).

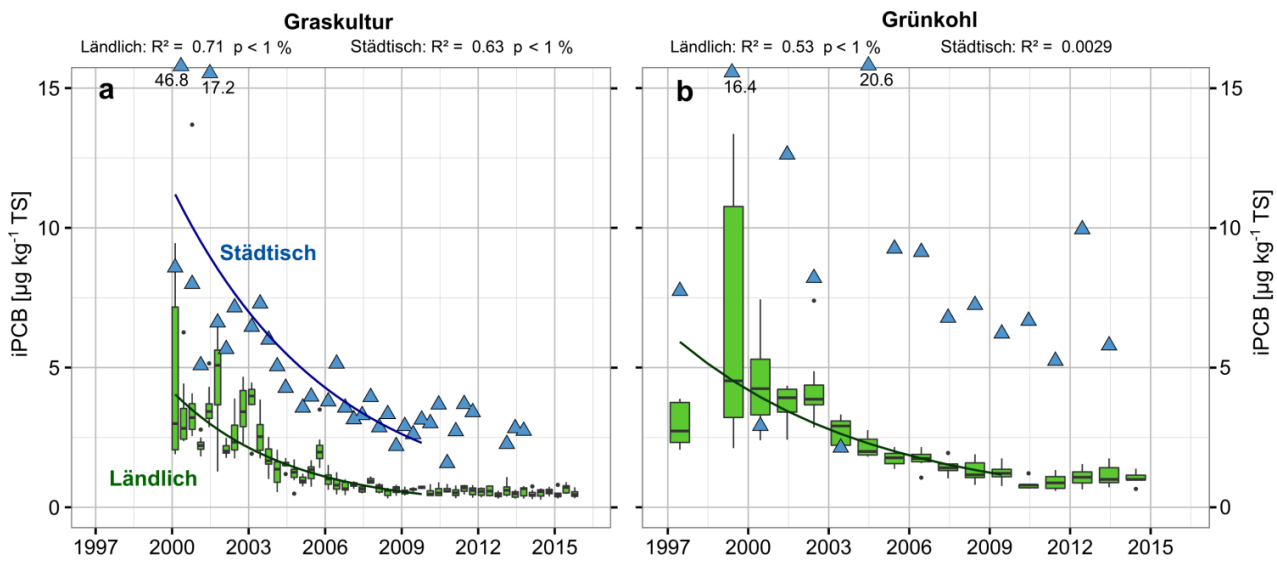


Abb. 2: Zeitreihen der iPCB-Konzentrationen in Graskultur (a) und Grünkohl (b) an ländlichen Standorten (grüne Boxplots) und in München (blaue Dreiecke). Bei signifikanten Trends sind Trendlinien eingezeichnet.

Zeitreihen der dioxinähnlichen PCB (dIPCB)

Das Biomonitoring für dIPCB wurde im Jahr 2002 begonnen. In Abbildung 3 sind die Zeitreihen der dIPCB-Konzentrationen als WHO-TEQ dargestellt. Ein signifikant rückläufiger Trend des dIPCB-TEQ ist in den Graskulturen weder im ländlichen Hintergrund noch am städtischen Standort zu erkennen. Dennoch sind die Konzentrationen heute niedriger als zu Beginn der Messreihe. Am städtischen Standort sind die Werte gegenüber dem ländlichen Hintergrund deutlich erhöht. Unter den ländlichen Standorten befindet sich ein einzelner Standort (Bidingen) mit ebenfalls konstant erhöhten Werten (orange Kreise in Abb. 3 a). Hier scheint eine lokale dIPCB-Quelle vorhanden zu sein, bezüglich der iPCB zeigt der Standort Bidingen keine erhöhten Werte. Im Grünkohl befinden sich die dIPCB-Konzentrationen auf vergleichbarem Niveau wie in den

Graskulturen, mit dem Unterschied, dass im ländlichen Hintergrund ein signifikant rückläufiger Trend zu beobachten ist (Abb. 3 b; Rückgang um 60 % von 0,155 auf 0,062 ng WHO-TEQ kg^{-1} TS). Der städtische Standort zeigt dagegen keine Abnahme. Der nur geringfügige Rückgang der dIPCB-Konzentrationen, im Vergleich zu den iPCB, ist wahrscheinlich auf die photolytische Dechlorierung bestimmter PCB-Kongeneren zurückzuführen. Ortho-substituierte Chloratome können leichter durch UV-Strahlung von ihren Positionen entfernt werden als meta- und para-substituierte Atome (Miao et al., 1999). So kann sich aus unterschiedlichen Vorläuferkongeneren beispielsweise präferenziell PCB-126 bilden (Weber & Herold, 2015), welches weniger anfällig für die Photolyse ist und durch seinen hohen TEF-Wert von 0,1 den Rückgang des dIPCB-TEQ abschwächt.

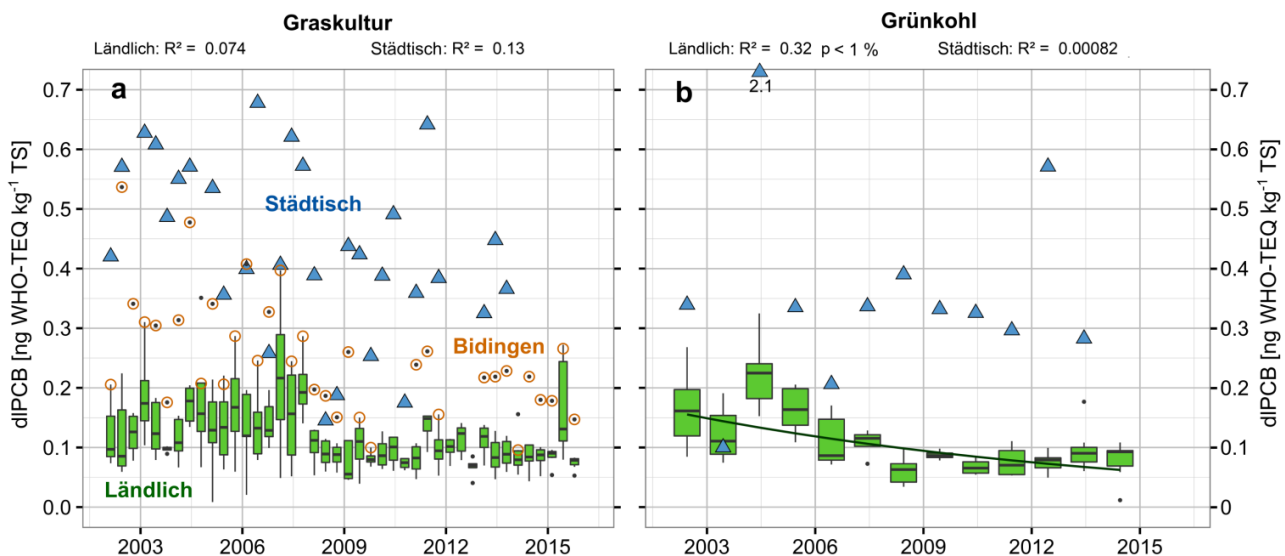


Abb. 3: Zeitreihen des dIPCB-TEQ in Graskultur (a) und Grünkohl (b) an ländlichen Standorten (grüne Boxplots) und in München (blaue Dreiecke). Bei signifikanten Trends sind Trendlinien eingezeichnet.

Zeitreihen der Dioxine/Furane (PCDD/F)

Die PCDD/F-Konzentrationen in Graskultur und Grünkohl zeigen einen kontinuierlichen Rückgang. In Graskulturen (Abb. 4 a, hier nur August dargestellt) wurde seit 1997 im ländlichen Hintergrund eine Verminderung um 87 % beobachtet (von 0,274 auf 0,035 ng WHO-TEQ kg⁻¹ TS), am städtischen Standort gingen die Werte bis 2013 um 68 % zurück (von 0,29 auf 0,092 ng WHO-TEQ kg⁻¹ TS). In Grünkohl (Herbst) werden generell stärker schwankende und höhere PCDD/F-TEQ-Konzentrationen vorgefunden (Abb. 4 b), die Abnahme im ländlichen Raum ist zudem weniger stark ausgeprägt (- 63 %; von 0,508 auf 0,187 ng WHO-TEQ kg⁻¹ TS) als in den Graskulturen und die Werte am städtischen Standort zeigten bis 2013 keine signifikante Veränderung. In den ersten Jahren der Dauerbeobachtung konnten am städtischen Standort weder im Gras noch im Grünkohl erhöhte PCDD/F-Konzentrationen gegen-

über dem ländlichen Hintergrund beobachtet werden. Unterschiede zwischen August- (Abb. 4 a) und Herbstexpositionen (Abb. 4 b) lassen sich u.a. darauf zurückführen, dass die Emissionen der wesentlichen Quellen von der Jahreszeit abhängig sind. Dominierende Quellen sind Kleinf Feuerungsanlagen, die vorwiegend im Herbst und Winter in den Ballungsräumen betrieben werden. Die Anzahl an Kleinf Feuerungsanlagen in Deutschland hat sich im Laufe der letzten Jahrzehnte erhöht (Ebert und Voigtländer, 2016), dennoch gehen die PCDD/F-Immissionen bis heute stetig zurück. Ein möglicher Grund dafür könnte ein Rückgang in der Verbrennung von PCP-behandeltem (Pentachlorphenol) Altholz sein, welche die PCDD/F-Emission erheblich erhöht (Launhardt et al., 1998). Mit der PCP-Verbotsverordnung von 1989 sowie der Altholzverordnung von 2002 wurde die Verfügbarkeit von PCP-haltigen Hölzern sukzessive reduziert.

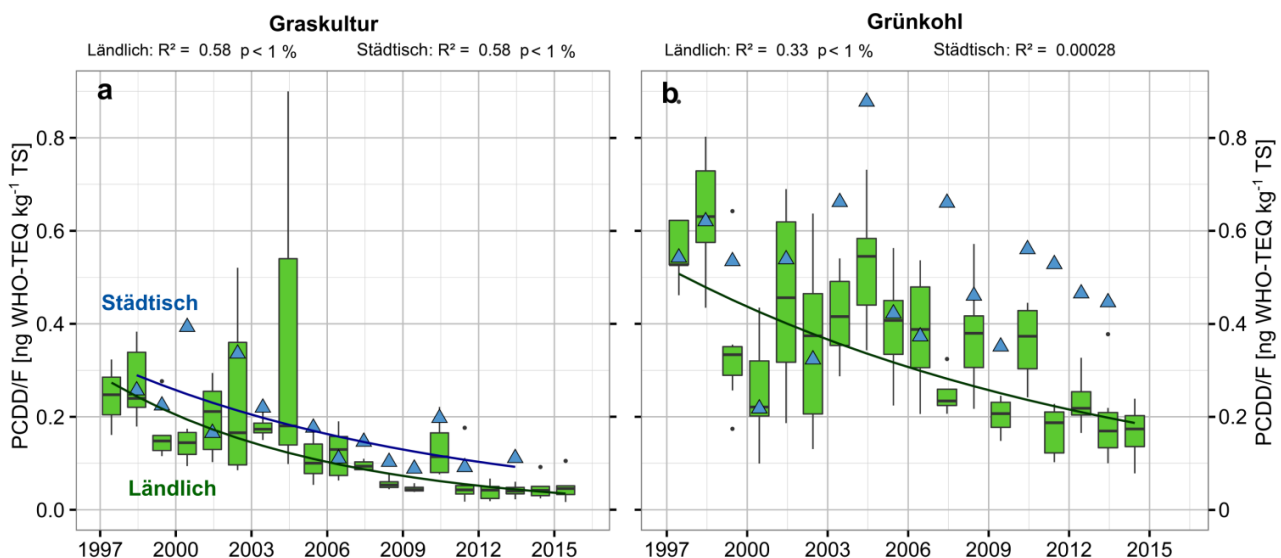


Abb. 4: Zeitreihen des PCDD/F-TEQ im August (Graskultur, a) und Oktober/November (Grünkohl, b) an ländlichen Standorten (grüne Boxplots) und in München (blaue Dreiecke). Bei signifikanten Trends sind Trendlinien eingezeichnet.

Schlussfolgerungen und Ausblick

Seit Beginn der Beobachtungen konnten generelle Abnahmen der Einträge von PCB und Dioxinen/Furanen dokumentiert werden. Dass sich insbesondere die Indikator PCB nun auf einem niedrigen gleichbleibenden Niveau eingestellt haben, weist auf fortwährende Quellen aus dem Bereich der offenen Anwendungen hin. Dioxinähnliche PCB zeigen heute im Mittel nur etwas geringere Einträge als zu Beginn der Beobachtungen. Dies ist wahrscheinlich auf selektive photolytische Dechlorierung bestimmter Kongenergruppen und die daraus folgende Anreicherung von PCB-126 zurückzuführen. Es ist offenkundig, dass auch Jahrzehnte nach dem Anwendungsverbot noch immer relevante Umweltquellen für PCB vorhanden sind und die Auseinandersetzung mit diesen Schadstoffen weiter von Bedeutung ist.

Literatur

Behnke, A., Böhnhardt, A., Bussian, B., Blondzik, K., Dauert, U., Gärtner, P., Giese, E., Juhlich, K., Konietzka, R., Knetsch, G., Markard, C., Minkos, A., Moriske, H.-J., Plickert, S., Pirntke, U., Rappolder, M., Schmidt, S., Schroeter-Kermani, C. & Utermann, J. (2014) Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten. Umweltbundesamt, Fachgebiet II 2.6 Maßnahmen des Bodenschutzes.

