

Umweltforschungsplan
des Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und Reaktorsicherheit

Aufgabenschwerpunkt

Forschungskennzahl (UFOPLAN) 3712 67 417.1

**Wirkungsrelevanz von Repellentien (Produktart 19) und anderen
Infochemikalien für Nichtzielorganismen in Oberflächengewässern, Teil I:
Literaturstudie**

von

Monika Nendza

Analytisches Laboratorium für Umweltuntersuchungen und Auftragsforschung
Bahnhofstr. 1, 24816 Luhnstedt

unter Mitwirkung von
Ursula Klaschka
Hochschule Ulm, Prittwitzstr. 10, 89075 Ulm

IM AUFTRAG
DES UMWELTBUNDESAMTES

September 2012

Berichtskennblatt

Berichtsnummer	UBA-FB 00
Titel des Berichts	Wirkungsrelevanz von Repellentien (Produktart 19) und anderen Infochemikalien für Nichtzielorganismen in Oberflächengewässern, Teil I: Literaturstudie
Autor(en) (Name, Vorname)	Nendza, Monika unter Mitwirkung von Ursula Klaschka
Durchführende Institution (Name, Anschrift)	Analytisches Laboratorium für Umweltuntersuchungen und Auftragsforschung, Bahnhofstr. 1, 24816 Luhnstedt
Fördernde Institution	Umweltbundesamt Postfach 14 06 06813 Dessau-Roßlau
Abschlussdatum	30.09.2012
Forschungskennzahl (FKZ)	3712 67 417.1
Seitenzahl des Berichts	68 Seiten
Zusätzliche Angaben	
Schlagwörter	Infochemikalieneffekte, Biozide, Nichtzielorganismen, Drift

Report Cover Sheet

Report No.	UBA-FB 00
Report Title	Relevance of effects of repellents (produkt type 19) and other infochemicals for non-target organisms in surface waters, part I: literature study
Author(s) (Family Name, First Name)	Nendza, Monika with contributions by Ursula Klaschka
Performing Organisation (Name, Address)	Analytisches Laboratorium für Umweltuntersuchungen und Auftragsforschung, Bahnhofstr. 1, 24816 Luhnstedt
Funding Agency	Umweltbundesamt Postfach 14 06 06813 Dessau-Roßlau
Report Date	30.09.2012
Project No. (FKZ)	3712 67 417.1
No. of Pages	68 pages
Supplementary Notes	
Keywords	Infochemical effects, biocides, non-target organisms, drift

Kurzbeschreibung

Repellentien (PT 19 Biozide) und Duftstoffe könnten - auch bei bestimmungsgemäßem Gebrauch (Vergrämungs- oder Lockmittel) und Eintrag in Gewässer – das Verhalten von Wassertieren beeinflussen. Die stabilen, polaren Verbindungen könnten die chemische Kommunikation aquatischer Organismen durch Signalfälschung beeinträchtigen und Effekte wie Drift (Strom-abtreiben z.B. von Krebsen und Insektenlarven in Fließgewässern) auslösen und Biozöosen in Bächen und Flüssen schädigen. Die Haupteintragspfade von Insektenabwehrmitteln sind indirekt Abwasser/Kläranlagen und direkt Badegewässer (Abwaschen von Haut und Kleidung).

Im Hinblick auf eine experimentelle Prüfung vermuteter Infochemikalieneffekte im Projektteil 2 diene die vorliegende Literaturstudie (Projektteil 1) der Zusammenstellung geeigneter Kandidatenstoffe und dem Vorschlag möglicher Endpunkte in Labortests zur Erfassung von Infochemikalieneffekten. Die Auswahl der Stoffe erfolgte anhand ihrer Anwendungsmuster und physiko-chemischen Eigenschaften, die in Kombination mit limitiertem biologischen Abbau auf eine mögliche Gewässerrelevanz mit Potential für langanhaltende Schadwirkungen hinweisen.

Drei PT 19 Repellentien werden als Testsubstanzen im Projektteil 2 empfohlen: DEET (134-62-3), Icaridin (119515-38-7) und EBAAP (52304-36-6). Optional ist die Testung von Isophoron (78-59-1), ein natürlicher Lockstoff und eine anthropogene HPV-Chemikalie. Die Stoffe werden in etablierten Verhaltenstests zur Vertikalwanderung von Daphnien, zur Aggregation von Wasserschnecken und zur organismischen Drift von Insektenlarven in Fließgewässerrinnen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden dazu beitragen, die mögliche Relevanz von Infochemikalieneffekten bei PT 19 Bioziden und anderen Stoffen abzuklären.

Abstract

Repellents (PT 19 biocides) and odorants may affect the behaviour of aquatic populations and communities. These mostly polar and stable compounds could disturb the chemical communication between organisms and cause organismic effects like drift (dislocation of e.g. crustacean and insect larvae in streams). Most emissions of repellents occur indirectly with waste waters/sewage treatment plants and directly in bathing water (washing off skin and clothes).

