



Mitteilungen der Fachgruppe

Umweltchemie und Ökotoxikologie

Gesellschaft Deutscher Chemiker

- Editorial: Perspektiventag 2024



- Antibiotika in der Umwelt
- Analyse hochpolarer Stoffe in Wasser
- Quecksilber-Umweltmonitoring
- Kurz vorgestellt: Zentrum für Biodiversitätsmonitoring und Naturschutzforschung sowie EnJust Netzwerk für Umweltgerechtigkeit
- Tagungen, Kurznachrichten und Personalien

3/2024

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:

Teilnehmende am Fachgruppenworkshop in Schmallenberg
 (© Fraunhofer IME)

Editorial

96 Perspektiventage 2024

Originalbeiträge

- 97 **T. Heberer, S. E. Sander:** Einträge von Antibiotika in der Umwelt und neue Maßnahmen der Tiermedizin zu deren Minimierung
- 100 **J. Flottmann et al.:** Herausforderungen bei der Entwicklung von Methoden zur Analyse hochpolarer Stoffe in Wasser mittels HILIC- und IC-HRMS-Kopplung
- 105 **L. L. Hohrenk-Danzouma:** Potentials and Challenges of Data Processing Strategies in Non-Target Analysis of Water Samples
- 108 **L. Schwab, J. G. Wiederhold:** Quecksilber-Umweltmonitoring mit stabilen Hg-Isotopen: Interpretation des Hg-Kreislaufs in kontaminierten Flusssedimenten
- 115 **V. F. Saalman et. al.:** Verhaltensendpunkte in Modellorganismen als zusätzlicher Endpunkt in der ökotoxikologischen Risikobewertung – Chancen und Grenzen am Beispiel von *Daphnia magna* und *Asellus aquaticus*

Kurz vorgestellt

- 119 Zentrum für Biodiversitätsmonitoring und Naturschutzforschung am Leibniz-Institut zur Analyse des Biodiversitätswandels
- 121 EnJust Netzwerk für Umweltgerechtigkeit

Aus der Fachgruppe

- 122 Bericht aus dem Vorstand: Videokonferenz am 3. Juli
- 122 Erster gemeinsamer Workshop der UCÖT-Arbeitskreise

Informationen

Tagungen

- 123 14th Water Research Horizon Conference (WRHC) September 26-27, 2024, Leipzig
- 123 Burlington Consensus 3, 27. 09. 2024, London
- 123 Advanced training course: The potential of online water monitoring tools, 6.-7. 11. 2024, Dübendorf (CH)
- 124 UBA/BfN-Fachtagung zur Weiterentwicklung der Agrarumweltpolitik, 21.11.2024, Berlin
- 124 Kontaminantenworkshop, 11.-12.02.2025, Münster

Kurznachrichten

- 125 Der Himmel über Los Angeles: Steigende Temperaturen beeinträchtigen die Luftqualität
- 125 Emissionen des Treibhausgases Lachgas seit 1980 um 40 Prozent gestiegen
- 126 Umweltabkommen zeigt Wirkung: Rückgang ozonabbauender Treibhausgase in der Atmosphäre
- 127 Wirkung des Schweizer Aktionsplans Pflanzenschutzmittel auf die Fließgewässer
- 128 Pestizidrückstände in Schweizer Trinkwasser
- 129 Über 150.000 Menschen fordern Exportstopp für verbotene Pestizide
- 129 Schädliche Wirkung von Neonikotinoiden auf Froschembryonen nachgewiesen
- 129 iDiv: Landwirtschaft ohne Düngemittel und Pestizide bringt unterm Strich mehr Leistung für alle
- 130 EAWAG: Mit KI die Giftigkeit von Chemikalien vorhersagen
- 131 Luxemburger Studie zum Zusammenhang zwischen Herz-Kreislaufkrankungen und Schadstoffexposition
- 131 Bundeskabinett beschließt Transformationsbericht "Schadstofffreie Umwelt"
- 132 Aktuelle Publikationen aus dem Umweltbundesamt

Personalien

- 134 Eintritte in die FG vom 25.05. bis 13.08.2024
- 134 Geburtstage 4. Quartal 2024

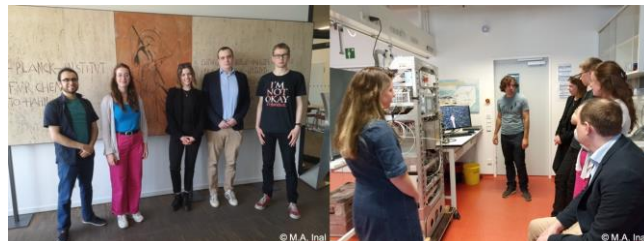
Liebe Mitglieder der Fachgruppe „Umweltchemie und Ökotoxikologie“,

wie geht es nach dem Studium weiter? Welche außeruniversitären Voraussetzungen benötige ich auf dem Arbeitsmarkt? Und wie sammelt man die notwendige Praxiserfahrung, um den Übergang ins Berufsleben erfolgreich zu meistern? Die ein oder andere Frage kommt Ihnen sicherlich bekannt vor. Wir, der Vorstand der jungen Umweltchemie & Ökotoxikologie – jUCÖT – unterstützen unsere Jungmitglieder genau in diesen Fragen. Studierende und Graduierte erhalten über unsere Perspektiventage die große Chance, vielfältige Berufsfelder hautnah zu erleben. Durch Besuche bei Forschungseinrichtungen, Behörden und Industrieunternehmen gewinnen die Teilnehmenden wertvolle Einblicke in Karrierewege und Arbeitsstrukturen aus erster Hand. Diese praxisnahen Erfahrungen sind nicht nur maßgeblich für fundierte Entscheidungen zur beruflichen Zukunft, sondern auch für den Aufbau direkter Kontakte zu potenziellen Arbeitgebern. Umso glücklicher sind wir, dieses Jahr gleich zwei Perspektiventage angeboten zu haben. Am 14. Mai 2024 waren wir an den Max-Planck-Instituten in Mainz zu Gast und am 25. Juni 2024 besuchten wir die Firma Currenta GmbH & Co. OHG im Chempark Leverkusen.

Max-Planck-Institute (MPI)

Für fünf Teilnehmende ging es in Mainz mittags am MPI für Chemie mit einer Begrüßung und Vorstellung der Max-Planck-Institute durch Dr. Susanne Benner los. Danach gab Prof. Gerhard Lammel (aus dem AK Atmosphärenchemie) einen Impulsvortrag zum Thema Multiphasenverteilung von Schadstoffen in der Atmosphäre, dem Boden und den Ozeanen. Im Anschluss folgte eine Institutsführung. Die Gruppe bekam zuerst spannende Einblicke in die Instituts-Forschung zu Feldmessungen von flüchtigen organischen Substanzen mit dem Forschungsflugzeug HALO über Australien und am ATTO-Tower im Amazonas-Regenwald. Dann ging es weiter zu einer anderen Arbeitsgruppe, die Stalagmiten und Stalaktiten als Klimaarchive anhand von Isotopenverhältnissen erforscht. Zum Abschluss des ersten Teils dieses Perspektiventages informierte Dr. Susanne Benner über Einstiegsmöglichkeiten in die Forschung in der Max-Planck-Gesellschaft.

Nachmittags zog die Gruppe weiter zum MPI für Polymerforschung, welches direkt nebenan liegt. Dort fand im Rahmen eines Student Open House (<https://www.mpip-mainz.mpg.de/studentopenhouse24>) eine offene Runde mit Postersession statt. So wurden die unterschiedlichen Fachbereiche und Arbeitskreise am MPIP vorgestellt und man erfuhr mehr zu offenen Stellen und Einstiegsmöglichkeiten. Der Abend klang in gemütlicher Atmosphäre mit Getränken, Bratwurst, veganen Frikadellen und Musik draußen bei sonnigem Wetter aus.



Besuch bei der Currenta GmbH & Co. OHG

In Leverkusen wurden 14 Teilnehmende im Besucherzentrum empfangen. Während der Begrüßung wurde der Chempark vorgestellt. Anschließend gab es eine Werksrundfahrt, durch die die verschiedenen Betriebe, Werksschutzeinheiten und die Infrastruktur anschaulich wurden. Besonderen Eindruck haben die Größe und die vielfältigen Verbindungen innerhalb des Parks hinterlassen. Bei Currenta angekommen, gab es eine offene Diskussion zu Herausforderungen von Chemparks wie zum Beispiel Nachhaltigkeit, Wettbewerbsfähigkeit und Versorgungssicherheit. Darauf folgten interaktive Vorträge über die Non-Target-Analytik zur Überwachung des Abwassersystems in Abhängigkeit der Produktion der Einzelbetriebe im Chempark und über Product Compliance und Ökotoxikologie aus Perspektive der Industrie. Die Gruppe erhielt außerdem eine Führung durch Ökotoxikologie- und Umweltanalytik-Labore für Abwässer und Luftproben. Schließlich präsentierte ein Vertreter der Personalabteilung Möglichkeiten zum Berufseinstieg. Dieser vielfältige und informative Perspektiventag klang angenehm mit einem gemeinsamen Essen einiger Teilnehmenden aus.



Wir danken allen Organisatoren, bei der Currenta GmbH & Co. OHG, insbesondere Marten Kämpchen und Dr. Hans-Christian Mans, sowie Dr. Susanne Benner vom Max-Planck-Institut für Chemie, und freuen uns bereits auf spannende Perspektiventage im nächsten Jahr! Bis dahin sehen wir uns auf dem [Jungen Umweltforum 2024](#) in Gießen oder bei unseren digitalen [jUCÖT-Stammtischen](#)!

Ihr jUCÖT-Vorstand

Einträge von Antibiotika in der Umwelt und neue Maßnahmen der Tiermedizin zu deren Minimierung

Thomas Heberer (thomas.heberer@bvl.bund.de), Svenja E. Sander (svenja.sander@bvl.bund.de)

Abstract

Die Bekämpfung der antimikrobiellen Resistenz (AMR) ist ein dringliches globales Problem mit erheblichen Konsequenzen für die menschliche und tierische Gesundheit, die Umwelt und das Wirtschaftswachstum. Das neue europäische Tierarzneimittelrecht, welches seit Januar 2022 Anwendung findet, stärkt den Kampf der EU zur Eindämmung der AMR. Die Anforderungen für Zulassungsanträge zu antimikrobiellen Tierarzneimitteln wurden erhöht, die Verwendung von Antibiotika für prophylaktische und metaphylaktische Zwecke weiter beschränkt und antimikrobielle Mittel bestimmt, die der Behandlung von Infektionen beim Menschen vorbehalten sind. Die vorgeschriebene Datenerfassung zum Verkauf und die Verwendung von Antibiotika bei Tieren ermöglicht gewisse Rückschlüsse über deren potenziellen Eintrag in die Umwelt.

Eintrag von Arzneimitteln und Arzneimittelresistenzen in die Umwelt

Der Eintrag von Arzneimittelrückständen in die Umwelt fand lange Zeit keine Beachtung oder wurde als vernachlässigbar angesehen. Ende der 1970er Jahre wurden Rückstände von blutfettsenkenden Medikamenten erstmals im Abwasser von Kläranlagen in den USA nachgewiesen [1, 2]. Diese Befunde fanden jedoch keine weitere Beachtung und Mitte der 80er Jahre in England durchgeführte Studien kamen zu dem Schluss, dass Arzneimittelrückstände nicht in damals messbaren Konzentrationen in Flüssen zu erwarten wären.

Es war in Berlin, wo Anfang der 90er Jahre weltweit erstmals Rückstände eines Arzneimittels im Trinkwasser gefunden wurden [3], nachdem dies nach vorheriger Anreicherung mit modernen Analysemethoden, insbesondere mittels Kapillargaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) und später mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Tandem-MS (LC-MS/MS), möglich war. Clofibrinsäure, Metabolit eines aus der Humanmedizin stammender Arzneimittelwirkstoffs, wurde zunächst im Grundwasser und später auch im Trinkwasser nachgewiesen [3]. Mit diesen Nachweisen nahm die Forschung zu Arzneimittelrückständen weltweit Fahrt auf und Anfang des Jahrtausends gab es bereits zahlreiche Befunde und Untersuchungen zum Verbleib, Verhalten und zur Entfernbarkeit von inzwischen mehr als 100 Verbindungen, die als Rückstände in allen Umweltkompartimenten gefunden wurden [4]. Der Eintrag von Humanarzneimittelrückständen aus privaten Haushalten oder Krankenhäusern über deren therapeutische Anwendung in die Umwelt erfolgt i.A. punktuell über Kläranlagenabläufe in die angrenzenden Oberflächengewässer. Arzneimittelrückstände aus der therapeutischen Anwendung in der Tierhaltung gelangen eher großflächig in die Umwelt, z.B. über Gülle auf landwirtschaftliche Nutzflächen

oder individuell direkt über den Urin (Weidetiere, Hunde...). Eine Besonderheit bilden hierbei die Verwendung von Arzneimitteln in der Aquakultur (direkter Eintrag in die Gewässer oder den Boden unterhalb von Teichen) und Abwasserauffangteiche von großen Tierhaltungsbetrieben, wie sie z.B. in den USA existieren (sog. CAFOs „confined animal feeding operations“). Einträge aus der Produktion der Arzneiwirkstoffe stellen aufgrund der oft hohen gefundenen Konzentrationen ein besonderes Problem für die Umwelt dar. Letztere ist heutzutage insbesondere in den Ländern von Bedeutung, die weltweit die primären Produzenten von sogenannten APIs (active pharmaceutical Ingredients) sind. Aus Indien sind Untersuchungen bekannt, bei denen hohe Konzentrationen von aus der Produktion stammenden Antibiotika im Oberflächenwasser gefunden wurden [5]. Altlasten aus früherer Zeit sind aber auch noch heute im Grund- und Trinkwasser, z.B. in Berlin, nachweisbar [6].

Untersuchungen zum Verbleib von Arzneimittelrückständen in der Umwelt dauern bis heute an, erfassen inzwischen jedoch nicht mehr allein die Rückstände von Arzneimitteln, u.a. von Antibiotika, sondern auch das Vorkommen und die Verbreitung von resistenten Keimen und von Antibiotikaresistenzgenen in der Umwelt [7]. Die im Raum stehende Frage ist, wie und in welcher Weise sich diese auf die Umwelt, sowie die Human- und Tiergesundheit i.S. eines One-Health Approach auswirken.

Strategien zur Reduktion von Arzneimittelresistenzen

Resistenzen potenziell pathogener Erreger gegenüber antimikrobiellen Stoffen (Antimikrobielle Resistenz - AMR) stellen für Menschen und Tiere ein erhebliches gesundheitliches Risiko dar und können negative sozioökonomischen Folgen großen Ausmaßes haben. Auch die Verbreitung von AMR in der Umwelt war über viele Jahre eine unterschätzte Problematik [8]. Es ist unstrittig, dass ein übermäßiger und nicht zielgerichteter Einsatz von Antibiotika die Resistenzproblematik fördert. Dieses Risiko erstreckt sich nicht nur auf das Mikrobiom des behandelten Patienten, sondern auch auf Bakterien, die über in die Umwelt eingetragene Antibiotika dem Resistenzdruck ausgesetzt sind. Zudem werden resistente Keime und Resistenzgene durch die Behandlung von Menschen und Tieren auch direkt in die Umwelt eingetragen. Daher ist es von besonderer Wichtigkeit, dass Antibiotika im Human- wie Veterinärbereich sorgfältig und umsichtig eingesetzt werden, ihre Anwendung auf das therapeutisch notwendige Maß begrenzt und die Infektionsprävention verstärkt wird [9].

Die Mitgliedsstaaten der europäischen Union haben 2017 einen Aktionsplan zur Bekämpfung der Resistenz gegen

antimikrobielle Mittel aufgesetzt, welcher u.a. das ehrgeizige Ziel hat, die EU zu einer Best-Practice-Region zu entwickeln. Weitere Maßnahmen wurden im Rahmen des European Green Deal mit der From-Farm-to-Fork- bzw. Vom Hof auf den Tisch - Strategie beschlossen. Hier wurde u.a. festgelegt, dass in der EU bis 2030 (Referenzjahr 2018) eine Reduktion des Gesamtumsatzes von antimikrobiellen Mitteln um 50 % erfolgen soll [10]. Auf nationaler Ebene wurden mit der Deutschen Antibiotika-Resistenzstrategie (DART) in ihrer ersten Fassung von 2008 sowie mit der DART 2020 zahlreiche Maßnahmen eingeführt, welche v.a. eine verbesserte Informationslage sowohl in der Human- als auch in der Veterinärmedizin zum Ziel hatten. Die Strategie wurde als DART 2030 im Frühjahr 2023 fortgeschrieben und bündelt somit weitere Maßnahmen im Bereich AMR der unterschiedlichen Sektoren (Human-, Veterinärmedizin und Umwelt) im Sinne des One-Health-Gedankens [11].

Nationale und europäische Maßnahmen im Bereich Antibiotikaeinsatz in der Tiermedizin

Seit 2011 werden in Deutschland die *Mengen abgegebener Antibiotika* an praktizierende Tierärztinnen und Tierärzte erfasst, national ausgewertet und publiziert sowie an das Europäische Projekt ESVAC (European Surveillance of Veterinary Antimicrobial Consumption) übermittelt, wo diese zusammen mit den Abgabemengen anderer europäischer Mitgliedstaaten veröffentlicht werden [12].

Seit 2023 ist das freiwillige Projekt in die Verpflichtung zur Meldung von Abgaben antimikrobieller Tierarzneimittel nach Art. 57 der Verordnung (EU) 2019/6 übergegangen. Die Daten werden nun an die EMA (European Medicines Agency) übermittelt und in einem gemeinsamen Bericht mit den Erhebungen zu den Antibiotikaverbräuchen in der EU veröffentlicht. Die Erhebungen ermöglichen einen europäischen Vergleich der in den Mitgliedstaaten verkauften antibiotikahaltigen Tierarzneimittel. Zudem werden die erhobenen Daten der Weltorganisation für Tiergesundheit (World Organization for Animal Health; WOAH [ehemals OIE]) zur Verfügung gestellt und über diese in einem globalen Bericht über Abgabemengen von Antibiotika in der Tiermedizin publiziert [13]. Die zu erhebenden Informationen bilden eine wichtige Grundlage, um mögliche Optimierungspotenziale zu identifizieren und den Effekt von Maßnahmen, die einer Reduzierung des Einsatzes von antimikrobiellen Tierarzneimitteln, insbesondere Antibiotika, unterstützen sollen, einschätzen zu können.

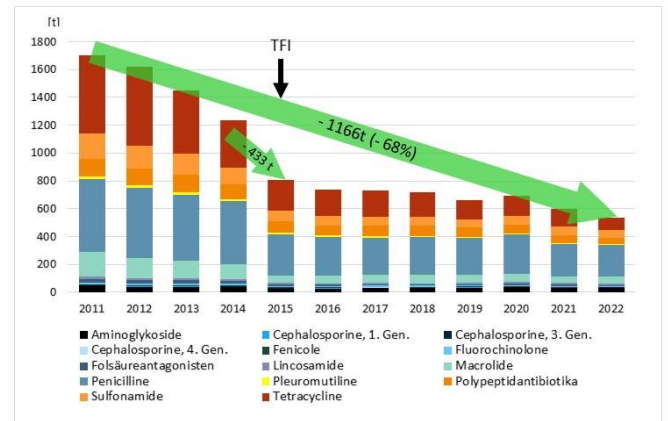


Abb. 1: Vergleich der Antibiotikaabgabemengen in Tonnen [t] Grundsatz je Wirkstoffklasse in Deutschland über den Zeitraum 2011 bis 2022

Darüber hinaus wurden 2014 Maßnahmen des Antibiotikaminimierungskonzeptes in das Arzneimittelgesetz aufgenommen. Die Maßnahmen sollten einen optimierten Einsatz von Antibiotika in der Masttierhaltung unterstützen. Seitdem werden für Masttiere der Tierarten Rind, Schwein, Huhn und Pute ab bestimmten Bestandsgrößen die Anwendungen mit Antibiotika erfasst und zu den Tierzahlen der jeweiligen Bestände ins Verhältnis gesetzt. Die hierüber ermittelten betrieblichen Therapiehäufigkeiten dienen dem Vergleich mit anderen Betrieben (sogenanntes Benchmarking) und können bei Überschreiten definierter Kennzahlen betriebsspezifische Maßnahmen, welche in Absprache mit den behandelnden Tierärztinnen bzw. Tierärzten und den Überwachungsbehörden erfolgen, auslösen. Das Antibiotikaminimierungskonzept wurde im Tierarzneimittelgesetz fortgeschrieben und seit diesem Jahr um einige weitere Nutzungsarten erweitert.

Ab Januar 2023 sind zudem nach Art. 57 Verordnung (EU) 2019/6 in Verbindung mit Art. 15 der Delegierten Verordnung (EU) 2021/578 Anwendungen von antimikrobiellen Arzneimitteln bei den Tierarten Rind, Schwein, Huhn und Pute zu erfassen. Durch eine systematische Erfassung von Anwendungsdaten können die eingesetzten Tierarzneimittel nach Tierarten aufgeschlüsselt werden. Diese Information kann im Rahmen der Abgabemengenerfassung nicht ermittelt werden, da die abgegebenen Tierarzneimittel i. d. R. für mehrere Tierarten zugelassen sind.

Was wurde bisher erreicht?

In den elf Jahren seit Einführung der Abgabemengenerfassung im Jahr 2011 wurden in Deutschland die Mengen der an Tierärztinnen und Tierärzte abgegebenen antibiotischen Tierarzneimittel bis zum Jahr 2022 um 68,4 % reduziert (s. Abb. 1 und 2) [14]. Dies ist eine beachtliche Reduktion, zu welcher sicherlich sowohl die Landwirtschaft als auch die Tierärzteschaft einen erheblichen Beitrag geleistet haben. Nach der Einführung des Benchmarkings im Jahr 2014 sind die Abgabemengen im Vergleich zum Vorjahr um 35 % gesunken, was auf eine Wirksamkeit der ergriffenen Maßnahmen im

Sinne einer Reduktion des Einsatzes von Antibiotika in der Tiermedizin hindeutet.

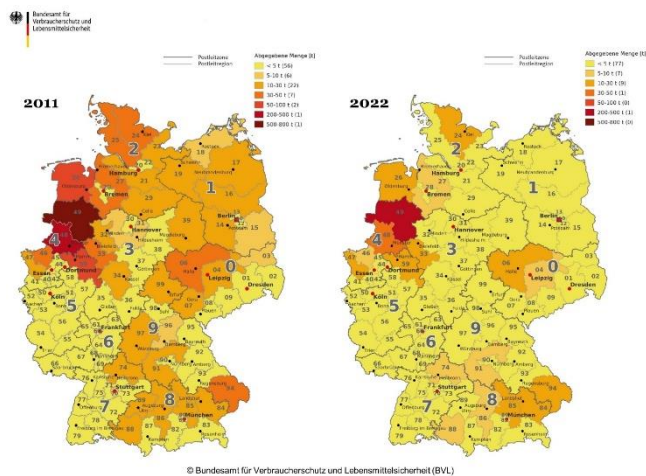


Abb. 2: Vergleich der Antibiotikaabgabemengen in Tonnen [t] Grundsubstanz je Postleitregion in Deutschland über den Zeitraum 2011 bis 2022

Die Datenmeldungen zur Verbrauchsmengenerfassung konnten ab dem 1. Januar dieses Jahres in der Datenbank der HI-Tier (Herkunftssicherungs- und Informationssystem für Tiere) vorgenommen werden. Rückmeldungen von HI-Tier, der Tierärzteschaft, Überwachungsbehörden und Softwareanbietern deuten darauf hin, dass es für das erste Meldejahr noch besondere Herausforderungen zu lösen gibt im Hinblick auf Qualitätsanforderungen der Daten und deren Meldewege. BVL und HI-Tier arbeiten kontinuierlich an der Verbesserung des Systems.

Ausblick

Der Eintrag von Arzneimittelrückständen, insbesondere von Antibiotika, aber auch von antibiotikaresistenten Bakterien und Resistenzgenen in die Umwelt wurde lange Zeit nicht als Problem erkannt. Dies hat sich in den letzten Jahren jedoch geändert und seitens der Gesetzgebung wurde auf nationaler und auf EU-Ebene mit zahlreichen Maßnahmen reagiert. Die Bekämpfung der Ausbreitung von Antibiotikaresistenzen ist eines der zentralen Ziele der neuen, seit 28.01.2022 anzuwendenden EU Verordnung 2019/6. Die Wirksamkeit der darin festgelegten und der zusätzlichen nationalen Maßnahmen zur Reduktion des Antibiotikaeinsatzes gilt es nun zu beobachten und die Maßnahmen ggf. nachzuschärfen oder zu hinterfragen. Klar ist jedoch auch, dass es sich bei der Problematik der Antibiotikaresistenzausbreitung um ein globales Problem handelt, das durch nationale oder auch europäische Handlungsmaßnahmen nur beschränkt adressierbar ist. Wichtig bleibt zudem das Problem nicht getrennt, sondern i.S. des One-Health-Prinzips gemeinsam zu mit allen seinen Aspekten zu betrachten und anzugehen.

Literaturverzeichnis

[1] Garrison A.W., Pope J.D., Allen F.R. (1976): GC/MS Analysis of Organic Compounds in Domestic Wastewaters. In: Keith, C.H. (ed.): Identification and Analysis of

Organic Pollutants in Water. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Chapter 30, pp. 517-556.