Detzel, A., Patyk, A., Fehrenbach, H., Franke et al. (1998) Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. FuE-Vorhaben 360 12 008, im Auftrag des Umweltbundesamtes. UBA-Texte 74/98. Berlin.

Diefenbacher, P. S., Gerecke, A. C., Bogdal, C. & Hungerbühler, K. (2015) Spatial distribution of atmospheric PCBs in Zurich, Switzerland: Do joint sealants still matter? Environmental Science & Technology, 50(1), 232-239.

Ebert, M. & Voigtländer, C. (2016) Aktuelle Zahlen zur Energieversorgung in Bayern – Prognose für die Jahre 2014 und 2015. Leipziger Institut für Energie GmbH im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie, München.

Launhardt, T., Hurm, R., Schmid, V. & Link, H. (1998) Dioxin- und PAK-Konzentrationen in Abgas und Aschen von Stückholzfeuerungen. Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (BayStMLU), München, Reihe Materialien, 142.

Miao, X. S., Chu, S. G., & Xu, X. B. (1999) Degradation pathways of PCBs upon UV irradiation in hexane. *Chemosphere*, 39(10), 1639-1650.

Van den Berg, M., Birnbaum, L. S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., ... & Rose, M. (2006) The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences*, 93(2), 223-241.

VDI-Richtlinie 3957 Blatt 2 (2016) Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Biomonitoring) – Verfahren der standardisierten Graskultur. Beuth-Verlag, Berlin.

VDI-Richtlinie 3957 Blatt 3 (2008) Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Biomonitoring) – Verfahren der standardisierten Exposition von Grünkohl. Beuth-Verlag, Berlin.

Weber, R., & Herold, C. (2015) Anhang 1: PCB im Bausektor und daraus freigesetzte Emissionen – eine Bestandsaufnahme und Neubewertung. (109 Seiten) In: Weber, R., Hollert, H., Kamphues, J., Ballschmiter, K., Blepp, M., Herold, C.: Analyse und Trendabschätzung der Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln mit ausgewählten POPs und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder mit dem Ziel pfadbezogener Ursachenaufklärung. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Forschungskennzahl 3712 65 407 1, im Auftrag des Umweltbundesamtes, UBA-Dokumentationen 114/2015, Dessau-Roßlau.

Korrespondenzautor:

Dr. Stefan Gonser
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Schloss Steinenhausen
D-95326 Kulmbach



Führt der Einsatz moderner Pflanzenschutzmittel zur Mobilisierung alter DDT-Rückstände in landwirtschaftlichen Nutzflächen?

Philipp Weller (p.weller@hs-mannheim.de), Julia Neitsch (j.neitsch@hs-mannheim.de)

Zusammenfassung

Aufgrund der hohen Persistenz von DDT gegenüber biotischem und abiotischem Abbau finden sich bis heute noch in einigen Regionen Deutschlands signifikante Rückstände in den Böden landwirtschaftlicher Nutzflächen. Je nach Art der dort kultivierten Nutzpflanzen kann es zu „Nachbaurückständen“ kommen, also zu relativ geringen Mengen an Rückständen von DDT und dessen Metaboliten DDE und DDD („DDX“) in der Nahrungspflanze. Dies steigert zum einen langfristig den Wiedereintrag in die Nahrungskette und zum anderen führen derartige Spurenkontaminationen immer häufiger zur Ablehnung der Ware durch Supermarktketten. In der modernen Landwirtschaft werden im großen Maßstab Pflanzenschutzmittel eingesetzt, sowohl im konventionellen als auch im biologischen Anbau. Die verwendeten Formulierungen weisen nahezu ausnahmslos hohe Gehalte an Tensiden, vor allem an nicht-ionischen Verbindungen, auf. In der Literatur sind zwar zahlreiche Beispiele dafür zu finden, dass sich lipophile Kontaminanten, wie DDX oder PCBs mithilfe von Tensiden im Boden mobilisieren lassen, allerdings wurden Effekte der Anwendung tensidhaltiger Pestizidformulierungen im Rahmen üblicher Spritzprotokolle nicht untersucht. Es liegt nahe, dass solche Formulierungen ähnliche Effekte zeigen. In dieser Studie wurde eine landwirtschaftlich genutzte Fläche von ca. 1 ha mit dem Kürbis *Cucurbita maxima* unter Realbedingungen kultiviert. Die Fläche wurde in drei Bereiche unterteilt: konventionelle Pflanzenschutzmittelbehandlung, biologische Pflanzenschutzmittelbehandlung und eine unbehandelte Kontrollfläche. Über die gesamte Kultivierungszeit wurde der Boden regelmäßig beprobt und analysiert. Auf der biologisch bewirtschafteten Fläche zeigte sich eine um Faktor zwei erhöhte Extrahierbarkeit von DDX aus den Bodenproben, in den Schüttelversuchen nach OECD sogar eine Steigerung des Gehaltes um das Dreifache. Die Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass eine moderne Pflanzenschutzmittelbehandlung einen unvorhersehbaren signifikanten Einfluss auf die Mobilisierung von Altlasten wie DDX und somit auch auf die Bioverfügbarkeit für Pflanzen haben kann.

Einleitung

Der Einsatz von Pestiziden ist aus der modernen Landwirtschaft nicht mehr wegzudenken und unterliegt einem ständigen Wandel. Vor allem alte Wirkstoffklassen, wie Organochlorpestizide der ersten Generation, sind heute verboten, da sich zum Teil persistente Eigenschaften zeigten und/oder unerwünschte toxische Effekte auftraten. Das früher als

Wunderwaffe propagierte Insektizid DDT ist ein Paradebeispiel für den geradezu sorglosen Umgang mit Pflanzenschutzmitteln. Bereits 1972 wurde der landwirtschaftliche Einsatz in Deutschland verboten. Trotzdem erfolgte erst im Jahre 2004 die Einstufung als POP (persistent organic pollutant) durch die Stockholmer Konvention, was ein weltweites Verbot in der Landwirtschaft zur Folge hatte. Nach wie vor ist der Einsatz zur Vektorkontrolle von Malaria in Ländern der Dritten Welt noch zugelassen.

Auch nach 40 Jahren ist DDT, vor allem in der Intensivlandwirtschaft wegen der hohen Persistenz immer noch ein aktuelles Thema. Für den Expositionsweg Boden – Mensch existiert eine DDX-Rückstandsdefinition (z.B. für Bauland), es gibt aber keine Höchstmenge im Bundes-Bodenschutzgesetz¹ für den Expositionsweg Boden – Pflanze. Dies hat zur Folge, dass das Interesse an teuren Boden-sanierungen landwirtschaftlicher Fläche gering ist. In Deutschland sind durchaus DDX-Bodenwerte bis zu 200 µg/kg zu finden². Allerdings sind dies vergleichsweise geringe Werte, denn sog. „Hotspots“, wie sie beispielsweise in der Türkei zu finden sind, weisen Werte bis zu 2700 µg/kg Boden auf³.

Die Anzahl der auf dem Markt verfügbaren Agrochemikalien steigt stetig. Zu den wichtigsten Produkten zählen neben Pestiziden auch Düngemittel, Chemikalien für das Bodenmanagement (z.B. Nitrifikationsinhibitoren) oder auch Pflanzenstärkungsmittel. Die meisten dieser Produkte werden als Aerosole durch Versprühen appliziert. Das führt dazu, dass die Produkte auf oder in den Boden gelangen, sei dies nun Intention oder zufällige Abdrift. Moderne Pflanzenschutzmittel sind komplexe Formulierungen, deren Zusammensetzung weit über den Wirkstoff hinausgeht. Tenside, Verdickungsmittel, Spreitmittel und Frostschutzmittel sind nur einige Bestandteile typischer Produkte, die dabei helfen, Dosierung und Applikation für den Anwender zu vereinfachen und vor allem die Effizienz zu steigern. Der Hauptbestandteil neben Wirkstoffen sind dabei in der Regel oberflächenaktive Substanzen, meist nicht-ionische Tenside (z.B. Triton X oder Tweens). Als Folge gelangen daher neben den Wirkstoffen auch große Mengen an Tensiden in die Umwelt und vor allem auf die Böden.

Während sich zahlreiche Studien bereits damit befasst haben, ob und wie sich Tenside zur Sanierung vor allem von DDX-belasteten Böden einsetzen lassen, war dies bemerkenswerterweise noch nicht der Fall für tensidhaltige Pflanzenschutzmittelformulierungen. Es ist mehr als wahrscheinlich, dass die Applikation solcher Produkte auf belasteten Böden

zumindest teilweise vergleichbare Effekte hervorruft, wie die Anwendung einer reinen Tensidlösung^{4,5}.

Ein solcher Effekt könnte weitreichende Folgen für Landwirte haben: Einige Kulturen, besonders Pflanzen der Gattung *Cucurbitacea*, sind bekannt für ihr Akkumulationsverhalten gegenüber DDX und werden daher auch als Kandidaten für Phytosanierungskonzepte von kontaminierten Böden diskutiert.

Würde nun die Mobilität von DDX durch Anwendung eines tensidhaltigen Pflanzenschutzmittels im Boden erhöht, könnte dies grundsätzlich auch zu einer erhöhten Bioakkumulation in der Pflanze führen.

Um dieser Hypothese nachzugehen, wurde ein Freilandversuch mit Kürbispflanzen durchgeführt, bei dem eine Parzelle von ca. 1 ha Größe in drei Sektionen eingeteilt wurde: ein Teil zur Kontrolle, ein Teil mit konventioneller Spritzfolge und der letzte Teil nach Biolandbauverordnung. Die Düngung wurde auf allen Flächen nach konventioneller Richtlinie durchgeführt um vergleichbare Bedingungen zu schaffen.

Die Verfolgung der Bodenmobilität von Wirkstoffen ist hochkomplex und verwendet typischerweise radioaktive Isotope, die im Freiland nicht eingesetzt werden können. Für eine Abschätzung des Einflusses der jeweiligen Pestizidbehandlung wurden daher die Gehalte der beiden Kompartimente Boden, hier der unlösliche organische Kohlenstoffanteil (SOC) und der Wasserfraktion mit dem gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) herangezogen.

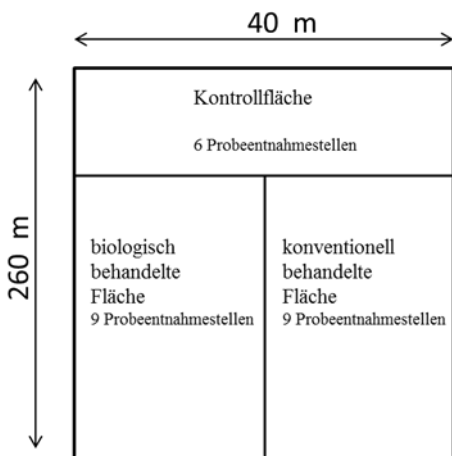


Abb. 1: Aufteilung der Versuchsfläche

Material und Methoden

Die Agrarfläche wurde in drei Sektionen aufgeteilt (Kontrollfläche, konventionelle und biologische Behandlung, siehe Abb. 1) und nach DIN-ISO 10381-1 an insgesamt 24 Stellen (6 Kontrollen, 9 konventionell, 9 biologisch) mithilfe eines Probenbohrers bis in 30 cm Tiefe beprobt. Die Probenahme erfolgte jeweils vor der Applikation eines Pflanzenschutzmittels, 1 Woche danach und schließlich 2 Monate nach der letzten Applikation. Vor der Weiterverarbeitung wurde der Boden für 48 h bei 22 °C über P₂O₅ getrocknet.

Für das Kompartiment Wasser wurde modellhaft ein Batchversuch nach OECD-Guideline #106 durchgeführt, bei dem der Einfluss des im Versuch verwendeten Tween-basierten biologischen Produktes gemessen wurde. Dafür wurden Aliquote vom Boden aus der Kontrollzone mit dem Produkt behandelt, wobei die dafür eingesetzte Menge der üblichen Dosierempfehlung des Herstellers entsprach.

Die Extraktion erfolgte mittels beschleunigter Lösungsmittelextraktion (ASE) nach Tao et al.⁶, der Extrakt wurde dann säulenchromatographisch mittels Florisil-Säule gereinigt⁷.

Die so gereinigten Extrakte wurden mittels GC-MS (Agilent 6890/5973, Waldbronn) im SIM-Modus und EI-Ionisation gemessen⁷. Als interne Standards wurden PCB80 (Extraktionskontrolle) und Quinotozen (Überwachung der Säulenqualität) verwendet.

Ergebnisse

Die summarische DDX-Hintergrundbelastung im Boden lag bei dieser Freilandstudie zwischen 40-60 µg/kg, wie es für den Südwesten Deutschlands typisch ist. Diese Gehalte sind natürlich weit entfernt von den Werten, wie sie beispielsweise in Asien⁸ oder den USA⁹ vorzufinden sind, aber auch solche „geringen“ DDX Kontaminationen können für Landwirten zum Problem werden. Je nach Kultur und Rückstandslevel im Boden kann es zu nachweisbaren DDX-Rückständen in der Pflanze kommen, was häufig zur Ablehnung der Produkte durch den Handel führt.

Die DDX-Bodengehalte der Versuchsfläche zeigten die Rückstandswerte eine Normalverteilung der Daten und keinen signifikanten Unterschied der drei Sektionen (P > 0.05).