In this literature study (project part 1) both chemicals and endpoints are selected for the laboratory tests on infochemical effects in project part 2. The use pattern and physico-chemical properties of the substances, in combination with limited biological degradability, indicate potential aquatic relevance with possible chronic impacts.

After due consideration of advantages and limitations, three PT 19 repellents have been considered suitable test compounds in the experimental project part 2: DEET (134-62-3), Icaridin (119515-38-7) and EBAAP (52304-36-6). An alternative option is isophorone (78-59-1), a natural attractant and an anthropogenic HPV-chemical. High ranking candidate chemicals will be tested in projekt part 2 in established behavioural assays addressing vertical migration of daphnids, aggregation of aquatic pulmonates and organismic drift of insect larvae in artificial

streams. The experimental results will contribute to answer the relevant questions about infochemical effects of PT 19 biocides and other odorants in aquatic ecosystems.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abkürzungen

1	Einleitung.....	1
2	Bedeutung und Ziele des Vorhabens	2
2.1	Bedeutung des Vorhabens.....	2
2.2	Ziele des Vorhabens	5
3	Vorgehensweise	7
4	Zusammenstellung von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen mit berichteten Infochemikalieneffekten.....	9
4.1	Vorläufige Einschätzung der möglichen Gewässerrelevanz von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen mit berichteten Infochemikalieneffekten.....	16
4.2	Ranking von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten.....	29
5	Auswahl von geeigneten Testsubstanzen für den experimentellen Projektteil 2	32
5.1	Stoffdaten zu Exposition, Gewässerrelevanz, Toxizitäten und technischer Eignung von PT 19 Bioziden und anderen Stoffe	32
5.2	Relevante und geeignete PT 19 Biozide und andere Stoffe für die Prüfung mit einem Labortest im Projektteil 2	44
6	Vorschlag möglicher Endpunkte in Labortests zur Erfassung von Infochemikalieneffekten	48
7	Ausblick.....	52
8	Präsentation der Ergebnisse	53
	Quellenverzeichnis.....	56

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Anthropogene Infochemikalien können auf verschiedenen biologischen Komplexitätsebenen wirken. Zur Verdeutlichung sind verschiedene Wirkungen von Infochemikalien auf Daphnien angegeben (aus Klaschka, 2009).....	2
Abb. 2: Hypothese der subletalen Infochemikalieneffekte.....	3
Abb. 3: Vorstellung der inhomogenen Verteilung von Infochemikalien in Wasserkörpern.....	4
Abb. 4: Übersicht über die 4 Hauptgruppen (HG) und die 23 Produkttypen (PT) gemäß Biozidrichtlinie und die Einordnung der PT19 (Repellentien und Lockmittel).....	5
Abb. 5: Vorgehensweise im Projektteil 1 (Literaturstudie) zur Wirkungsrelevanz von Repellentien (PT 19) und anderen Infochemikalien für Nichtzielorganismen in Oberflächengewässern.....	8
Abb. 6: Chemische Strukturen und CAS-Nummern von 12 Kandidatenstoffen für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.....	45
Abb. 7: Entwurf eines Adverse Outcome Pathway (AOP) für Infochemikalieneffekte mit Vorschlägen für Labortests zur Erfassung der sequentiellen Prozesse.....	50

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Zusammenstellung von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen mit berichteten Infochemikalieneffekten.....	11
Tab. 2: Gewässerrelevanz von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen mit berichteten Infochemikalieneffekten.....	18
Tab. 3: Ranking von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten durch Kombination der Ergebnisse der Literatur- und Datenbankrecherche (Kap. 4, Tab. 1 und 2) hinsichtlich berichteter Infochemikalieneffekte, Gewässerrelevanz und physiko-chemischer Eignung als Testsubstanzen im experimentellen Projektteil 2.....	29
Tab. 4: Verfügbarkeit von Informationen in verschiedenen Datenbanken zu PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.	32
Tab. 5: Stoffdaten zu physiko-chemischen Eigenschaften von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.	34
Tab. 6: Stoffdaten zur Persistenz von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.....	35
Tab. 7: Daten zur Gewässerrelevanz von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.....	38
Tab. 8: Stoffdaten zur aquatischen Toxizität von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.	40
Tab. 9: Informationen zur technischen Verfügbarkeit von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.	43
Tab. 10: Übersicht der Anwendungen und der Gewässerrelevanz von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen, abgeleitet aus Angaben zur Bioverfügbarkeit, Persistenz und dem Potential für langanhaltende Schadwirkungen.....	44
Tab. 11: Ranking von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.....	46