- [2] Hignite C., Azarnoff D.L. (1977): Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxoyiso-butylate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sci.* 20, 337-342.
- [3] Stan H.-J., Heberer Th., Linkerhägner M. (1994): Vorkommen von Clofibrinsäure im aquatischen System - Führt die therapeutische Anwendung zu einer Belastung von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser? *Vom Wasser* 83, 57-68.
- [4] Heberer Th. (2002): Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131, 5-17.
- [5] Larsson D.G.J. (2014): Pollution from drug manufacturing: review and perspectives. *Phil. Trans. R. Soc. B* 369: 20130571.
- [6] Reddersen K., Heberer T., Dünnbier U. (2002): Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *Chemosphere* 49(6), 539-544.
- [7] Ashbolt, N.J. et al. (2013): Human health risk assessment (HHRA) for environmental development and transfer of antibiotic resistance. *Environ. Health Perspect.* 121 (9), 993-1001.
- [8] World Health Organization (2019): Ten threats to global health in 2019. <https://www.who.int/news-room/spotlight/ten-threatsto-global-health-in-2019>
- [9] Roca I. et. al. (2015): The global threat of antimicrobial resistance: science for intervention. *New Microbes New Infect.* 6, 22-29. doi: 10.1016/j.nmni.2015.02.007. eCollection 2015 Jul.
- [10] https://health.ec.europa.eu/antimicrobial-resistance/eu-action-antimicrobial-resistance_de
- [11] Bundesministerium für Gesundheit, Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, Bundesministerium für Bildung und Forschung, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, Bundesministerium für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (2023): DART 2030: Deutsche Antibiotika-Resistenzstrategie. https://www.bundesgesundheitsministerium.de/fileadmin/Dateien/3_Downloads/A/Antibiotika-Resistenz-Strategie/DART_2030_bf.pdf
- [12] European Medicines Agency, European Surveillance of Veterinary Antimicrobial Consumption, 2022. Sales of veterinary antimicrobial agents in 31 European countries in 2021. (2022). https://www.ema.europa.eu/en/documents/report/sales-veterinary-antimicrobial-agents-31-european-countries-2021-trends-2010-2021-twelfth-esvac_en.pdf
- [13] World Organization for Animal Health (2022). Seventh Annual Report on Antimicrobial Agents Intended for Use in Animals. <https://www.woah.org/en/document/seventh-annual-report-on-antimicrobial-agents-intended-for-use-in-animals-2/>
- [14] Klabunde-Negatsch A., Siller P., Sander S., Heberer, T. (2023): Abgabemengenerfassung von Antibiotika in Deutschland 2022. *Deutsches Tierärzteblatt* 71, 1406-1417.

Kontaktadresse

Prof. Dr. Thomas Heberer
 Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
 13347 Berlin
 Gerichtstr. 49
 Email: thomas.heberer@bvl.bund.de



Herausforderungen bei der Entwicklung von Methoden zur Analyse hochpolarer Stoffe in Wasser mittels HILIC- und IC-HRMS-Kopplung

Joana Flottmann^{1,2} (Flottmann.J@lw-online.de), Ronja Schmidt³ (ronja.schmidt@studmail.htw-aalen.de), Tobias Schips³ (tobias.schips@studmail.htw-aalen.de), Vanessa Bauer (vanessa.bauer@studmail.htw-aalen.de), Wolfram Seitz¹ (Seitz.W@lw-online.de), Torsten C. Schmidt² (torsten.schmidt@uni-due.de), Rudi Winzenbacher¹ (Winzenbacher.R@lw-online.de)

¹ Zweckverband Landeswasserversorgung, Am Spitzigen Berg 1, 89275 Langenau

² Universität Duisburg-Essen, Universitätsstraße 5, 45141 Essen

³ Hochschule Aalen, Beethovenstraße 1, 73430 Aalen

Abstract

Hochpolare Stoffe stellen für die chromatographische Trennung nach wie vor eine große Herausforderung dar. HILIC (Hydrophile Interaktions-Flüssigkeitschromatographie)- und IC (Ionenchromatographie)-HRMS-Kopplungen sind dazu geeignet, den Polaritätsbereich der routinemäßigen Überwachung von Roh- und Trinkwässern mittels RPLC sinnvoll zu erweitern. Das IC-Verfahren wird hier für die Analyse von Anionen genutzt und ermöglicht die Direktinjektion von wässrigen Proben. Der instrumentelle Aufbau ist durch den Einsatz von externen Hilfspumpen aufwendiger, doch ist die IC-Methode in der Lage, auch Substanzen mit sehr hoher Polarität wie Glyphosat zu analysieren. Mittels HILIC lassen sich hingegen kationische oder weitere ungeladene Spezies, wie Metformin oder 1,2,4-Triazol bestimmen. Insgesamt betrachtet stellen beide Kopplungstechniken eine sinnvolle Erweiterung für die Roh- und Trinkwasserüberwachung dar.

Einleitung

Insbesondere (sehr) mobile und persistente Chemikalien stellen im Wasserkreislauf eine Herausforderung dar. Viele dieser Chemikalien haben eine geringe Masse von unter 400 Dalton [1,2]. Sie gelangen durch verschiedene Quellen wie Landwirtschaft, Industrie, Verkehr und Haushalte in die Umwelt [1,3]. Das Umweltbundesamt hat kürzlich einen Priorisierungsrahmen veröffentlicht, in dem persistente und mobile Stoffe, die das Trinkwasser verunreinigen können, aufgelistet sind [4].

Mittels gängiger Analysetechniken, wie der Umkehrphasen-Flüssigkeitschromatographie (RPLC), können hochpolare Substanzen nicht bzw. kaum analysiert werden. Diese Substanzen wechselwirken nicht mit stationären RP-Phasen, wie dem weit verbreiteten C18-modifizierten Kieselgel [1,3,5]. Obwohl es viele Ansätze gibt, diese so genannte „analytische Lücke“ zu schließen, wurde bis heute keine einheitliche Analysetechnik für polare Substanzen eingeführt [3,5]. Die Analyse hochpolarer Substanzen ist von grundlegender Bedeutung, um die hohe Qualität des Trinkwassers zu sichern [3]. Es ist davon auszugehen, dass es noch viele weitere hochpolare Spurenstoffe bzw. Abbauprodukte in der Umwelt gibt, die derzeit noch

unbekannt sind und nicht überwacht werden [3,6]. Zusätzliche Methoden sind deshalb für eine umfassende Roh- und Trinkwasserüberwachung erforderlich.

Eine vielversprechende Analysenmethode für (hoch)polare Spurenstoffe stellt die sogenannte Hydrophile Interaktions-Flüssigkeitschromatographie (HILIC) dar. Bei der stationären Phase wird zwischen reinem Kieselgel und neutralen, geladenen oder zwitterionischen Gruppen, die an Siliziumdioxid oder polymeren Partikeln gebunden sind, unterschieden [7].

Aber auch die Ionenchromatographie ist geeignet, hochpolare Substanzen in Wasser zu trennen, sofern diese als Ionen vorliegen [8]. Da Anionen im Wasserkreislauf mobiler sind, als Kationen – diese adsorbieren eher an Sedimenten – liegt der Fokus hier bei der Anionenchromatographie [9].

Diese Studie thematisiert die Entwicklung von Methoden zur Analyse hochpolarer Substanzen in Wasser mit HILIC- und IC-HRMS-Kopplungstechniken, die jeweils unterschiedliche Herausforderungen mit sich bringen.

Methodik

Hydrophile Interaktions-Flüssigkeitschromatographie (HILIC)

Für die Entwicklung einer geeigneten chromatographischen Methode mittels HILIC wurden 22 verschiedene polare Substanzen als Testsubstanzen ausgewählt (siehe Tab. 1). Die ausgewählten Modellverbindungen sind für Wasserversorger relevant, kommen im Wasserkreislauf vor und unterscheiden sich in Molekulargewicht, Polarität, Ladungszustand und funktionellen Gruppen. Ein Gemisch dieser Modellsubstanzen wurde mittels vier unterschiedlichen HILIC-Säulen (siehe Tab. 1) bei einer Temperatur von 40 °C voneinander getrennt. Als mobile Phase dienten Reinstwasser und Acetonitril (ACN), mit einer Zugabe von je 5 mmol/L Puffersalz. Es wurden zwei Puffersalze, Ammoniumformiat (pH 3,2) und Ammoniumacetat (pH 5,8), getestet. Das verwendete LC-System ist eine Vanquish Flex von Thermo-Fisher Scientific.

Tabelle 1: Auswahl hochpolarer Stoffe zur Entwicklung einer geeigneten Trennmethode.

Substanz	Molmasse [g/mol]	Min log D-Wert (pH 4 – 9)	HILIC	IC
1,2,4-Triazol	69,07	-0,46	x	
AMPA	111,04	-4,72		x
Acrylamid	71,08	-2,74	x	
Carboxy-Acylovir	239,19	-1,58	x	x
Chlorothalonil M4 R471811	347,56	-1,71	x	x
Chlorothalonil M8 R419492	577,54	-4,50	x	x
Clopyralid	192,00	-1,30		x
Cyanursäure	129,07	0,98	x	x
Desphenyl-Chlordiazon (Metabolit B)	145,55	-1,01	x	
Dibromessigsäure	217,84	-2,89		x
Dichloressigsäure	128,94	-2,47		x
Difluoressigsäure	96,03	-3,34		x
Dimethenamid M31	347,45	-2,58		x
Ethephon	144,49	-3,66		x
Glufosinat	181,13	-6,78		x
Glyphosat	169,07	-8,57	x	x
Guanylharnstoff	102,10	-4,05	x	
Hexafluorphosphat	144,96	0,96	x	x
Metformin	129,17	-5,75	x	
Monobromessigsäure	138,95	-3,03		x
Monochloressigsäure	94,50	-3,21		x
Naphthalindisulfonat	288,23	-3,43	x	
N,N-Dimethylsulfamid	124,16	-1,54	x	
Oxamidsäure	89,05	-4,60	x	x
Oxypurinol	152,11	-3,64	x	x
Paraquat	186,26	-4,22 (pH 7,4)	x	
PFBA	214,04	-1,22	x	x
PFBS	300,10	0,86	x	x
Sulfamidsäure	97,09	-3,79	x	x
Tetrafluorborat	87,00	-1,13	x	
Trichloressigsäure	163,39	-2,00		x
Trifluoressigsäure	114,02	-2,62	x	x
Trifluormethansulfonsäure	150,08	-1,23	x	x

Tabelle 2: Auswahl der HILIC-Säulen zur Trennung hochpolarer Stoffe in Wasser.

Typ	Name	Hersteller	Länge	Durchmesser	Partikelgröße
Reines Silica	Kinetex-HILIC	Phenomenex	100 mm	3 mm	2,6 µm
Vernetzte Diol-Gruppen	Luna-HILIC	Phenomenex	100 mm	3 mm	3,0 µm
Amid	XBridge BEH Amide	Waters	100 mm	2,1 mm	3,5 µm
Zwitterionisch	ZICcHILIC	Merck	100 mm	2,1 mm	3,0 µm

Ionenchromatographie (IC)

Es wurde eine chromatographische Methode zur Trennung von 24 hochpolaren, anionischen Modellsubstanzen (siehe Tab.1) mit einem Dionex Integriert HPIC System entwickelt. Die Stoffe sind ebenfalls für Wasserversorger relevant und unterscheiden sich in ihren funktionellen Gruppen, dem Molekulargewicht und dem Ladungszustand. Es wurden eine Dionex IonPac AS24 Anionenaustauschersäule (2 mm x 250 mm, 7 µm) und eine IonPac AG24 Vorsäule (2 mm x 50 mm) verwendet. Aus der vergleichsweise geringen Anzahl an verfügbaren IC-Trennsäulen wurde auf Basis von Applikationsempfehlungen diese Säulenkombination ausgewählt. Das Injektionsvolumen betrug 50 µL. Basierend auf dem ansteigenden KOH-Gradienten wurde der Strom des Suppressors sukzessive im Bereich von 4 mA (bei c(KOH) = 5 mmol/L) bis 75 mA (bei c(KOH) = 100 mmol/L) und zurück zum Ausgangszustand über eine Gesamtlaufzeit von 20 Minuten eingestellt. Eine AXP-Hilfspumpe wurde verwendet, um den DRS 600-Suppressor mit Wasser mit einer Flussrate von 0,4 mL/min zu regenerieren. Die Infusion von Methanol nach der Säule verbesserte die Ionisierungseffizienz in der ESI-Quelle.

Hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS)

Der gewählte Messmodus des HRMS-Systems Orbitrap Exploris 120 zur Entwicklung einer Methode war Full MS/ddMS², bei dem eine Fragmentierung nur für die vier Ionen mit der höchsten Intensität durchgeführt wurde. Der Scanbereich für MS1 reichte von 65 m/z bis 650 m/z. Die Trennexperimente wurden jeweils in dreifacher Ausführung im negativen (für HILIC-Messungen auch im positiven) Modus durchgeführt. Für die IC-Messungen mit einem hohen Wasseranteil des Effluats waren eine Erhöhung der ESI-Quellenspannung im Vergleich zur HILIC-Messung von -2,2 kV auf -3,0 kV (im Positiven lag diese bei 3,4 kV), eine Temperaturerhöhung der Ionentransferröhre von 300 °C auf 320 °C und der Verdampfungstemperatur von 300 °C auf 340 °C notwendig.

Ergebnisse und Diskussion

Ionenchromatographie (IC)

Es wurde eine robuste IC-HRMS-Methode entwickelt, bei der die IC- und MS-Parameter sowie deren Kopplung optimiert und validiert wurden. Es wurden stabile Retentionszeiten (RT) mit relativen Standardabweichungen von < 0,5 % (n = 3) innerhalb einer Wassermatrix erreicht. Im Hinblick auf Viskosität und Präzision erwies sich MeOH als geeignetes Make-up-Lösungsmittel. Der Gegendruck der AXP-Hilfspumpe begrenzte die Flussrate von MeOH auf 0,08 mL/min. Die Bestimmungsgrenzen nach dem Eurachem Validation Guide in Donau- und Grundwasser mit direkter Injektion waren im Mittel < 100 ng/L (basierend auf der Integration des Peaks des Vorläuferions). Sie ist somit gut mit anderen IC-Methoden zu vergleichen. [4] Für etwa 50 % der Analyten wurden Wiederfindungsraten

zwischen 80 % und 120 % ermittelt (sowohl für Grundwasser als auch für Flusswasser). Die übrigen Analyten waren von stärkeren Matrixeffekten betroffen, die zu einer Signalunterdrückung führten. Es konnten jedoch keine Korrelationen zwischen niedrigen Wiederfindungsraten und koeluiierenden anorganischen Anionen wie Chlorid, Sulfat oder Nitrat festgestellt werden (siehe Abb. 1). Von den ausgewählten Modellsubstanzen konnten zwei (Carboxy-Acyclovir und Perfluorbutansulfonsäure) nicht ausreichend retardiert werden.

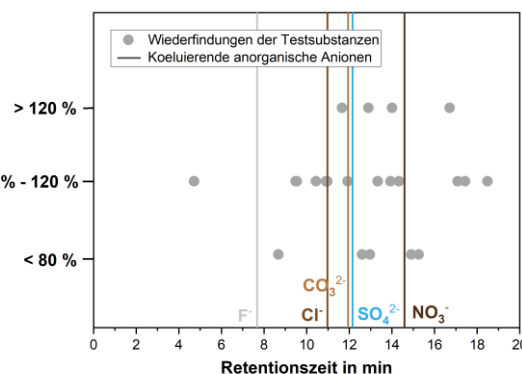


Abb.1: Wiederfindungsraten der Testsubstanzen (graue Punkte) nach Retentionszeit im Vergleich zu koeluiierenden anorganischen Anionen (senkrechte Linien).

Hydrophile Interaktions-Flüssigkeitschromatographie (HILIC)

Die vier ausgewählten Säulen repräsentieren verschiedene Typen von HILIC-Phasen. Die Equilibrierzeit ist ein Schlüsselfaktor bei HILIC, um stabile RT zu erhalten. Sie ist für die Identifizierung von unbekanntem Substanzen im Non-Target-Screening von entscheidender Bedeutung. Vorläufige Tests zeigen sehr stabile RT. Sowohl die Verschiebungen als auch die relativen Standardabweichungen der RT innerhalb einer Sequenz, gemessen in Triplikaten, lagen für alle getesteten Säulen bei maximal 5 %.

Die Zusammensetzung der Probe bzw. des Probelösemittels hat einen Einfluss auf die Chromatographie, was sich insbesondere in der Peakform widerspiegelt. Aufgrund des hohen Organikanteils während des analytischen Laufs ist die Zusammensetzung des Lösemittels der Probe von großer Bedeutung. In Abbildung 2 ist der Einfluss des Probelösemittels auf die Peakform dargestellt. Je größer der Anteil an ACN ist, desto schmaler der Peak und desto stabiler die Retentionszeit. Für alle folgenden Messungen wurde daher die Lösemittelzusammensetzung der Probe auf 10 % Wasser und 90 % ACN festgesetzt.

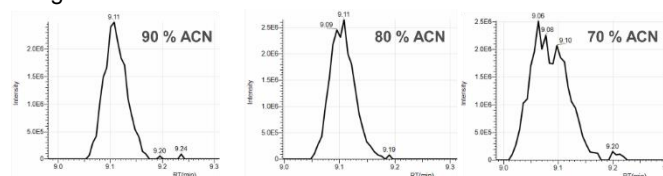


Abb. 2: Peakform von Carboxy-Acyclovir auf der Luna-HILIC mit 5 mmol/L Ammoniumacetat (pH 5,8) als Puffer in Abhängigkeit der Lösemittelzusammensetzung der Probe.

Ein Aspekt zur Wahl einer geeigneten Trennsäule ist die Verteilung der Retentionszeiten über den gesamten analytischen Lauf. Die Verteilung der Retentionszeiten der Modellanalyten für verschiedene HILIC-Säulen bei denselben chromatographischen Bedingungen (pH 3,2) ist in Abbildung 3 dargestellt. Bei Verwendung der BEH-Amid-Säule ergibt sich eine sehr gute Verteilung der Retentionszeiten über den gesamten Lauf, allerdings werden einige Substanzen bereits in der Totzeit der Säule eluiert. Auf der Luna HILIC-Säule sind die Retentionszeiten deutlich höher als die Totzeit, allerdings ist die Verteilung über den gesamten Lauf unzureichend. Die Hälfte der Modellsubstanzen werden auf der Kinetex-HILIC innerhalb der ersten zwei Minuten des chromatographischen Laufs eluiert, wodurch eine breite Verteilung der RTs über den gesamten Lauf nicht gegeben ist. Insgesamt zeigt die ZICcHILIC die breiteste und damit beste Verteilung der Retentionszeiten über den gesamten Analyselauf.

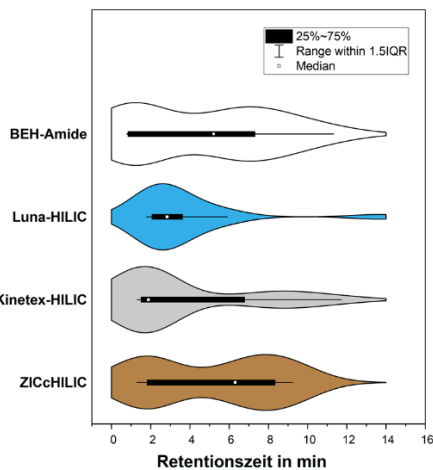


Abb. 3: Verteilung der Retentionszeiten auf den verschiedenen HILIC-Säulen unter gleichen chromatographischen Bedingungen (Zugabe von 5 mmol/L Ammoniumformiat, pH 3,2).

Nicht alle der 22 ausgewählten Modellverbindungen liefern ein zufriedenstellendes chromatographisches Signal. Glyphosat, Paraquat und Acrylamid konnten beispielsweise mit keiner der hier verwendeten Säulen analysiert werden.

Fazit und Ausblick

Eine robuste IC-HRMS-Methode zur Untersuchung hochpolarer und anionischer Substanzen in Roh- und Trinkwasser wurde entwickelt und steht zum Einsatz für ein Screening auf unbekannte Verbindungen bereit. Herausfordernd ist hier die Gewährleistung der verbesserten Verdampfung bei der Ionisation sowie der Regeneration des Suppressors, der dafür sorgt, dass die Kalilauge durch Ionentausch wieder zu Wasser wird und das Massenspektrometer vor ungewollter KOH-Kontamination schützt. Ebenfalls ist auffällig, dass die Matrix einen großen Einfluss auf die RT hat, was beim Non-Target-Screening zu berücksichtigen ist.

Die abschließende Validierung der HILIC-HRMS-Methode steht noch aus. Bisher wurden der Gradient, die Puffersalz-konzentration und der pH-Wert sowie das Injektionsvolumen optimiert. Als nächstes werden die ESI- und MS-Einstellungen überprüft und die Methode validiert. Wie erste Tests zeigen, könnte die Empfindlichkeit auch bei dieser Methode nicht ausreichen, um alle Komponenten bei niedrigen ng/L-Konzentrationen direkt nachzuweisen, was einen Anreicherungsschritt erforderlich machen würde.

Insgesamt betrachtet werden mehrere Methoden zur Erfassung einer möglichst breiten Palette hochpolarer Stoffe erforderlich sein. Bei den HILIC-Säulen werden jeweils einzelne Substanzen nicht retardiert und einige Substanzen, wie beispielsweise Glyphosat, konnten mit keiner der ausgewählten HILIC-Säulen analysiert werden. Anders sieht es bei der IC-HRMS-Kopplung aus, bei der Glyphosat gut chromatographiert werden kann. Vorteilhaft hierbei ist, dass die Wasserproben direkt injiziert werden können. Nachteilig ist die Beschränkung auf den negativen Ionisationsmodus, da Stoffe wie beispielsweise 1,2,4-Triazol, nicht mittels Anionenchromatographie analysiert werden können. Nachteilig bei der HILIC-Methode ist das sehr begrenzte Injektionsvolumen für wässrige Proben und das Erfordernis einer Probenaufbereitung mit Lösungsmittelwechsel. Bei einer Probenanreicherung werden die Analyten zwar angereichert und die Detektions-/Bestimmungsgrenzen können dadurch gesenkt werden, doch wird gleichzeitig auch die Matrix angereichert und könnte negativen Einfluss, beispielsweise durch Suppression in der ESI-Quelle, auf die Analyse nehmen.

Projektförderung

Das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) fördert das Verbundprojekt „gwTriade (Ökologisches und ökotoxikologisches Grundwasserqualitätsmonitoring auf Basis eines integrativen Triade-Ansatzes)“ zur Fördermaßnahme „LURCH (Nachhaltige Grundwasserbewirtschaftung)“ im Rahmen des Bundesprogramms „Wasser: N“. Wasser: N ist Teil der BMBF-Strategie „Forschung für Nachhaltigkeit (FONA)“. BMBF-Fördernummer: 02WGW1668D

Literatur

- [1] D. Zahn, I.J. Neuwald, T.P. Knepper, (2020): Analysis of mobile chemicals in the aquatic environment – current capabilities, limitations and future perspectives, *Anal. Bioanal. Chem.*, 412, 4763-4784.
- [2] Umweltbundesamt, (2019): Protecting the sources of our drinking water: The criteria for identifying persistent, mobile and toxic (PMT) substances and very persistent and very mobile (vPvM) substances under EU Regulation, REACH (EC) No 1907/2006, Texte 127/2019.
- [3] T. Reemtsma, U. Berger, H.P.H. Arp, H. Gallard, T.P. Knepper, M. Neumann, J.B. Quintana, P. de Voogt, (2016): Mind the gap: Persistent and mobile organic compounds – water contaminants that slip through, *Environ. Sci. Technol.*, 50, 10308-10315.

- [4] Umweltbundesamt (2023): A prioritization framework for PMT/vPvM Substances under REACH for registrants, regulators, researchers and the water sector.
- [5] S. Knoll, T. Rösch, C. Huhn, (2020): Trends in sample preparation and separation methods for the analysis of very polar and ionic compounds in environmental water and biota samples, *Anal. Bioanal. Chem.*, 412, 6149–6165.
- [6] Boxall, A. B. A., Sinclair, C. J., Fenner, K., Kolpin, D., Maund, S. J. (2004): When synthetic chemicals degrade in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 19, 368A-375A.
- [7] G. Greco, T. Letzel, (2014): HILIC Stationary Phases - HILIC Tip #3, aufgerufen unter www.researchgate.net/publication/297232427 , zuletzt am 25. Juli 2024.
- [8] Schorr, J., Therampilly, S., Jiao, L., Longree, P., Singer, H., Hollender, J. (2023): Closing the gap: Ion chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry to trace highly polar anionic substances in groundwater, *Sci. Tot. Environ.*, 889, 164170.
- [9] DVGW, (2018): Selektion von für die Wasserversorgung relevanten prioritären Stoffen und Erarbeitung eigener Stoffliste, Abschlussbericht, DVGW-Förderkennzeichen W 201515 (W 3/01/14).

Korrespondenzadresse

M.Sc. Joana Flottmann
Zweckverband Landeswasserversorgung
Betriebs- und Forschungslabor
Am Spitzigen Berg 1
89129 Langenau
Tel.: +49 (7345) 9638-2291
E-Mail: Flottmann.J@lw-online.de
Internet: www.lw-online.de



Potentials and Challenges of Data Processing Strategies in Non-Target Analysis of Water Samples

Lotta Laura Hohrenk-Danzouma (lotta.hohrenk-danzouma@leuphana.de)

Abstract

Non-target screening (NTS) is an emerging field for environmental monitoring. It enables a more comprehensive overview of water pollution and the discovery of unknown substances and opens the way to new ways of data analysis. However, data processing requires sophisticated strategies to achieve meaningful results and still faces several challenges. The consistency of feature extraction with different programs was assessed and showed the need for more robust methods and harmonized quality control criteria. The benefits of implementing complementary multivariate chemometric tools for feature extraction and prioritization were highlighted. Future advancements, including AI and integration with other data forms, promise to enhance NTS capabilities.