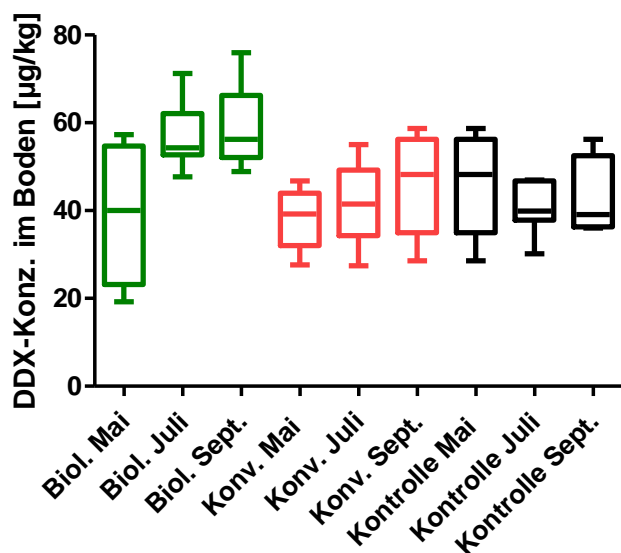


Abb. 2: Box-Whisker-Plots der Verteilung der organisch extrahierbaren DDX-Gehalte aus dem Boden (biologische Behandlung (n=27), konventionelle Behandlung (n=27), unbehandelte Fläche (n=18)).

Der Einfluss der Pflanzenschutzmittelbehandlung auf die Extrahierbarkeit von DDX aus dem Boden wird in Abbildung 2

deutlich: die Extrahierbarkeit von DDX nach der biologischen Pflanzenschutzmittelbehandlung ist signifikant höher als nach Behandlung mit den konventionellen Produkten und der unbehandelten Kontrollfläche⁹. Der Effekt auf der biologisch bewirtschafteten Fläche ließ sich auf ein bestimmtes Produkt eingrenzen. Untersuchungen des Produktes ergaben, dass dieses zu ca. 4 % aus dem Wirkstoff Azadirachtin und zu ca. 96 % aus einem Gemisch aus Pflanzenöl und Tween-basierten Tensiden besteht (ca. 75:25 w/w). Azadirachtin ist ein Bestandteil des Neembaum-Öls, welches aus den Samen des afrikanischen Neembaums gewonnen wird und inhibiert die Chitinbiosynthese bei Insekten, vor allem im Larvenstadium. Azadirachtin ist neben den natürlichen Pyrethroiden eine der wenigen insektizid wirksamen Substanzen, die im Biolandbau eingesetzt werden dürfen.

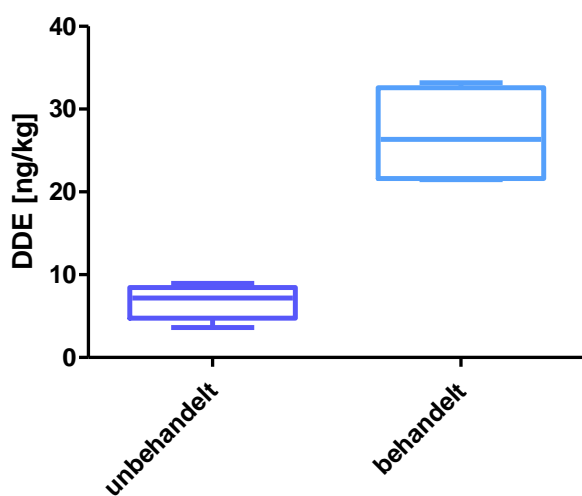


Abb. 3: DDE-Konzentration im Überstand eines Batch-Versuches, unbehandelter Boden (nur Zugabe von Wasser) und behandelte Probe (Zugabe von Azadirachtin A Formulierung entsprechend der Dosierung einer Sprühapplikation), n=10. Signifikanzniveau $P < 0.05$ berechnet über ANOVA.

Ein ähnliches Ergebnis zeigte sich bei der Analyse der Wasserfraktion aus dem Batchversuch. Hierbei war der Gehalt an DDE in der mit dem biologischen Pflanzenschutzmittel behandelten Bodenprobe um das Dreifache im Vergleich zur Kontrolle erhöht (Abbildung 3). Diese Zunahme an DDE in der Wasserfraktion könnte auch eine erhöhte Bioverfügbarkeit für Pflanzen und Mikroorganismen bedeuten. Die Untersuchung des Effektes auf die derart kultivierten Pflanzen ist Gegenstand derzeitiger Arbeiten, erste Ergebnisse deuten aber einen vergleichbaren Effekt an.

Die Ergebnisse dieser Studie deuten darauf hin, dass der Einsatz von Pflanzenschutzmitteln unter Umständen einen signifikanten Einfluss auf die Mobilität von DDX-Kontaminationen im Boden haben kann, selbst wenn es sich um eine Sprühapplikation mit dem Wirkziel Pflanze handelt. Einen besonderen Einfluss zeigen offenbar insbesondere Tenside der Tween-Klasse. Es ist auch als wahrscheinlich anzusehen, dass sich dieser Effekt nicht nur auf DDX beschränkt, sondern auch für andere lipophile Kontaminanten gilt. Diese (teureren) Ten-

side werden überwiegend im Biolandbau eingesetzt, da sie aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden können und gut bioabbaubar sind, während in den konventionellen Produkten meist Fettalkoholalkoxylylate oder Polyethylenglycole eingesetzt werden.

Diese Beobachtung ist im höchsten Maße relevant für Landwirte, die in erster Linie abhängig von den Spritzmittel-Empfehlungen und dem Zeitpunkt der Bodenanalysen sind, die in regelmäßigen Abständen gefordert werden und welche je nach Zeitpunkt vorangegangener Pestizidbehandlung zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können – Spritzmittel-Empfehlungen, die möglicherweise auch einen Einfluss auf die Bioakkumulation von Kontaminanten in den kultivierten Pflanzen haben könnten.

Literatur

- 1 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG).
- 2 Geuß U., Hangen E., Schilling B., Spörlein P. Hintergrund-werte von anorganischen und organischen Schadstoffen in Böden Bayerns. Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), 2011.
- 3 Isleyen, M.; Sevim, P.; White, J. C. Accumulation of weathered p,p'-DDTs in hybridized *Cucurbita pepo* cultivars. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2012, 31 (8), 1699–1704; DOI 10.1002/etc.1887.
- 4 Lunney, A. I.; Rutter, A.; Zeeb, B. A. Effect of organic matter additions on uptake of weathered DDT by *Cucurbita pepo* ssp. *pepo* cv. Howden. *International Journal of Phytoremediation* 2010, 12 (4), 404–417; DOI 10.1080/15226510903051773.
- 5 Lunney, A. I.; Zeeb, B. A.; Reimer, K. J. Uptake of weathered DDT in vascular plants: Potential for phytoremediation. *Environmental Science and Technology* 2004, 38 (22), 6147–6154; DOI 10.1021/es030705b.
- 6 Tao S.; Guo L.Q.; Wang X.J.; Liu W.X.; Ju T.Z.; Dawson R.; Cao J.; Xu F.L.; Li B.G. Use of sequential ASE extraction to evaluate the bioavailability of DDT and its metabolites to wheat roots in soils with various organic carbon contents. *Science of the Total Environment* 2004, 320 (1), 1–9; DOI 10.1016/S0048-9697(03)00452-2.
- 7 Neitsch, J.; Schwack, W.; Weller, P. How do modern pesticide treatments influence the mobility of old incurred DDT contaminations in agricultural soils? *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2016; DOI 10.1021/acs.jafc.6b03168.
- 8 White, J. C.; Parrish, Z. D.; Isleyen, M.; Gent, M. P.; Iannucci-Berger, W.; Eitzer, B. D.; Mattina, M. J. I. Uptake of weathered p,p'-DDE by plant species effective at accumulating soil elements. *Microchemical Journal* 2005, 81 (1), 148–155; DOI 10.1016/j.microc.2005.01.010.
- 9 Isleyen, M.; Sevim, P.; White, J. C. Accumulation of weathered p,p'-DDTs in grafted watermelon. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2012, 60 (4), 1113–1121; DOI 10.1021/jf204150s.

Korrespondenzautor:

Prof. Dr. Philipp Weller
 Institut für Instrumentelle Analytik
 Fakultät Biotechnologie
 HAW Mannheim
 Paul-Wittsack-Strasse 10
 68163 Mannheim



Wastewater ozonation and related formation of N-oxides

Sylvain Merel (sylvain.merel@uni-tuebingen.de), Sascha Lege (sascha.lege@ifg.uni-tuebingen.de),

Jorge E. Yanez (jorge-eduardo.yanez-heras@uni-tuebingen.de),

Christian Zwiener (christian.zwiener@uni-tuebingen.de)

Abstract

The discharge of effluents from wastewater treatment plants is one of the main sources of contaminants in surface water. In order to decrease such contamination, many conventional wastewater treatment plants are being upgraded to perform ozonation. While ozone reacts with many chemicals and reduce their concentration, some transformation products are formed. Some studies have shown that compounds containing a tertiary amine react with ozone to form the corresponding N-oxide, which might still be biologically active. Therefore, this study applies high resolution mass spectrometry in order to assess the N-oxide formation potential during wastewater ozonation.

1. Introduction

Over the last two decades, the constant progress in analytical chemistry made possible the routine analysis of trace organic contaminants in a wide range of matrices, with detection limits in the ng/L range or even below. As a result, several reconnaissance studies in North America [1,2] and Europe [3] have shown the wide contamination of surface water with a large variety of chemicals and particularly with pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). Nowadays, the discharge of treated wastewater effluent appears as the main source for the occurrence of such contaminants in the environment [4]. Therefore, upgrading conventional wastewater treatment plants in order to limit the amount of chemicals released in the environment is largely considered. Among the options available, ozonation of secondary wastewater effluent is of particular interest since the process is already widely applied for drinking water production and proved very effective in transforming trace organic contaminants. However, while ozone reacts with a wide range of wastewater contaminants [5], little is known regarding the transformation products (TPs). The complete mineralization of contaminants will likely not be achieved in a secondary wastewater effluent since the high concentration of natural organic matter would require unrealistic high ozone doses. Under such conditions, the expected degradation of contaminants will remain partial and TPs are formed, which might only differ from the parent compounds in the additional content of one or several atoms of oxygen. For instance, ozone is well-known to react with tertiary amine compounds to form the related N-oxides [6]. Hence tertiary amine PPCPs, including psychoactive drugs and antibiotics, which are extensively reported in wastewater effluents, might only be transformed into their respective N-oxide during ozonation. In fact, while some recent publications reported the occurrence of N-oxides of certain PPCPs [7,8], including venlafaxine and clarithromycin, in ozonated wastewaters, various others

already demonstrated that N-oxides can remain biologically active [9,10]. Therefore, this study aims to provide an overall assessment of potential N-oxide formation during wastewater ozonation. Liquid chromatography with high resolution mass spectrometry and non-target screening methods were used as analytical tools were used for this purpose.

2. Materials and methods

2.1. Sample collection

This study was performed at a major wastewater treatment plant located in Germany. The secondary wastewater effluent was diverted to a pilot scale ozone generator. Ozone was applied at 6.3 mg/L, providing a 0.5 O₃/DOC ratio with a 15 min contact time.

2.2. Sample preparation and analysis

After centrifugation but without preconcentration, these samples were analyzed in triplicate with an Agilent 1260 Infinity liquid chromatography system coupled to an Agilent 6550 Q-TOF mass spectrometer. A sample volume of 100 µL was injected on a C18 column (Agilent Poroshell 120; 2.1 x 100 mm; 2.7 µm particle size), then compounds were eluted with a gradient of water and acetonitrile, both containing 0.1% formic acid. Analytes were subsequently detected through positive electrospray ionization while monitoring the range 50-1000 m/z at acquisition rate of 3 spectra per second.

2.3. Data processing

Data interpretation was performed in several successive steps. First, a deconvolution was performed on each chromatogram with the Agilent algorithm "find compound by molecular feature". Such deconvolution provided a list of compounds occurring in the different samples and defined by three characteristics: accurate mass, retention time and abundance. Then, these compounds were subsequently processed with "Mass Profiler Professional" for statistical analysis. For instance a T-test (p-value < 0.05) was performed in order to characterize compounds with a statistically significant variation of concentration before and after ozonation. Compounds with decreasing concentration after ozonation were considered as precursors while compounds with increasing concentration were considered as TPs. Both types of compounds were then examined and paired according to their Kendrick Mass (KM) and their Kendrick Mass Defect (KMD) with a tolerance of 2 mDa. Indeed, when considering oxygen to define the Kendrick mass, any precursor will have the same KMD as its respective oxide but the KM of the oxide will increase by a multiple of 16 depending on the number of oxygen "added" by ozonation. While this approach does not discriminate different types of

oxygenated species, N-oxides were finally identified and characterized by their relative retention time and targeted MS/MS measurement.

3. Results

3.1. Formation of oxygenated species

The analysis of secondary wastewater samples collected before and after pilot-scale ozonation revealed the occurrence of 1229 compounds. Among these compounds, the T-test showed that 853 were precursors attenuated by ozone and 165 were TPs resulting from ozonation. Pairing together these precursors and TPs according to their KM and KMD confirmed the partial degradation of numerous contaminants (99 compounds) into their potential oxygenated species.