Abkürzungen

AOP	Adverse Outcome Pathways
BAuA	Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
BCF	Biokonzentrationsfaktor (bioconcentration factor); als L/kg bestimmt (wird zur besseren Übersichtlichkeit teilweise ohne Einheit angegeben)
BMF	Biomagnifikationsfaktor
CAS	Internationaler Bezeichnungsstandard für chemische Stoffe (CAS = Chemical Abstracts Service)
DEET	N,N-Diethyl-3-methylbenzamid
EAG	Elektroantennogramm
EBAAP	Ethyl-N-acetyl-N-butyl- β -alaninat
EOG	Elektroolfaktogramm
HPV	High Production Volume (> 1000 Tonnen/Jahr in der EU)
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
$\log K_{ow}$	Logarithmus des 1-Octanol/Wasser Verteilungskoeffizienten
omics	Teilgebiete der modernen Biologie, die sich mit der Analyse von Gesamtheiten ähnlicher Einzelelemente beschäftigen, z.B. Proteomik, Genomik
OSN	Olfaktorisch sensorisches Neuron
PBT	Persistent, bioakkumulierend, toxisch (gemäß bestimmter Kriterien)
PEC	Abgeschätzte Umweltkonzentration (predicted environmental concentration)
PNEC	Konzentration eines Stoffes, bei der keine Schädigung eines Organismus zu erwarten ist (predicted no effect concentration)
PSM	Pflanzenschutzmittel
PT	Produktart (product type) von Bioziden
QSAR	Quantitative Struktur-Aktivitätsbeziehungen (quantitative structure activity relations)
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
US EPA	U.S. Environmental Protection Agency
USGS	U.S. Geological Survey
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie

1 Einleitung

Repellentien, auch Vergrämungsmittel genannt, gehören zusammen mit den Lockmitteln zur Produktart (PT) 19 der Biozidrichtlinie. Es handelt sich um gezielt einzusetzende Wirkstoffe, die von Zielorganismen (wirbellosen Tieren wie z.B. Mücken, Flöhen oder Wirbeltieren wie z.B. Vögeln, Wildschweinen) über den Geruchs- bzw. Geschmackssinn wahrgenommen werden und sie abschrecken oder anziehen sollen, ohne sie zu töten. Die Wirkstoffe sind häufig natürliche ätherische Öle, aber auch synthetische Chemikalien wie DEET (N,N-Diethyl-3-methylbenzamid), Icaridin oder EBAAP (Ethyl-N-acetyl-N-butyl-β-alaninat). Die natürlichen und synthetischen Wirkstoffe können durch olfaktorische Signale das Verhalten und die Kommunikation von Organismen und Populationen verändern.

Der genaue Wirkmechanismus der meisten Repellentien ist nicht vollständig geklärt, es wird aber davon ausgegangen, dass die aufgetragene Substanz verdampft und eine Dufthülle bildet, welche vermutlich die Zielorganismen, z.B. Insekten, entweder direkt abstößt oder aber verhindert, dass sie den Geruch des Wirtes wahrnehmen können (Tarnkappe).

Auch der bestimmungsgemäße Einsatz von Repellentien und Lockmitteln könnte durch ihre spezifische Wirkung ein bisher nicht beachtetes Risiko für Nichtzielarten darstellen. Einerseits könnten diese Wirkstoffe, die für Wasserorganismen zumeist nicht direkt toxisch sind, die chemische Kommunikation aquatischer Organismen durch Signalfälschung beeinträchtigen und damit erhebliche negative Auswirkungen auf das Zusammenleben und das Überleben von Populationen haben. Andererseits könnten Repellentien organismische Effekte wie z.B. Drift (Stromabtreiben in Fließgewässern vor allem bei Krebsen und Insektenlarven) auslösen und so die Biozönosen in Bächen und Flüssen sowie ihren Einzugsgebieten schädigen.

Bei diesen Effekten - auch Infochemikalieneffekte genannt - handelt es sich um neuartige Wirkungen in der Ökotoxikologie, die oft vermutet aber bisher kaum beachtet wurden und mit den bekannten ökotoxikologischen Standardtests nicht erfasst werden können (Brönmark und Hansson, 2000; Chivers und Mirza, 2001; Burks und Lodge, 2002; Lüring und Scheffer, 2007; Pohnert et al., 2007; Klaschka, 2008; Klaschka, 2009; Ferrari et al., 2010; von Elert, 2012). Bisherige Priorisierungen von bioziden Wirkstoffen, z.B. (Bürgi et al., 2007), verwenden konventionelle Kriterien wie die Persistenz hinsichtlich der Gewässerrelevanz: so sind z.B. DEET und Icaridin gemäß einigen Studien biologisch schlecht abbaubar mit einem Potential für langanhaltende gewünschte Wirkungen als auch langanhaltende Schadwirkungen.