Introduction

Non-target screening (NTS) and suspect screening are becoming increasingly important tools for environmental monitoring and evaluation of wastewater or drinking water treatment processes. This technique is based on high-resolution mass spectrometry (HRMS) coupled to liquid chromatography (LC) and offers the potential for a selective and sensitive detection of a wide range of organic micropollutants (OMPs) at trace concentrations within a single measurement. As this method is not limited to pre-defined analytes, it provides a more holistic picture of the contaminant load in the aquatic environment and allows the discovery of previously unknown compounds such as transformation products [1]. However, with HRMS-based screening methods large amounts of data are recorded and sophisticated data processing strategies are necessary. Data processing and mining is often not only the most time-consuming part but also a crucial step to obtain meaningful results and to be able to exploit the full potential of NTS. Thus, the development of feature extraction algorithms, prioritization strategies, and identification approaches has become a major development field in the NTS area [2].

There are many different software tools and programs available for processing NTS data and the procedure needs to be adapted depending on the research question. Nevertheless, some general steps can be summarized and are shown in Figure 1. The two main tasks are: data *pre-processing* or *feature extraction* and data *post-processing* or *data analysis*.

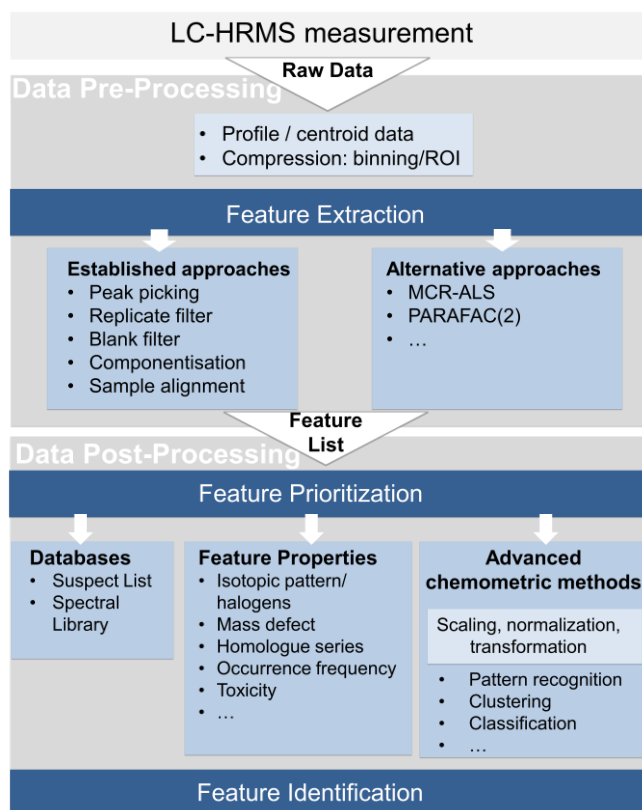


Figure 1: General data processing workflow for NTS: from raw data to feature extraction and prioritization to final feature identification.

The purpose of data pre-processing is a reliable extraction of analyte signals from raw data. Analyte signals are commonly referred to as features and are defined by their m/z , retention time and intensity. Any software or algorithm used for feature extraction has to deal with the challenge of distinguishing between real analyte signals and noise. Especially for low abundant signals, this can be challenging. Therefore, multiple steps are usually required to filter out false positives without losing true positives. Even after various filter steps, complex datasets with usually thousands of features remain [3]. Therefore, it is subsequently essential to reduce and prioritize features that are relevant to the studied research question, and which can later be identified. The range of possible prioritization strategies is just as diverse as the range of possible applications of NTS. In many cases, features with high intensity, occurrence frequency or certain properties (e.g. presence of halogens, mass defect,...) are selected. Or, with the approach known as suspect screening, m/z values of compounds of particular interest as e.g. transformation products or new contaminant classes of concern can be systematically

searched for. In addition, several chemometric data mining strategies can be employed to evaluate differentiation/similarity between samples and discover hidden pollution patterns and trends.

In this article several aspects of data processing strategies, focusing on both the feature extraction step and feature prioritization step based on multivariate chemometric methods will be discussed. The importance of the feature extraction step is emphasized by first identifying weaknesses in the consistency of results obtained from different programs and secondly presenting an alternative chemometric-based feature extraction approach. Finally, the benefits of feature prioritization based on multiple complementary multivariate chemometric methods for NTS data were highlighted and future trends are outlined.

Comparison of feature extraction tools

The comparability of feature extraction with four different commonly used open-source and commercial software tools (MZmine2, enviMass, Compound Discoverer, XCMS online) was examined in a first publication [4]. For this purpose, feature extraction with each software tool was performed on the same raw data set and the overlap of resulting feature lists was analysed. Results show a low coherence between different processing tools, as the overlap of features between all four programs was around 10%, and for each software between 40% and 55% of features did not match with any other program. The deviating implementation of filtering steps such as replicate- and blank filter was identified as one source of observed discrepancies. This comparison showed the necessity for higher robustness of data processing tools, a better understanding of algorithms as well as the influence of different parameter settings for each approach. Even though a general standardization of feature extraction is not feasible, a higher awareness of the impact of this step and a transparent and detailed reporting of the entire data processing workflow were encouraged with this work.

Alternative feature extraction approaches – MCR-ALS

In addition, an alternative feature extraction procedure based on chemometric models such as regions of interest (ROI) and multivariate curve resolution alternating least squares (MCR-ALS) was employed on an NTS dataset of water samples for the first time [5]. This approach circumvents several error-prone processing steps as there is no need for chromatographic alignment or grouping of multiple features of the same analyte. In a nutshell: This approach is based on the premise that the measured variation in all samples can be described by a set of "MCR-ALS components". Each MCR-ALS component represents an OMP, however, unlike a feature which is limited to one retention time and m/z value, they combine a resolved pure mass spectra and elution profiles for each OMP signal. By that, later filtering steps for adducts or isotope peaks are not necessary. The process consists of several steps, which are summarized and graphically illustrated in Figure 2. At first, the raw data are compressed based on ROI approach. To analyze

different samples simultaneously, an augmented data matrix is created by stacking several data matrices on top of each other. Matrices are augmented based on common ROI, therefore retention time alignment or correction are not required. After these data compression and augmentation steps, a set of MCR-ALS components of both chromatographic profiles and pure spectra is determined by alternating least-squares optimization approach starting by a set of initial estimates in an iterative process [6].

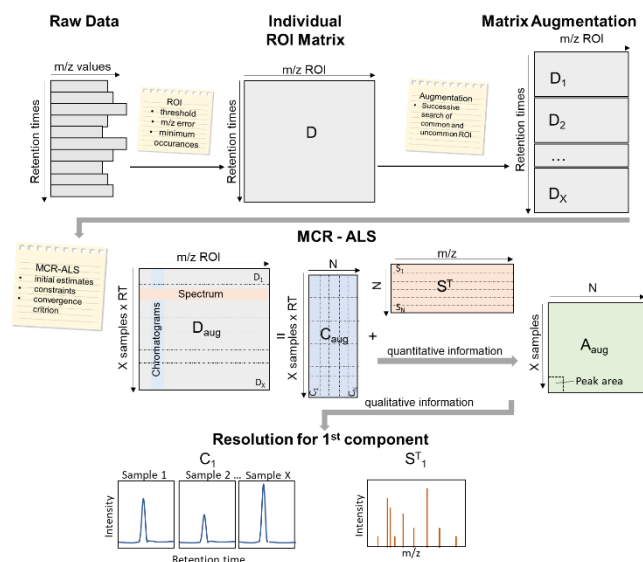


Figure 2: Overview of different steps of ROI/MCR-ALS processing pipeline: Raw data compression via ROI procedure and matrix augmentation followed by MCR-ALS resolution of components. Abbreviations: A_{aug} : matrix of peak areas of N components and X samples; C_{aug} : augmented column vectors of the elution profiles of N components; D : data matrix; D_{aug} : augmented data matrices; N : number of components; ST : row vectors of pure spectra of N components; x : number of samples.

The approach was employed on samples with different complexity including a target data set of spiked drinking water samples and a NTS dataset obtained from different steps of a waste-water treatment plant and upstream of the receiving river. For all samples, chromatographic peaks and the corresponding mass spectra of OMPs were fully resolved in the presence of highly co-eluting irrelevant and interfering peaks. In the next step, features discriminating between several sample classes of the NTS data set were prioritized based on several multivariate and univariate chemometric methods. By that, from 101 resolved MCR-ALS components, 24 were selected and tentatively identified.

Chemometric feature prioritization

Apart from robust and reliable feature extraction, the prioritization of relevant features is crucial in NTS to extract the information of interest. The benefits of feature prioritization based on multiple complementary multivariate chemometric methods for NTS data were highlighted in a further publication [7]. Temporal and spatial trends on a data set were analyzed

with different complementary unsupervised (PCA: principal component analysis and HCA: hierarchical cluster analysis) and supervised (ASCA: ANOVA simultaneous component analysis [8] and PLS-DA: partial least squares discriminant analysis [9]) chemometric approaches. The contribution of each approach to an overall deeper understanding of samples and hidden pollution patterns and to find a subset of discriminating features between samples was illustrated. Samples were obtained from a passive sampler monitoring campaign of three small streams and one major river (spatial factor) over four sampling periods (time factor). Unsupervised explorative chemometric tools were used to obtain a general overview of samples, where mainly spatial differences were visible. Subsequently, the ASCA approach was used to obtain deeper insights to the data set and disentangle the influence of spatial and seasonal effects as well as their interaction. The workflow was applied on a target and non-target dataset that both showed a dominant influence of different sampling locations and individual temporal pollution patterns for each river. With the limited set of target analytes, general seasonal pollution patterns were apparent, but NTS data provide a more holistic view of site-specific pollutant loads. With a complementary partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA) and Volcano-based prioritization strategy, 223 site and 45 season-specific features were selected and tentatively identified. However, the majority of features that appear as relevant with this approach could not be identified ultimately. This shows that unknown identification remains a bottleneck in NTS data processing. Thus, there is a need to extend databases and develop new techniques for unknown identification. The presented workflow can be transferred to many other environmental datasets and different research questions including combined spatial and temporal investigations.

Conclusion and Outlook

Overall, it was demonstrated that data processing is crucial in NTS to obtain meaningful results for comprehensive environmental monitoring. For both feature extraction as well as prioritization remaining challenges and the capabilities of the implementation of advanced multivariate chemometric tools were highlighted. In the future exciting developments in the field of NTS data processing are expected. The rapid development of artificial intelligence programs can be an accelerator in solving the remaining data processing challenges at all stages of the workflow. For example, there is a need for feature extraction that is not only more robust but also more automated, so that it can be applied in less time for widespread practical use of NTS methodology. This also applies to data mining tools, which have so far only been used to a limited extent as they require extensive programming skills. Other promising developments in this area are the coupling of NTS data with other methods, such as effect-driven analysis (EDA) or other “omics” data such as metagenomics, transcriptomics [10] etc. With these advancements, the full potential of NTS as a tool to complete our knowledge and understanding of environmental

pollution patterns, risks and remediation strategies can be achieved.

References

- [1] Schmidt, T. C. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2018, DOI: 10.1007/s00216-018-1015-9.
- [2] Hollender, J.; Schymanski, E. L.; Singer, H. P.; Ferguson, P. L. *Environmental Science & Technology* 2017, DOI: 10.1021/acs.est.7b02184.
- [3] Katajamaa, M.; Oresic, M. *Journal of Chromatography. A* 2007, DOI: 10.1016/j.chroma.2007.04.021.
- [4] Hohrenk, L. L.; Itzel, F.; Baetz, N.; Tuerk, J.; Vosough, M.; Schmidt, T. C. *Analytical Chemistry* 2020, DOI: 10.1021/acs.analchem.9b04095.
- [5] Hohrenk, L. L.; Vosough, M.; Schmidt, T. C. *Analytical Chemistry* 2019, DOI: 10.1021/acs.analchem.9b01984.
- [6] Gorrochategui, E.; Jaumot, J.; Tauler, R. *BMC Bioinformatics* 2019, DOI: 10.1186/s12859-019-2848-8.
- [7] Hohrenk-Danzouma, L. L.; Vosough, M.; Merkus, V. I.; Drees, F.; Schmidt, T. C. *Environmental Science & Technology* 2022, DOI: 10.1021/acs.est.1c08014.
- [8] Smilde, A. K.; Jansen, J. J.; Hoefsloot, H. C. J.; Lamers, R.-J. A. N.; van der Greef, J.; Timmerman, M. E. *Bioinformatics (Oxford, England)* 2005, DOI: 10.1093/bioinformatics/bti476.
- [9] Ballabio, D.; Consonni, V. *Analytical Methods* 2013, DOI: 10.1039/c3ay40582f.
- [10] Sieber, G.; Drees, F.; Shah, M.; Stach, T. L.; Hohrenk-Danzouma, L.; Bock, C.; Vosough, M.; Schumann, M.; Sures, B.; Probst, A. J.; Schmidt, T. C.; Beisser, D.; Boenigk, J. *The Science of the Total Environment* 2023, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.167457.

Author

Dr. Lotta Hohrenk-Danzouma
 Institut für Nachhaltige Chemie, Fakultät Nachhaltigkeit
 Leuphana Universität Lüneburg
 Universitätsallee 1
 21335 Lüneburg
 Telefon: 04131 6771350
 E-Mail: lotta.hohrenk-danzouma@leuphana.de



Quecksilber-Umweltmonitoring mit stabilen Hg-Isotopen: Interpretation des Hg-Kreislaufs in kontaminierten Flusssedimenten

Lorenz Schwab (lorenz.schwab@epfl.ch)^{1,2}, Jan G. Wiederhold (wiederhold@bafg.de)^{2,3}

¹ Labor für Bodenbiogeochemie, Fakultät für Architektur, Bau- und Umweltingenieurwesen (ENAC), Eidgenössische Technische Hochschule Lausanne (EPFL), Schweiz

² Departement für Umweltgeowissenschaften, Zentrum für Mikrobiologie und Umweltsystemwissenschaften, Universität Wien, Österreich

³ Bundesanstalt für Gewässerkunde, Qualitative Gewässerkunde, Koblenz, Deutschland

Abstract

Quecksilber (Hg) ist ein hochgiftiges Schwermetall mit natürlichen und anthropogenen Quellen. Nach jahrhundertlangem Einsatz in Wissenschaft, Industrie und Landwirtschaft wurde Hg aufgrund seiner schädlichen Auswirkungen auf Menschen und Umwelt zunehmend ersetzt. Kohleverbrennung, Metallergverhüttung und Goldbergbau setzen jedoch weiterhin große Mengen Hg frei. Seine chemische Spezierung bestimmt Mobilität, Toxizität und Bioverfügbarkeit. Bei der Interpretation des Hg-Kreislaufs in Umweltsystemen stellt sich oft die Herausforderung, spezifische Hg-Transformationsprozesse mithilfe etablierter, analytischer Methoden zu identifizieren. Am Fallbeispiel von kontaminierten Flusssedimenten wird in diesem Beitrag die Anwendung von Hg-Isotopenverhältnissen als Instrument im Umweltmonitoring diskutiert.

Umweltverhalten von Quecksilber

Quecksilber (Hg) ist ein Schadstoff, der durch natürliche Prozesse und menschliche Aktivitäten freigesetzt wird und globale Auswirkungen hat.¹ Industrielle Prozesse haben weltweit lokale Hg-Kontaminationsherde geschaffen, die weiterhin eine bedeutende Quelle für die Atmosphäre und aquatische Systeme darstellen.² Das Hauptproblem für die menschliche Exposition ist die Umwandlung von Hg in Methyl-Hg (MeHg), das in aquatischen Organismen bioakkumuliert und hauptsächlich durch Fischkonsum aufgenommen wird.³ Flüsse sind ein wichtiger Transportweg für Hg und verbinden kontaminierte Altlasten mit Küstengebieten, was Flüsse zur größten Hg-Quelle für die Küstenmeere macht.⁴ Das Verständnis des Hg-Transports entlang des Fließwegs bis zur Flussmündung ist deshalb von entscheidender Bedeutung.

Das Umweltverhalten von Hg hängt stark von seiner chemischen Spezierung ab. Der Großteil des freigesetzten Hg liegt als anorganisches Hg(0) oder Hg(II) vor.⁵ In aquatischen Systemen erfolgt die Umwandlung von Hg durch Prozesse wie Assoziation/Dissoziation mit organischen und anorganischen Liganden, Sorption/Desorption, Ausfällung/Auflösung, Oxidation/Reduktion, Methylierung/Demethylierung und Verflüchtigung/Ablagerung. Neben diesen biogeochemischen Umwandlungen sind physikalische Transportmechanismen entscheidend für den Hg-Transport in Flüssen, der meist in partikulärer Form stattfindet.⁶ Die Verteilung von Hg an der Grenz-

fläche zwischen Partikeln und Lösung beeinflusst auch wesentlich seine Verfügbarkeit für methylierende Mikroorganismen und die biologische Aufnahme.⁷

Trotz jüngster Fortschritte im Verständnis des biogeochemischen Hg-Kreislaufs bleiben viele Fragen zu Hg-Umwandlungsprozessen und -mechanismen unbeantwortet.⁸ Die exakte Bestimmung der Hg-Spezierung in Umweltproben bleibt eine Herausforderung,⁹ weshalb die Bestimmung operativ definierter Pools weiterhin die gängigste Methode zur Bewertung der Mobilität, Bioverfügbarkeit und Veränderung der Hg-Bindungsformen ist.¹⁰ Zahlreiche Protokolle zur sequentiellen Extraktion zielen darauf ab, Hg in spezifische Pools zu trennen.¹¹ Im Gegensatz zu chemischen Extraktionen nutzen pyrolytische thermische Desorptionsanalysen (PTD) die Freisetzung verschiedener Hg-Verbindungen bei unterschiedlichen Temperaturen.¹²

Die stabilen Hg-Isotopenverhältnisse haben sich als Tracer für Quellen und Pfade von Hg in der Umwelt etabliert und werden in einer zunehmenden Zahl von Feldstudien zur Zuordnung von Quellen und Transportprozessen in Flusssystemen genutzt.¹³

Quecksilberisotope - Methodische Grundlagen

Quecksilber hat sieben stabile Isotope und weist massenabhängige Fraktionierung (MDF, *engl. mass-dependent fractionation*) wie auch eine erhebliche massenunabhängige Fraktionierung (MIF, *engl. mass-independent fractionation*) auf (Abb. 1). Dadurch können sich die Isotopenverhältnisse in Abhängigkeit der Quellen und Prozesse, die Hg durchläuft, stark unterscheiden.

Die MIF im Hg Isotopensystem entsteht durch mehrere Mechanismen. Abweichungen von der linearen Skalierung der Kernvolumen mit der Isotopenmasse auf der Basis von ¹⁹⁸Hg und ²⁰²Hg (massenunabhängige Komponente des Kernvolumeneffekts, NVE, *engl. nuclear volume effect*) betreffen alle Hg Isotope, am stärksten jedoch die ungeradzahigen ¹⁹⁹Hg und ²⁰¹Hg.^{15,16} Der magnetische Isotopeneffekt (MIE) betrifft ausschließlich ¹⁹⁹Hg und ²⁰¹Hg, da nur diese einen Kernspin und ein magnetisches Moment aufweisen.¹⁷ Der «even-MIF» der Isotope ²⁰⁰Hg und ²⁰⁴Hg wurde im Zusammenhang mit

atmosphärischen Photooxidationsprozessen empirisch beobachtet, die Mechanismen sind jedoch noch nicht vollständig verstanden.^{18,19}

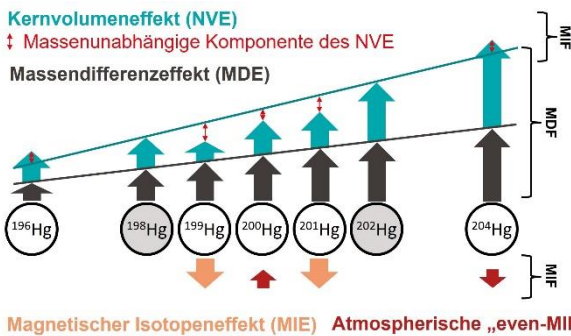


Abb. 1: Qualitativer Einfluss verschiedener Fraktionierungseffekte auf das Hg-Isotopensystem (übernommen und erweitert aus Wiederhold et al. [2010]¹⁴).

Eine MIF, wie sie für Hg beispielsweise während photochemischer Prozesse beobachtet wurde (MIF >0,3 ‰), ist in Isotopensystemen ungewöhnlich. Nur zwei andere Elemente, O und S, weisen MIF in dieser Größenordnung auf.²⁰ Gemeinsam bilden die MDF- und MIF-Isotopensignaturen ein interessantes, mehrdimensionales Werkzeug zur Rückverfolgung zur Untersuchung des Verhaltens von Hg in der Umwelt.

Die Isotopenverhältnisse lassen sich sehr genau mittels Multikollektor-Massenspektrometrie (MC-ICP-MS) ermitteln.²¹ Die Isotopenverhältnisse einer Probe werden üblicherweise relativ zu einem Standardreferenzmaterial (in diesem Fall NIST-3133) bestimmt. Die Abweichung des Isotopenverhältnisses der Probe vom Standard wird in der delta-Notation (δ) angegeben. Für das $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ -Verhältnis zur Beschreibung der MDF ergibt sich folgende Definition:

$$\delta^{202}\text{Hg} (\text{‰}) = \left(\frac{\frac{^{202}\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \text{ Probe}}{\frac{^{202}\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \text{ Standard}} - 1 \right) * 1000 \quad (1)$$

Die Hg-MIF gibt die Abweichung des gemessenen Isotopenverhältnisses $\delta^{xxx}\text{Hg}$, von dem durch die MDF vorhergesagten, theoretischen Verhältnis an und wird wie folgt angenähert:

$$\Delta^{xxx}\text{Hg} = \delta^{xxx}\text{Hg} - (\delta^{202}\text{Hg} * \beta^{xxx}\text{Hg}) \quad (2)$$

wobei xxx die Masse des Hg-Isotops und β^{xxx} der für dieses Isotop bestimmte Skalierungsfaktor ist.²²

Rückverfolgung von Umwandlungsprozessen

Ähnlich wie bei den stabilen Isotopen leichter Elemente wie Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N) findet bei den Hg-Isotopen eine kinetische Isotopenfraktionierung statt. Durch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten von leichten und schweren Isotopen wird eine Verschiebung des Isotopen-

verhältnisses zwischen Edukt und Produkt einer Reaktion bewirkt (Abb. 2). Diese bleiben jedoch nur bei unvollständigen Prozessen erhalten.²³

Solche kinetischen Effekte wurden für Hg in einer Vielzahl von Laborstudien nachgewiesen. Darunter sind mikrobielle Prozesse (z. B. mikrobielle Reduktion von Hg(II),²⁴ Methylierung²⁵/Demethylierung²⁶), abiotische Prozesse (z. B. Reduktion^{16,27}/Oxidation²⁸ oder die Verdampfung von Hg(0)²⁹) oder photochemische Prozesse (z.B. Photoreduktion^{13,30}/Photooxidation³¹ oder Photodemethylierung von MeHg^{13,32}).

A) Kinetische Isotopeneffekte



B) Gleichgewichtseffekte



Abb. 2: Schematische Darstellung von A) kinetischen Isotopeneffekten und B) Gleichgewichtseffekten.

Gleichgewichtsisotopeneffekte treten auf, wenn zwei Phasen mit Vorwärts- und Rückwärtsreaktionen mit gleicher Geschwindigkeit reagieren. In diesem Fall wird die relative Isotopenverteilung durch unterschiedliche Nullpunktenergien der Reaktionspartner bestimmt.²³ Gleichgewichtseffekte wurden z.B. für die Bindung von Hg(II) mit Thiolgruppen¹⁴ und die Sorption von Hg(II) an Goethit³³ festgestellt.

In natürlichen Systemen in denen das Reaktionsprodukt nicht sofort und ständig aus dem System entfernt wird, kann davon ausgegangen werden, dass kinetische Isotopeneffekte durch Gleichgewichtseffekte bzw. den Isotopenaustausch von Hg(II) und Hg(0) in Lösung überlagert werden können.^{16,34}

Die stabile Hg-Isotopenfraktionierung während der Umwandlung von Hg-Spezies widerspiegelt sich in den Veränderungen der Isotopenverhältnisse des verbleibenden Hg-Pools (Edukt) und des neu gebildeten Produkts. Es hat sich gezeigt, dass Isotopenfraktionierungseffekte spezifisch für bestimmte Umwandlungsprozesse sind. So weist beispielsweise die Reduktion von Hg(II) zu Hg(0) unterschiedliche MIF auf, je nachdem ob sie photochemisch, mikrobiell oder abiotisch abläuft.¹⁶ Ist das Fraktionierungsverhalten präzise beschrieben, können Anhand der Richtung von MDF und MIF Rückschlüsse auf Prozesse gemacht werden, welche die Isotopenzusammensetzung von Hg in Umweltproben beeinflusst haben.²³

Im Vergleich zur Quellenzuordnung ist die Anzahl an Studien, welche Quecksilberumwandlungsprozesse in Flusssystemen anhand stabiler Hg-Isotopensignaturen untersuchten, bisher

überschaubar. Einige Beispiele umfassen die Verteilung zwischen gelösten und partikulären Phasen,^{35,36} die Methylierung von anorganischem Hg,³⁷ oder die Photodegradation von Methylquecksilber.³⁸

Rückverfolgung von Quellen

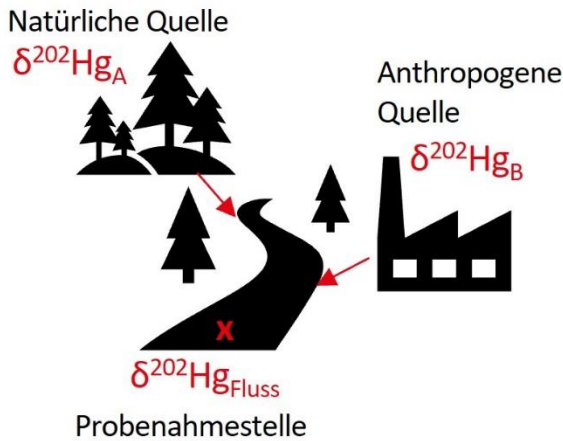


Abb. 3: Schematische Darstellung der Mischung zweier Hg-Quellen mit unterschiedlicher Isotopensignatur. $\delta^{202}\text{Hg}_{\text{Fluss}}$, $\delta^{202}\text{Hg}_A$ und $\delta^{202}\text{Hg}_B$ sind die Isotopensignatur der Flussprobe, der natürlichen und der anthropogenen Quelle.