3.2. Assessment of N-oxide formation

The pairs of precursors and oxygenated species previously isolated were further examined according to their relative retention time. Indeed, even though there might be a few exceptions, it is well documented that N-oxides would have a higher retention time than their precursors [11], while the fixation of oxygen on a carbon atom would rather result in a lower retention time. According to this criterion, 27 N-oxides are expected to be formed by addition of a single oxygen atom on the tertiary amine group of water contaminants.

Among these 27 potential N-oxides, 10 could be identified when matching high resolution tandem mass spectrometry measurements with library spectra. Some of them are presented on the KMD plot in Figure 1. Others correspond to sulphiride, diethyltoluamide, clarithromycin, clindamycin and clindamycin sulfoxide. For instance, the case of the antibiotic clarithromycin reacting with ozone to form clarithromycin N-oxide with a higher retention time is shown in Figure 2.

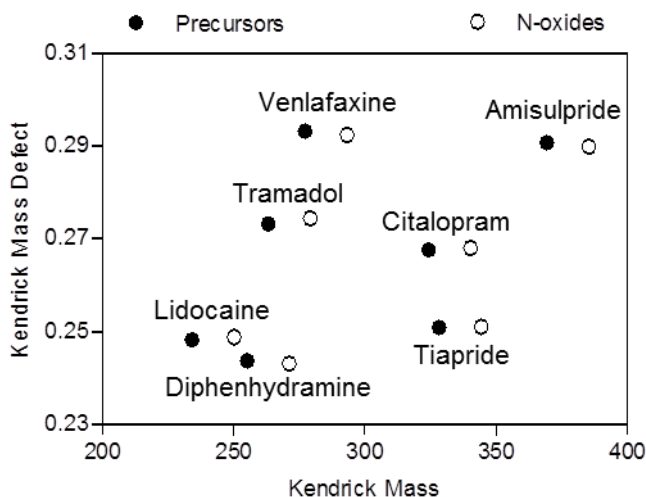


Figure 1: Kendrick Mass Defect (KMD) plot showing the precursors and the N-oxides (2 mDa tolerance) for some selected compounds.

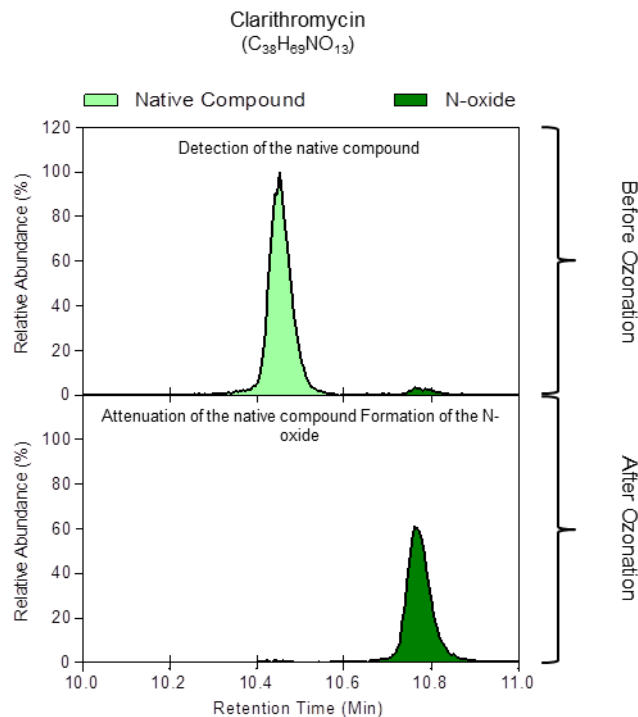


Figure 2: Chromatograms showing the total transformation of clarithromycin during ozonation to form clarithromycin N-oxide.

The impossibility to assign an identity to the remaining potential N-oxides most likely indicate that half of the N-oxides are formed from unknown compounds, therefore indicating the need for larger but specific libraries for water contaminants.

4. Conclusion

This study shows the large potential for N-oxide formation during wastewater ozonation. Therefore, when implementing ozonation for advanced wastewater treatment to reduce the input of micropollutants into receiving water bodies, N-oxides form a class of TPs that should be particularly considered. Given their potential biological activity and their potential reduction to the precursor compound by N-oxide reductase enzymes, N-oxides would require further investigation regarding their toxicological properties and their fate in the environment.

Acknowledgements

The authors thank the staff of Berlin Wasserbetriebe and Kompetenz Zentrum Wasser Berlin, Germany, for providing the samples used in this study.

References

- [1] Focazio, M. J.; Kolpin, D. W.; Barnes, K. K.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B.; Thurman, M. E. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - II) untreated drinking water sources. *Science of the Total Environment* 2008, 402, (2-3), 201-216.
- [2] Kolpin, D. W.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Thurman, E. M.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B.; Buxton, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science & Technology* 2002, 36, (6), 1202-1211.
- [3] Loos, R.; Carvalho, R.; António, D. C.; Comero, S.; Locoro, G.; Tavazzi, S.; Paracchini, B.; Ghiani, M.; Lettieri, T.; Blaha, L.; Jarosova, B.; Voorspoels, S.; Servaes, K.; Haglund, P.; Fick, J.; Lindberg, R. H.; Schwesig, D.; Gawlik, B. M. Eu-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Research* 2013, 47, (17), 6475-6487.
- [4] Mompelat, S.; Le Bot, B.; Thomas, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International* 2009, 35, (5), 803-814.
- [5] Hey, G.; Vega, S.; Fick, J.; Tysklind, M.; Ledin, A.; la Cour Jansen, J.; Andersen, H. Removal of pharmaceuticals in WWTP effluents by ozone and hydrogen peroxide. *Water SA* 2014, 40, 165-174.
- [6] Hübner, U.; von Gunten, U.; Jekel, M. Evaluation of the persistence of transformation products from ozonation of trace organic compounds – a critical review. *Water Research* 2015, 68, 150-170.
- [7] Lajeunesse, A.; Blais, M.; Barbeau, B.; Sauvé, S.; Gagnon, C. Ozone oxidation of antidepressants in wastewater – Treatment evaluation and characterization of new by-products by LC-QToFMS. *Chemistry Central Journal* 2013, 7, (1), 1-11.
- [8] Lange, F.; Cornelissen, S.; Kubac, D.; Sein, M. M.; von Sonntag, J.; Hannich, C. B.; Golloch, A.; Heipieper, H. J.; Möder, M.; von Sonntag, C. Degradation of macrolide antibiotics by ozone: A mechanistic case study with clarithromycin. *Chemosphere* 2006, 65, (1), 17-23.
- [9] Godt, H. H.; Fredslund-Andersen, K.; Edlund, A. H. Amitriptyline N-oxide. A new anti depressant: A clinical double-blind trial in comparison with amitriptyline. *Nordisk Psykiatrisk Tidsskrift* 1971, 25, (3), 237-246.
- [10] Raffa, R. B.; Haslego, M. L.; Maryanoff, C. A.; Villani, F. J.; Codd, E. E.; Connelly, C. D.; Martinez, R. P.; Schupsky, J. J.; Buben, J. A.; Wu, W. N.; Takacs, A. N.; Mckown, L. A. Unexpected antinociceptive effect of the N-oxide (RWJ 38705) of tramadol hydrochloride. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics* 1996, 278, (3), 1098-104.
- [11] Merel, S.; Lege, S.; Yanez Heras, J. E.; Zwiener, C. Assessment of N-oxide formation during wastewater ozonation. *Environmental Science & Technology* 2017, 51, (1), 410-417.

Corresponding author:

Sylvain Merel
 Environmental Analytical Chemistry
 Center for Applied Geosciences (ZAG)
 Eberhard-Karls-Universität Tübingen
 Hölderlinstraße 12
 72074 Tübingen



Einsatz von modellierten Daten bei der Anwendung von Stoffpriorisierungsverfahren

Stefan Rhiem (stefan.rhiem@lanuv.nrw.de), Barbara Guhl (barbara.guhl@lanuv.nrw.de)
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW)

Abstract

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einsatz von modellierten Daten als Eingangsparameter für Stoffpriorisierungsverfahren (Oberflächengewässer) evaluiert. Die Daten wurden mit verschiedenen Modellierungstools (QSAR/ read-across) generiert. Der Einsatz der modellierten Daten wurde für zehn Mikroschadstoffe und zwei Priorisierungsverfahren getestet. Die *in silico*-Methoden konnten, verglichen mit experimentell erhobenen Werten aus der Literatur, oftmals belastbare Eingangsdaten für die Stoffpriorisierungsverfahren generieren, was zu einer realistischen Einstufung der Stoffe führte. Für Stoffe mit unzureichender Datenlage kann so eine erste Einschätzung über eine mögliche Umweltrelevanz getroffen werden. Es sind jedoch grundlegende Kenntnisse über die Funktionsweise der Modellierungstools und die Qualität der Vorhersagen notwendig, um Fehleinschätzungen zu minimieren.

1. Einleitung

Für die Bewertung der chemischen Belastung von Oberflächengewässern müssen in der Regel umfangreiche Stoffinventare berücksichtigt werden. Stoffpriorisierungsverfahren bieten eine Möglichkeit, aus den Stofflisten die potenziell umweltrelevanten Substanzen herauszufiltern. Am Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) haben sich die beiden Verfahren nach COMMPS [1] und WRRL [2] bewährt (LANUV-Fachbericht 57 [3]). Der Einsatz der Priorisierungsverfahren scheitert aber in der Praxis häufig an den fehlenden Daten für die Eingangsparameter, insbesondere bei neuen, wenig untersuchten Stoffen. Eine Möglichkeit, die notwendigen Eingangsdaten zu generieren, bieten verschiedene *in silico*-Methoden [4], die auf Grundlage der chemischen Struktur eines Moleküls Parameter ableiten können. Dafür wurde eine Auswahl frei verfügbarer Modellierungstools an Hand von ausgewählten Mikroschadstoffen dahingehend evaluiert, ob die modellierten Werte zur Füllung von Datenlücken bei den Stoffpriorisierungsverfahren verwendet werden können. Es wurde verglichen, ob die Einstufungen auf Basis modellierter Eingangsparameter von denen abweichen, welche mittels experimentell erhobener Daten vorgenommen werden.

2. Methode

Für die Evaluierung wurden zehn Mikroschadstoffe aus verschiedenen Stoffgruppen ausgewählt, für die z.T. Vorinformationen bezüglich einer potenziellen Gewässerrelevanz existierten (Arzneimittelwirkstoffe: Citalopram, Fluoxetin, Sertralin, Diclofenac, Lamotrigin; Kosmetikinhaltsstoffe: Triclosan, Triclocarban; Pflanzenschutzmittel: Cypermethrin, Tefluthrin; Duftstoff: OTNE). Für diese Stoffe wurden die Parameter Bio-

konzentrationsfaktor (BCF), $\log K_{ow}$ (in den beiden Priorisierungsverfahren als Surrogat für den BCF einsetzbar) sowie ökotoxikologische Kennzahlen zur akuten Toxizität (LC_{50} Fische/ EC_{50} Daphnien) modelliert. Als Software wurden die Modellierungstools ChemProp [5], EPI Suite [6] & ECOSAR [7], TEST [8], ToxRead [9], und VEGA [10] verwendet. Die in die Tools integrierten Modelle basieren auf QSAR (Quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehung) und read-across Ansätzen. Um die Ergebnisse bewerten zu können, erfolgte ein Abgleich der modellierten mit experimentell erhobenen Daten aus der Primärliteratur und verschiedenen Datenbanken (z.B. PubChem, Pesticides Properties DataBase, ECOTOX-Datenbank). Für die Bewertungen wurden folgende Annahmen dafür getroffen, dass die *in silico* erzeugten Daten ein belastbares Ergebnis darstellen: korrekte Einstufung des BCF nach den REACH-Kriterien (BCF größer 2000 für B und größer 5000 für vB), Abweichung zwischen modellierten und experimentellen Daten um weniger als eine $\log K_{ow}$ -Einheit sowie um maximal Faktor 10 bei den Toxizitätskennzahlen. Diese Annahmen stellen einen groben Rahmen für die Ergebnisevaluation dar, jedoch schwankten auch die recherchierbaren experimentell ermittelten Werte für die verwendeten Endpunkte teilweise deutlich (vgl. z.B. Tabelle 1: Triclocarban). Zusätzlich wurde die in die meisten Tools eingebetteten Eigenevaluationen (Angaben zur Qualität bzw. zum Gültigkeitsbereich der Vorhersagen) ausgewertet.

Grundsätzlich ist anzumerken, dass für die Anwendung von Modellierungstools neben der Einarbeitung in die entsprechende Software auch grundlegende Kenntnisse über die dahinterstehenden Ansätze notwendig sind, um einen möglichst sicheren Umgang mit den Ergebnissen zu gewährleisten und Fehlinterpretationen zu minimieren.