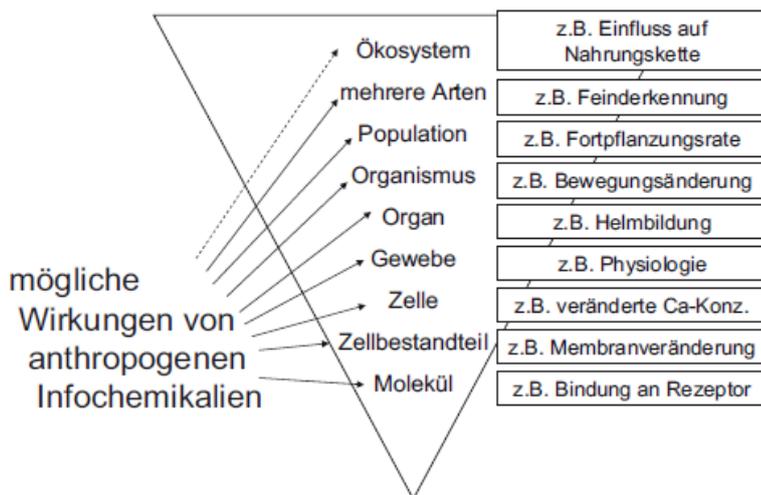
Bei der Biozidbewertung besteht eine Prüfungslücke hinsichtlich der Wirkungsrelevanz von Repellentien für Nichtzielorganismen (z.B. Insektenlarven, Krebse) in Oberflächengewässern. Noch ist schwer zu beurteilen, inwieweit Infochemikalieneffekte Ökosysteme beeinträchtigen können (Klaschka, 2008). Nach den bisherigen Erkenntnissen können Infochemikalieneffekte die Struktur (z.B. Artenvielfalt) und die Funktion von Ökosystemen verändern, indem sie die chemische Kommunikation zwischen Organismen und damit deren Wechselwirkungen verändern. Effekte wie z.B. die großflächige Verdriftung von Nichtzielarten (Svedsen et al., 2004; Lauridsen und Friberg, 2005), die sich nur einmal im Jahr oder erst nach einem mehrjährigen Larvenstadium verpuppen und emergieren (u.a. Libellen oder einige Köcherfliegenarten) sind besonders kritisch zu bewerten. Da geeignete Tests noch nicht etabliert sind, lässt sich bisher nur eingeschränkt prüfen, ob Repellentien ein unannehmbares Risiko für die Umwelt darstellen.

2 Bedeutung und Ziele des Vorhabens

2.1 Bedeutung des Vorhabens

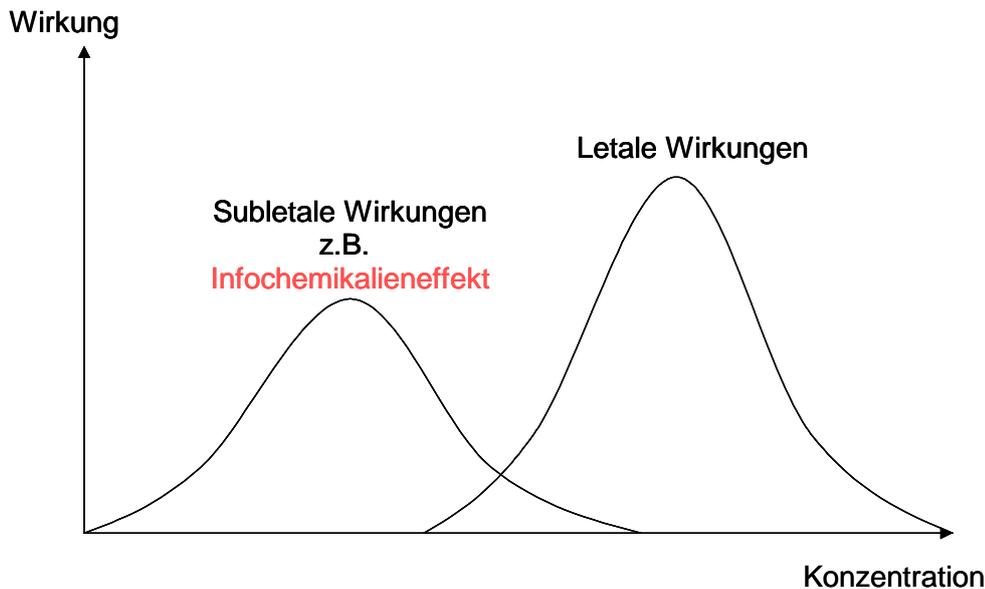
Dieses Projekt betritt in mehreren Punkten Neuland und tangiert Fragestellungen, die nur in ausführlichen Folgeprojekten beantwortet werden können. Zum einen geht es darum, eine neuartige spezifische Wirkung, die alle Organismen betreffen könnte, zu beschreiben und die Quantifizierung vorzubereiten. Diese Leistung ist vergleichbar mit der Erarbeitung von Test- und Bewertungsstrategien für endokrine Wirkungen. Wie bei den endokrinen Wirkungen lassen sich auch im Fall der Infochemikalien Testsysteme auf verschiedenen Komplexitätsniveaus vorstellen (siehe Abb. 1), die jeweils ihre Berechtigungen haben, aber auch Einschränkungen aufweisen. Im vorliegenden Projekt ist dazu nur ein erster Ansatz leistbar, der sich im Wesentlichen auf die Ebene des Organismus konzentriert. Ein Ziel ist es, entsprechend deutliche Infochemikalieneffekte zu finden, die eine Bedeutung für das Ökosystem haben können.

Abb. 1: Anthropogene Infochemikalien können auf verschiedenen biologischen Komplexitätsebenen wirken. Zur Verdeutlichung sind verschiedene Wirkungen von Infochemikalien auf Daphnien angegeben (aus Klaschka, 2009).



Es deutet einiges darauf hin, dass manche Stoffe, die in höheren Konzentrationen toxisch wirken, im subletalen Bereich Infochemikalienwirkung aufweisen (Abb. 2).