Im Vergleich zur Rückverfolgung von Umwandlungsprozessen ist die Rückverfolgung von Quellen anhand von Hg-Isotopenverhältnissen wesentlich gebräuchlicher. z.B. ^{39,40,35} Einfache binäre Mischungsmodelle können angewandt werden, um den Beitrag von zwei Komponenten mit unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung zu berechnen (Abb. 3). Binäre Mischungsmodelle basieren auf einer linearen Beziehung zwischen $\delta^{202}\text{Hg}$ (oder auch MIF) und dem inversen Hg-Gesamtgehalt $1/\text{THg}$ und gehen davon aus, dass die Isotopenzusammensetzung von Proben zwischen den Endgliedern das Ergebnis einer konservativen Mischung dieser beiden unterschiedlichen Endgliedern ist.²³ Am Beispiel in Abb. 3 ergibt sich:

$$\delta^{202}\text{Hg}_{\text{Fluss}} = f_A * \delta^{202}\text{Hg}_A + f_B * \delta^{202}\text{Hg}_B \quad (3)$$

$$f_A + f_B = 1 \quad (4)$$

wobei f_A und f_B die jeweiligen relativen Anteile sind

Binäre Mischungsmodelle erfordern die genaue Definition von zwei unterschiedlichen Endgliedern (z. B. anthropogene und natürliche Quelle) mit einer ausreichend unterschiedlichen Isotopenzusammensetzung.²³ Als natürlicher Hintergrund können Proben von einem relativ unverschmutzten Referenzstandort verwendet werden.¹³

Fallbeispiel kontaminierte Flusssedimente

Am nachfolgenden Fallbeispiel soll aufgezeigt werden, wie Hg-Isotopenverhältnisse verwendet werden können, um geochemische Umwandlungsprozesse entlang des Fließwegs zu verstehen.⁴¹ Alle Flusssedimente wurden in der Gutach und Nebenflüssen in der Nähe einer ehemaligen Holzimprägnier-

anlage im Schwarzwald (Südwestdeutschland, 830 m ü.M.) gesammelt. Vom späten 19. Jahrhundert bis in die frühen 1960er Jahre wurde an diesem Standort Quecksilberchlorid (HgCl_2) im sogenannten «Kyanisierungsverfahren» als Holzschutzmittel verwendet. Nach wie vor existieren dort hohe Hg-Konzentrationen sowohl in Böden wie auch im Grundwasser und der Grundwasserkörper steht durch Exfiltration von Hg-belastetem Grundwasser mit der Gutach im Austausch.⁹

Sedimentproben aus der Gutach wurden bis 16 km flussabwärts des ehemaligen Industriegeländes entnommen ($n = 17$). Zwei weitere Proben wurden flussaufwärts der kontaminierten Stelle entnommen (S00 und S01), um die Hg-Hintergrundkonzentration und die Isotopensignaturen im Sediment zu ermitteln. Zusätzlich wurden Sedimentproben aus den beiden Hauptzuflüssen Josbach (S08*) und Haslach (S18* und S19*) entnommen, um deren möglichen Einfluss zu bewerten.

An den Sedimentproben wurden an der Gesamprobe und am Feinanteil ($<125 \mu\text{m}$) die Hg-Konzentrationen mittels Kaltdampf Atomabsorptions- / Fluoreszenzspektrometrie (CV-AAS/AFS) bestimmt. Zusätzlich wurden sequentielle Extraktionen und PTD angewendet, um Hg-Bindungsformen zu analysieren. Die Isotopenverhältnisse wurden mittels MC-ICP-MS gemessen.

Die Hg-Quelle ist in diesem Fallbeispiel die ehemalige Holzimprägnieranlage. Uns sind keine weiteren Quellen bekannt. Der Standort eignet sich deshalb zur Überprüfung der Anwendbarkeit von binären Mischungsmodellen und der korrekten Quellenzuordnung solcher Zweikomponentenmischungen. Die Isotopendaten wurden zudem zur Identifikation möglicher Hg-Umwandlungsprozesse verwendet.

Resultate und Diskussion

Die Sedimente im Bereich in unmittelbarer Nähe zur Altlast («Hotspot») wiesen stark erhöhte Hg-Konzentrationen auf. Auch flussabwärts blieben die Hg-Konzentrationen deutlich höher als in den Zuflüssen und flussaufwärts (Abb. 4).

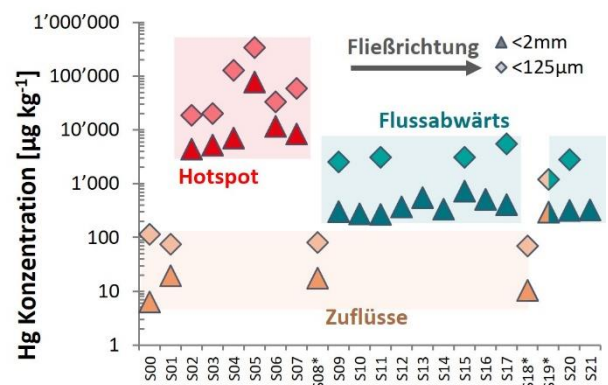


Abb. 4: Quecksilber-Konzentrationen in Flusssedimenten (S00-S21) unterhalb des kontaminierten Standorts.⁴¹ Im Feinanteil ($<125 \mu\text{m}$) waren die Konzentrationen durchgehend höher als in der Gesamprobe ($<2 \text{mm}$).

Innerhalb der Sedimentproben zeigte sich eine deutliche Verschiebung der Isotopenverhältnisse hin zu negativeren $\delta^{202}\text{Hg}$ -Werten flussabwärts (Abb. 5A). Auch die Zuflüsse und die Probe von flussaufwärts weisen deutlich negativere $\delta^{202}\text{Hg}$ -Werte auf als die stark kontaminierten Proben aus dem Hotspot-Abschnitt. Ebenfalls ist eine Verschiebung im MIF ersichtlich, die $\Delta^{199}\text{Hg}$ -Werte sind flussabwärts positiver als im Hotspot-Abschnitt.

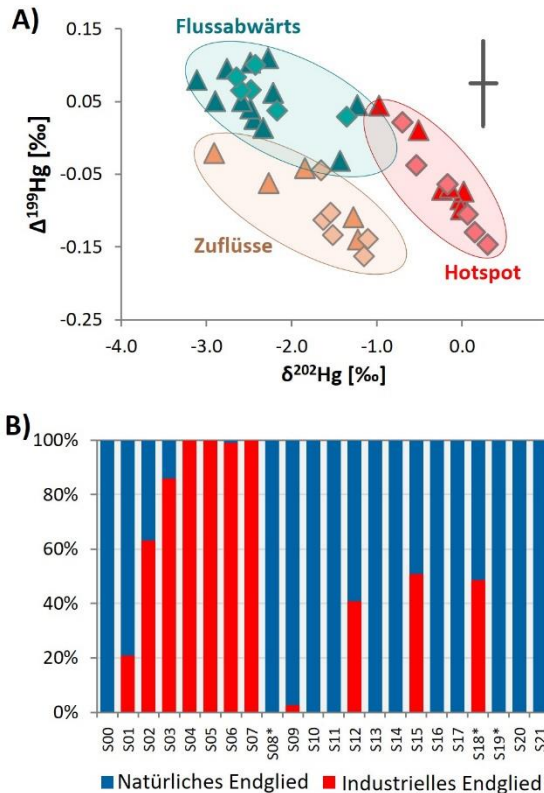


Abb. 5: (A) Verhältnis von MDF ($\delta^{202}\text{Hg}$) und MIF ($\delta^{199}\text{Hg}$) in Flusssedimenten der Gutach.⁴¹ (B) Zuordnung von Hg-Quellen mittels binärem Mischungsmodell. Eine flussaufwärts genommene Probe (S00) dient als natürliches Endglied. Dieses vereinfachte Modell führt zu einer deutlichen Unterschätzung des Anteils von industriellem Hg in den Sediment-proben.

Das exakte Isotopenverhältnis des industriellen Endglieds, der verwendeten HgCl_2 -Lösung, ist nicht bekannt, wurde aber anhand historischer Daten auf $\delta^{202}\text{Hg} = -0.5$ bis 0 ‰ geschätzt. Die Isotopensignaturen der Sedimentproben aus dem Hotspot-Abschnitt wiesen einen $\delta^{202}\text{Hg}$ -Wert von -0.31 ‰ \pm 0.37 ‰ auf, der nahe an dem des exfiltrierenden, kontaminierten Grundwassers (-0.20 ‰ \pm 0.07 ‰) und des angenommenen Wertes der HgCl_2 -Lösung liegt.

Für die Verteilung des Hg in den Sedimentproben des Hotspot-Abschnitts zeigte die Quellenzuordnung durch die Mischungsmodelle, dass der größte Teil des Hg (63 % bis 100 %) aus dem exfiltrierenden Grundwasser stammt. Das binäre Mischungsmodell unterschätzte jedoch die industrielle Quelle in den Sedimentproben flussabwärts. Die hohen Hg-Konzentrationen (flussabwärts ca. 10x höher als die Hintergrundwerte) zeigen, dass auch in den flussabwärts liegenden Sediment-

proben >90 % des Hg durch Kontamination eingetragen wurde. Das Mischungsmodell basierend auf den Isotopenwerten zeigt aber mit wenigen Ausnahmen einen fast ausschließlichen Beitrag aus natürlichen Hg-Quellen an (Abb. 5B). Als Erklärung dafür kommen Umwandlungsprozesse innerhalb des Flussbetts in Frage, welche die Isotopenverhältnisse fraktionieren. Dies zeigt die Wichtigkeit einer vorsichtigen Interpretation von Mischungsmodellen in Systemen, in denen die Isotopensignaturen durch Fraktionierungsprozesse überprägt werden können.

Der Vergleich der erwarteten Fraktionierungseffekte verschiedener Prozesse mit den Hg-Isotopenverhältnissen in den Flusssedimenten ermöglicht es, die Ursachen für den beobachteten Isotopenversatz zwischen Hotspot- und flussabwärts gelegenen Proben einzugrenzen.

Um die beobachteten Verschiebungen in den Isotopenverhältnissen in einem dynamischen und komplexen System wie der Gutach zu erklären, braucht es ein Zusammenspiel unterschiedlicher Prozesse. Durch die hohe Affinität von Hg zur Sorption an organische wie auch anorganische Oberflächen^{42,43} findet nach der Exfiltration von kontaminiertem Grundwasser in den Fluss eine rasche Sorption von Hg an die feste Phase statt (einschließlich Sorptionsstellen mit geringerer Affinität). Bei hohen Abflüssen wird Quecksilber dann hauptsächlich partikulär transportiert, wodurch stark kontaminiertes Material vom Hotspot-Abschnitt bei Ereignissen mit hohem Abfluss flussabwärts transportiert wird. Verteilungsprozesse führen zu einer Umverteilung von Hg während des weiteren Transports, wobei Hg aus der partikulären Phase mobilisiert und an Stellen mit hoher Affinität, wie z. B. organisches Material oder Feinfraktion, wieder adsorbiert wird. Diese Verteilung von Hg zwischen der festen und der flüssigen Phase führt zu einer Isotopenfraktionierung und einer Anreicherung der leichten Isotope in der Festphase. Das aus dem schwereren Pool wieder adsorbierte Hg wird bevorzugt innerhalb des Stroms transportiert, was über die Zeit zu einer starken Hg-Isotopenfraktionierung im restlichen Hg-Pool führt. Die Ergebnisse der Hg-Bindungsformen in den Sedimentproben deuten ebenfalls auf eine Verschiebung hin zu mehr organisch gebundenem Hg hin.

Andere Prozesse, die Hg isotopisch fraktionieren, können jedoch anhand der Isotopendaten ausgeschlossen werden. Die Auswirkungen der Reduktion von Hg(II) zu Hg(0) wären beispielsweise im verbleibenden Hg-Pool in den Sedimenten nachweisbar, indem sie eine Verschiebung hin zu schwereren $\delta^{202}\text{Hg}$ -Werten und negativeren $\Delta^{199}\text{Hg}$ -Werten entlang des Fließwegs bewirken. Dies steht im Gegensatz zu der beobachteten Verschiebung in den stromabwärts gelegenen Proben. Zudem deutete die Analyse der Hg-Bindungsformen nicht auf ein Vorhandensein von Hg(0) hin.

Schlussfolgerungen

Das Fallbeispiel zeigt den Nutzen, aber auch gewisse Grenzen der Nutzung von Hg-Isotopenverhältnissen als Instrument zum Umweltmonitoring von Hg auf. In den Flusssedimenten wurde eine deutliche Verschiebung der Hg-Isotopenverhältnisse zu negativeren $\delta^{202}\text{Hg}$ -Werten flussabwärts beobachtet. Am Fallbeispiel zeigt sich, dass binäre Mischungsmodelle basierend auf Hg-Isotopenverhältnissen kritisch interpretiert werden müssen, da Fraktionierungsprozesse die Resultate der Quellenzuordnung verfälschen können. Das Mischungsmodell unterschätzte die industrielle Quelle in flussabwärtsgelegenen Sedimentproben deutlich. Anhand der Richtung von massenabhängiger (MDF) und massenunabhängiger Fraktionierung (MIF) können Rückschlüsse auf die vorherrschenden Prozesse gezogen werden. Isotopeneffekte während der Sorption, die Umverteilung von Hg innerhalb des Sediments, sowie der bevorzugte Transport von umverteilterm, isotopisch fraktioniertem Hg können die beobachteten Trends erklären.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Nutzung stabiler Hg-Isotopenverhältnisse ein vielversprechendes und vielseitiges Werkzeug für das Umweltmonitoring und die Untersuchung des Quecksilberkreislaufs in Umweltsystemen darstellt. Durch die Anwendung dieser Methode können detaillierte und spezifische Einblicke in die Dynamik von Hg in kontaminierten Flusssedimenten gewonnen werden. Die Auswertung der Isotopendaten bedarf jedoch einer sorgfältigen und kritischen Interpretation.

Literatur

- (1) UNEP. Global Mercury Assessment 2018. UN Environment Programme, Chemicals. *UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch Geneva* **2019**, 58. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01246>.
- (2) Eckley, C. S.; Gilmour, C. C.; Janssen, S.; Luxton, T. P.; Randall, P. M.; Whalin, L.; Austin, C. The Assessment and Remediation of Mercury Contaminated Sites: A Review of Current Approaches. *Science of the Total Environment* **2020**, *707*, 136031. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136031>.
- (3) Lavoie, R. A.; Jardine, T. D.; Chumchal, M. M.; Kidd, K. A.; Campbell, L. M. Biomagnification of Mercury in Aquatic Food Webs: A Worldwide Meta-Analysis. *Environmental Science and Technology* **2013**, *47* (23), 13385–13394. <https://doi.org/10.1021/es403103t>.
- (4) Liu, M.; Zhang, Q.; Maavara, T.; Liu, S.; Wang, X.; Raymond, P. A. Rivers as the Largest Source of Mercury to Coastal Oceans Worldwide. *Nature Geoscience* **2021**, *14* (9), 672–677. <https://doi.org/10.1038/s41561-021-00793-2>.
- (5) Liu, G.; Cai, Y.; O'Driscoll, N. *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*; Liu, G., Cai, Y., O'Driscoll, N., Eds.; John Wiley and Sons: Hoboken, NJ, USA, 2011. <https://doi.org/10.1002/9781118146644>.
- (6) Amos, H. M.; Jacob, D. J.; Kocman, D.; Horowitz, H. M.; Zhang, Y.; Dutkiewicz, S.; Horvat, M.; Corbitt, E. S.; Krabbenhoft, D. P.; Sunderland, E. M. Global Biogeochemical Implications of Mercury Discharges from Rivers and Sediment Burial. *Environmental Science and Technology* **2014**, *48* (16), 9514–9522. <https://doi.org/10.1021/es502134t>.
- (7) Hsu-Kim, H.; Kucharzyk, K. H.; Zhang, T.; Deshusses, M. A. Mechanisms Regulating Mercury Bioavailability for Methylating Microorganisms in the Aquatic Environment: A Critical Review. *Environmental Science and Technology* **2013**, *47* (6), 2441–2456. <https://doi.org/10.1021/es304370g>.
- (8) Gustin, M. S.; Bank, M. S.; Bishop, K.; Bowman, K.; Branfireun, B.; Chételat, J.; Eckley, C. S.; Hammerschmidt, C. R.; Lamborg, C.; Lyman, S.; Martínez-Cortizas, A.; Sommar, J.; Tsui, M. T. K.; Zhang, T. Mercury Biogeochemical Cycling: A Synthesis of Recent Scientific Advances. *Science of the Total Environment* **2020**, *737*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139619>.
- (9) McLagan, D. S.; Schwab, L.; Wiederhold, J. G.; Chen, L.; Pietrucha, J.; Kraemer, S. M.; Biester, H. Demystifying Mercury Geochemistry in Contaminated Soil–Groundwater Systems with Complementary Mercury Stable Isotope, Concentration, and Speciation Analyses. *Environmental Science: Processes & Impacts* **2022**, *24*, 1406–1429. <https://doi.org/10.1039/d1em00368b>.
- (10) Reis, A. T.; Davidson, C. M.; Vale, C.; Pereira, E. Overview and Challenges of Mercury Fractionation and Speciation in Soils. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **2016**, *82*, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.05.008>.
- (11) Issaro, N.; Abi-Ghanem, C.; Bermond, A. Fractionation Studies of Mercury in Soils and Sediments: A Review of the Chemical Reagents Used for Mercury Extraction. *Analytica Chimica Acta* **2009**, *631* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.10.020>.
- (12) Biester, H.; Scholz, C. Determination of Mercury Binding Forms in Contaminated Soils: Mercury Pyrolysis versus Sequential Extractions. *Environmental Science and Technology* **1997**, *31* (1), 233–239. <https://doi.org/10.1021/es960369h>.
- (13) Tsui, M. T. K.; Blum, J. D.; Kwon, S. Y. Review of Stable Mercury Isotopes in Ecology and Biogeochemistry. *Science of the Total Environment* **2020**, *716*, 135386. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135386>.
- (14) Wiederhold, J. G.; Cramer, C. J.; Daniel, K.; Infante, I.; Bourdon, B.; Kretzschmar, R. Equilibrium Mercury Isotope Fractionation between Dissolved Hg(II) Species and Thiol-Bound Hg. *Environmental Science and Technology* **2010**, *44* (11), 4191–4197. <https://doi.org/10.1021/es100205t>.

- (15) Yang, S.; Liu, Y. Nuclear Field Shift Effects on Stable Isotope Fractionation: A Review. *Acta Geochimica* **2016**, *35* (3), 227–239. <https://doi.org/10.1007/s11631-016-0109-3>.
- (16) Schwab, L.; Gallati, N.; Reiter, S. M.; Kimber, R. L.; Kumar, N.; McLagan, D. S.; Biester, H.; Kraemer, S. M.; Wiederhold, J. G. Mercury Isotope Fractionation during Dark Abiotic Reduction of Hg(II) by Dissolved, Surface-Bound, and Structural Fe(II). *Environmental Science and Technology* **2023**, *57* (40), 15243–15254. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c03703>.
- (17) Motta, L. C.; Chien, A. D.; Rask, A. E.; Zimmerman, P. M. Mercury Magnetic Isotope Effect: A Plausible Photochemical Mechanism. *Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124* (19), 3711–3719. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c00661>.
- (18) Fu, X.; Jiskra, M.; Yang, X.; Maruszczak, N.; Enrico, M.; Chmeleff, J.; Heimbürger-Boavida, L. E.; Gheusi, F.; Sonke, J. E. Mass-Independent Fractionation of Even and Odd Mercury Isotopes during Atmospheric Mercury Redox Reactions. *Environmental Science and Technology* **2021**, *55* (14), 10164–10174. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c02568>.
- (19) Cai, H.; Chen, J. Mass-Independent Fractionation of Even Mercury Isotopes. *Science Bulletin* **2016**, *61* (2), 116–124. <https://doi.org/10.1007/s11434-015-0968-8>.
- (20) Bergquist, B. A.; Blum, J. D. The Odds and Evens of Mercury Isotopes: Applications of Mass-Dependent and Mass-Independent Isotope Fractionation. *Elements* **2009**, *5* (6), 353–357. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.6.353>.
- (21) Blum, J. D.; Johnson, M. W. Recent Developments in Mercury Stable Isotope Analysis. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2017**, *82*, 733–757. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.17>.
- (22) Blum, J. D.; Bergquist, B. A. Reporting of Variations in the Natural Isotopic Composition of Mercury. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2007**, *388* (2), 353–359. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1236-9>.
- (23) Wiederhold, J. G. Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry. *Environmental Science and Technology* **2015**, *49* (5), 2606–2624. <https://doi.org/10.1021/es504683e>.
- (24) Kritee, K.; Blum, J. D.; Reinfelder, J. R.; Barkay, T. Microbial Stable Isotope Fractionation of Mercury: A Synthesis of Present Understanding and Future Directions. *Chemical Geology* **2013**, *336*, 13–25. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.08.017>.
- (25) Janssen, S. E.; Schaefer, J. K.; Barkay, T.; Reinfelder, J. R. Fractionation of Mercury Stable Isotopes during Microbial Methylmercury Production by Iron- and Sulfate-Reducing Bacteria. *Environmental Science and Technology* **2016**, *50* (15), 8077–8083. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00854>.
- (26) Kritee, K.; Barkay, T.; Blum, J. D. Mass Dependent Stable Isotope Fractionation of Mercury during Mer Mediated Microbial Degradation of Monomethylmercury. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2009**, *73* (5), 1285–1296. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.11.038>.
- (27) Zheng, W.; Hintelmann, H. Nuclear Field Shift Effect in Isotope Fractionation of Mercury during Abiotic Reduction in the Absence of Light. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114* (12), 4238–4245. <https://doi.org/10.1021/jp910353y>.
- (28) Zheng, W.; Demers, J. D.; Lu, X.; Bergquist, B. A.; Anbar, A. D.; Blum, J. D.; Gu, B. Mercury Stable Isotope Fractionation during Abiotic Dark Oxidation in the Presence of Thiols and Natural Organic Matter. *Environmental Science and Technology* **2019**, *53* (4), 1853–1862. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05047>.
- (29) Estrade, N.; Carignan, J.; Sonke, J. E.; Donard, O. F. X. Mercury Isotope Fractionation during Liquid-Vapor Evaporation Experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2009**, *73* (10), 2693–2711. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.024>.
- (30) Zheng, W.; Hintelmann, H. Isotope Fractionation of Mercury during Its Photochemical Reduction by Low-Molecular-Weight Organic Compounds. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114* (12), 4246–4253. <https://doi.org/10.1021/jp9111348>.
- (31) Sun, G.; Sommar, J.; Feng, X.; Lin, C. J.; Ge, M.; Wang, W.; Yin, R.; Fu, X.; Shang, L. Mass-Dependent and -Independent Fractionation of Mercury Isotope during Gas-Phase Oxidation of Elemental Mercury Vapor by Atomic Cl and Br. *Environmental Science and Technology* **2016**, *50* (17), 9232–9241. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01668>.
- (32) Kritee, K.; Motta, L. C.; Blum, J. D.; Tsui, M. T. K.; Reinfelder, J. R. Photomicrobial Visible Light-Induced Magnetic Mass Independent Fractionation of Mercury in a Marine Microalga. *ACS Earth and Space Chemistry* **2018**, *2* (5), 432–440. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.7b00056>.
- (33) Jiskra, M.; Wiederhold, J. G.; Bourdon, B.; Kretzschmar, R. Solution Speciation Controls Mercury Isotope Fractionation of Hg(II) Sorption to Goethite. *Environmental Science and Technology* **2012**, *46* (12), 6654–6662. <https://doi.org/10.1021/es3008112>.
- (34) Wang, Y.; Bartov, G.; Wang, T.; Reinfelder, J. R.; Johnson, T. M.; Yee, N. Rapid Attainment of Isotopic Equilibrium after Mercury Reduction by Ferrous Iron Minerals and Isotopic Exchange between Hg(II) and Hg(0). *ACS Earth and Space Chemistry* **2021**, *5* (6), 1384–1394. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00026>.
- (35) Washburn, S. J.; Blum, J. D.; Demers, J. D.; Kurz, A. Y.; Landis, R. C. Isotopic Characterization of Mercury Downstream of Historic Industrial Contamination in the South River, Virginia. *Environmental Science and Technology* **2017**, *51* (19), 10965–10973. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02577>.