3. Ergebnisse

In den verschiedenen Softwareanwendungen fällt der Umfang der Eigenevaluation, mit der die Modellierungstools ihre Vorhersagen bewerten, sehr unterschiedlich aus. Bei einigen wird ein Bereich für den $\log K_{ow}$ und das Molekulargewicht des vorherzusagenden Stoffs angegeben, in dem die Vorhersagen Gültigkeit besitzen (z.B. ECOSAR), während andere Tools komplexe Auswertungen verschiedener Deskriptoren und Statistiken beinhalten (z.B. VEGA). Bei den Ergebnissen für die zehn Mikroschadstoffe wurde von den Tools in den meisten Fällen vor der Verwendung nicht belastbarer Vorhersagen gewarnt. Jedoch wurden auch Vorhersagen in der Größenordnung der experimentellen Daten von den Tools als nicht gültig bzw. eingeschränkt gültig bewertet. In wenigen Einzelfällen wurden auch vorhergesagte Werte, welche deutlich

außerhalb des definierten zulässigen Schwankungsbereichs lagen, als gültige Vorhersagen eingestuft. Dies ist besonders schwerwiegend, wenn die Toxizität oder das Bioakkumulationspotential eines Stoffs deutlich unterschätzt werden. Einige Tools bieten neben der Eigenevaluation im Ergebnisreport noch Informationen darüber an, welche Moleküle im Trainingsdatensatz die größte Ähnlichkeit zu dem gesuchten Stoff haben. Der Nutzer kann diese für eine eigene Bewertung der Vorhersagequalität nutzen.

Die von den Modellen ausgegebenen log K_{OW}-Werte lagen überwiegend im als belastbar definierten Bereich. Es wurden jedoch bei einzelnen Vorhersagen Abweichungen um mehr als eine log K_{OW}-Einheit von experimentell ermittelten Werten festgestellt, welche bei den Priorisierungsverfahren zu unterschiedlichen Einstufungen führten. Die Datenlage zu experi-

mentell ermittelten BCF-Werten ermöglichte für Triclosan und Tefluthrin keine eindeutige Einstufung nach den REACH-Kriterien. Für die übrigen Stoffe führte der Einsatz modellierter BCF-Werte überwiegend zu der gleichen Einstufung wie die Verwendung experimenteller Werte. Die Verwendung von log K_{OW}-Werten als Ersatzparameter für den BCF führte in der Regel in den Priorisierungsverfahren zu einer strengeren Einstufung. Im Vorsorgesinne ist daher die Verwendung des log K_{OW} dem Einsatz modellierter BCF-Werte vorzuziehen. Abschließend ist darauf hinzuweisen, dass – wie aus der PFC-Problematik bekannt – die Bioakkumulation von Stoffen nicht immer über den log K_{OW} abgeleitet werden kann.

Tabelle 1: Ergebnisse der modellierten EC₅₀-Werte (mg/l, 48 h) für die akute Daphnien-Toxizität.

Exc = es wurden Strukturen erkannt, die auf eine erhöhte Toxizität hinweisen, * = Stoff mit spezieller akuter Toxizität. A: [11]; B: [12]; C: [13]; D: [14]; E: ECOTOX-Datenbank (US EPA); F: [15]; G: Pesticide Properties Database (University of Hertfordshire), H: Registered Substances Database (ECHA)

Modell	ECOSAR		TEST	VEGA		ChemProp			Experimentell ermittelte Werte
	Baseline toxicity	spezielle Klassen	Consensus	EPA	DEMETRA	von der Ohe	Verhaar	Kühne read-across	
Citalopram	4,844	0,652	0,19	0,0084	1,61	6,63	2,81	-	5,66 ^A
Fluoxetin	0,771	0,175	0,061	0,26	0,72	6,86	2,93	2,08	0,82 ^B
Sertralin	0,216	0,071	0,0175	0,14	0,48	0,74	0,25	1,77	0,92 ^B ; 1,3 ^B
Triclosan	0,701	0,469	0,16	0,83	1,03	1,05	0,38	0,31	0,19 ^C ; 0,26 ^C
Triclocarban	0,477	0,054	0,27	0,11	0,35	1,42	0,52	0,01	0,003 ^D ; 0,013 ^E
Diclofenac	25,75	-	0,31	0,99	17,25	4,86	2,02	31,3	80,1 ^E ; 94,1 ^E
Lamotrigin	879,6	1,872	0,41	42,9	11,55	116,1	95,48	-	>7,7 ^F ; 56,00 ^F
Cypermethrin*	0,034	0,00084	0,00104	0,0012	0,0007	0,95	0,32	Exc	0,0003 ^G
Tefluthrin*	0,007	0,00031	0,0107	0,099	0,0001	0,31	0,09	Exc	0,00006 ^G
OTNE	0,203	-	1,96	1,49	5,5	7,39	3,27	-	1,38 ^H

In Tabelle 1 sind exemplarisch die modellierten und experimentell ermittelten Daten für die akute Daphnien-Toxizität (EC₅₀, 48 h) dargestellt. Den EC₅₀-Werten sind experimentell ermittelte Werte aus verschiedenen Quellen gegenübergestellt. In roter Schrift sind die Vorhersagewerte wiedergegeben, die mehr als um einen Faktor 10 von den experimentellen Werten abweichen (jeweils der nächstliegende Wert). Die Farbcodierungen (in den Spalten) geben die Auswertung der Eigenevaluation der Modellierungstools wieder, die eine Vorhersage als „gültig“ (grün), „eingeschränkt gültig“ (gelb) oder „nicht gültig“ (rot) einstufen können. Die Validierungsergebnisse eines Modells können für die Stoffe verglichen werden, aufgrund der abweichenden Validierungssystematik ist jedoch kein Vergleich zwischen den Ergebnissen der unterschied-

lichen Modelle möglich. Mehrere Modelle (EPI Suite – „Baseline“, TEST, VEGA – „EPA“, „von der Ohe“ und „Verhaar“ aus ChemProp) bilden die Basistoxizität eines Stoffs ab. Diese Modelle gaben die akute Daphnientoxizität für die Stoffe, deren Toxizität -soweit bekannt- auf dieser Wirkweise beruht (alle Stoffe außer Cypermethrin und Tefluthrin), in der Regel belastbar wieder. Für die Stoffe Cypermethrin und Tefluthrin ist eine erhöhte Toxizität gegenüber Daphnien aufgrund eines speziellen Wirkmechanismus bekannt. Die hohe Toxizität von Tefluthrin wurde nur von drei Modellen erkannt, wobei „Kühne read-across“ aus ChemProp keinen konkreten Wert ausgibt sondern darauf hinweist, dass in dem Molekül Strukturen gefunden wurden, welche auf eine erhöhte Toxizität hinweisen. Die Toxizität von Cypermethrin, welches in den meisten

Trainingsdatensätzen der Modelle vorhanden ist, wurde von vier Modellen belastbar vorhergesagt. Zusätzlich erkannte das Modell „Kühne read-across“ aus ChemProp, eine erhöhte Toxizität. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass durch spezifische Wirkmechanismen bedingte Toxizitäten mit den verwendeten Modellen nur begrenzt vorhergesagt werden können. Als Resultat der vorliegenden Untersuchung wird zur Vorhersage der akuten Daphnientoxizität die Verwendung der Modelle „spezielle Stoffklassen“ & „Baseline“ von ECOSAR (wobei hier der Nutzer die vorgeschlagene Klassenzuordnung prüfen muss) sowie des in ChemProp verankerte „Kühne read-across“ empfohlen. Diese lieferten für die ausgewählten Stoffe überwiegend belastbare Vorhersagen. Die Eigenevaluationen der Modelle „DEMETRA“ aus VEGA und „von der Ohe“ aus ChemProp bewerteten die Vorhersagen für die getesteten Stoffe in keinem Fall als gültig, die modellierten Ergebnisse wichen aber meistens um einen Faktor kleiner 10 von den experimentellen Daten ab. Diese Modelle können daher als zusätzliche Informationsquelle zu den vorher genannten verwendet werden.

Die Ergebnisse für die ökotoxikologischen Kennzahlen aus dem akuten Fischtoxizitätstest zeigten ein vergleichbares Bild. Für die betrachteten Stoffe lieferten die Modelle in vielen Fällen Werte, welche im Bereich von Faktor 10 um experimentell ermittelte Daten liegen. Für Anwendungsbereiche, welche auf ein erstes Screening und Priorisieren von Stofflisten abzielen, ist diese Genauigkeit für eine grobe Einschätzung der Umweltrelevanz eines noch nicht im Labor untersuchten Moleküls akzeptabel. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass häufiger falsch negative (experimentelle Toxizität >> modellierte Toxizität, z.B. in Tabelle 1: Triclocarban durch das Modell „Baseline toxicity“ aus ECOSAR) als falsch positive (experimentelle Toxizität << modellierte Toxizität, z.B. in Tabelle 1: Diclofenac durch das Modell „Verhaar (baseline)“ aus ChemProp) Vorhersagen beobachtet wurden. Eine vorhergesagte hohe Toxizität wurde daher in den meisten Fällen durch entsprechende experimentelle Daten bestätigt, während eine modellierte niedrige Toxizität nicht immer den experimentell ermittelten Testergebnissen entsprach. Allgemein empfiehlt es sich zur Absicherung der Ergebnisse mehrere verschiedene Modelle parallel anzuwenden und die verschiedenen Eigenevaluationssysteme und unterschiedlich umfangreichen Zusatzinformationen zu nutzen.

Die Ergebnisse der Stoffpriorisierungsverfahren nach COMMPS und WRRL für die zehn ausgewählten Mikroschadstoffe spiegelten weitgehend aus der Literatur bekannte Bewertungen wider. Die bereits als gewässerrelevant eingestuft Stoffe bzw. jene Stoffe, die derzeit durch die EU oder nationale Behörden einer eingehenden Prüfung unterzogen werden, erhielten eine hohe Priorität (u.a. Diclofenac, Cypermethrin und Triclosan). Den übrigen Stoffen wurden demgegenüber niedrigere Prioritäten zugeordnet. Der Einsatz modellierter Eingangsparameter anstelle von experimentellen Daten führte teilweise zu abweichenden Einstufungen der

Stoffe. Einigen Stoffen wurde aufgrund der modellierten Daten ein höheres Bioakkumulationspotenzial zugeordnet, als sich aus den Ergebnissen entsprechender Laborstudien ableiten ließ. So wurde Triclocarban von einigen Modellen als bioakkumulativ eingestuft, was experimentell nicht nachgewiesen wurde. Zudem wurde die Toxizität einiger Stoffe durch die Verwendung computergenerierter akuter Toxizitätsdaten unterschätzt. Dabei führten auch Werte in einem belastbaren Bereich (Faktor 10 um den experimentellen Wert) zu abweichenden Ergebnissen der Priorisierungsverfahren, da im Priorisierungsverfahren nach WRRL die Toxizität eines Stoffe in Konzentrationsbereichen klassifiziert wird und damit auch geringe Änderungen der akuten Toxizitätsdaten zu einer abweichenden Klassenzuordnung führen können. Die Stoffpriorisierung dient dem Zweck, potenziell gewässerrelevante Mikroschadstoffe zu identifizieren. Aus diesem Grund sollten im Sinne des Vorsorgeprinzips jeweils die Werte verwendet werden, welche zu der höheren Risikostufe in den Priorisierungsverfahren führen (niedrigste Toxizitätswert/größter BCF/ höchster log K_{ow}).

Vor allem bei neu identifizierten Stoffen bzw. Stoffen mit lückenhafter Datenlage können durch die Verwendung modellierter Eingangsdaten erste überschlägige Priorisierungen erfolgen und Stoffe identifiziert werden, die vorrangig einer detaillierteren Untersuchung unterzogen werden sollten. Nach den bisherigen Erfahrungen ist jedoch eine gründliche Einarbeitung in die theoretischen Grundlagen und die Funktionsweise der Modellierungstools erforderlich, um eine korrekte Anwendung zu gewährleisten und um die Aussagekraft der Ergebnisse sicher interpretieren zu können.

Die hier vorgestellten Untersuchungen sind Teil des LANUV-Fachberichts 72 [11], in dem weitere Ergebnisse der Anwendung von Stoffpriorisierungsverfahren ausführlicher dargestellt werden.

4. Literatur

- [1] Klein, W., Denzer, S., Herrchen, M., Lepper, P., Müller, M., Sehr, R., Storm, A., Volmer, J. (1999): Revised proposal for a list of priority substances in the context of the water framework directive (COMMPS procedure). Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology
- [2] Wilkinson, H., Sturdy, L., Whitehouse, P. (2007): Prioritising chemicals for standard derivation under Annex VIII of the Water Framework Directive. Science Report—SC040038/SR, 145
- [3] LANUV (2014): Priorisierung und Risikobewertung von Spurenstoffen mit potenzieller Relevanz für nordrhein-westfälische Gewässer. LANUV-Fachbericht 57. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen. Recklinghausen. Download: www.lanuv.nrw.de/landesamt/veroeffentlichungen/publikationen/

- [4] Benfenati, E. (2012): Theory, guidance and applications on QSAR and REACH. Istituto di Ricerche Farmacologiche "Mario Negri", Milan, Italy
- [5] UFZ Department of Ecological Chemistry 2015. ChemProp 6.3, www.ufz.de/index.php?en=6738
- [6] US EPA. [2012]. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA
- [7] US EPA. [2012]. Ecological Structure Activity Relationships (ECOSAR) Predictive Model for Microsoft® Windows, v 1.11. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA
- [8] US EPA. [2012]. Toxicity Estimation Software Tool (TEST) for Microsoft® Windows, v 4.1. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA
- [9] Gini, G., Franchi, A.M., Manganaro, A., Golbamaki, A., Benfenati, E. (2014): ToxRead: a tool to assist in read across and its use to assess mutagenicity of chemicals. SAR and QSAR in Environmental Research 25, 999–1011
- [10] Benfenati, E., Manganaro, A., Gini, G. (2013): VEGA-QSAR: AI Inside a Platform for Predictive Toxicology. PAI@ AI* IA.
- [11] LANUV (2016): Anwendung von Stoffpriorisierungsverfahren für Oberflächengewässer - Datenrecherche und Einsatz modellierter Daten. LANUV-Fachbericht 72. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen. Recklinghausen. Download: www.lanuv.nrw.de/landesamt/veroeffentlichungen/publikationen/
- [12] Silva, L.J.G., Pereira, André M P T, Meisel, L.M., Lino, C.M., Pena, A. (2015): Reviewing the serotonin reuptake inhibitors (SSRIs) footprint in the aquatic biota: Uptake, bioaccumulation and ecotoxicology. Environmental Pollution 197C, 127–143
- [13] UBA (2015): Triclosan EQS DATASHEET. Umweltbundesamt. Dessau
- [14] Brausch, J.M., Rand, G.M. (2011): A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity. Chemosphere 82, 1518–1532.
- [15] LfU (2014): Biologische Wirkttests - polare Spurenstoffe. Bayrisches Landesamt für Umwelt. Augsburg

Korrespondenzadresse:

Dr. Stefan Rhiem
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW
Leibnizstraße 10
45659 Recklinghausen

Jahrestagung Tübingen 2016 und nun?