Abb. 2: Hypothese der subletalen Infochemikalieneffekte.



Im Vergleich zu konventionell toxischen Stoffen sind folgende Aspekte zu bedenken:

1. Es ist davon auszugehen, dass Infochemikalieneffekte bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen auftreten und sich in subletalen Wirkungen äußern.
2. Die Wirkungen von Infochemikalien sind konzentrationsabhängig, wobei sich nicht nur die Quantität der Wirkung, sondern auch die Qualität der Wirkung ändern kann. Das ist vergleichbar mit der menschlichen Wahrnehmung von manchen Gerüchen, die in geringen Konzentrationen als angenehm und in hohen Konzentrationen als Gestank wahrgenommen werden.
3. Wenn Chemikalien in Wasser eingetragen werden, entstehen Wolken mit Konzentrationsgefällen, -klippen und -löchern, die man sich wie die Verteilung von Farbstoffen vor der Homogenisierung vorstellen kann (Abb. 3). Das Bild dieser dynamischen Wolken ist für das Verständnis der Infochemikalienwirkungen entscheidend, denn die Organismen sind einem mehr oder weniger schnellen Konzentrationswechsel ausgesetzt, aus dem sie die Informationsgehalte über ihre Umgebung beziehen.
4. Meist überlagern sich verschiedene Duftwolken. Dabei können sich die Wirkungen verstärken, neutralisieren oder gegenseitig abschwächen.

Biotische und abiotische Faktoren beeinflussen die Reaktionen von Organismen und können die Reaktionen auf Infochemikalien überlagern, so dass es nicht immer einfach ist, eindeutig eine Reaktion der Wirkung einer bestimmten Infochemikalie zuzuordnen. Bei experimentellen Ansätzen müssen solche zusätzlichen Faktoren in den jeweiligen Kontrollen präzise berücksichtigt werden. Die folgende Liste ist eine Auswahl möglicher Einflussfaktoren:

- Licht (z.B. vertikale Wanderung),
- Temperatur und Tageslänge (z.B. Cyclomorphose),
- Populationsdichte (z.B. Vermehrungsrate),
- Nahrungsangebot,

- Sauerstoffkonzentration,
- Hydromechanische Reize.

Viele Duftstoffe, die Kandidaten für mögliche anthropogene Infochemikalien sind, sind Naturstoffe oder werden naturidentisch synthetisiert. Damit berührt dieses Projekt auch das Feld der Wirkungen von anthropogen eingetragenen Naturstoffen. Beim Infochemikalieneffekt ist dies ein besonders relevantes Kapitel, da die Kommunikation zwischen Organismen u.a. über Konzentrationsunterschiede von Stoffen funktioniert und daher auch anthropogen eingetragene Naturstoffe ohne direkte toxische Wirkungen Auswirkungen auf Umweltorganismen haben können.

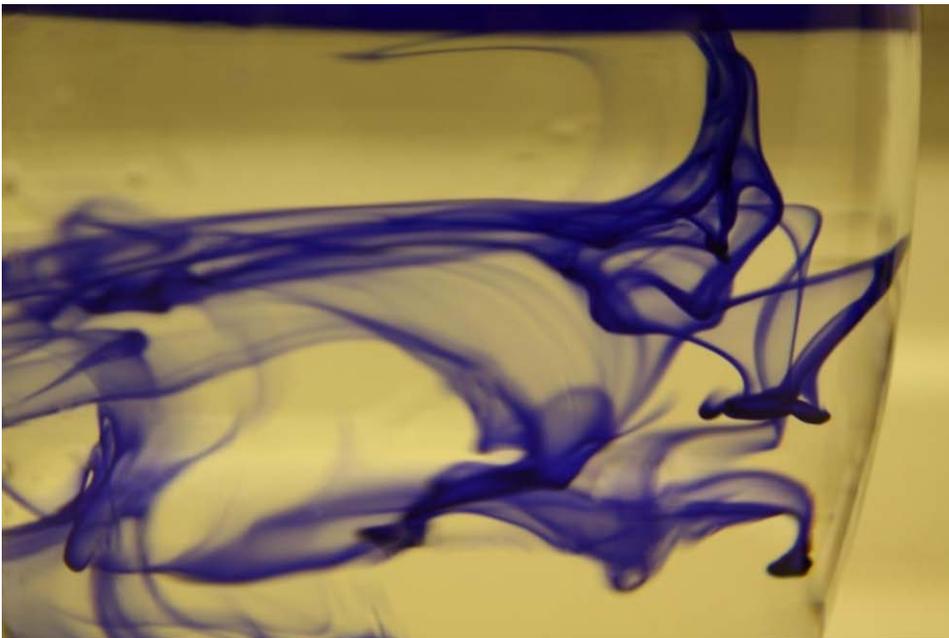


Abb. 3: Vorstellung der inhomogenen Verteilung von Infochemikalien in Wasserkörpern.