- (36) Demers, J. D.; Blum, J. D.; Brooks, S. C.; Donovan, P. M.; Riscassi, A. L.; Miller, C. L.; Zheng, W.; Gu, B. Hg Isotopes Reveal In-Stream Processing and Legacy Inputs in East Fork Poplar Creek, Oak Ridge, Tennessee, USA. *Environmental Science: Processes and Impacts* **2018**, *20* (4), 686–707. <https://doi.org/10.1039/c7em00538e>.
- (37) Donovan, P. M.; Blum, J. D.; Singer, M. B.; Marvin-Dipasquale, M.; Tsui, M. T. K. Isotopic Composition of Inorganic Mercury and Methylmercury Downstream of a Historical Gold Mining Region. *Environmental Science and Technology* **2016**, *50* (4), 1691–1702. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04413>.
- (38) Tsui, M. T. K.; Blum, J. D.; Finlay, J. C.; Balogh, S. J.; Kwon, S. Y.; Nollet, Y. H. Photodegradation of Methylmercury in Stream Ecosystems. *Limnology and Oceanography* **2013**, *58* (1), 13–22. <https://doi.org/10.4319/lo.2013.58.1.0013>.
- (39) Nitschke, N.; Guedron, S.; Tessier, E.; Tisserand, D.; Campillo, S.; Amouroux, D. Evaluation of the Hg Contamination from Gold Mining in French Guiana at the Watershed Scale Using Hg Isotopic Composition in River Sediments. *ACS EST Water* **2024**. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.4c00270>.
- (40) Kim, Y. G.; Kwon, S. Y.; Washburn, S. J.; Hong, Y.; Han, S. H.; Lee, M.; Park, J. H. Environmental Forensics Approach to Source Investigation in a Mercury Contaminated River: Insights from Mercury Stable Isotopes. *Journal of Hazardous Materials* **2024**, *461*, 132559. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132559>.
- (41) Schwab, L.; Rothe, F. M.; McLagan, D. S.; Alten, A.; Kraemer, S. M.; Biester, H.; Wiederhold, J. G. Large Extent of Mercury Stable Isotope Fractionation in Contaminated Stream Sediments Induced by Changes of Mercury Binding Forms. *Frontiers in Environmental Chemistry* **2022**, *3*, 28. <https://doi.org/10.3389/FENVC.2022.1058890>.
- (42) McLagan, D. S.; Esser, C.; Schwab, L.; Wiederhold, J. G.; Richard, J.-H.; Biester, H. Organic Matters, but Inorganic Matters Too: Column Examination of Elevated Mercury Sorption on Low Organic Matter Aquifer Material Using Concentrations and Stable Isotope Ratios. *SOIL* **2024**, *10* (1), 77–92. <https://doi.org/10.5194/soil-10-77-2024>.
- (43) Skyllberg, U. Chemical Speciation of Mercury in Soil and Sediment. In *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*, 2011; pp 219–258. <https://doi.org/10.1002/9781118146644.ch7>.

Korrespondenzadresse

Dr. Lorenz Schwab
EPFL Valais Wallis
ALP 1 012 (ALPOLE)
Route des Ronquos 86
1950 Sion
Email: lorenz.schwab@epfl.ch

Verhaltensendpunkte in Modellorganismen als zusätzlicher Endpunkt in der ökotoxikologischen Risikobewertung – Chancen und Grenzen am Beispiel von *Daphnia magna* und *Asellus aquaticus*

Saalmann, V. F. (vanessa.saalmann@ime.fraunhofer.de), Kosak, L. (lana.kosak@ime.fraunhofer.de), Eilebrecht, E. (elke.eilebrecht@ime.fraunhofer.de)

Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie IME, Schmallenberg

Zusammenfassung

In der ökotoxikologischen Risikobewertung werden für wirbellose Modellorganismen klassische Endpunkte wie Mortalität oder Reproduktion verwendet, um Effektkonzentrationen abzuleiten. Oberflächengewässer weisen jedoch wesentlich niedrigere Konzentrationen von Chemikalien auf. Das Verhalten von Organismen rückt als sensitiverer Endpunkt in den Fokus. Studien, z.B. mit *Daphnia magna*, zeigen, dass Verhaltensendpunkte in niedrigeren Konzentrationen Effekte zeigen als klassische Endpunkte. Vielversprechende Endpunkte wurden auch für *Asellus aquaticus* etabliert. Dieser Artikel diskutiert Möglichkeiten und Grenzen relevanter Verhaltensendpunkte am Beispiel von *D. magna* und *A. aquaticus*.

1. Einleitung

Wirbellose Tiere sind wichtige Modellorganismen der ökotoxikologischen Risikobewertung, da sie eine Schlüsselposition in den Nahrungsnetzen sowohl terrestrischer als auch aquatischer Ökosysteme einnehmen. Aus diesem Grund wird die Wirkung von Stoffen auf diese wichtige Organismengruppe erfasst. Die aktuellen OECD-Richtlinien für aquatische Invertebraten für die Prüfung von Chemikalien (Abschnitt 2: Auswirkungen auf biotische Systeme) befassen sich hauptsächlich mit der Erfassung von Letalität, Immobilität, Größe, Emergenz, oder Fortpflanzung und berücksichtigen keine Verhaltensendpunkte. Außerdem liegen über die Ökologie der meisten Wirbellosen viele Daten vor, aber oft ist nur wenig über die Auswirkungen von Chemikalien auf das Verhalten von Wirbellosen bekannt. Verhaltensänderungen können jedoch zu Auswirkungen auf Populationsebene führen, z. B. zu einer Verringerung der Nahrungsaufnahme, der Fortpflanzung, Veränderungen der Migration oder des Raubtiervermeidungsverhaltens. Die sich daraus ergebenden Auswirkungen können daher die Populationen und die Funktion der Ökosysteme im Allgemeinen beeinträchtigen (Azevedo-Pereira et al., 2011).

Der Große Wasserfloh *Daphnia magna* ist der bekannteste Modellorganismus für aquatische Invertebraten. Hierbei handelt es sich um planktonische Krebstiere, die in Süßwasserlebensräumen vorkommen und eine zentrale Rolle in aquatischen Nahrungsnetzen spielen, indem sie sich von Algen und Mikroorganismen ernähren und als Nahrungsquelle für Fische dienen (Fent, 1998). *D. magna* reagiert empfindlich auf Umweltveränderungen und dient daher als nützlicher Bioindikator für die Wasserqualität (Bownik, 2017). Typische OECD-

Richtlinien verwenden Endpunkte wie z.B. Immobilisierung (OECD TG 202) und Reproduktion (OECD TG 211), aber analytische Untersuchungen haben gezeigt, dass Chemikalienkonzentrationen in Oberflächengewässern oft unter den Effektkonzentrationen liegen. Verhaltensänderungen könnten auch bei niedrigeren Konzentrationen sensiblere und aussagekräftigere Indikatoren sein (Bownik, 2017).

Asellus aquaticus, auch als Wasserassel bekannt, ist ein aquatisches Krebstier, das in Süßwasserlebensräumen wie Teichen, Bächen und Seen lebt (O'Callaghan et al. 2019). Die Detritusfresser spielen eine wichtige Rolle im Ökosystem, indem sie abgestorbenes Pflanzenmaterial und organische Abfälle zersetzen. Durch ihre Tätigkeit tragen sie zum Nährstoffrecycling bei und unterstützen so die Wasserqualität und das ökologische Gleichgewicht (Bjelke und Herrmann, 2005). *A. aquaticus* dient als Nahrungsquelle für Fische und andere aquatische Raubtiere, was sie zu einem wichtigen Bestandteil des aquatischen Nahrungsnetzes macht (Calizza et al., 2013). In der Literatur liegen nur begrenzte Informationen über Verhaltensänderungen unter dem Einfluss von Chemikalien vor.

In diesem Artikel sollen die Möglichkeiten und Grenzen für relevante Verhaltensendpunkte am Beispiel von *Daphnia magna* und *Asellus aquaticus* diskutiert werden.

2. Aktueller Stand und beispielhafte Ergebnisse der Verhaltensassays

Verhaltensassays rücken immer mehr in den Fokus der Ökotoxikologie. Sie konzentrieren sich häufig auf Modellorganismen, die auch in den klassischen OECD Testrichtlinien eingesetzt werden, z.B. *Daphnia magna* (Bownik, 2017), *Gammarus pulex* (Soose et al., 2023) oder *Danio rerio* (Hussain et al., 2020).

2.1 Verhaltensassays

Es können unterschiedliche Verhaltensendpunkte wie bspw. die Aktivitätszeit, die zurückgelegte Distanz, das Verhalten unter verschiedenen Lichtbedingungen oder Schreckreaktionen unter standardisierten Testbedingungen untersucht werden. Um diese Endpunkte zu erfassen, werden die Testorganismen in 24-Wellplatten überführt (4-24 h alte *D. magna* bzw. *A. aquaticus*-Individuen über ein Netz mit 1.0 mm Maschenweite abgesiebt) und für die Testdauer unter einem 16(Hell):8(Dunkel) h-Rhythmus unter Chemikalienexposition

bzw. als Kontrollgruppe inkubiert. Nach der Inkubationszeit werden die Verhaltensassays durchgeführt. Hierzu werden die Wellplatten vorsichtig in eine Box zur Erfassung der Endpunkte, z.B. in das Zantiks MWP System (Zantiks Ltd., Cambridge, UK), überführt. Nach einer Akklimatisationszeit werden die Verhaltensmessungen gestartet.

Lokomotorische Parameter

Die Aktivitätszeit der Testorganismen wird über 60 Sekunden gemessen und in Prozent bestimmt. Die Flächennutzung der Organismen wird hingegen anhand von Heatmaps in mm² unter der Nutzung von ImageJ (U.S. National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA) berechnet. Beide Messungen werden in 24 Well-Platten durchgeführt.

Phototaxis

Die räumliche Orientierung der Organismen unter Lichteinwirkung wird mit 6-Wellplatten beobachtet, die in beleuchtete und unbeleuchtete Zonen unterteilt sind. Die Platten werden für die Dauer von 300 Sekunden blau beleuchtet und der Aufenthaltsort der Individuen über die Zeit in Prozent bestimmt.

Die Reaktion auf Lichtveränderung wird anhand von zwei Licht (5 Minuten)- und Dunkelzyklen (5 Minuten) in 24 Well-Platten beobachtet. Es wird die zurückgelegte Distanz der Organismen für die jeweiligen Phasen berechnet.

Reaktion auf verschiedene Umweltreize

Das Prädatorvermeidungsverhalten von *D. magna* basiert auf der Reaktion der Organismen auf die Anwesenheit von Kairomonen. Kairomone sind Gallensäuren, die aus dem Darm von Fischen sezerniert werden. In der Natur migrieren die Organismen in Anwesenheit von Kairomonen tagsüber vertikal in tiefe und dunkle Wasserschichten, um dem Prädationsrisiko durch Fische zu entgehen. In der Nacht kommt es zu einer Remigration zur Wasseroberfläche zur Nahrungsaufnahme (Pohnert, 2019). Diese Bedingungen wurden anhand von Küvetten, gefüllt mit Wasser aus einer Zebrafischhälterung, unter Lichtbedingungen simuliert. Der Aufenthaltsort der Organismen wird in Prozent über 180 Sekunden bestimmt.

Die Reaktion auf einen Vibrationsreiz wird anhand eines einmaligen Vibrationsreizes beobachtet. Es wird die zurückgelegte Distanz 10 Sekunden vor und 10 Sekunden nach diesem Reiz bestimmt.

2.1.1 *Daphnia magna*

Das Schwimmverhalten von *D. magna* kann durch verschiedene Parameter wie bspw. die Temperatur, das Licht, den Fütterungszustand oder die Chemikalienexposition beeinflusst werden (Bownik, 2017). In Abb. 1 sind beispielhafte Ergebnisse eines Akutttests nach 48-stündiger Imidacloprid-Exposition [(0,31; 0,63; 1,25; 2,50; 5,00; 10,0 mg/L Imidacloprid (K1-K6, nominale Konzentrationen)] in Elendt M4-Medium (OECD, 2004) dargestellt. Diese sind im Rahmen einer anderen Publikation (Saalman et al., in preparation) entstanden und

wurden dieser entnommen. Untersucht wurden Effekte auf die Aktivitätszeit, Flächennutzung, räumliche Orientierung und das Prädatorvermeidungsverhalten. Es konnten statistisch signifikante Effekte [Dunnett Test; $p < 0,05$; ToxRat Professional (Version 3.3.0, 2015, ToxRat Solutions GmbH & Co. KG, Alsdorf, Germany)] im Konzentrationsbereich 2,50 mg/L Imidacloprid für die Flächennutzung und die räumliche Orientierung beobachtet werden. Verglichen mit den NOEC-Werten (*No Observed Effect Concentration*) für Imidacloprid im *Range Finder* mit *D. magna* nach OECD TG 202 (OECD, 2004) sind die NOEC-Werte für die Verhaltensendpunkte bis zu 20-fach niedriger und liegen näher am Bereich von umweltrelevanten Imidaclopridkonzentrationen (Main et al., 2014).

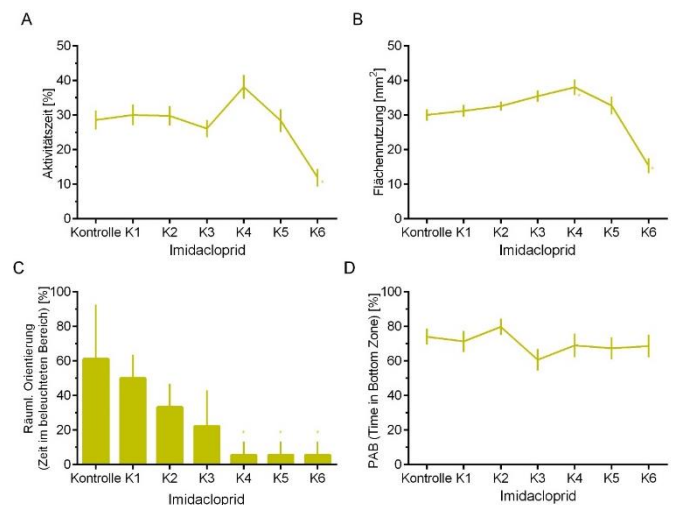


Abb. 1: Ergebnisse der Verhaltensendpunkte von *D. magna* nach 48 Stunden Inkubation unter Imidacloprid-Exposition. K1 bis K6: eingestellte Imidaclopridkonzentrationen (s.o.). A. Aktivitätszeit in Prozent ($n = 96$ pro Konzentration, Mittelwert \pm SEM). B. Flächennutzung in mm² ($n = 96$ pro Konzentration, Mittelwert \pm SEM). C. Räumliche Orientierung in Prozent (Anzahl der Tiere, die sich ausschließlich im beleuchteten Bereich aufhalten, $n = 36$ pro Konzentration, Mittelwert \pm SEM). D. Prädatorvermeidungsverhalten in Prozent ($n = 36$ pro Konzentration, Mittelwert \pm SEM). Die Daten wurden mittels nicht-parametrischer Kruskal-Wallis-ANOVA statistisch ausgewertet. Statistisch signifikante Abweichungen von der Kontrollgruppe sind mit einem Sternchen gekennzeichnet ($p < 0,05$).

2.1.2 *Asellus aquaticus*

Im Gegensatz zu *D. magna* hat *A. aquaticus* eine benthische Lebensweise. In der Literatur konnten Studien mit *A. aquaticus* im ökotoxikologischen Zusammenhang sowie für Verhaltensendpunkte gefunden werden. In Abb. 2 sind Ergebnisse der Verhaltensassays von *A. aquaticus* nach 72-stündiger Imidacloprid-Exposition [0,13; 0,25; 0,5; 1,0 mg/L Imidacloprid (K1 – K4, nominale Konzentrationen)] in aufbereitetem Leitungswasser dargestellt. Es wurden Aktivitätszeit, Flächennutzung und die Schreckreaktion auf einen Lichtreiz bzw. einen Vibrationsreiz untersucht. Es wurden statistisch signifikante Effekte (Dunnett-Test; $p < 0,05$) im getesteten Konzentrationsbereich für alle Parameter, ausgenommen der Aktivitätszeit, beobachtet.

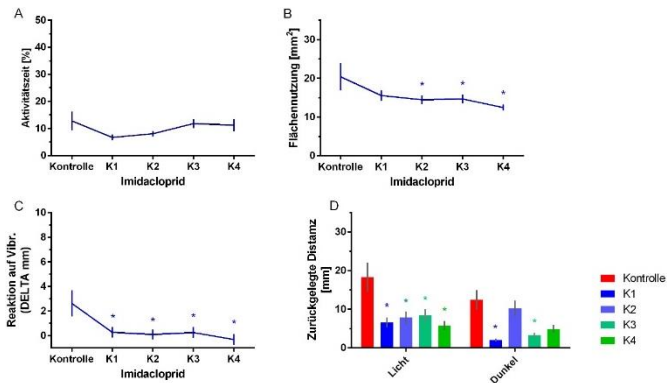


Abb. 2: Ergebnisse der Verhaltensendpunkte von *A. aquaticus* nach 72 Stunden Inkubation unter Imidacloprid-Exposition. A. Aktivitätszeit in Prozent (n= 36 pro Konzentration, Mittelwert \pm SEM). B. Flächennutzung in mm² (n= 36 pro Konzentration, Mittelwert \pm SEM). C. Reaktion auf Vibration in Δ mm (zurückgelegte Distanz nach abzgl. der zurückgelegten Distanz vor dem Vibrationsreiz, n = 36 pro Konzentration, Mittelwert \pm SEM). D. Reaktion auf einen Lichtreiz (zurückgelegte Distanz in mm, n = 36 pro Konzentration, Mittelwert \pm SEM). Die Daten wurden mittels Dunnett-Test statistisch ausgewertet. Statistisch signifikante Abweichungen von der Kontrollgruppe sind mit einem Sternchen gekennzeichnet ($p < 0,05$).

2.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Vergleich der Verhaltensendpunkte von *D. magna* und *A. aquaticus* lässt folgende Rückschlüsse zu. Der sensitivste Endpunkt für *D. magna* scheinen hier die Phototaxis und die Flächennutzung zu sein, für *A. aquaticus* hingegen die Reaktion auf Vibrationsreize und die Reaktion auf Lichtreize. Für *A. aquaticus* konnten Verhaltensendpunkte etabliert werden, die für weitere Verhaltensassays herangezogen werden könnten. Daten aus Verhaltensassays mit *A. aquaticus* können zum einen die Informationslage zu Effekten auf Nicht-Zielorganismen, zum anderen auch die Datenlage bezogen auf Nicht-Standardorganismen verbessern. Insgesamt liefern diese Daten erste Hinweise darauf, dass *A. aquaticus* eine höhere Sensitivität gegenüber Imidacloprid aufweist als *D. magna*.

3. Diskussion: Chancen und Grenzen

Die Betrachtung von Verhaltensendpunkten aus ökotoxikologischer Sicht wurde in der Vergangenheit intensiv diskutiert. Es finden sich viele Hinweise darauf, dass mithilfe der Verhaltensendpunkte sensitivere Effektkonzentrationen für Nicht-Zielorganismen bestimmt werden können (Bownik, 2017; Soose et al., 2023; Saalman et al., in preparation). Zwar ist die Datenlage bzgl. der Extrapolation auf Populations- bzw. Ökosystemebene bisher unklar, jedoch kann davon ausgegangen werden, dass die Testkonzentrationen in Verhaltensassays näher an den umweltrelevanten Konzentrationsbereichen liegen und damit realistischer die Umweltszenarien abbilden können. Zu diesen Zwecken wären weitere Tests auch auf Mikro- und Makrokosmosebene nötig. Zudem finden sich Hinweise darauf, dass die Dauer der Verhaltensassays im Vergleich zu chronischen Expositionen verkürzt werden könnte. Z.B. fanden sich in verkürzten Studien in Anlehnung an der zeitintensiven OECD TG 211 bereits nach einer Testdauer

von 7 Tagen statistisch signifikante Effekte für die betrachteten Verhaltensendpunkte in Konzentrationsbereichen, die nicht zu signifikanten Effekten auf die Reproduktion führten (Saalman et al., in preparation). Wie für den Einsatz bei verschiedenen Fischarten könnte auch für Invertebraten ein Screening-Ansatz mit Hochdurchsatz etabliert werden, z. B. durch die Nutzung von Wellplatten und entsprechenden Messgeräten. Die Verhaltensmessung dauert je nach Endpunkt nur wenige Minuten und ermöglicht damit einen hohen Durchsatz. Durch verschiedene Verhaltensendpunkte werden unterschiedliche ökologisch relevante Parameter betrachtet wie beispielsweise die lokomotorische Aktivität, die Phototaxis, die räumliche Orientierung, Schreckreaktionen oder Vermeidungsverhalten. Durch das Versuchsdesign können auch Nicht-Standardorganismen, wie z.B. *A. aquaticus*, gut untersucht werden. Dem ist gegenüberzustellen, dass die Datenlage zu Verhaltensendpunkten gerade für Nicht-Standardorganismen wie z.B. *A. aquaticus* mangelhaft ist. Zudem lässt sich nicht zuverlässig ein sensitivster Endpunkt für jede Spezies festlegen, da sich in vorherigen Studien gezeigt hat, dass der sensitivste Parameter von unterschiedlichen Faktoren, u.a. der Temperatur, dem Fütterungszustand und der Testsubstanz, abhängig sein kann (Saalman et al., in preparation). Aufgrund hoher Variabilitäten sowohl in den Verhaltensendpunkten als auch in den Kontrollen sind standardisierte Testbedingungen zwingend erforderlich (Bertram et al., in review). In der Literatur finden sich sowohl methodische Mängel bzw. mangelhafte Standards als auch unstandardisierte Nomenklaturen (Soose et al., 2023; Bownik, 2017; Faimali et al., 2017), welche die Vergleichbarkeit verschiedener Verhaltensendpunkte und Studien erschwert. Hinzu kommt, dass einige Verhaltensparameter keine klassische Konzentrations-Wirkungsbeziehung zeigen und daher eine Interpretation der Daten erschwert wird und Expertenwissen erfordert. Diese Problematiken werden mit den gerade entwickelten EthoCRED Richtlinien (Bertram et al., in review) adressiert.

4. Fazit

Bei Abwägung der Chancen und Grenzen von Verhaltensassays kann der Schluss gezogen werden, dass Verhaltensendpunkte als zusätzlicher Endpunkt zu den klassischen Endpunkten der OECD Testrichtlinien in Betracht gezogen werden sollten. Dabei sollen die klassischen Endpunkte keinesfalls ersetzt werden, jedoch können die Verhaltensendpunkte eine sensitivere und realistischere Ableitung von Effekten gestatten und ermöglichen eine Extrapolation auf Populations- oder Ökosystemebene. Eine breitere Datenlage wäre in den Bereichen Standardisierung von Testbedingungen, Auswertungen und Interpretation, Variabilität der Kontrollgruppe und Expositionsgruppen sowie den Möglichkeiten zur Extrapolation der Daten und Mode of Action-Spezifität der Effekte nötig. Um die Reproduzierbarkeit der Endpunkte unter verschiedenen Bedingungen, mit verschiedenen Messgeräten bzw. in verschiedenen Laboratorien zu überprüfen, könnten in Zukunft bspw. Ringversuche durchgeführt werden. Insgesamt können die Verhaltensendpunkte als vielversprechender zukünftiger

Endpunkt, zusätzlich zu den klassischen Endpunkten der ökotoxikologischen Tests, betrachtet werden.

Literaturverzeichnis

- Azevedo-Pereira, H. M. V. S.; Lemos, M. F. L.; Soares, A. M. V. M. (2011): Effects of imidacloprid exposure on *Chironomus riparius* Meigen larvae: linking acetylcholinesterase activity to behaviour. In: *Ecotoxicology and Environmental Safety* 74 (5), S. 1210–1215. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2011.03.018.
- Bertram, M.G., Ågerstrand, M., Thoré, E.S.J., Allen, J., Balshine, S., Brand, J.A., Brooks, B.W., Dang, Z., Duquesne, S., Ford, A.T., Hoffmann, F., Hollert, H., Jacob, S., Kloas, W., Klüver, N., Lazorchak, J., Ledesma, M., Maack, G., Macartney, E.L., Martin, J.M., Melvin, S.D., Michelangeli, M., Mohr, S., Padilla, S., Pyle, G., Saaristo, M., Sahm, R., Smit, E., Steevens, J.A., Van den Berg, S., Vossen, L.E., Wlodkowic, D., Wong, B.B.M., Ziegler, M., Brodin, T.: EthoCRED: A framework to guide reporting and evaluation of the relevance and reliability of behavioural ecotoxicity studies. In: *In review*.
- Bjelke, U. L.F.; Herrmann, J. A.N. (2005): Processing of two detritus types by lake-dwelling shredders: species-specific impacts and effects of species richness. In: *Journal of Animal Ecology* 74 (1), S. 92–98. DOI: 10.1111/j.1365-2656.2004.00901.x.
- Bownik, A. (2017): Daphnia swimming behaviour as a biomarker in toxicity assessment: A review. In: *The Science of the Total Environment* 601-602, S. 194–205. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.199.
- Calizza, E.; Rossi, L.; Costantini, M. L. (2013): Predators and resources influence phosphorus transfer along an invertebrate food web through changes in prey behaviour. In: *PloS one* 8 (6), e65186. DOI: 10.1371/journal.pone.0065186.
- Faimali, M.; Gambardella, C.; Costa, E.; Piazza, V.; Morgana, S.; Estévez-Calvar, N.; Garaventa, F. (2017): Old model organisms and new behavioral end-points: Swimming alteration as an ecotoxicological response. In: *Marine Environmental Research* 128, S. 36–45. DOI: 10.1016/j.marenvres.2016.05.006.
- Fent, K. (1998): Ökotoxikologie. Umweltchemie, Toxikologie, Ökologie. Stuttgart: Thieme.
- Hussain, A.; Audira, G.; Malhotra, N.; Uapipatanakul, B.; Chen, J.-R.; Lai, Y.-H. et al. (2020): Multiple screening of pesticides toxicity in zebrafish and daphnia based on locomotor activity alterations. In: *Biomolecules* 10 (9). DOI: 10.3390/biom10091224.
- Main, A. R.; Headley, J. V.; Peru, K. M.; Michel, N. L.; Cessna, A. J.; Morrissey, C. A. (2014): Widespread use and frequent detection of neonicotinoid insecticides in wetlands of Canada's Prairie Pothole Region. In: *PloS one* 9 (3), e92821. DOI: 10.1371/journal.pone.0092821.