Die von unserer Fachgruppe und SETAC GLB bestrittene Jahrestagung 2016 in Tübingen ist von Vielen als großer Erfolg angesehen worden. Die Tagung bot ein breites, qualitativ hochwertiges Programm und hat viele Teilnehmer angezogen. Dabei ist deutlich geworden, wie nützlich und wichtig der enge Austausch von Ökotoxikologie und Umweltchemie ist.

Darum mag es verwundern und enttäuschen, dass es bisher keine Ankündigung für eine Nachfolgetagung in 2017 gab. Es wird diese Nachfolgetagung in diesem Jahr auch nicht geben.

Dafür gibt es mehrere Gründe:

Nicht immer gelingt es, einen ausreichend großen Kreis von Organisatoren zu finden, die eine solche Tagung an einem Ort mit der damit verbundenen zeitlichen Belastung organisieren können. Vielen Dank nochmals an die Tübinger Kollegen unter Leitung von Prof. Rita Triebkorn, die diese Arbeit für 2016 übernommen haben. Für 2017 ist das leider nicht gelungen.

Auch ist bisher keine Übereinkunft mit der SETAC GLB zu den organisatorischen und administrativen Grundsätzen der nächsten Tagungen zustande gekommen.

Der Fachgruppenvorstand ist aber nach wie vor überzeugt, dass der fachliche Austausch zwischen der Ökotoxikologie und der Umweltchemie auf einer Tagung essentiell für die Fortentwicklung unserer Fächer und auch im Interesse der Mitglieder beider Fachgesellschaften ist.

Münster 2018!

Eine nächste große Tagung zu allen aktuellen Themen der Umweltchemie und Ökotoxikologie wird es vom 09. bis 12. September 2018 in Münster geben. Unser Vorstandmitglied Prof. Christine Achten, Institut für Geologie und Paläontologie der WWU Münster, hat sich bereit erklärt, die Tagung zu organisieren und wird dabei von Prof. Uwe Karst, Lehrstuhl für Analytische Chemie, unterstützt. Wir hoffen, dass bis dahin auch eine tragbare Kooperationslösung mit der SETC GLB vorliegen wird.

und Monheim 2017!

Als kleinere, inhaltlich stärker fokussierte Veranstaltung wollen wir vom 04. bis 05. Oktober einen Workshop mit dem Titel „Hoch polare Stoffe: Quellen, Analytik, Auftreten und Wirkungen“ in Monheim veranstalten. Die Fa. Bayer AG hat sich freundlicherweise bereit erklärt, diesen Workshop mit Räumlichkeiten zu unterstützen. Finden Sie die Ankündigung hierzu in diesem Heft und auf unserer Homepage! Wir hoffen, dass das Thema der hoch polaren organischen Verbindungen viele von Ihnen anspricht und freuen uns auf Beiträge zu diesem Thema!

Christine Achten, Stefanie Jäger, Thorsten Reemtsma,
Markus Telscher und Andreas Willing,
Vorstand der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und
Ökotoxikologie

Bericht über die Wahl des Vorstandes des AK Chemikalienbewertung der Fachgruppe Um- weltchemie und Ökotoxikologie für die Amts- periode 01.01.2017 bis 31.12.2020

Die Wahl wurde entsprechend der Geschäftsordnung auf der Mitgliederversammlung am 22.03.2017 in der GDCh-Geschäftsstelle durchgeführt. Die Auszählung der Stimmzettel erfolgte am 22.03.2017 in der GDCh-Geschäftsstelle, Varrentrappstraße 40-42, 60486 Frankfurt am Main.

Das Ergebnis der Wahl setzt sich wie folgt zusammen:

Wahlberechtigte:	155
ordnungsgemäß abgegebene Stimmzettel:	16
Wahlbeteiligung:	10,3%
ungültige Stimmzettel:	0

<i>Kandidat</i>	<i>Stimmen</i>
Prof. Dr.-Ing. Adolf Eisenträger	15
Dr. Stefan Hahn	15
Dr. Monika Nendza	16

Nach der Geschäftsordnung besteht der Vorstand aus dem Vorsitzenden und zwei Stellvertretern. Somit sind alle Kandidaten in den Vorstand gewählt. Als Vorsitzender wurde noch auf der Mitgliederversammlung Herr Prof. Eisenträger bestimmt. Dr. Hahn und Dr. Nendza übernehmen die Stellvertretung.

Veranstaltungsankündigungen



Atmospheric Chemistry, 30.07.-4.08.2017, Newry, NE, USA

Addressing the Complexity of Our Atmosphere Through Integration Across Scales

As is the tradition for this conference, the 2017 meeting will include a broad range of topics and new developments in the field of atmospheric chemistry. Changes to the atmosphere are occurring at an unprecedented rate due to a rapidly growing global population and thus the field of atmospheric chemistry faces new challenges. This conference will provide a forum for an open and provocative discussion of major gaps in the field with a focus on how we can improve our understanding and predictive ability of the atmosphere through integration of fundamental laboratory studies with field observations and models. This meeting will specifically focus on aerosol-cloud interactions, ice nucleation, biosphere-atmosphere feedbacks, integration of measurements and models, indoor air quality, aerobiology, and fundamental gas and heterogeneous reaction processes. The conference will be attended by those participating in ACCESS XIII, the Fourteenth Atmospheric Chemistry Colloquium for Emerging Senior Scientists, which will be held at Brookhaven National Laboratory, New York, immediately before the GRC.

Further Information:

<http://www.grc.org/programs.aspx?id=10916>



Drinking Water Disinfection By-Products, 30.07.-4.08.2017, South Hadley, MA, USA

The 2017 meeting has two main goals. The first goal is to broaden the scope beyond DBP formation within conventional drinking water plants. Disinfection represents a balance between controlling the acute risk associated with pathogens and the chronic risk linked to DBPs. The first two sessions will address this balance directly. The first session will evaluate disinfectant reactions with pathogens, recognizing that the biomolecular transformations responsible for pathogen kill are DBPs. The second session will cover tradeoffs between microbial growth and DBPs within distribution systems, the least evaluated sector of drinking water systems. The sixth section will focus on DBPs in wastewater recycling, particularly which DBPs contribute most to toxicity and how to control them. The conference will also include new arenas for DBPs, including a talk by Clorox on disinfectant design for consumer

applications, and the formation of DBPs during food processing.

The second goal is to move towards a solution to the DBP problem. A major strength of this conference is that it brings together engineers, chemists, toxicologists, epidemiologists and regulators, the key players for addressing this problem. Previous conferences have concluded that there is no feasible way to control pathogens without producing DBPs, so the challenge is to achieve the best balance that minimizes exposure to the DBPs driving risk. Sessions will link chemistry and toxicology to identify these toxicity drivers. Session 8 will feature discussions among chemists, exposure experts and epidemiologists about how the ideal epidemiology study should be designed to provide the evidence to link exposure to human health risks. Session 9 will conclude with presentations and a discussion regarding how to design water treatment systems that minimize toxicity drivers, including a presentation from a Dutch utility on how to avoid the use of disinfectants in drinking water distribution systems.

Further information:

<http://www.grc.org/programs.aspx?id=14983>

Workshop „Hoch polare Stoffe: Quellen, Analytik, Auftreten und Wirkungen“

Workshop der FG Umweltchemie und Ökotoxikologie bei Bayer AG, Divison CropScience, in Monheim, 04. bis 05. Oktober 2017.

Hoch polare organische Substanzen rücken zunehmend in das Blickfeld der Umweltforschung. Manche von ihnen sind zudem persistent und mobil, weshalb ihnen im Wasserkreislauf eine besondere Rolle zukommt. Ihre Analytik stellt eine Herausforderung dar, sodass das Auftreten solcher Stoffe in der Umwelt nur in Einzelfällen gut beleuchtet ist. Andererseits mag man annehmen, dass hoch polare Stoffe, da sie nicht bioakkumulieren, von geringerer toxikologischer Bedeutung sind. Aber ist das wirklich so? Was ist schon bekannt über derartige Stoffe? Tragen REACH-Chemikalien oder Transformationsprodukte als Quellen zu hoch polaren Stoffen bei? Welche analytischen Methoden gibt es zum Nachweis? Wo treten Probleme mit hoch polaren Stoffen auf?

Die Fachgruppe bittet um Beiträge zu diesem Thema aus der akademischen Forschung, Industrie und Behörden. Mit Fragen, Anregungen und Vorschlägen wenden Sie sich gerne an Markus Telscher (markus.telscher@bayer.com).

Eine Ankündigung werden alle Mitglieder der Fachgruppe auch noch per E-Mail erhalten. Weitere aktuelle Informationen demnächst auch auf unserer Homepage:

<https://www.gdch.de/netzwerk-strukturen/fachstrukturen/umweltchemie-und-oekotoxikologie.html>

2nd International Caparica Conference on Pollutant Toxic Ions and Molecules 6th – 9th November 2017, Caparica (Lisboa)



Conference Subjects:

- Metal ions, Organic ions, Inorganic ions, Toxic Molecules
- Methods of analysis
- Monitoring systems
- Remediation and Bioremediation
- Waste management
- Catalytic elimination
- Restoration and treatment of contaminated sites
- Environmental contamination, control, prevention
- Emerging pollutants
- Health effects
- Medical treatments

Conference homepage: <http://www.ptim2017.com/>

Symposium „Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung“, 20. - 21. November 2017, DECHEMA Haus Frankfurt

Das 19. Symposium Strategien zur Sanierung von Boden & Grundwasser adressiert wieder eine Vielzahl an Themen rund um die Bearbeitung verunreinigter Standorte, welche sich an den Erfordernissen der Praxis ausrichten. Für den Umgang mit Boden- und Grundwasserverunreinigungen stehen dabei verschiedene Themen im Fokus:

Die in 2017 zu Ende gehende Legislaturperiode bringt möglicherweise noch einmal Bewegung in den Bereich der Rahmenbedingungen. Bei der Untersuchung und Überwachung liegt das Augenmerk z.B. auf Neuerungen bei Technologien und Konzepten aber auch auf Erfahrungen mit integrierten Ansätzen und schwierigen Untergrundverhältnissen. Modelle sind seit langem Bestandteil der Bearbeitung verunreinigter Standorte. In diesem Jahr ist ihnen ein eigener Themenblock gewidmet, um den Erfahrungsaustausch zu fördern. Weitere Schwerpunkte der Ausschreibung sind Sanierungsverfahren, -strategien und -effizienz sowie Bewertung und Verhältnismäßigkeit.

Ein zusätzlicher Fokus liegt in diesem Jahr auf einer Fragestellung welche uns in den kommenden Jahren verstärkt beschäftigen wird: Dem Know-how-Transfer zum Erhalt der Wissensbasis vor allem bei Gutachtern, Behörden und Technologieanbietern.

Praxisbeispiele sind zu allen Themen der Ausschreibung willkommen, besonders auch zu militärischen und Rüstungsaltslasten, radiologischen Altlasten sowie der Rohstoffförderung.

Das Vorbereitungscommittee hat in sieben Blöcken wieder interessante Themen für den Aufruf zur Beitragseinreichung zusammengestellt. Ziel des Symposiums ist es, diese Themen zu adressieren, den Kenntnisstand zu verbessern und den Erfahrungsaustausch zu fördern. Wir laden Forscher und Entwickler, Planer, Behörden, Technologieanbieter und Sanierungspflichtige ein, sich mit Vorträgen und Postern an diesem spannenden Dialog zu beteiligen.

Weitere Informationen: <http://dechema.de/sanierung17.html>



The "International Conference on Computational Chemistry and Toxicology in Environmental Science" focuses on fundamentals of environmental physical chemistry and geochemistry, and the computational modeling in toxicology for green ecosystem and human health researches.