© U. Klaschka

Ein anderer, weitreichender Aspekt in diesem Themenbereich sind die ökotoxikologischen Wirkungen von Gemischen. Gerüche basieren in der Regel auf der Wahrnehmung eines Cocktails aus vielen Duftstoffkomponenten, die sowohl von der chemischen Zusammensetzung als auch von den relativen Konzentrationsverhältnissen der Stoffe bestimmt werden. Auch die natürlichen Infochemikalien sind meist komplexe Mischungen. Wahrscheinlich können bereits einzelne, vom Menschen in die Umwelt eingetragene Stoffe die Geruchswahrnehmung verändern. In diesem Projekt werden ausschließlich die Infochemikalieneffekte von Einzelstoffen betrachtet. Für die Bewertung von Mischungen in nachfolgenden Vorhaben werden umfassende und zielgerichtete empirische Studien benötigt, die bisher noch nicht vorliegen.

Vorschläge für geeignete Labortests auf Infochemikalieneffekte im aquatischen Bereich erfordern zwei wesentliche Extrapolationen: Zum einen sollen sensible Nichtzielorganismen identifiziert und mögliche Wirkungen auf diese Nichtzielorganismen abgeschätzt werden. Zum anderen sollen Informationen, die vorwiegend für das Luftkompartiment und terrestrische

Organismen vorliegen, auf das aquatische Kompartiment übertragen werden. Daher ist voraussichtlich ein einzelnes Testsystem kaum ausreichend, um die Infochemikalienwirkungen verschiedener Stoffgruppen zu erfassen, sondern es wird eher eine gestufte Kombination mehrerer Testsysteme erforderlich sein.

Dieses Vorhaben verwendet pragmatische Ansätze, um den in diesem Kapitel genannten Herausforderungen zu begegnen.

Abb. 4: Übersicht über die 4 Hauptgruppen (HG) und die 23 Produkttypen (PT) gemäß Biozidrichtlinie und die Einordnung der PT19 (Repellentien und Lockmittel).

HG 1 Desinfektionsmittel

- PT 1 Biozid-Produkte für die menschliche Hygiene
- PT 2 Desinfektionsmittel für den Privatbereich und den Bereich des öffentlichen Gesundheitswesens sowie andere Biozidprodukte
- PT 3 Biozidprodukte für die Hygiene im Veterinärbereich
- PT 4 Desinfektionsmittel für den Lebens- und Futtermittelbereich
- PT 5 Trinkwasserdesinfektionsmittel

HG 2 Schutzmittel

- PT 6 Topf-Konservierungsmittel
- PT 7 Beschichtungsschutzmittel
- PT 8 Holzschutzmittel
- PT 9 Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien
- PT 10 Schutzmittel für Mauerwerk
- PT 11 Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen
- PT 12 Schleimbekämpfungsmittel („slimicides“)
- PT 13 Schutzmittel für Metallbearbeitungsflüssigkeiten

HG 3 Schädlingsbekämpfungsmittel

- PT 14 Rodentizide
- PT 15 Avizide
- PT 16 Molluskizide
- PT 17 Fischbekämpfungsmittel
- PT 18 Insektizide, Akarizide und Produkte gegen andere Arthropoden
- PT 19 Repellentien und Lockmittel

HG 4 Sonstige Biozid-Produkte

- PT 20 Schutzmittel für Lebens- und Futtermittel
 - PT 21 Antifouling-Produkte
 - PT 22 Flüssigkeiten für Einbalsamierung und Taxidermie
 - PT 23 Produkte gegen sonstige Wirbeltiere
-

2.2 Ziele des Vorhabens

Das Ziel des Vorhabens ist die Beurteilung der Relevanz von Infochemikalieneffekten für die Fauna von Oberflächengewässern. Der vorliegende Projektteil 1 (Literaturstudie) gibt Aufschluss darüber, welche Verdachtssubstanzen von Art und Umfang der Anwendung her für eine experimentelle Prüfung von Infochemikalieneffekten in Frage kommen. Die Ergebnisse der Literatur- und Datenbankrecherchen liefern die Grundlage für die im Projektteil 2 zu erstellende Laborstudie. Die beiden ausdrücklichen Ziele der Literaturstudie sind:

1. Einschätzung der Infochemikalienwirkung von PT 19 Bioziden (s. Abb. 4) in Oberflächengewässern einschließlich der Eignungsprüfung als Testsubstanzen für das Folgeprojekt mit durchzuführendem experimentellen Teil 2,

2. Screening der Fachliteratur im Bereich Kosmetika, Pestizide, Arzneimittel und Industriechemikalien auf potentielle Infochemikalienwirkungen auf die Fauna von Oberflächengewässern.