- O'Callaghan, I.; Harrison, S.; Fitzpatrick, D.; Sullivan, T. (2019): The freshwater isopod *Asellus aquaticus* as a model biomonitor of environmental pollution: A review. In: *Chemosphere* 235, S. 498–509. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.217.
- Pohnert, G. (2019): Finding the fish factor. In: *eLife* 8. DOI: 10.7554/eLife.48459.
- Saalmann V.F., Germing K., Ringbeck B., Kosak L., Eilebrecht E.: Behavioral endpoints and generational effects in *Daphnia magna* upon short- and long-term exposure and their use as additional endpoint in ecotoxicological risk assessment. In preparation.
- Soose, L. J.; Hügl, K. S.; Oehlmann, J.; Schiwy, A.; Hollert, H.; Jourdan, J. (2023): A novel approach for the assessment of invertebrate behavior and its use in behavioral ecotoxicology. In: *The Science of the Total Environment* 897, S. 165418. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.165418.

Korrespondenzadresse

Dr. Lena Kosak
Fraunhofer Institut für Mikrobiologie und angewandte Ökologie
IME
Auf dem Aberg 1
D – 57392 Schmallenberg
Email: lena.kosak@ime.fraunhofer.de

Zentrum für Biodiversitätsmonitoring und Naturschutzforschung am Leibniz-Institut zur Analyse des Biodiversitätswandels

Neben sauberem Wasser, gesundem Boden oder klarer Luft zählt auch die Biologische Vielfalt (Biodiversität) zu den für den Menschen lebenswichtigen Umweltgütern. Letztlich sorgen beispielsweise Pflanzen erst dafür, dass wir Luft zum Atmen haben – und auch unsere Landwirtschaft wäre ohne Bodenorganismen, Bestäuber oder Nützlinge undenkbar.

Doch was ist eigentlich Biodiversität – wie kann man sie messen, und welche Bedeutung kommt ihr zu – vor allem aber, wie kann sie für nachfolgende Generationen erhalten und gefördert werden? Diesen Themen widmet sich das Ende 2020 neu gegründete Zentrum für Biodiversitätsmonitoring und Naturschutzforschung (zbm). Es ist am ebenfalls neu gegründeten Leibniz-Institut zur Analyse des Biodiversitätswandels (LIB) angesiedelt. Das LIB hat zwei Standorte in Hamburg und Bonn und zählt zur Gruppe der Forschungsmuseen der Leibniz-Gemeinschaft.

Schwerpunkte

Analyse des Biodiversitätswandels in Raum und Zeit

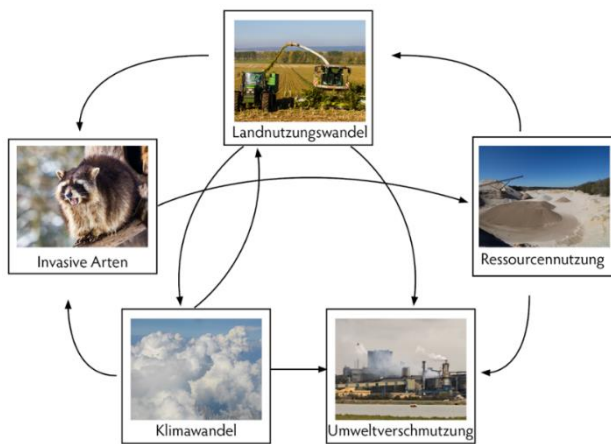


Abbildung 1: Treiber des Biodiversitätswandels und deren Interaktionen. Am Zentrum für Biodiversitätsmonitoring werden Experimente und Messungen zu diesen Treibern durchgeführt. Bildquellen: C. Scherber, basierend auf Abbildung 4.1 in Rounsevell et al. (2018), The IPBES regional assessment report on biodiversity and ecosystem services for Europe and Central Asia (<https://zenodo.org/records/3237429>).

Ökosysteme reagieren oftmals erst zeitverzögert auf veränderte Umweltbedingungen. Will man die zeitlichen Veränderungen der Biodiversität analysieren, so steht man vor dem Problem, dass hierfür eigentlich Zeitreihen von mehreren Hundert oder gar Tausend Jahren nötig wären. Um den gegenwärtigen Biodiversitätswandel zu verstehen, ist es daher nötig, diesen in den Kontext von Biodiversitätsveränderungen im

Laufe der Erdgeschichte zu stellen. Am Standort Hamburg befassen sich hiermit zwei eigenständige geowissenschaftliche Forschungszweige: Mittels isotopengeochemischer Ansätze kann beispielsweise der Ursprung von Sauerstoff auf der Erde (und letztlich im Sonnensystem) analysiert werden. Zugleich erlaubt der Blick in Fossilbelege (marine Sedimentbohrkerne, Bernstein) eine Auswertung der Biodiversitätsdynamik während der letzten Jahrtausende. Am Standort Bonn untersuchen wir schließlich rezente Veränderungen in der Biodiversität, mit einem Schwerpunkt auf Insekten -einer der artenreichsten Organismengruppen. Der Vergleich von Biodiversitätsdaten unterschiedlichster Ökosystemtypen (z.B. Grünland, Wald, Ackerland) erlaubt es außerdem, herauszufinden, wo es besonders viele Arten gibt und welche Veränderungen im Artenspektrum anthropogenen Treibern zugeordnet werden können (Abb. 1).

Technologieentwicklung für das Biodiversitätsmonitoring

Zunehmend finden sich immer weniger Expertinnen und Experten, die das Artenspektrum einer Umweltprobe bestimmen können. So gibt es zum Beispiel für manche der besonders artenreichen Insektengruppen innerhalb der Käfer (Coleoptera), Hautflügler (Hymenoptera), oder Fliegen und Mücken (Diptera) nur noch wenige Menschen, die überhaupt die Arten morphologisch identifizieren können.

Am zbm entwickeln wir daher neuartige Ansätze sowohl in der molekularen Arterkennung, als auch in der Biodiversitätserfassung mittels visueller und akustischer Sensoren (Abb. 2). So optimieren wir beispielsweise Verfahrensweisen des sogenannten DNA-Metabarcoding, bei dem Arten hinsichtlich charakteristischer DNA-Sequenzen in einer Mischprobe identifiziert werden können. Außerdem entwickeln wir eigene optische (Kamerafallen) und verwenden akustische Sensoren, um Arten oder zumindest Großgruppen quasi in Echtzeit erfassen zu können. Ein wichtiges Ziel ist auch die Entwicklung möglichst nicht-invasiver Erfassungsmethoden, bei denen Arthropoden nur kurzzeitig gefangen und hinterher wieder freigelassen werden.

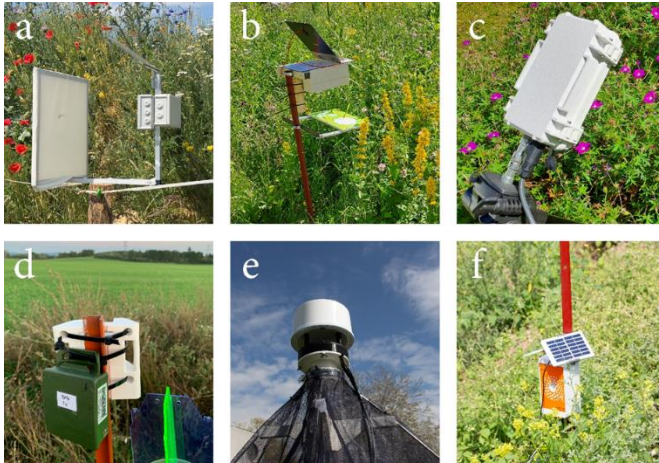


Abbildung 2: Am Zentrum eingesetzte und entwickelte Sensortechnologie für das Biodiversitätsmonitoring. (a) MOTTIE-Gerät zur automatisierten Erfassung von Nachtfaltern; (b) InsectDetect-Gerät (entwickelt von M. Sittinger) (c) Biodiversitätssensor-Prototyp der Syngenta Group (d) Akustischer Sensor für Vögel und Fledermäuse (e) FAIR Device, eine nicht-invasive Malaisefalle (entwickelt von J. Chiavassa) (f) Akustischer Sensor der Firma AgriSound Inc. für Insekten. Bildquellen: a: A. Kirse; d: V. Prenzel/ T. Hartke; b, c, f: C. Scherber.

Experimente zu Landnutzungs- und Biodiversitätswandel

Der Weltbiodiversitätsrat IPBES hat bereits im Jahr 2018 festgestellt, dass der Rückgang der lokalen und globalen Biodiversität durch eine Vielzahl an interagierenden Treibern bedingt wird. Hierzu gehören ganz prominent der Landnutzungswandel (beispielsweise Intensivierung der Landwirtschaft), eingeschleppte Arten, Ressourcenextraktion und Übernutzung von Ressourcen, der Klimawandel, aber auch verschiedene Formen der Umweltverschmutzung. Um bei dieser Vielzahl an Treibern Ursache und Wirkung trennen zu können, führen wir umfangreiche ökologische Feldexperimente durch – einerseits in Form von sogenannten Parzellenversuchen, bei denen 50-100 Versuchsflächen an einem Standort angelegt werden, andererseits aber auch in Zusammenarbeit mit Landnutzern. Zum Beispiel führen wir groß angelegte Experimente gemeinsam mit Landwirtinnen und Landwirten durch, bei denen auf zahlreichen Flächen in Deutschland, Österreich und der Schweiz Blühstreifen angelegt werden oder teilweise auf Pflanzenschutzmittel verzichtet wird. Auch neuartige, „buntere“ Formen der Landwirtschaft durch sogenannten Mischfruchtanbau untersuchen wir, um letztlich die Landschaftsmatrix wieder artenreicher zu machen – besonders in Gegenden, in denen es viel Ackerland gibt. Die experimentelle Manipulation von Treibern des Biodiversitätswandels ist dabei ein unverzichtbares Werkzeug, um stichfeste und auch praxisrelevante Daten liefern zu können.

Gesellschaftliche Transformation hin zu biodiversitätsfreundlicher Landnutzung

Als Leibniz-Institut sind wir dem Leibniz’schen Diktum „*theoria cum praxi*“ verpflichtet – wir betreiben demnach nicht nur Forschung zum Selbstzweck, sondern versuchen, wesentliche Erkenntnisse auch in die Gesellschaft zu tragen und letztlich Lösungsstrategien für den Erhalt von Ökosystemen und Arten zu erarbeiten. So richten wir unsere Forschung immer wieder danach aus, relevante Treiber des Biodiversitätswandels ausfindig zu machen und hierfür jeweils auch Lösungsstrategien für eine biodiversitätsfreundliche Zukunft abzuleiten. Dies betrifft neue Formen der Landwirtschaft (Misch- statt Reinkulturen), biodiversitätsfreundlicher Rohstoffabbau, Entwicklung von Biodiversitätsmanagementplänen gemeinsam mit Unternehmen, aber auch die Entwicklung neuer Konzepte für den Natur- und Artenschutz unter Einbeziehung vieler Akteursgruppen.

Am Zentrum für Biodiversitätsmonitoring und Naturschutzforschung arbeiten derzeit etwa 30 Personen an den Standorten Bonn und Hamburg – wir sind noch recht „jung“ und es liegen noch viele spannende Aufgaben vor uns. Besuchen Sie gerne unsere Webseite – unser Team freut sich immer über Verstärkung und neue Forschungsideen.

Mit dem Zentrum assoziiert ist die Professur für Biodiversitätsmonitoring an der Universität Bonn – das Lehrangebot umfasst Kurse zum Biodiversitätsmonitoring, Statistik und Versuchsdesign, aber auch Wissenschaftskommunikation. Weitere Informationen unter: www.leibniz-lib.de

Leibniz-Institut zur Analyse des Biodiversitätswandels
Zentrum für Biodiversitätsmonitoring und
Naturschutzforschung
Prof. Dr. Christoph Scherber
Adenauerallee 127
53113 Bonn
Tel. 0228-9122-450
E-Mail: C.Scherber@leibniz-lib.de



EnJust Netzwerk für Umweltgerechtigkeit

Das EnJust Netzwerk ist 2019 am Geographischen Institut der Universität Kiel von Silja Klepp, Jonas Hein und Florian Dünckmann gegründet worden. Ziel ist es, für Fragen der Umweltgerechtigkeit zu sensibilisieren und die demokratische Beteiligung der von Umweltproblemen Betroffenen zu stärken. Zudem sollen Akteur:innen aus Wissenschaft, Planung und Zivilgesellschaft zusammengebracht, Kommunikationsräume geöffnet und gemeinsame Forschung initiiert werden. Derzeit hat das Netzwerk rund 300 internationale Mitglieder, die aus unterschiedlichen wissenschaftlichen Disziplinen (unter anderem Geographie, Politikwissenschaft, Biologie, Rechtswissenschaft, Philosophie, Wirtschaftswissenschaft) und künstlerischen und aktivistischen Bereichen kommen.



Insbesondere will das EnJust-Netzwerk innovative Forschung, Dialoge und wirksame Maßnahmen zu den folgenden Fragen der Umwelt- und Klimagerechtigkeit fördern:

- Wer oder was erfährt neue oder verschärfte Formen der Ungerechtigkeit als Folge des rasanten Klima- und/oder Umweltwandels?
- Welche politischen Strategien, welche sozialen und wirtschaftlichen Prozesse – auf welcher Ebene – können dazu beitragen, die Lasten des Klimawandels und des Umwelt- und Klimaschutzes gerechter zu verteilen?
- Welche innovativen Formen der Kommunikation von Umweltgerechtigkeit und gerechtigkeitsbasierten Antworten auf Klima- und Umweltkrisen gibt es?

Was bedeutet Umweltgerechtigkeit? Die Umwelt- und Klimakrise ist in unserem Alltag angekommen und wirft neue Verteilungs- und Gerechtigkeitsfragen auf, die nicht einfach zu beantworten und nur unter Beteiligung der Gesellschaft zu lösen sind. Die gegenwärtigen Transformationsprozesse erfordern, dass wir uns gegenseitig zuhören und bereit sind, voneinander zu lernen. Umwelt- und Klimagerechtigkeitsfragen sind komplex. Deswegen ist es aus unserer Sicht notwendig, verschiedene Perspektiven zu hören und darauf aufbauend nach gemeinsamen Lesarten zu suchen. Da bisher kaum deutschsprachige Formate zur Förderung eines inter- und transdisziplinären Austausches zu Umwelt- und Klimagerechtigkeit bestehen, haben wir uns dazu entschlossen, zur Schließung dieser Leerstelle beizutragen. Das EnJust Netzwerk soll neue Impulse für vielfältige Kooperationen zwischen Forschung und Praxis setzen und gemeinschaftliche transdisziplinäre Forschung unterstützen.

Innerhalb des Netzwerks werden fortwährend Fragen nach der Rolle von Wissenschaft in Bezug auf Politik, Aktivismus, alternativen Wissenssystemen und dekoloniale Gedanken in Bezug auf Umweltgerechtigkeit diskutiert. Dabei ist eine breite Spanne an Meinungen im Netzwerk vorhanden. Wir freuen uns über die vielfältigen Diskussionsansätze.



Insgesamt hat das EnJust Netzwerk für Umweltgerechtigkeit bereits zahlreiche Veranstaltungen in Form von Podiumsdiskussionen, Workshops, Kunstausstellungen oder Filmabenden rund um Gerechtigkeitsfragen durchgeführt oder mitinitiiert. Thematisch ging es hierbei unter anderem um die Rolle der Wissenschaft in Zeiten des Klimawandels, um die politische Bedeutung von Klimamodellierung, oder um umkämpfte marine Schutzkonzepte (Nationalpark Ostsee Debatte). Des Weiteren hat das Netzwerk bisher vier Konferenzen in Kiel (2019), Freiburg (2021), Bern (2022) und Chiapas (2023) durchgeführt. Besonders freuen wir uns darüber, dass die letzte Konferenz in Mexiko zum Thema "Environmental Justice and Violence: Resistances, Articulations, and Intersections" stattgefunden hat. Für das Netzwerk als Ganzes war das ein wichtiger Schritt hin zu mehr Dezentralisierung und Internationalisierung. Durch die Lage der Konferenz war es lokalen Akteur:innen möglich, ihre Sichtweise und Erfahrungswerte zu den Themen Umweltgerechtigkeit und Gewalt auf eine internationale Plattform zu tragen und Synergien zu bilden. Die angeregten und teilweise emotionalen Diskussionen dort verdeutlichen die Notwendigkeit solcher, auch internationaler Auseinandersetzungen. Die nächste EnJust-Konferenz findet vom 21. bis 23. November 2024 in Hamburg unter dem Titel "Environmental Justice in the Age of Planetary Peril: Agencies, Strategies, Mobilizations" statt.

Weitere Informationen

Website: <https://enjust.net>

Instagram: @enjust_network

Kontakt

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Geographisches Institut

EnJust Netzwerk

c/o AG Prof. Klepp und AG Prof. Dünckmann

Ludewig-Meyn-Straße 8

D-24118 Kiel

Fotos: @Kim Nierobisch

Bericht aus dem Vorstand: Videokonferenz am 3. Juli

Am 3. Juli 2024, unmittelbar vor der anstehenden Sommerpause, traf sich der Vorstand der Fachgruppe zum dritten Mal im Jahr 2024 per Videokonferenz. Insbesondere die Auswahl der Preisträgerinnen für den Paul-Crutzen Preis, das Resümee der Veranstaltungen der ersten Jahreshälfte, sowie die Planung der zweiten Jahreshälfte standen dabei im Mittelpunkt. Der zurückliegende PAK-Workshop des AK Boden war dabei mit fast 70 Teilnehmern aus allen Teilen Deutschlands ein toller Erfolg. Dem in nichts nachstehend war auch das gemeinsame Treffen unserer Arbeitskreise in Schmallenberg mit über 30 Teilnehmern. Daraus ergaben sich weitere Kontakte und die Zusammenarbeit innerhalb unserer Fachgruppe wurde gestärkt. Zudem wächst und gedeiht unsere LinkedIn-Gruppe – wer also noch nicht der Gruppe folgt, sollte sich schnell anmelden, um weitere Informationen rund um oder aus unserer Fachgruppe zu erhalten. In der zweiten Jahreshälfte steht dann unsere gemeinsam mit dem SETAC GLB organisierte Tagung „Umwelt 2024“ in Gießen an. Darüber hinaus ist eine Online-Mitgliederversammlung in Planung (voraussichtlich im November).

Erster gemeinsamer Workshop der UCÖT-Arbeitskreise – ein erster Kurzbericht

Vom 17. bis 19. Juni 2024 trafen sich in Schmallenberg beim Fraunhofer IME erstmals gemeinsam die vier Arbeitskreise Atmosphärenchemie, Boden, Chemikalienbewertung und Umweltmonitoring der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie, gemeinsam mit der Gruppe „Junge Umweltchemie & Ökotoxikologie“. Wir hatten schon 2020 geplant, uns endlich einmal alle zusammenzusetzen, kennenzulernen und auszutauschen, waren aber u.a. wegen der Pandemie noch nicht dazu gekommen. Von den rund 800 Mitgliedern der Fachgruppe waren nun beim neuen Anlauf gut 30 dem Ruf ins Sauerland gefolgt - wie sich zeigen sollte eine sehr gute Gruppengröße für lebhaftes, teils kontroverse Diskussionen mit der Zielsetzung: Wie können wir eine saubere Umwelt (toxic-free environment) erreichen und was können Fachgruppe und Arbeitskreise dazu beitragen? Zur Einführung hielt Kevin Klipsch einen Vortrag zum aktuellen Stand der Umsetzung des EU Green Deals, gefolgt von Impulsvorträgen aus den Arbeitskreisen zu zwei vorab gesetzten Oberthemen: „Messunsicherheiten“ und den „Umgang mit unbekanntem Stoffen“. Die zwei Tage waren vor allem eine Bestandsaufnahme - wir haben eine ganze Menge Baustellen zusammengetragen und ein paar noch ziemlich vage Lösungsansätze. Nadin Ulrich hat ein detailliertes Protokoll mitgeschrieben, und wir planen für eine der kommenden Ausgaben der „Mitteilungen“, die angesprochenen Themen und Diskussionen geordnet aufzubereiten. Natürlich kam auch die Geselligkeit nicht zu kurz, sei es am Grill, im Restaurant oder bei den Führungen durch das Institut. Unser Dank geht an die tollen Gastgeber vom IME – wir kommen gerne wieder!

Claus Bornemann, Stefan Hahn, Kevin Klipsch (für alle Teilnehmer, viele bei Redaktionsschluss im Urlaub)

Tagungen

14th Water Research Horizon Conference (WRHC), September 26-27, 2024, Leipzig



We invite you to join us for the 14th Water Research Horizon Conference in Leipzig hosted in collaboration with the UFZ on September 26-27, 2024.

Water is a key resource for the 21st century. Already now, and even more so in the medium to long term, a sustainable use of water resources and aquatic ecosystems is unattainable under current practices. On top of this, we are facing the now manifest effects of climate change on the water cycle, which will further intensify in the future. Overcoming the water crises is a systemic challenge that requires new ways of "valorizing" water research in order to bring the diverse and substantial innovations to the water sector, water users, and civil society more quickly, efficiently, and in a way that supports solutions.

The Water Research Horizon Conference 2024 marks a starting point for the "Water Science Community" to promote strategic thinking and to discuss potentials and obstacles with stakeholders from different sectors along the lines of key themes and to establish "valorization initiatives".

More information: <https://water-research-horizon.de/wrhc.html>



Burlington Consensus 3 -

A United Nations Science-Policy Panel for Chemicals, Waste and Pollution Prevention - Scientists at the Heart of Global Policymaking – Hybrid Event, 27. 09. 2024, London

In March 2022, the UN Environment Assembly (UNEA) 5.2 passed a resolution initiating the establishment of a science-policy panel to contribute further to the sound management of chemicals and waste and to prevent pollution.

The RSC is hosting an open and interactive hybrid event, Burlington Consensus 3 with international participants. We will be in person in RSC Burlington House, London and online for inclusive and diverse participation from around the world.

The aims of the event are to share what has happened between January 2023 and July 2024 in the Open-Ended Working Group (OEWG) process at the United Nations from meetings in Bangkok, Nairobi and in Geneva. We will look at how scientists can get involved in the work of the new panel, the current issues of international importance in the new UN Global Framework on Chemicals (GFC) and other global conventions that could be prioritised by the new science-policy panel. The objective of the event is to raise awareness, build networks, garner ideas and policy themes that can contribute to the work of the panel, with the goal to be able to nominate panels when the panel is established in 2025.

It is hoped that a new UN independent intergovernmental science-policy platform for chemicals, waste and pollution prevention can provide the formal processes required to build relationships and foster trust between the scientific and policymaking communities around the world to create impactful action on pollution prevention.

You can join this event in person or virtually and it will feature four panel discussions and a keynote lecture. Participants will be able to submit questions and suggestions to the group. We are aiming to create a diverse group of stakeholders from all areas of chemicals, waste and pollution, and we would very much value your participation.

Further information:

<https://www.rsc.org/events/detail/79360/burlington-consensus-3-a-united-nations-science-policy-panel-for-chemicals-waste-and-pollution-prevention-scientists-at-the-heart-of-global-policymaking>



Advanced training course: Going dynamic – the potential of online water monitoring tools, 6.-7. 11. 2024, Dübendorf (CH) und online

This one and a half day course aims to provide an overview of the application of various online tools for environmental monitoring of water quality. The tools presented range from online biomonitoring over online chemical monitoring and online flow cytometry to online sensors.

Online tools are capable of assessing water quality with high temporal resolution thus allowing to capture patterns of peak events. Online biomonitoring systems monitor the responses of aquatic organisms in real time, while online chemical moni-

Informationen

toring tracks the concentrations of a range of target substances at short intervals. In addition, online flow cytometry allows the composition of the bacterial community to be followed in real time and online sensors monitor various water quality parameters such as pH, conductivity and other abiotic parameters. All of these methods allow a much faster response and action in the event of an incident and are important tools for the water quality monitoring of the future.

An overview of the methods will be followed by presentations of selected case studies for water quality monitoring. In addition, future research needs and perspectives for the application of online monitoring tools in routine water quality surveillance and regulation will be discussed. The second day will be devoted to demonstrations of some of the methods presented.

Organizers: Oekotoxzentrum Schweiz

Weitere Informationen und Anmeldung:

<https://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/weiterbildung/sangebot#9092>



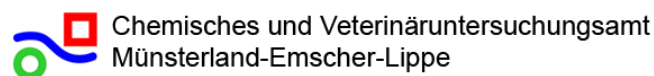
UBA/BfN-Fachtagung zur Weiterentwicklung der Agrarumweltpolitik in der Gemeinsamen Agrarpolitik (GAP), 21.11.2024, Berlin

Am 21. November 2024 veranstaltet das Umweltbundesamt (UBA) gemeinsam mit dem Bundesamt für Naturschutz (BfN) eine wissenschaftliche Fachtagung zur Weiterentwicklung der Agrarumweltpolitik in der Gemeinsamen Agrarpolitik (GAP). Die Frage, wie die GAP in Deutschland wirksamer auf Umwelt- und Naturschutz ausgerichtet und gleichzeitig anwendungsfreundlicher und unbürokratischer gestaltet werden kann, ist gegenwärtig wichtiger denn je und steht daher im Mittelpunkt der Tagung "Neue Perspektiven für die GAP – wissenschaftliche Erkenntnisse zur Weiterentwicklung der Agrarumweltpolitik".

Auf der ganztägigen Präsenz-Veranstaltung werden Konzepte aus nationalen Forschungsprojekten zur Weiterentwicklung der GAP vorgestellt. Mit dem Publikum und weiteren Expertinnen und Experten aus Wissenschaft, Verwaltung und Praxis sollen die vorgestellten Ansätze einem Realitätscheck unterzogen und darüber diskutiert werden, wie sie als Impulse für die anlaufenden politischen Debatten zur GAP nach 2027 verstanden werden können und was für die praktische Umsetzung benötigt wird.

Weitere Informationen:

<https://www.umweltbundesamt.de/service/termine/ubabfn-fachtagung-zur-weiterentwicklung-der-gap>



Im Jahr 2024 stehen im Bereich der Kontaminanten wieder Änderungen an. Der geplante Workshop bietet dafür eine geeignete Plattform und richtet sich an amtliche und private Labore. Rechtliche Neuerungen, analytische Weiterentwicklungen sowie amtliche Untersuchungsergebnisse werden vorgestellt und diskutiert.