Topics:

- Computational chemistry studies of atmospheric reactions of environmental pollutants
- Molecular structure of natural particle-aqueous solution Interface
- Computational geochemistry in environmental science
- Molecular modeling of nano-materials for green environment application
- Prediction of environmental fate and toxicity of industrial chemicals
- Adverse outcome pathway approach in toxicology
- Physiologically-based pharmacokinetic models
- Computational ecotoxicology and QSAR

Further information: <http://theochem.wikispaces.com/>

Kurznachrichten

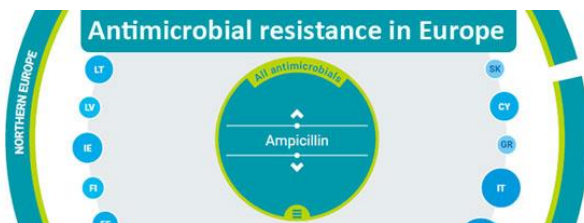
EU-report on antimicrobial resistance



(Shortened EFSA News from 22.02.2017) Bacteria found in humans, animals and food continue to show resistance to widely used antimicrobials, says the latest report on antimicrobial resistance (AMR) in bacteria by the European Food Safety Authority (EFSA) and the European Centre for Disease Prevention and Control (ECDC). The findings underline that AMR poses a serious threat to public and animal health. Infections caused by bacteria that are resistant to antimicrobials lead to about 25,000 deaths in the EU every year.

The report shows that in general multi-drug resistance in Salmonella bacteria is high across the EU. However, experts note that resistance to critically important antimicrobials used to treat severe human cases of Salmonella infection remains low. Salmonellosis, the disease caused by these bacteria, is the second most commonly reported foodborne disease in the EU. [...].

The report also highlights that antimicrobial resistance levels in Europe continue to vary by geographical region, with countries in Northern and Western Europe generally having lower resistance levels than those in Southern and Eastern Europe. This year, the publication of the report is accompanied by a data visualisation tool, which displays data by country on antimicrobial resistance levels of some bacteria found in foods, animals and humans:



[Explore the data: Antimicrobial resistance in Europe](#)

The report also includes the following findings that may have a public health impact:

- Resistance to **carbapenem** antibiotics has been detected for the first time as part of EU-wide annual monitoring in animals and food. Carbapenems are usually the last remaining treatment option for patients infected with multi-drug resistant bacteria to other available antibiotics. Very

low levels of resistance were observed in *E. coli* bacteria found in pigs and meat from pigs.

- **Extended-spectrum beta-lactamase (ESBL)-producing *E. coli*** has been detected in beef, pork, pigs and calves. Bacteria that produce ESBL enzymes show multi-drug resistance to β -lactam antibiotics, which include penicillin derivatives and cephalosporins. The prevalence of ESBL-producing *E. coli* varied across countries, from low to very high (find out more from our data visualisation tool).
- **Resistance to colistin** has been found at very low levels in Salmonella and *E. coli* in pigs and cattle. Colistin may be commonly used in some countries for the control of infections in animals, especially in pigs. In some circumstances it may be used as a last-resort antibiotic in humans.
- More than 10% of the tested *Campylobacter coli* bacteria in humans showed **resistance to two critically important antimicrobials** (fluoroquinolones and macrolides), which are used to treat severe cases of *Campylobacter* infections in humans. *Campylobacteriosis* is the most commonly reported foodborne disease in the EU.
- Scientific Report: [The European Union summary report on antimicrobial resistance in zoonotic and indicator bacteria from humans, animals and food in 2015](#)

(Source: <http://www.efsa.europa.eu/en/press/news/170222>)



UBA-Texte 01/2017: Development and dissemination of antibiotic resistance in the environment under environmentally relevant concentrations of antibiotics and its risk assessment

This report (literature study) addresses the role of antibiotic residues for the development or dissemination of antibiotic resistance in the environment. It summarizes data on fate and occurrence of antibiotics in the environment and gives an overview of the existing information on effects at realistic concentrations. At present, there is too limited information to judge whether antibiotic residues in the environment can exert effects on resistance. However, such effects cannot be ruled out, when additional data on minimum inhibitory and minimum selective concentrations are taken into account. A test system for regulatory purposes is described and the results of an international expert meeting are summarized.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/development-dissemination-of-antibiotic-resistance>

EU is ready to ratify the Minamata Convention on Mercury

(Shortened Press Release No. 248/17 of the European Council, 11/05/2017)

On 11 May 2017, the Council adopted a Decision to conclude, on behalf of the European Union, the Minamata Convention on Mercury. Together with the new regulation on Mercury which was adopted on 25 April, the EU has now taken all the necessary legislative measures to ratify the Convention, which will help protect its citizens from mercury pollution. [...].

The Minamata Convention provides an international regulatory framework with the aim of protecting human health and the global environment from the harmful effects of mercury. The EU signed the treaty together with its Member States on 10 October 2013 in Kumamoto (Japan) and undertook to ensure its ratification and implementation across the Union. [...].

The Minamata Convention addresses all aspects related to the use of mercury and sets out measures to:

- ban new mercury mines and phase-out existing ones;
- reduce the use, emissions and releases of mercury from artisanal and small-scale gold mining and major industrial activities;
- phase-out and phase-down the use of mercury in a number of mercury-added products and processes, specifically its use in dental amalgam;
- restrict trade and prohibit the manufacture, import and export of mercury and a wide range of mercury-added products such as batteries or lights;
- control and reduce air emissions and land and water releases;
- ensure the safer storage and proper management of mercury waste.

[...]. With today's adoption by the Council, the Decision immediately enters into force and approves the Convention on behalf of the EU, paving the way for its final ratification.

The EU now needs to deposit the instrument of ratification with the United Nations. The deposit of the instrument will be coordinated through the Maltese Permanent Representation to the United Nations, with the instruments presented on 18 May. Member States will follow their own internal procedures in order to be able to deposit their national instruments of ratification.

The Convention, signed by 128 States and economic integration organisations, will enter into force 90 days after the ratification (or acceptance, approval or accession) by 50 of the parties. Provided that this milestone is reached, the first meeting of the Conference of the Parties to the Minamata Convention (COP1) will take place from 24 to 29 September 2017 in Geneva.

Further documents:

- [Council decision on the conclusion on behalf of the EU of the Minamata Convention, the Minamata Convention text and the Declaration on Competence by the EU](#)
- [Commission proposal for a Council decision](#)
- [Press release - Regulation of the EP and of the Council on mercury, and repealing Regulation \(EC\) No 1102/2008](#)
- [Council decision on the signing on behalf of the EU of the Minamata Convention \(23/09/2013\)](#)
- [Minamata Convention \(website\)](#)

Data on 15 000 chemicals now available to use

Helsinki, 23 March 2017 – ECHA publishes information on around 15 000 chemical substances registered under REACH on its website. This information covers the intrinsic properties of each substance and their impact on human health and the environment. The data comes directly from companies who make or import the substances and have registered them with ECHA.

The Agency is now making selected data available for download with the aim of increasing its use and improving the safe use of chemicals world-wide. The data is available as an IUCLID 6 database. It includes specific parts of the information published online, respecting the ownership rights of companies who submitted the data. For example, the downloadable data includes the results from studies conducted by companies, but not the full summary. In addition, the material does not include the data companies have claimed confidential in their registrations. This corresponds to a limited amount of data for around 2% of dossiers submitted to ECHA.

Researchers and regulators could use the data to develop new ways of determining the toxicity of chemicals minimising the need to test them on animals. Companies can use it to improve the way in which they use chemicals, for example, by improving their safety data sheets and the classification and labelling of their substances and products. The data may be used only after agreeing to the terms and conditions, and not for registration under REACH. [...].

Both the data and the IUCLID 6 application are available for download from the IUCLID website, free-of-charge, to registered users. The same set of data is used to provide input to the OECD's eChemPortal, QSAR Toolbox, and the European Chemical Industry Council's (Cefic) AMBIT project.

(European Chemical Agency ECHA, shortened Press Release 17/07: <https://echa.europa.eu/-/data-on-15-000-chemicals-now-available-to-use>)
[Download REACH study results from the IUCLID website](#)

Towards updated EU environmental standards for waste treatment

Best Available Techniques (BAT) conclusions for the waste treatment sector will be the reference for the authorities across the EU to set operational permit conditions for about 4 000 waste treatment facilities in Europe



(©jurgen falchle - fotolia.com)

After 3 years of intense work, the review of the EU environment standards for waste treatment is reaching an end. The Final stakeholders' experts meeting took place in Seville on 19-23 March 2017. During this meeting, the stakeholders (16 EU Member States, Norway, 19 industrial organisations and one environmental NGO), together with the JRC and other Commission services, completed the technical work to define the Best Available Techniques (BAT) conclusions for the waste treatment sector as part of the review of the Waste Treatment Best Available Techniques Reference Document (BREF), dated 2006, under the Industrial Emissions Directive. The meeting achieved large consensus on the various issues under discussion.

4000 waste treatment facilities concerned

The BAT conclusions and BAT-associated emission levels, once published in the Official Journal of the EU, will be the reference for the authorities across the EU to set operational permit conditions for the around 4 000 waste treatment facilities affected, the largest waste treatment facilities in Europe. The European waste treatment sector is extremely varied and carries out treatments such as shredding of end-of-life vehicles, treatment of lamps containing mercury, composting of biowaste, re-refining of waste oil or regeneration of spent solvents. In 2012, the amount of waste generated in EU-28 was around 2.5 billion tonnes, of which around 4 % are classified as hazardous waste (source EUROSTAT). Not all of this waste is treated in the facilities covered by these BAT conclusions.

Newly introduced associated emission levels

The draft BAT conclusions for Waste Treatment include, for the first time at EU level, BAT-associated emission levels for emissions to water and to air from mechanical treatments of

waste and from aerobic treatment of waste. They also include BAT-associated emission levels for pollutants which are not covered by the existing BREF such as cyanide, adsorbable organically bound halogens (AOX) for treatment of water-based liquid wastes or chlorofluorocarbons (CFCs) for mechanical treatment of Waste Electrical and Electronic Equipment containing refrigerant. They also propose more stringent levels than in the existing BREF for dust emissions to air and for emission to water of mercury, cadmium and chromium VI.

There are now 64 proposed BAT-associated emission levels (51 for emissions to water and 13 for emissions to air), compared to 13 in the existing BREF. It is to be noted that for a large number of parameters, these BAT-associated emission levels also concern indirect discharges to water and that they include an associated emission level for odour emissions from biological treatment of waste, which can be used as an alternative to ammonia emissions to air.

Under discussion

While most of the BAT-AELs proposed by the JRC's EIPPCB were endorsed by the experts, it was finally decided to collect more information about hydrogen sulphide emissions from the biological treatment of waste before a BAT-AEL can be proposed in the next revision of the BAT conclusions. It was also decided to lower the upper end of the proposed BAT-AEL for phosphorous and cyanide emissions to water. Heavily debated was the BAT-AEL for emissions of organic compounds to air from the re-refining of waste oil, physico-chemical treatment of waste with calorific value and regeneration of solvents. It was finally decided to keep the proposed BAT-AEL but to increase the mass emission load threshold over which this BAT-AEL applies, in order to account for the significant amount of diffuse emissions which will need to be captured following the publication of the BAT conclusions. This mass threshold is however applicable only if the emission does not contain CMR substances.

Main challenges for the review of the waste treatment BREF

The main challenge met by the TWG was the complexity and diversity of the sector. This means very different waste treatment processes concerned, with different types of waste treated and different environmental impacts. This is addressed by both generic BAT conclusions which cover all the waste treatment processes and specific BAT conclusions which apply only for some of them.

Next steps

The next steps before the publication of the BAT conclusions in the Official Journal of the EU are:

- Opinion given by a Forum of stakeholders upon the draft BAT conclusions concluded by the technical working group on waste treatment
- Vote by the Member States on the BAT conclusions text proposed by the Commission.

Background information

Best available techniques conclusions aim at achieving a high level of protection of the environment under economically and technically viable conditions.

BAT covers not only the emission levels and environmental performance of several (production) techniques but also includes requirements for how the technology is used and the way in which the installation is designed, built, maintained, operated and decommissioned.

The so-called Seville process is the process that draws up and reviews the BAT Reference Document (BREF) which includes BAT conclusions. BAT conclusions are the environmental standards that the most polluting industrial sectors have to meet.

The drafting of the BREFs and BAT conclusions is led by the European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB) of the JRC, with the involvement of experts from industry, public authorities, environmental NGOs and other services of the European Commission.

The BAT conclusions for the waste treatment constitute the 14th of a series of Commission Implementing Decisions adopted under the Industrial Emissions Directive (IED) 2010/75/EU. The EIPPCB is currently reviewing BAT reference documents for the following sectors: food drink and milk, waste incineration, surface treatment using organic solvents (including wood and wood-products preservation with chemicals), ferrous-metals processing and common waste gas treatment in the chemical sector.

(MAR30, 2017, EU SCIENCE HUB:

<https://ec.europa.eu/jrc/en/science-update/towards-updated-eu-environmental-standards-waste-treatment>)



Glyphosate not classified as a carcinogen by ECHA (European Chemicals Agency)

ECHA's Committee for Risk Assessment (RAC) agrees to maintain the current harmonised classification of glyphosate as a substance causing serious eye damage and being toxic to aquatic life with long-lasting effects. RAC concluded that the available scientific evidence did not meet the criteria to classify glyphosate as a carcinogen, as a mutagen or as toxic for reproduction.

Helsinki, 15 March 2017 – RAC assessed glyphosate's hazardousness against the criteria in the Classification, Labelling and Packaging Regulation. They considered extensive scientific data in coming to their opinion.

The committee concluded that the scientific evidence available at the moment warrants the following classifications for glyphosate according to the CLP Regulation:

- Eye Damage 1; H318 (Causes serious eye damage)
- Aquatic Chronic 2; H411 (Toxic to aquatic life with long lasting effects)

RAC concluded that the available scientific evidence did not meet the criteria in the CLP Regulation to classify glyphosate for specific target organ toxicity, or as a carcinogen, as a mutagen or for reproductive toxicity.