3 Vorgehensweise

Das Vorgehen im Projektteil 1 (Literaturstudie) umfasst fünf wesentliche Schritte (Abb. 5):

1. Literatur- und Datenbankrecherche

- Zusammenstellung von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen mit berichteten Infochemikalieneffekten für Ziel- und Nichtzielorganismen,
- Einschätzung der Exposition und Gewässerrelevanz der PT 19 Bioziden und anderen Stoffen anhand von Monitoringdaten (Konzentrationen bzw. Frachten in Oberflächengewässern) unter Berücksichtigung verschiedener Eintragspfade (direkte und indirekte Einträge über Wasser und Luft, Run-off, Drainagen, Abwasserbehandlungsanlagen, Regenrückhaltung, Badende etc.) und der Verteilung der Stoffe in der Umwelt (Anteil in Wasser, Sediment, Boden, Luft in %),
- Zusammenstellung von expositionsrelevanten Eigenschaften (Wasserlöslichkeit, $\log K_{ow}$, Henry Konstante, Persistenz) und Hinweisen auf konventionelle aquatische Toxizität (PNEC-Werte, Zuordnung zu anderen Produktarten der Biozidrichtlinie, Einstufung und Kennzeichnung z.B. als R50/53), um die technische Eignung der PT 19 Biozide und anderer Stoffe für experimentelle Untersuchungen abzuschätzen,

2. Ranking von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten durch Kombination der Ergebnisse der Literatur- und Datenbankrecherche hinsichtlich berichteter Infochemikalieneffekte, Gewässerrelevanz und technischer Eignung als Testsubstanz im experimentellen Projektteil 2,

3. Gezielte Recherchen von belastbaren Stoffdaten zu Exposition, Gewässerrelevanz, potentiellen Effekten, z.B. direkte (akute und chronische) Toxizitäten, organismische Effekte (z.B. Verdriftung), Effekte auf Populationen und Biozönosen, und weiteren Informationen zur Eignung von Kandidatenstoffen für experimentelle Prüfungen,

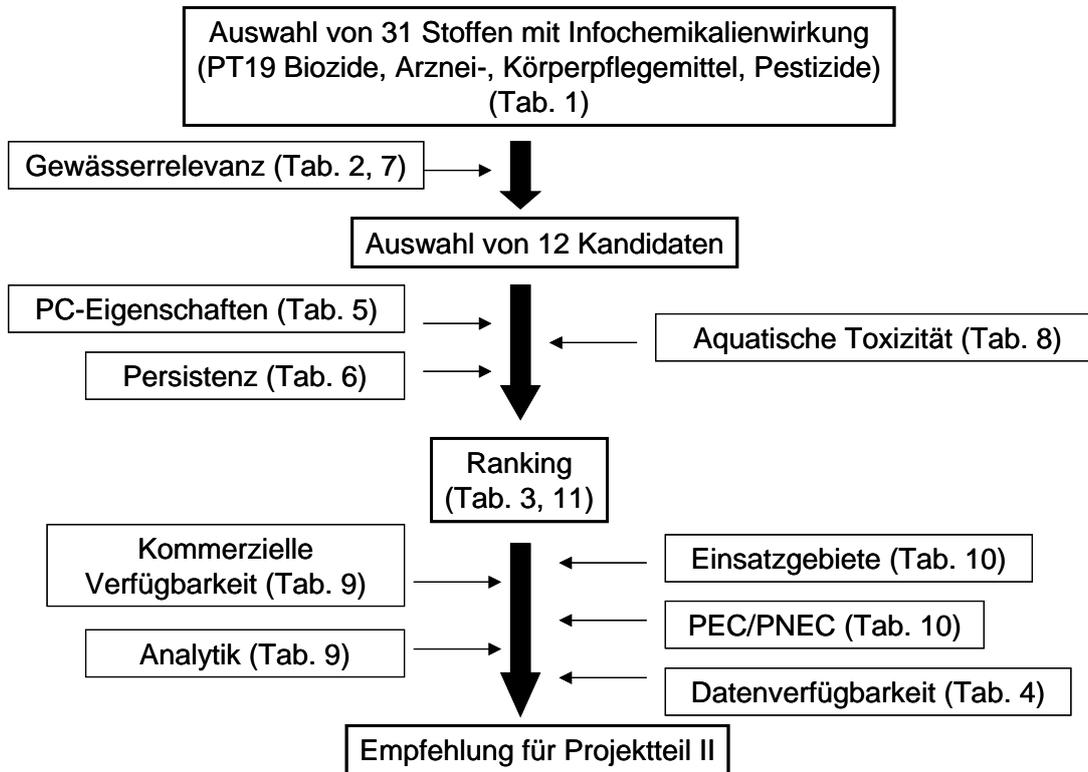
4. Auswertung des aktuellen Wissenstandes und Übertragung der Erkenntnisse auf andere Stoffe

- Vorschlag relevanter und geeigneter PT 19 Biozide und anderer Stoffe für die Prüfung mit einem Labortest im Projektteil 2,
- Vorschlag möglicher Endpunkte in Labortests zur Erfassung von Infochemikalieneffekten,
- Ausblick: Anwendung von chemometrischen Analysen zur Identifizierung weiterer Stoffe mit möglichen Infochemikalieneffekten (z.B. Bindung an Geruchsrezeptoren) anhand funktioneller Ähnlichkeiten mit bekannten und wichtigen Infochemikalien (chemische Strukturen und physiko-chemische Profile).

5. Präsentation der Ergebnisse

- Sachstandbericht,
- Präsentation bei SETAC GLB,
- Fachgespräch,
- Abschlussbericht,
- Publikationen.