Daher freuen wir uns, den Termin für Februar 2025 anzukündigen. Die Reservierung bzw. Anmeldung ist ab sofort via Mail poststelle@cvua-mel.de möglich.

Weitere Informationen unter:

<https://www.cvua-mel.de/index.php/aktuell>

Kurznachrichten

Der Himmel über Los Angeles: Steigende Temperaturen beeinträchtigen die Luftqualität

Katalysatoren und Filteranlagen sowie der Umstieg auf Elektromobilität haben die Belastungen durch Auto- und Industrieabgase in den vergangenen Jahrzehnten deutlich gesenkt. „Die Luftqualität in Megastädten wie Los Angeles hat sich aber nicht im gleichen Maße verbessert. Sie stagniert etwa seit 2010“, sagt die Leiterin der Studie, Dr. Eva Pfannerstill. „Welche anderen Quellen von flüchtigen Kohlenwasserstoffen gibt es, die wir vielleicht unterschätzt haben?“, fragt sie. Der Schlüssel zur Antwort liegt im komplexen Zusammenspiel zwischen Stickoxiden aus Verbrennungsprozessen fossiler Energieträger, steigenden Temperaturen und den damit zunehmenden Ausdünstungen von Pflanzen und ebenfalls zunehmenden Verdunstungsraten von Benzin, Farben, Lacken oder künstlichen Duftstoffen.

Quellen lokalisieren

Auf mehreren Messflügen über Los Angeles setzten Pfannerstill und ihre Kolleg:innen modernste Instrumente und ein spezielles Rechenverfahren ein. Diese Kombination lieferte eine noch nie dagewesene Fülle von Messdaten von über 400 verschiedenen flüchtigen Kohlenwasserstoffen und ihren Quellen: Neben den typischen pflanzlichen Stoffen auch Fahrzeugemissionen, Lösungsmittel und sogar Reinigungs- und Körperpflegeprodukte. „Das Besondere an unserer Methode ist, dass wir pro Sekunde zehn Messpunkte für die Konzentration dieser Stoffe festhalten und gleichzeitig mit derselben Messfrequenz den Wind in drei Dimensionen analysieren. So können wir genau quantifizieren, welche Mengen der gemessenen Substanzen wirklich in der Stadt emittiert werden, und nicht von woanders dorthin transportiert wurden“, beschreibt Pfannerstill das Vorgehen.

Reduktion von Stickoxiden nötig

Die Ergebnisse zeigten einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Tagestemperatur und der Belastung durch Feinstaub und Ozon. Bei 20° Celsius war diese in beiden Fällen gering, bei über 30° Celsius stieg die Belastung aber sehr stark an. Die Messungen ergaben auch: Haupttreiber des Geschehens bei hohen Temperaturen sind Terpenoide aus Pflanzen, gefolgt von Verdunstungen aus Lösungsmitteln. Beide reagieren dann mit den Stickoxiden von Abgasen zu Ozon und Feinstaub.

„Analysen ergeben, dass die derzeitigen Stickoxidemissionen in Los Angeles um weitere 50 Prozent reduziert werden müssten, um die Ozonbelastung bei den hohen Temperaturen zu minimieren“, berichtet Pfannerstill. Gleichzeitig weist Pfannerstill auf eine Besonderheit im Stadtbild von Los Angeles hin: „Eukalyptusbäume machen rund fünf Prozent des lokalen Baumbestandes aus. Diese emittieren sehr viel

Monoterpene. Auch die Blüte der Jacaranda-Bäume, die zu den häufigsten Baumarten von Los Angeles gehören, kann zu den hohen Monoterpen- und Sesquiterpenkonzentrationen beigetragen haben, die wir während der Flüge gemessen haben. Gleichzeitig erhöht Trockenstress die Emissionen der beiden Terpenarten“, fügt sie an.

Original publication:

Pfannerstill, E. Y., Arata, C., Zhu, Q. et al.: Temperature-dependent emissions dominate aerosol and ozone formation in Los Angeles, *Science* 383:6702, 2024.

DOI: 10.1126/science.adg8204

Pressemitteilung (gekürzt), FZ Jülich vom 20. Juni 2024

Vollständiges Dokument: <https://www.fz-juelich.de/de/aktuelles/news/pressemitteilungen>

Emissionen des Treibhausgases Lachgas seit 1980 um 40 Prozent gestiegen

Rekordwachstum der atmosphärischen Konzentration in 2020 - 2022

Die anthropogenen Emissionen von Lachgas (N₂O), ein pro Molekül deutlich stärkeres Treibhausgas als Kohlenstoffdioxid oder Methan, stiegen zwischen 1980 und 2020 um etwa 40% an. Im Jahr 2020 erreichten die anthropogenen Emissionen in die Atmosphäre mehr als 10 Millionen Tonnen pro Jahr, so der in der Fachzeitschrift *Earth System Science Data* veröffentlichte neue Bericht „Global Nitrous Oxide Budget 2024“ des Global Carbon Project. Dabei entfielen in den 2010er Jahren etwa drei Viertel der vom Menschen verursachten Lachgas-Emissionen auf die globale landwirtschaftliche Produktion, was vor allem auf den Einsatz von mineralischem Dünger und Gülle auf Ackerflächen zurückzuführen ist.

Lachgas (N₂O oder Stickoxid) entsteht unter anderem bei natürlichen Umsetzungsprozessen von Stickstoff in Ökosystemen der Meere und an Land. In der Atmosphäre trägt Lachgas als wichtiges Treibhausgas zum Klimawandel bei. Seine Rolle im Klimasystem ergibt sich durch seine im Vergleich zu den bekannteren Treibhausgasen CO₂ und CH₄ deutlich stärkere Treibhausgaswirkung pro Molekül und eine deutlich längere Verweilzeit in der Atmosphäre. Darüber hinaus befördern Zerfallsprodukte des Lachgases den Abbau der stratosphärischen Ozonschicht.

58 Wissenschaftler*innen von 55 Organisationen aus 15 Ländern verfassten nun gemeinsam die bisher umfassendste Studie zur Analyse globaler Lachgas-Quellen und –senken. Dafür werteten sie Millionen Lachgas-Messungen aus den letzten vier Jahrzehnten aus, die an Land, in der Atmosphäre, in Süßwassersystemen und im Ozean durchgeführt wurden. „Wir konnten durch das Zusammenführen von Messungen,

Statistiken und Modellierungen einen sehr detaillierten Einblick darüber gewinnen, wie sich die regionalen und globalen Quellen von N₂O in den letzten Jahrzehnten verändert haben", sagt Prof. Dr. Sönke Zaehle, Direktor am Max-Planck-Institut für Biogeochemie in Jena, und Mitautor der Studie.

Die Forschenden untersuchten die weltweit gesammelten Daten für alle wichtigen wirtschaftlichen Aktivitäten und natürlichen Prozesse, die zu Lachgasemissionen führen, und fanden 18 anthropogene und natürliche Quellen. Sie berichten weiter über drei "Senken" des globalen Lachgases, sowie über den Beitrag verschiedener Länder. Besonders ins Auge fiel den Autor*innen dabei der starke Anstieg der Emissionen im Landwirtschaftssektor.

In den Ökosystemen an Land wird Stickstoff als Pflanzendünger eingesetzt, da er die Produktivität und Erträge steigert. Der dafür verwendete mineralische Dünger oder Tierdung verstärkt aber auch die Lachgasproduktion der Böden. Im Jahr 1980 wurden weltweit in der Landwirtschaft 60 Millionen Tonnen mineralischer Stickstoffdünger auf die Äcker ausgebracht, im Jahr 2020 waren es bereits 107 Millionen Tonnen. Im selben Jahr wurde zusätzlich etwa dieselbe Menge stickstoffhaltiger Tierdung ausgebracht, so dass 2020 insgesamt über 200 Millionen Tonnen Stickstoffdünger verwendet wurden. Das ist weit mehr als natürliche terrestrische Ökosysteme durch biologische Stickstofffixierung aufnehmen. Die nur aus der Landwirtschaft resultierenden Lachgas-Emissionen stiegen im Jahr 2020 global um 67 Prozent an gegenüber dem Jahr 1980. Sie trugen damit entscheidend zu dem 40%igen weltweiten Lachgasanstieg bei.

Auch andere wichtige menschengemachte industrielle oder landnutzungsbedingte Emissionen trugen weltweit zum Anstieg der atmosphärischen Lachgaskonzentration bei. Eine deutliche Ausnahme ist die EU, deren industrielle und energiebedingte Emissionen im Zeitraum 1980-2020 um etwa 30% fielen und landwirtschaftlich bedingte Emissionen auf etwa konstantem Niveau verblieben.

„Trotz einiger erfolgreicher Initiativen zur Stickstoffreduzierung mussten wir feststellen, dass sich die Lachgas-Emissionen global gesehen gesteigert haben", sagt der Exekutivdirektor des Global Carbon Project und Wissenschaftler an der australischen Wissenschaftsbehörde CSIRO, Josep Canadell. "Die Zunahme der atmosphärischen Lachgaskonzentration hat sich in den letzten Jahrzehnten merkbar beschleunigt", ergänzt Zaehle, „besonders im nachfolgenden Zeitraum der Studie, von 2020 bis 2022, ist der Anstieg stärker als in jedem anderen der beobachteten Zeiträume". Durch diese Zunahme erreichte die Lachgas-Konzentration im Jahr 2022 mit 336 ppb ein Rekord-Hoch im Vergleich zum vorindustriellen Niveau und trägt so zur Erderwärmung bei.

"Dieser Emissionsanstieg von Lachgas findet zu einem Zeitpunkt statt, an dem die weltweiten Treibhausgasemis-

sionen rasch in Richtung Netto-Null-Emissionen sinken sollten, wenn wir eine Chance haben wollen, die schlimmsten Auswirkungen des Klimawandels zu vermeiden", sagt Hanqin Tian, Professor für globale Nachhaltigkeit am Schiller Institute des Boston College, USA, der die Untersuchung im Auftrag des Global Carbon Project koordinierte.

Um Lachgasemissionen zu begrenzen sollten laut der Studie künftig vor allem verbesserte Praktiken beim Einsatz von Stickstoffdüngern und Tierdung in der Landwirtschaft angewandt werden. Diese haben den zusätzlichen Vorteil, dass die Boden-, Wasser- und Luftverschmutzung durch hohe Stickstoffverwendung, die sogenannte Eutrophierung, ebenfalls verringert werden kann.

Laut Tian sind mehr Studien und Analysen erforderlich, um die Bemühungen zur Eindämmung der Emissionen gezielter auf Regionen und Wirtschaftszweige mit hohen Emissionen ausrichten zu können. Eine verbesserte Bestandsaufnahme der Quellen und Senken ist daher notwendig, wenn Fortschritte bei der Erreichung der Ziele des Pariser Abkommens erzielt werden sollen.

Originalpublikation: Tian, H.; Pan, N.; Thompson, R. L. et al.: Global nitrous oxide budget (1980–2020). *Earth System Science Data* 16 (6), S. 2543 - 2604 (2024)

Nachricht des MPI für Biogeochemie Jena vom 17.06.2024:
<https://www.bgc-jena.mpg.de/news>

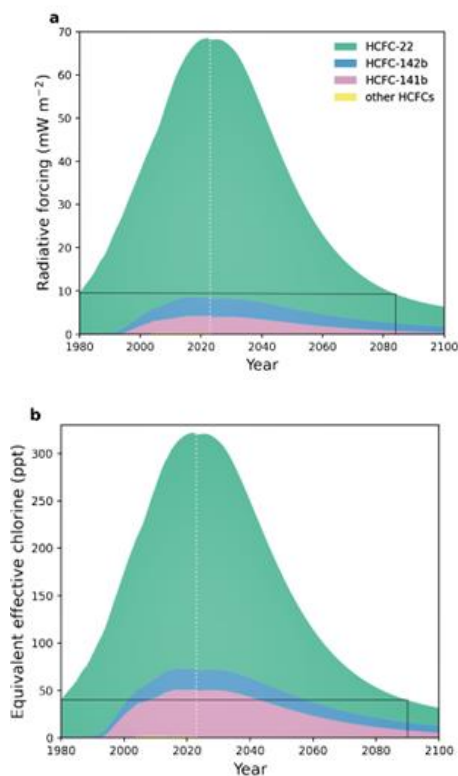
Links:

Globaler Lachgashaushalt und Global Carbon Project:
<https://www.globalcarbonproject.org/nitrousoxidebudget/index.htm>

Umweltabkommen zeigt Wirkung: Rückgang ozonabbauender Treibhausgase in der Atmosphäre

Eine neue Studie eines internationalen Forscherteams, die in der Fachzeitschrift "Nature Climate Change" veröffentlicht wurde, zeigt einen Rückgang von Chemikalien, die die Ozonschicht der Erde zerstören, und bestätigt damit den Erfolg von internationalen Regelungen zur Begrenzung der Herstellung und Verwendung derartiger Schadstoffe. Zentrale Messungen wurden auf der hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch durchgeführt.

Die Studie zeigt zum ersten Mal einen bemerkenswerten Rückgang des atmosphärischen Gehalts an speziellen ozonabbauenden Stoffen, den sogenannten teilhalogenierten Fluorchlorkohlenwasserstoffen (HFCKW). Diese HFCKW sind zudem potente Treibhausgase, sodass ihre Reduzierung auch die globale Erwärmung verringern dürfte.



Quelle: Empa

Das Montreal-Protokoll wurde 1987 vereinbart, um die Produktion und Verwendung von ozonabbauenden Stoffe zu kontrollieren, die früher bei der Herstellung von Hunderten von Produkten wie Kühlschränken, Aerosolsprays, Schaumstoffen und Verpackungen weit verbreitet waren. HFCKW wurden als Ersatz für die zuvor verwendeten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) entwickelt. Während die Produktion von FCKW seit 2010 weltweit verboten ist, wird die Produktion und Verwendung von HFCKW derzeit noch weltweit schrittweise heruntergefahren, was bis 2040 abgeschlossen sein soll. Sie werden durch nicht ozonabbauende Fluorkohlenwasserstoffe (HFKW) und andere Verbindungen ersetzt.

"Die Ergebnisse sind sehr ermutigend. Sie unterstreichen, wie wichtig es ist, internationale Protokolle zu erstellen und einzuhalten", sagt der Hauptautor der Studie, Luke Western von der "University of Bristol". "Ohne das Montreal-Protokoll wäre dieser Erfolg nicht möglich gewesen. Es ist also eine Bestätigung der multilateralen Verpflichtungen zur Bekämpfung des stratosphärischen Ozonabbaus, die sich auch auf die Bekämpfung des vom Menschen verursachten Klimawandels auswirkt."

Rückgang schneller als erwartet

Die internationale Studie zeigt, dass die Gesamtmenge des ozonschädigenden Chlors in allen HFCKWs im Jahr 2021 einen Höchststand erreicht hat. Da es sich bei diesen Verbindungen auch um starke Treibhausgase handelt, erreichte ihr Beitrag zum Klimawandel in diesem Jahr ebenfalls einen Höchststand. Dieser Höchststand trat indes fünf Jahre früher ein als im letzten Ozonbericht von 2022 prognostiziert. Obwohl

der Rückgang zwischen 2021 und 2023 nur weniger als 1% betrug, zeigt er doch, dass sich die HFCKW-Emissionen in die richtige Richtung bewegen.

Für Empa-Wissenschaftler und Co-Autor Stefan Reimann stellt die Studie denn auch ein "Meilenstein in der Geschichte der Massnahmen zur Eindämmung des Ozonlochs dar, in der wir erstmals zeigen konnten, dass nun sogar die Ersatzprodukte der noch deutlich stärker ozonabbauenden FCKW abnehmen - und das sogar fünf Jahre früher als erwartet." Dies sei nur durch eine kontinuierliche Verschärfung der internationalen Protokolle und deren Überprüfung mithilfe atmosphärischer Messungen, etwa auf dem Jungfraujoch, möglich geworden, so der Empa-Forscher.

Die Ergebnisse beruhen auf hochpräzisen Messungen an weltweit verteilten Atmosphärenobservatorien, die Daten des "Advanced Global Atmospheric Gases Experiment" (AGAGE) und der "National Atmospheric and Oceanic Administration" (NOAA) nutzen.

Originalpublikation:

L. M. Western, J. S. Daniel, M. K. Vollmer et al., A decrease in radiative forcing and equivalent effective chlorine from hydrochlorofluorocarbons, *Nat. Clim. Chang.* 14, 805–807 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41558-024-02038-7>

Quelle (gekürzt): Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (Empa), News 11.06.2024 / Vollständiges Dokument: <https://3s17.empa.ch/de/web/s604/decline-in-greenhouse-gases>

Wirkung des Schweizer Aktionsplans Pflanzenschutzmittel auf die Fließgewässer

Zusammenfassung. Der Schweizer Bund will mit dem Aktionsplan (AP) Pflanzenschutzmittel (PSM) die durch PSM verursachten Risiken für Mensch und Umwelt senken. Seit Herbst 2017 ist der AP in Kraft und stärkt den Gewässerschutz. Außerdem hat das Parlament 2021 das Bundesgesetz über die Verminderung der Risiken durch den Einsatz von Pestiziden verabschiedet, welches eine Reduktion der Risiken durch PSM fordert. Insbesondere Bäche und kleinere Flüsse sind oft mit PSM verunreinigt. Ob sich die Situation seit der Einführung des AP PSM verbessert hat, wird mit Hilfe verschiedener Indikatoren untersucht. Unter anderem zeigen schweizweite Messdaten von PSM in Bächen und Flüssen wie sich die Gewässerbelastung verändert. Das Bundesamt für Umwelt (BAFU) beauftragte die VSA-Plattform Wasserqualität, die vorhandenen Messdaten diesbezüglich auszuwerten.

Fazit. Seit 2019 liegt in der Schweiz ein einmaliger Datensatz vor, um die Entwicklung der Risiken durch PSM in den Fließ-

gewässern zu untersuchen. Die Auswertung der Daten führt zu folgenden Schlussfolgerungen:

- Die Schweizer Fliessgewässer sind weiterhin mit PSM verunreinigt. In fast allen untersuchten kleinen und mittelgrossen Fliessgewässern werden die Grenzwerte der GSchV überschritten. Zusätzlich werden auch ökotoxikologische Qualitätskriterien von Wirkstoffen ohne spezifischen Grenzwert überschritten. Die Belastung ist in einigen Fliessgewässern hoch und es sind verschiedene PSM, die zu den Risiken beitragen. Das zeigt auch der Gewässerbericht des BAFU.
- Das Zwischenziel für 2027 des AP PSM zur Halbierung der Fliessstrecke mit Grenzwert-Überschreitungen von PSM wird bisher verfehlt. Die Anzahl untersuchter Standorte ohne Grenzwertüberschreitung hat sich in den Jahren 2019 bis 2022 kaum verändert.
- Zur zeitlichen Entwicklung der Risiken seit 2019 kann man bis jetzt noch keine klare Aussage machen. Dazu sind die Messreihen zu kurz und die Variabilität zwischen den Jahren zu hoch. Es gibt aber in verschiedenen Auswertungen Hinweise darauf, dass die Risiken in den Gewässern abnehmen. So gibt es immer weniger Gewässer mit mehr als 10 Überschreitungen von ökotoxikologischen Grenzwerten und die Anzahl Überschreitungen von Qualitätskriterien hat in den Jahren 2019 bis 2022 deutlich abgenommen.
- Die Datenlage in der Referenzperiode 2012 bis 2015 ist schlecht. Für diesen Zeitraum sind nur an wenigen Standorten Messungen vorhanden und wichtige Wirkstoffe wie die Pyrethroide konnten erst in späteren Jahren untersucht werden. Aussagen im Vergleich zur Referenzperiode sind deshalb nur beispielhaft möglich: Für die Wirkstoffe, die seit der Referenzperiode untersucht werden, haben die Risiken in den acht seither untersuchten Gewässern teilweise sehr deutlich abgenommen.
- In den Messdaten für sieben Herbizide im Rhein bei Basel zeigen Massnahmen, die den Verlust der angewendeten PSM-Mengen in die Gewässer reduzieren sollen, auf nationaler Ebene bisher keine erkennbare Wirkung. Ob das auch für andere Wirkstoffe stimmt, lässt sich mit den vorhandenen Daten nicht klären.
- Einigen für die Gewässerrisiken relevanten Insektiziden wurde die Zulassung als PSM in den letzten Jahren entzogen (z.B. Thiacloprid, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Bifenthrin, Imidacloprid, und Thiametoxam). Dies zeigt sich in den Daten bis 2022 erst teilweise, da viele Aufbrauchfristen 2022 oder später auslaufen und die Wirkstoffe daher noch angewendet werden durften. Ab 2023 dürfen ausserdem Betriebe, die Direktzahlungen beziehen, einige gewässerrelevante Wirkstoffe nur noch mit Sonderbewilligung ausbringen. Die Wirkung dieser Massnahmen wird sich erst in zukünftigen Messdaten zeigen.
- Die Daten zum Makrozoobenthos, einer wichtigen biologischen Kenngrösse, zeigen im Hinblick auf eine Belastung mit Pestiziden einen mehrheitlich mässigen bis unbe-

friedigenden Zustand. Bisher ist kein zeitlicher Trend in den biologischen Daten erkennbar.

Aus: Bericht des Verbands Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA) im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU), April 2024

Download: <https://waterquality.ch/mediathek/wirkung-des-aktionsplans-pflanzenschutzmittel-auf-die-fliessgewaesser/>
VSA-Homepage („Plattform Wasserqualität“): <https://waterquality.ch/>

INFOSperber
sieht, was andere übersehen.

Pestizidrückstände in Schweizer Trinkwasser

Seit vergangenem Dezember ist der Pestizid-Wirkstoff S-Metolachlor in der EU verboten. Er wurde zuvor als «vermutlich krebserregend» eingestuft. Die Abbaustoffe von S-Metolachlor im Trinkwasser gelten jetzt als «relevant». Deshalb gilt seither in der EU ein hundertfach strengerer Grenzwert. In der Schweiz sind von der Trinkwasserverschmutzung durch S-Metolachlor bis zu 100'000 Haushalte im Mittelland betroffen. Doch das zuständige Bundesamt hat bisher nichts unternommen. Dies zeigt eine Recherche der SRF-Journalistin Karin Bauer für die Sendung Kassensturz.

Kantonschemiker Kurt Seiler ist besorgt, weil er bis heute keine Information vom Bund zur Regelung von S-Metolachlor im Trinkwasser erhalten hat: «Es wäre wichtig, diese Angaben zeitnah zu haben.» Schliesslich sei es die Aufgabe der Kantonschemiker, das Trinkwasser sauber zu halten.

Sobald das Verbot auch in der Schweiz gilt, muss das Trinkwasser von bis zu 100'000 Haushalten verdünnt werden, so dass der neue Grenzwert von 0.1 Mikrogramm pro Liter eingehalten werden kann.

Millionenkosten für Aufbereitung des Trinkwassers

Wasserversorger schätzen, dass die Aufbereitung des Trinkwassers mehrere Hundert Millionen Franken kosten wird, zum Beispiel durch Anlagen mit Aktivkohle. Sie denken vor allem an den Fall des Pestizid-Wirkstoffs Chlorothalonil. Obwohl vor vier Jahren alle Spritzmittel mit Chlorothalonil verboten wurden, hat sich die Qualität des Trinkwassers seither nicht wesentlich verbessert. Neun von 16 betroffene Kantone konnten seither keine nennenswerte Veränderung feststellen.

Die Winterthurer Tageszeitung Landbote machte vor wenigen Tagen publik (Paywall), dass in Zürcher Gemeinden wie Trüllikon, Stadel oder Neerach der Chlorothalonil-Grenzwert um bis zu Zehnfache überschritten wird.

So trinken auch heute noch rund eine Million Haushalte belastetes Trinkwasser. Kommt dazu: Der Fall Chlorothalonil ist umstritten, weil der Agrochemie-Konzern Syngenta gegen das

Verbot klagte und das Bundesverwaltungsgericht auch nach vier Jahren noch kein Urteil gefällt hat.

Infosperber, 20.06.2024 (gekürzt). Vollständige Meldung: <https://www.infosperber.ch/politik/schweiz/millionen-schweizer-trinken-taeglich-verseuchtes-wasser/>

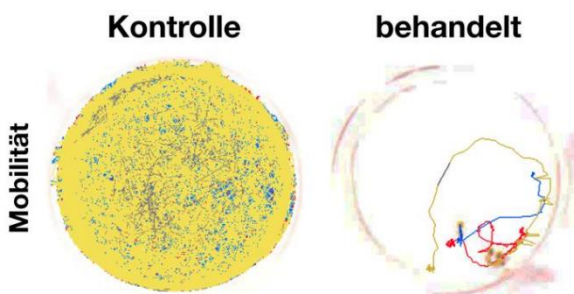
Über 150.000 Menschen fordern Exportstopp für verbotene Pestizide

Ein Bündnis aus dem katholischen Hilfswerk Misereor, dem INKOTA-Netzwerk und dem Pestizid-Aktions-Netzwerk übergab dazu eine von 150.000 Menschen unterzeichnete Petition an das Bundeslandwirtschaftsministerium. Als einer der größten Exporteure von Pestiziden müsse Deutschland Verantwortung übernehmen und die Ausfuhr von Giftstoffen, die Menschen nachweislich krank machten und daher hierzulande verboten seien, endlich unterbinden, heißt es in dem Appell. Den Angaben zufolge exportieren deutsche Unternehmen jährlich tonnenweise in der EU verbotene Pestizide nach Afrika, Asien und Lateinamerika. Dort seien viele Millionen Menschen den Giften schutzlos ausgesetzt. (Deutschlandfunk, 5.06.2024)

Weitere Informationen:

<https://www.inkota.de/themen/welternahrung-landwirtschaft/pestizide/giftexporte-stoppen>
<https://www.misereor.de/informieren/pestizide>
<https://pan-germany.org/tag/export/>

Schädliche Wirkung von Neonikotinoiden auf Froschembryonen nachgewiesen



Die Kaulquappen, die in hohen Neonikotinoid-Konzentrationen inkubiert wurden (rechts), sind so gut wie immobil, ganz anders die unbehandelte Kaulquappe (links) mit normaler Mobilität. | **Quelle:** Abb. Dr. Hannah Flach | **Copyright:** Uni Ulm |

Neonikotinoide wirken nicht nur als Insektengift, sondern stören auch die Embryonalentwicklung von Fröschen. Das hat ein Forschungsteam am Institut für Biochemie und Molekulare Biologie (iBMB) der Universität Ulm in mehreren Studien dokumentiert. Kaulquappen, die in Laborexperimenten verschiedenen Neonikotinoiden in jeweils unvermischter Form ausge-

setzt waren, hatten kleinere Körper und Augen, missgebildete Hirnnerven und veränderte Herzstrukturen. Die Forschungsergebnisse zeigen, dass auch in der EU zugelassene Insektengifte eine schädliche Wirkung auf Amphibien haben und liefern Hinweise auf einen möglichen Zusammenhang der Gifte mit dem weltweiten Amphibiensterben.