The hazard classes for which classification was proposed by the German competent authority were specific target organ toxicity (repeated exposure) (category 2), eye damage/irritation (category 1), and toxicity to the aquatic environment (Aquatic Chronic 2). ECHA also assessed other hazard classes including carcinogenicity, germ cell mutagenicity and reproductive toxicity.

The adopted opinion will go through a normal editorial check before it is sent to the European Commission. The opinion will also be made available on ECHA's website at the same time. The adopted opinion on the harmonised classification for glyphosate will be taken into account when the Commission and Member States consider whether to renew the approval to use glyphosate as an active substance in pesticides, later this year.

(ECHA Press Release 17/06: <https://echa.europa.eu/-/glyphosate-not-classified-as-a-carcinogen-by-echa>)

EAWAG-Studie: Arzneimittel im Wasser schränken die Planktonvielfalt ein

Dass chemische Verunreinigungen die Ökologie beeinflussen, ist unbestritten. Darüber, wie dies geschieht, ist aber immer noch wenig bekannt. Jetzt zeigt eine Studie der Eawag, dass Arznei- und Körperpflegemittel in einem See mit steigenden Konzentrationen die Vielfalt der Algen einschränken und schliesslich eine monotonere Lebensgemeinschaft entsteht, die möglicherweise nicht mehr flexibel auf Umweltveränderungen reagieren kann.

Originalpublikation: Pomati F, Jokela J, Castiglioni S, Thomas MK, Nizzetto L (2017). Water-borne pharmaceuticals reduce phenotypic diversity and response capacity of natural phytoplankton communities. PLoS ONE 12(3): e0174207. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0174207>
EAWAG News, 11.04.2017, erstellt von Andri Bryner



Anhaltend hohe Pestizidbelastung in kleinen schweizer Bächen

Kleine Fließgewässer sind mit einer Vielzahl von Herbiziden, Fungiziden und Insektiziden belastet. Eine im Auftrag des Bundesamts für Umwelt erstellte und am 4. April 2017 publizierte Studie zu fünf Schweizer Bächen zeigt: In keinem Fall wurden die gesetzlichen Anforderungen an die Wasserqualität eingehalten. Selbst Stoffkonzentrationen, die für Gewässerorganismen als akut toxisch gelten, wurden überschritten. Biologische Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Lebensgemeinschaften unter den Stoffgemischen leiden. Massnahmen zur Verbesserung der Wasserqualität werden zurzeit im nationalen „Aktionsplan zur Risikoreduktion und nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln“ erarbeitet.

Sammelsurium an Wirkstoffen und hohe Konzentrationen
Der Verdacht, dass die kleinen Gewässer stark mit Pflanzenschutzmitteln (PSM) belastet sind, hat sich erhärtet. Die Zahl der Stoffe ist sehr hoch: 128 verschiedene Wirkstoffe aus Acker-, Gemüse-, Obst- und Rebbau haben die Forschenden in den Proben nachgewiesen, 61 Herbizide, 45 Fungizide und 22 Insektizide. In 80% der Proben wurde die Anforderung der Gewässerschutzverordnung ($\leq 0.1 \mu\text{g/L}$) von mindestens einem Stoff nicht eingehalten – in allen fünf untersuchten Bächen während über 60 Tagen, im Weierbach und im Eschelisbach praktisch während der gesamten sechsmonatigen Studiedauer. Von einzelnen Substanzen wurden Konzentrationen bis $40 \mu\text{g/L}$ festgestellt. Kurzzeitige Spitzen dürften noch höher liegen, denn alle Proben wurden mindestens über einen halben Tag gemittelt.

Originalartikel aus Aqua & Gas:

- http://www.eawag.ch/fileadmin/Domain1/News/2017/04/04/a-g_doppler.pdf
- http://www.eawag.ch/fileadmin/Domain1/News/2017/04/04/a-g_junghans.pdf

(Auszug aus der EAWAG-Medienmitteilung vom 4.04.2017)

Assessment of the current state of research into interactions between nanoparticles and dissolved organic matter (DOM)

Recently, in the “Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America” (PNAS), Sani-Kast et al. published their paper “A network perspective reveals decreasing material diversity in studies on nanoparticle interactions with dissolved organic matter”

Significance

Understanding the environmental fate of engineered nanoparticles (ENPs) is essential to the risk assessment of nanotechnology. Dissolved organic matter (DOM) strongly influences the behavior of ENPs in aqueous systems. This influence depends on many factors and, in particular, the types of ENPs and DOM. Accordingly, recent reviews have called repeatedly to expand the range of DOM and ENPs studied. Here, we use a network perspective to assess, in terms of the material types studied, the current state of research into DOM–ENP interactions. We identify global tendencies in the choice of materials and experimental approaches that have contributed to an undesirable discrepancy between the ever-increasing number of published experiments and the persisting call for investigation of more material types.

Download:

<http://www.pnas.org/lookup/volpage/114/E1756>



Umweltbundesamt will Trinkwasser besser vor „mobilen“ Schadstoffen schützen

Industriechemikalien sollten nach Ansicht des Umweltbundesamtes (UBA) im Rahmen der EU-Chemikalienverordnung REACH stärker auf ihre „Mobilität“ im Wasserkreislauf untersucht werden. Als „mobil“ bezeichnet das UBA Chemikalien, die sich mit dem Wasserkreislauf bewegen, weil sie sich nicht an feste Stoffe wie Sand oder Aktivkohle binden. Deshalb durchbrechen sie natürliche Barrieren wie die Uferzonen von Flüssen und Seen und lassen sich auch nicht durch künstliche Filter in Wasserwerken entfernen. [...]. Eine noch zu erarbeitende Liste von „mobilen“ Stoffen könnte zudem Wasserversorgern bei der Überwachung helfen.

Der neue Vorschlag erfordert einen Paradigmenwechsel in der Chemikalienbewertung. Bislang werden Industriechemikalien nach der EU-Chemikalienverordnung „REACH“ von den Unternehmen vor allem daraufhin beurteilt, ob sie persistent, bioakkumulierend und toxisch sind („PBT“-Kriterien). Persistent sind dabei Stoffe, die sich sehr schlecht in der Umwelt abbauen (P), bioakkumulierend meint Stoffe, die sich in Menschen, Tieren oder Pflanzen anreichern (B) und toxisch bezeichnet giftige Stoffe (T). Diese Stoffe werden von den Behörden als besonders besorgniserregend beurteilt und können in Europa verboten werden. Das PBT-Kriterium stößt aber an konzeptionelle Grenzen: Es erfasst nur Chemikalien, die bioakkumulierend sind und die wir über unsere Nahrung aufnehmen könnten. Solche Chemikalien, die mobil im Wasserkreislauf sind und die daher unter Umständen in unser Trinkwasser gelangen könnten, werden nicht erfasst.

Das UBA schlägt deshalb vor, Industriechemikalien künftig nicht nur auf PBT-Stoffeigenschaften zu beurteilen, sondern zusätzlich auf ihre Mobilität, das heißt auf ihre PMT-Stoffeigenschaften: Also frühzeitig solche Stoffe zu identifizieren, die persistent (P), mobil (M) und toxisch (T) sind. Mobilität und Persistenz ermöglichen es den Chemikalien, sich über große Distanzen und lange Zeiträume in Flüssen, Seen, Bächen und im Grundwasser zu bewegen. Sind diese Stoffe dann auch noch toxisch, wächst aus Sicht des UBA der Handlungsbedarf für Industrie, Regulierer und Wasserversorger.

Weitere Informationen:

Neumann, M. (2017) Vorschlag für Kriterien und ein Bewertungskonzept zur Identifizierung von persistenten, mobilen und toxischen (PMT-) Stoffen zum Schutz des Rohwassers zur Trinkwassergewinnung unter der EU-Verordnung REACH, Zbl. Geol. Paläont. Teil I, Jg. 2017, Heft 1, 91-101.

Download of UBA brochure:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/protecting-the-sources-of-our-drinking-water-from>

(gekürzte UBA-Pressemitteilung Nr. 18/2017 vom 4.05.2017)



UBA-Texte 15/2017 zu Biozideinträgen in die Umwelt

Sind Biozideinträge in die Umwelt von besorgniserregendem Ausmaß? Empfehlungen des Umweltbundesamtes für eine Vorgehensweise zur Untersuchung der Umweltbelastung durch Biozide

Über 43.000 Biozidprodukte sind derzeit auf dem deutschen Markt gemeldet, unter anderem Mittel zur Desinfektion, zum Holz- und Fassadenschutz, zur Nagetier- und Insektenbekämpfung oder Antifoulings. Alle Biozide wirken bestimmungsgemäß auf Lebewesen und können in die Umwelt gelangen. Obwohl manche Biozide schon in relevanten Konzentrationen in der Umwelt gefunden wurden, sind sie noch immer unzureichend in Monitoringstudien oder Routineüberwachungsprogrammen berücksichtigt. Das UBA hat deshalb

Empfehlungen für künftige, konkrete Erhebungen der Umweltbelastung mit Bioziden entwickelt und zusätzlich Listen von priorisierten Biozidwirkstoffen und relevanten Transformationsprodukten generiert.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/sind-biozideintraege-in-die-umwelt-von>



UBA-Texte 24/2017: Development of cornerstones for a monitoring programme for the assessment of biocide emissions into the environment

For most biocides the environmental burdens resulting from the emission of these substances into the environment are not adequately known. A national monitoring programme aiming to investigate biocides in the environment could change this. In the present project, a concept for the implementation of a comprehensive biocides monitoring was prepared. Furthermore, an approach for the prioritisation of biocidal compounds for a compartment-specific monitoring was developed. In an experimental section, exemplary investigations were carried out on the occurrence of relevant biocides in different environmental media (e.g. fish biota, suspended particulate matter, soils and sewage sludge).

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/development-of-cornerstones-for-a-monitoring>



UBA-Fachbroschüre: Konzepte zur Minderung von Arzneimittel-einträgen aus der landwirtschaftlichen Tierhaltung in die Umwelt

Tierarzneimittel (TAM) und ihre Transformationsprodukte sind zunehmend als Umweltkontaminanten im Fokus wissenschaftlicher und öffentlicher Auseinandersetzung. Das Projekt hatte daher als Ziel, bestehende Konzepte und Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Tierarzneimitteln in die Umwelt zusammenzutragen und ergänzende Maßnahmen zur Entlastung der Umwelt abzuleiten. In dieser Zusammenfassung werden die so zusammengestellten Maßnahmen kurz dargelegt. In der Fachbroschüre werden weiterführende Informationen, wie der Hintergrund zu den Handlungsfeldern und zur Wirkungsweise der Maßnahmen, erläutert.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/konzepte-zur-minderung-von-arzneimittleintraegen>

Unsere neuen Mitglieder

Neuaufnahmen in die Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie vom 06.02. - 23.05.2017

Bedenbender, Manuela
FG-Eintritt: 08.05.2017

Buday, Philipp
FG-Eintritt: 20.03.2017

But, Diana
FG-Eintritt: 13.03.2017

Glasing, Joe
FG-Eintritt: 18.04.2017

Hobbensiefken, Katja
FG-Eintritt: 08.05.2017

Klier, Andreas
FG-Eintritt: 20.03.2017

Kühr, Sebastian
FG-Eintritt: 23.03.2017

Lühr, Tom
FG-Eintritt: 27.02.2017

Marschall, Rahel Magdalena Nelly
FG-Eintritt: 09.03.2017

Nicholls, Leo
FG-Eintritt: 22.03.2017

Polaczek, Christine
FG-Eintritt: 11.04.2017

Seidel, Pascal
FG-Eintritt: 14.03.2017

Stahl, Thorsten (Dr.)
FG-Eintritt: 16.03.2017

Wolfram, Lina
FG-Eintritt: 22.03.2017

Zimmer, Anne
FG-Eintritt: 29.03.2017

Geburtstage

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

Geburtstagsliste Juli bis September 2017

60 Jährige

Der. Susanne Trebert Haeberlin, Geburtstag: 04.07.1957

Dr. Rainer Rechtsteiner, Geburtstag: 11.07.1957

Dr. Dieter Krattenmacher, Geburtstag: 25.07.1957

Prof. Dr. Joachim Roll, Geburtstag: 04.08.1957

Dr. Angela Nabinger, Geburtstag: 26.08.1957

Matthias Bothe, Geburtstag: 27.08.1957

Prof. Dr. Achim Habekost, Geburtstag: 27.08.1957

Norbert Hinzelmann, (Dipl. Chem.), Geburtstag: 04.09.1957

65 Jährige

Dr. Peter Lepom, Peter (Dr.), Geburtstag: 12.07.1952

Erhard Fehrmann, (Dipl. Chem.), Geburtstag: 22.08.1952

Dr. Friedbert Pistel, Geburtstag: 22.09.1952

70 Jährige

Prof. Dr. Bernd Ondruschka, Geburtstag: 28.07.1947

75 Jährige

Prof. Dr. Wolfgang Jaeschke, Geburtstag: 15.08.1942

Dr. Sabine Eikmann, Geburtstag: 14.09.1942

80 Jährige

Dr. Ing Hans Peter Baumert, Geburtstag: 02.07.1937

Dr. Reinhard Broddack, Geburtstag: 22.09.1937

85 Jährige

Dr. Eva Lohse, Geburtstag: 07.08.1932