Abstract und Abbildung aus idw Nachrichten, 13.06.2024. Vollständige Nachricht:

<https://nachrichten.idw-online.de/2024/06/13/verbreitete-pestizide-gefaehrden-amphibien-schaedliche-wirkung-von-neonikotinoiden-auf-froschembryonen-nachgewiesen>

Originalpublikationen:

Flach, H. et al. (2024). Comparing the effects of three neonicotinoids on embryogenesis of the South African clawed frog *Xenopus laevis*. *Current Research in Toxicology* 6/2024

Kerner, M. et al. (2023). The impact of the insecticide acetamiprid on the embryogenesis of the aquatic model organism *Xenopus laevis*. *Environmental Toxicology and Pharmacology* Vol 103, October 2023

Flach, H. et al. (2023). The neonicotinoid thiacloprid leads to multiple defects during early embryogenesis of the South African clawed frog (*Xenopus laevis*). *Food and Chemical Toxicology*, Vol. 176, June 2023

iDiv Landwirtschaft ohne Düngemittel und Pestizide bringt unterm Strich mehr Leistung für alle

Forschung aus Mitteldeutschland zeigt: Grün- und Ackerland kann mehr Leistung für alle erbringen, wenn der Einsatz von Pestiziden und Düngemitteln verringert wird.

Sogenannte extensive Landwirtschaft kann unter jetzigen und künftigen Klimabedingungen die meisten Leistungsbedürfnisse befriedigen. Das haben Forschende am mitteldeutschen Biodiversitätsforschungszentrum iDiv herausgefunden. Als extensive Landwirtschaft bezeichnet man im Gegensatz zu intensiver Landwirtschaft etwa den Verzicht auf mineralische Düngemittel sowie Pestizide und Herbizide. Die untersuchten Leistungsbedürfnisse würden dabei die Präferenzen unterschiedlicher Interessengruppen berücksichtigen, neben der Landwirtschaft etwa auch die von Tourismusverbänden oder der Gesellschaft an sich.

In die Studie flossen sowohl ökologische als auch ökonomische Gesichtspunkte ein. Die Untersuchung legt nahe, dass in Verbindung mit dem Klimawandel eine intensive Bewirtschaftung die ökologische Multifunktionalität von Grün- und Ackerland verringert. So sei der wirtschaftliche Nutzen der Ökosystemleistungen bei einer Bewirtschaftung mit Verzicht

auf Pflanzenschutzmittel und Mineraldünger 1,7 bis 1,9 mal höher.

Die Untersuchung zeigt auch, dass landwirtschaftliche Betriebe mit einer intensiven Bewirtschaftung die meisten Erträge einfahren, jedoch sei eben die Bereitstellung von Ökosystemleistungen bei einer extensiven Bewirtschaftung am höchsten. Der gesellschaftliche Nutzen könne also nur dann optimal sein, wenn der Landwirtschaft Anreize geboten und Einnahmeverluste ausgeglichen würden. Die Forschenden nutzten für ihre Untersuchung eine große Feldexperiment-Anlage mit verschiedenen Landnutzungstypen und zwei Klimaszenarien. MDR News 15.06.2024

Originalpublikation:

Scherzinger, F., Schädler, M., Reitz, T. et al. Sustainable land management enhances ecological and economic multifunctionality under ambient and future climate. *Nat Commun* **15**, 4930 (2024).
<https://doi.org/10.1038/s41467-024-48830-z>

Deutsches Zentrum für integrative Biodiversitätsforschung (iDiv) Halle-Jena-Leipzig: <https://www.idiv.de/de/index.html>



Mit KI die Giftigkeit von Chemikalien vorhersagen

Forschende der Eawag und des Swiss Data Science Center haben KI-Algorithmen mit einem umfassenden ökotoxikologischen Datensatz trainiert. Jetzt können ihre Machine-Learning-Modelle vorhersagen, wie giftig Chemikalien für Fische sind.

Die EU schreibt in der REACH-Verordnung vor, dass für alle Chemikalien mit einem jährlichen Mindestproduktionsvolumen von 10 Tonnen Fischtoxizitätstests durchgeführt werden müssen. Diese Versuche sind teuer – und benötigen jedes Jahr in Europa schätzungsweise 50'000 Fische.

Vielversprechende Vorhersagekraft der Modelle

Das Wasserforschungsinstitut Eawag und das Swiss Data Science Center (SDSC) haben gemeinsam einen umfassenden ökotoxikologischen Datensatz kuratiert, um ihn der Wissenschaft als Benchmark und Entwicklungsgrundlage für weitere KI-Algorithmen zur Verfügung zu stellen. Der Datensatz namens «ADORE» besteht aus rund 26'000 Datenpunkten, welche die Wirkungen von knapp 2'000 Chemikalien auf 140 Fischarten beschreiben. Er enthält zudem eine grosse Zahl an Merkmalen sowohl der Chemikalien als auch der Arten.

Wie die Forschenden in einem Fachartikel darlegen, schaffen es die Machine-Learning-Modelle die Giftigkeit von Chemikalien gut vorherzusagen. Die Forschenden stufen die untersuchten Methoden als «vielversprechend für die Vorhersage

von akuter Fischsterblichkeit» ein. Des Weiteren könnten diese Methoden auch anhand passender Daten auf andere Spezies-Gruppen angewendet werden.

«Allerdings gibt es noch Einschränkungen, die es zu beachten gilt», halten die Forschenden selbstkritisch fest. Denn obwohl die Algorithmen im Durchschnitt brauchbare Vorhersagen liefern, liegen sie bei den einzelnen Fischarten teilweise noch deutlich daneben. So schätzen sie etwa die Giftigkeit einer Chemikalie für bestimmte Fischarten zu hoch und für andere Arten zu niedrig ein. Offenbar werden die Modelle hauptsächlich von einigen wenigen chemischen Eigenschaften beeinflusst und erfassen artspezifische Empfindlichkeiten noch nicht ausreichend.

Mit angemessenem Testverfahren zu aussagekräftigen Ergebnissen

Bei ihren Arbeiten haben die Forschenden die Tatsache berücksichtigt, dass die Art und Weise, wie man die Daten in einen Trainings- und einen Testdatensatz aufteilt, einen entscheidenden Einfluss auf die Anwendbarkeit der Machine-Learning-Modelle hat. «Es ist zwingend nötig, den Algorithmus nur an Chemikalien zu testen, die nicht im Trainingsdatensatz vorhanden sind, um nachzuweisen, dass er in der Lage ist, chemische Merkmale zu identifizieren, tatsächlich die Toxizität vorherzusagen».

Die Zukunft der Chemikaliensicherheit

Laut den Forschenden ist es unwahrscheinlich, dass Machine-Learning-Modelle und künstliche Intelligenz Fischtoxizitätstests in naher Zukunft überflüssig machen werden, aber sie dürften langfristig zu deren Reduktion beitragen. Den Forschenden schwebt eine gezieltere Bewertung der Chemikaliensicherheit vor, die in Zukunft neben den physikochemischen Eigenschaften der Chemikalien und den Angaben zur Sterblichkeit auch weitere biologische Faktoren miteinbezieht. EAWAG NEWS (gekürzt), 18. Juli 2024 | Ori Schipper

Vollständiges Dokument:

<https://www.eawag.ch/de/info/portal/aktuelles/news/mit-ki-die-giftigkeit-von-chemikalien-vorhersagen/>

Originalpublikationen

Gasser, L.; Schür, C.; Perez-Cruz, F.; Schirmer, K.; Baity-Jesi, M. (2024) Machine learning-based prediction of fish acute mortality: implementation, interpretation, and regulatory relevance, *Environmental Science: Advances*, doi:10.1039/d4va00072b

Schür, C.; Gasser, L.; Perez-Cruz, F.; Schirmer, K.; Baity-Jesi, M. (2023) A benchmark dataset for machine Learning in ecotoxicology, *Scientific Data*, 10(1), 718 (20 pp.), doi:10.1038/s41597-023-02612-2

Luxemburger Studie zum Zusammenhang zwischen Herz-Kreislaufkrankungen und Schadstoffexposition

Abstract. Obesity, diabetes, hypertension and dyslipidemia are well-established risk factors for cardiovascular diseases (CVDs), and have been associated with exposure to persistent organic pollutants. However, studies have been lacking as regards effects of non-persistent pesticides on CVD risk factors. Here, we investigated whether background chronic exposure to polychlorinated biphenyls (PCBs) and multiclass pesticides were associated with the prevalence of these CVD risk factors in 502 Belgian and 487 Luxembourgish adults aged 18–69 years from the Nutrition, environment and cardiovascular health (NESCAV) study 2007–2013. We used hair analysis to evaluate the chronic internal exposure to three PCBs, seven organochlorine pesticides (OCs) and 18 non-persistent pesticides. We found positive associations of obesity with hexachlorobenzene (HCB), β -hexachlorocyclohexane (β -HCH) and chlorpyrifos, diabetes with pentachlorophenol (PCP), fipronil and fipronil sulfone, hypertension with PCB180 and chlorpyrifos, and dyslipidemia with diflufenican and oxadiazon, among others. However, we also found some inverse associations, such as obesity with PCP, diabetes with γ -HCH, hypertension with diflufenican, and dyslipidemia with chlorpyrifos. These results add to the existing evidence that OC exposure may contribute to the development of CVDs. Additionally, the present study revealed associations between CVD risk factors and chronic environmental exposure to currently used pesticides such as organophosphorus and pyrethroid pesticides.

F. J. Peng et al., Association of hair polychlorinated biphenyls and multiclass pesticides with obesity, diabetes, hypertension and dyslipidemia in NESCAV study, *Journal of Hazardous Materials*, 461, Article 132637. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132637>

Bundeskabinett beschließt Transformationsbericht "Schadstofffreie Umwelt"

Das Bundeskabinett hat heute (24.07.) den in gemeinsamer Federführung von BMUV und BMEL erarbeiteten Transformationsbericht "Schadstofffreie Umwelt" verabschiedet. Der Bericht listet Maßnahmen der Bundesregierung zum Schutz von Mensch und Umwelt und für eine nachhaltige und wettbewerbsfähige Wirtschaftsweise auf, die darauf abzielen, der Verschmutzungskrise entgegenzuwirken. Um die Nachhaltigkeitsziele der Agenda 2030 zu erreichen, ist es wesentlich, dass weniger Schadstoffe in Luft, Boden und Gewässer gelangen.

Der Transformationsbericht ist Teil der Weiterentwicklung der Deutschen Nachhaltigkeitsstrategie (DNS) 2024 und wurde unter Beteiligung mehrerer Bundesministerien erstellt. Er behandelt den Eintrag verschiedener Schadstoffe in die Umwelt und beschreibt, welche komplexen Wechselwirkungen sie verursachen. So können sich Schadstoffe aus unterschiedlichen Quellen in ihrer Wirkung oft gegenseitig verstärken und dadurch kumulative Schäden verursachen. Darüber hinaus können sich Schadstoffe neben der Verschmutzung selbst auch auf andere Umweltbelange auswirken. Ein Beispiel hierfür ist das Ozonloch: Stoffe, die die Ozonschicht schädigen, tragen auch mittelbar zur Erderhitzung bei und verschärfen damit die Klimakrise.

Für den umfassenden Schutz von menschlicher Gesundheit und Umwelt setzt die Bundesregierung auf einen vorsorgebezogenen Ansatz. Der Bericht unterstreicht dabei die Bedeutung von Maßnahmen auf nationaler, europäischer sowie internationaler Ebene.

So unterstützt Deutschland die Umsetzung des Global Framework on Chemicals, das im vergangenen Jahr auf der Weltchemikalienkonferenz in Bonn verabschiedet wurde. Das Globale Rahmenwerk für eine Welt ohne Schäden durch Chemikalien und Abfälle zielt darauf ab, den Umgang mit Chemikalien weltweit sicherer zu gestalten. Zudem soll künftig der Weltchemikalienrat als wissenschaftliches Gremium die Folgen der Verschmutzung durch Chemikalien und Abfälle bewerten und die Politik beraten.

Auf europäischer Ebene unterstützt Deutschland Initiativen und Programme wie den Europäischen Green Deal oder die Lebenszyklusbetrachtung von Chemikalien ("safe and sustainable by design"). Zudem sollen Umweltaspekte im Humanarzneimittelrecht stärker berücksichtigt werden.

National wird die Bundesregierung unter anderen die Stärkung des Recyclings mit der Nationalen Kreislaufwirtschaftsstrategie (NKWS) vorantreiben. Auch der Eintrag von Antibiotika in die Umwelt soll im Rahmen der Deutschen Antibiotikaresistenzstrategie reduziert werden. Unter anderem mit der Fortentwicklung der Nationalen Biodiversitätsstrategie wird das Montrealer Biodiversitätsabkommen umgesetzt und somit das darin enthaltene Handlungsziel "Verschmutzung".

Gemeinsame Pressemitteilung Nr. 098/24 vom 24.07.2024 des Bundesumweltministeriums (BMUV) und des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft

Aktuelle Publikationen aus dem Umweltbundesamt

UBA-Texte 98/2024: Stand des Wissens - Bedeutung von Vorläufersubstanzen für die Bildung von ultrafeinen Partikeln

Im Rahmen der Studie wurde der aktuelle Forschungsstand, insbesondere der neueren Entwicklungen der letzten 10-15 Jahre zur Bedeutung von Vorläufersubstanzen auf die UFP-Bildung (Ultrafeine Partikel) recherchiert. Der Schwerpunkt lag auf der Betrachtung der VOCs (Volatile Organic Compounds) und der SOA-Bildung (Secondary Organic Aerosols), es wurden jedoch auch weitere sekundäre Bildungsmechanismen, Quellen und Anteile (z.B. Kondensate) in Kürze zusammengestellt und bewertet.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/stand-des-wissens-bedeutung-von>

UBA-Texte 85/2024: Untersuchung des Vorkommens von PFAS (Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen) in Abfallströmen

Das Forschungsvorhaben "Untersuchung des Vorkommens von PFAS in Abfallströmen" zielte darauf ab, das Risiko von per- und polyfluorierten Verbindungen (PFAS) für Mensch und Umwelt zu bewerten. Im Rahmen des Projekts wurden PFAS in bestimmten Abfallströmen identifiziert, quantifiziert und vor dem Hintergrund der Anforderungen des Stockholmer Übereinkommens über persistente organische Schadstoffe (POP) bewertet. Durch eine Literaturrecherche wurden relevante Abfallströme identifiziert, ein Probenplan entwickelt und eine gezielte Probennahme durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse wurden genutzt, um Risiken für Mensch und Umwelt aufzuzeigen und daraus Maßnahmenvorschläge für eine umweltgerechte Abfallbewirtschaftung abzuleiten.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/untersuchung-des-vorkommens-von-pfas-per>

Umweltmonitor 2024: Daten zur Umwelt

Mit dem Indikatorenbericht „Daten zur Umwelt – Umweltmonitor 2024“ gibt das Umweltbundesamt einen umfassenden Überblick über den Umweltzustand, über die Verursacher der Umweltbelastungen und Ansatzpunkte für verbessernde Maßnahmen. Dazu wurden für alle Umweltbereiche insgesamt 30 wichtige Umwelt-Indikatoren ausgewählt und soweit vorhanden mit vorliegenden politischen Zielen – beispielsweise aus der deutschen Nachhaltigkeitsstrategie oder auch aus EU-Richtlinien – unterlegt. Daher stellt das System der Umweltindikatoren gleichzeitig eine Bilanz der Umweltpolitik dar.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/umweltmonitor-2024>

UBA-Texte 78/2024: Nachhaltigkeitsindikatoren für Chemikalienmanagement

Beiträge zu anstehenden Entwicklungsarbeiten im neuen Global Framework for Chemicals

Ende September 2023 hat die Weltchemikalienkonferenz (ICCM5) mit der Verabschiedung des „Global Framework on Chemicals“ (GFC) über das Folge-Rahmenwerk für SAICM entschieden. Das GFC hat den weltweiten nachhaltigen Umgang mit Chemikalien über deren gesamten Lebenszyklus inklusive daraus hergestellter Produkte und Abfälle zum Ziel. In dieser Studie wurden Indikatoren unter Nutzung des Konzepts der Nachhaltigen Chemie erarbeitet. Zu diesem Zweck wurden etablierte Indikatoren auf ihre Anwendbarkeit durchsucht und anhand Kriterien charakterisiert. Die Kriterien berücksichtigen u.a. Relevanz, Eindeutigkeit, Messbarkeit und Verfügbarkeit von Daten sowie wichtige Kriterien der Nachhaltigen Chemie.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/nachhaltigkeit-sindikatoren-fuer>

UBA-Texte 77/2024: Non-Target Screening in Schwebstoff- und Biotaprobren

Innovative Methoden für den Nachweis von Chemikalien in Fisch- und Schwebstoffproben können die Umwelt- und Chemikaliengesetze verstärken. Dazu wurden Extraktions- und Analysemethoden für das Non-Target Screening, das eine große Bandbreite an Analyten erfasst, entwickelt und validiert. An ausgewählten Schwebstoffproben wurden drei Datenauswertungsansätze für eine retrospektive Betrachtung getestet: i) Datenbank gestützte Suche, ii) Suspect-Screening, iii) Unknown-Screening. Anhand der Ergebnisse und durch einen Abgleich mit vorhandenen Quantifizierungsdaten wurden die Chancen und Limitierungen der Screening-Ansätze kritisch beurteilt. Es konnten verschiedene Fragestellungen bzgl. Vorkommen und Verteilung sowie Priorisierung von Schadstoffen erfolgreich bearbeitet werden. Diese Art der Analyse zeigt ein großes Potential zur Verbesserung der Gewässerüberwachung und Beurteilung der Wirksamkeit von Minderungs- bzw. Verbesserungsmaßnahmen. Allerdings gibt es Limitierungen bezüglich der Nachweisgrenze, so dass das Screening für sehr niedrige Schadstoffkonzentrationen (<1 ng/g) nicht geeignet ist. Vor allem im Fall von Biotaprobren zeigten sich auf Grund der komplexen Matrix starke Einschränkungen bezüglich der Anwendbarkeit im niedrigen Konzentrationsbereich. Hier sind Optimierung in Bezug auf die Probenvorbereitung und Datenaufnahme/-auswertung notwendig.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/non-target-screening-in-schwebstoff-biotaprobren>

UBA-Hintergrundpapier: Luftqualität 2023 – Vorläufige Auswertung

Diese Auswertung der Luftqualität im Jahr 2023 in Deutschland basiert auf vorläufigen, noch nicht abschließend geprüften Daten aus den Luftmessnetzen der Bundesländer und des Umweltbundesamtes, Stand 3. April 2024. Aufgrund der umfangreichen Qualitätssicherung in den Messnetzen stehen die endgültigen Daten erst Mitte 2024 zur Verfügung. Die jetzt vorliegenden Daten lassen aber eine generelle Einschätzung des vergangenen Jahres zu. Ausgewertet werden die Schadstoffe Feinstaub (PM₁₀ und PM_{2,5}), Stickstoffdioxid (NO₂) sowie Ozon (O₃). Betrachtet werden nicht nur geltende Ziel- und Grenzwerte, sondern auch die aktuell geltenden Richtwerte der Weltgesundheitsorganisation.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/luftqualitaet-2023>

UBA-Texte 46/2024: Metaanalyse – Weltweite Lachgas/N₂O-Quellen

Bilanzierungen, Veränderungen, Berücksichtigung in IPCC-Szenarien

Der vorliegende Bericht enthält eine umfassende Meta-Analyse zur Rolle von Lachgasquellen und -senken im globalen Klimasystem und bietet eine detaillierte Bilanzierung der weltweiten natürlichen und anthropogenen N₂O-Emissionen. Anhand präziser Daten des „Global Carbon Project“ werden Herausforderungen und Ansätze zur Reduzierung dieser Emissionen und potenzielle Minderungsstrategien aufgezeigt. Gestützt auf aktuelle Forschungen und die Berichte des IPCC bietet diese Studie damit einen Einblick in die komplexe Dynamik von Lachgas als dritthäufigstem Treibhausgas in der Atmosphäre und zeigt auf, dass trotz der Zunahme der globalen N₂O-Emissionen um fast 35% seit 1980, die konsequente Umsetzung von Minderungsmaßnahmen die Lachgasemissionen deutlich senken könnte und damit einen entscheidenden Beitrag zur Bekämpfung des Klimawandels geleistet werden könnte.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/metaanalyse-weltweite-lachgasn2o-quellen>

UBA-Texte 41/2024: Critical Evaluation of Effect Models for the Risk Assessment of Plant Protection Products

Mechanistic effect models (MEM) have become increasingly popular in the field of environmental risk assessment (ERA) of plant protection products. However there remains numerous open questions to risk assessors, modelers, applicants and the public. This report provides a scientific evaluation of 11 MEM or MEM families. It also critically assesses their relevance for ERA (e.g. as a refinement tool), based on case studies. Finally, the report offers suggestions for future improvements in model

development for implementation in ERA. Outcomes were discussed with experts from industries, consultancies, academia and agencies at a European symposium (19-20 Sept 2019, Berlin); the presentations and minutes are available in the annex.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/critical-evaluation-of-effect-models-for-the-risk>

UBA-Texte 04/2024: TOP-Assay

Überprüfung der Robustheit und Durchführung einer Ringuntersuchung zur Quantifizierung in Bodeneluat für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser

Zur Stoffgruppe der per- und polyfluorierten Chemikalien (PFAS) werden tausende Einzelstoffe zusammengefasst. Mit Standard-Analytik weisen Labore nur einen Bruchteil der PFAS nach. Der Total Organic Precursor Assay (TOP-Assay) ermöglicht die Erfassung eines großen Teils der unzähligen Vorläuferverbindungen. Ziel des Vorhabens war es, die Normung vorzubereiten, damit der TOP-Assay zukünftig auch in Routine-laboren angewendet werden kann. Im Vorhaben wurde eine Standardarbeitsanweisung erstellt und anschließend eine Robustheitsstudie und eine Vergleichsuntersuchung mit elf Laboren durchgeführt. Der Normenentwurf wird unter den Kennzeichen DIN 3608:2022-03 beim DIN geführt.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/top-assay>

Unsere neuen Mitglieder

Neuaufnahmen in die Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie vom 25.05. bis 13.08.2024

do Couto Ribeiro, Franciso Rafael; FG-Eintritt: 27.05.2024

Mulder, Ines, FG-Eintritt: 07.06.2024

Roos-Majewsky, Marius, FG-Eintritt: 10.06.2024

Huber, Carolin, FG-Eintritt: 20.06.2024

Kolb, Daniel Franz, FG-Eintritt: 25.06.2024

Hoffmann, Janik, FG-Eintritt: 02.07.2024

Nguyen, Phi Kathy, FG-Eintritt: 04.07.2024

Bohn, Samuel, FG-Eintritt: 08.07.2024

Alizade, Amina, FG-Eintritt: 11.07.2024

Wiebe, Alexander, FG-Eintritt: 11.07.2024

Hager, Simon, FG-Eintritt: 11.07.2024

Best, Marvin, FG-Eintritt: 15.07.2024

Ankobe, Agnes, FG-Eintritt: 16.07.2024

Richter, Liza, FG-Eintritt: 18.07.2024

Streffer, Friedrich, FG-Eintritt: 05.08.2024

Cannas, Jul Vittoria, FG-Eintritt: 06.08.2024

de Vries, Nora, FG-Eintritt: 06.08.2024

Geburtstage

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

Geburtstagsliste Oktober bis Dezember 2024

60 Jährige

Dr.-Ing. Juliane Hollender, Geburtstag 24.10.1964

65 Jährige

Dr. Karin Widmann, Geburtstag 02.10.1959

Dr. Eckard Jantzen, Geburtstag 02.12.1959

Dr. Michael Joisten, Geburtstag 03.12.1959

70 Jährige

Dr. Guido Schleifer, Geburtstag 14.10.1954

Dipl.-Chem. Heinz Walter, Hein, Geburtstag 27.12.1954

75 Jährige

Dr. Hansjörg Herden, Geburtstag 15.10.1949

Dr. Rolf Keck, Geburtstag 05.12.1949

80 Jährige

Prof. Dr. Reinhard Zellner, Geburtstag 06.11.1944

- 19.10.2005–01.02.2011 OV-Vorsitzende/-er: Essen-Duisburg
- 2007 Ehrendoktorwürde der Fak. für Physik der National and Capodistrian Uni Athen (NCH 05/07)
- 2014 Dechema-Medaille (NCH 05/14)
- 2021 Ehrenmitglied der Dechema (NCH 2/22)

Dr. Werner Lilienblum, Geburtstag 12.11.1944

Dr. Michael Matthias Schaal, Geburtstag 16.12.1944

90 Jährige

Prof. Dr. Herbert Spindler, Geburtstag 12.10.1934