Abb. 5: Vorgehensweise im Projektteil 1 (Literaturstudie) zur Wirkungsrelevanz von Repellentien (PT 19) und anderen Infochemikalien für Nichtzielorganismen in Oberflächengewässern.



Die Ergebnisse beider Projektteile (Literaturstudie und Laborstudie) sind Teil der Entscheidungsgrundlagen für die Vorgehensweise auch in anderen Regelungsbereichen und der Beurteilung weiterer Stoffe (Pflanzenschutzmittel, Industriechemikalien, Arzneimittel), die – bisher unbeachtet – als Infochemikalien negative Effekte auf die Lebenswelt von Oberflächengewässern haben können.

4 Zusammenstellung von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen mit berichteten Infochemikalieneffekten

Kandidaten für die Bearbeitung und Auswahl geeigneter Testsubstanzen mit Infochemikalieneffekten auf Ziel- und Nichtzielorganismen im Projektteil 2 wurden anhand folgender Kriterien zusammengestellt und in Tabelle 1 gelistet:

Biozide PT 19:

Die Stoffe sind in der Biozidrichtlinie und den Durchführungsbestimmungen VO 1048 (2005), VO 1849 (2006), VO 1451 (2007) aufgeführt. In Tabelle 1 sind die PT 19 Biozide hinsichtlich ihrer Wirkungen nach u.g. Kriterien sortiert, d.h. die für experimentelle Untersuchungen vermutlich eher geeigneten Stoffe sind zuerst gelistet.

1. Repellentien werden gegenüber Stoffen mit anderen Wirkungen bevorzugt, da sie von den Zielorganismen wahrscheinlich über den Geruchssinn wahrgenommen werden.
2. Stoffe, die gleichzeitig PT 18 (Abb. 4) sind oder für die andere Hinweise auf direkte Toxizität vorliegen, werden als weniger geeignet erachtet (siehe Spalte Bemerkungen), da die Testorganismen in Projektteil 2 nicht Stoffen mit toxischen Wirkungen ausgesetzt werden sollen. Toxische Stoffe können durchaus in niederen Konzentrationsbereichen Infochemikalieneffekte ausüben (s. Abb. 2), aber falls die Tests in Konzentrationsbereichen durchgeführt werden, in denen die beiden Kurven (toxische Effekte und Infochemikalieneffekte) überlappen, wird die Interpretation der Ergebnisse schwierig bis unmöglich.
3. Stoffe, die Insekten vertreiben, werden gegenüber Vergrämungsmitteln für Säugetiere bevorzugt, da als Nichtzielorganismen in dieser Phase vor allem Invertebraten betrachtet werden.
4. Definierte Einzelstoffe werden gegenüber Naturstoffgemischen bevorzugt, da dann die Problematik von Hintergrundkonzentrationen nicht relevant ist..
5. Stoffe, die von der menschlichen Haut oder Kleidung abgewaschen werden können, werden gegenüber Stoffen mit anderen Expositionspfaden (z.B. Boden, Luft) bevorzugt, da sie den Haupteintrag in das aquatische Kompartiment über Abwasser und Abwasserbehandlungsanlagen, bzw. über Badende ausmachen.

Natürliche Infochemikalien:

Natürliche Infochemikalien sind in 'Information conveyed by chemical cues' (von Elert, 2012, Kap. 2 in: Chemical Ecology in Aquatic Systems) und/oder 'The evolution of alarm substances and disturbance cues in aquatic animals' (Chivers et al., 2012, Kap. 9 in: Chemical Ecology in Aquatic Systems) umfassend zusammengestellt. Die genannten Stoffe weisen sämtlich Infochemikalieneffekte auf, die vereinfacht in 4 Gruppen differenziert werden können:

1. Stoffe, die geeignete Eiablageplätze und Biofilme (Nahrung für die Jungtiere) anzeigen,
2. Stoffe, die Hinweise auf Futter und Wirte liefern,
3. Schreckstoffe,
4. Pheromone.

Während die Stoffe der Gruppen 1, 2 und 4 eher Lockstoffe sind, sollten Repellentien vornehmlich bei den Schreckstoffen zu finden sein, die im Sinne dieses Vorhabens bevorzugt werden. Weil aber auch denkbar ist, dass z.B. Hinweise auf bessere Futterversorgung zur Verdriftung von Daphnien beitragen könnten, wurde auch ein natürlicher Lockstoff in Tab. 1 aufgenommen.

Weil bisher nur für wenige Stoffe eine eindeutige chemische Identität, Sender- und Empfängerspezies sowie kausale Wirkungen beschrieben wurden, konnte nur eine sehr kleine Anzahl natürlicher Infochemikalien in Tab. 1 aufgenommen werden.

Anthropogene Infochemikalien:

Anthropogene Infodisruptoren wurden aus 'Infodisruption: pollutants interfering with the natural chemical information conveyance in aquatic systems' (Lürling, 2012, Kap. 17 in: Chemical Ecology in Aquatic Systems) entnommen. Dabei handelt es sich um Stoffe, die die Übertragung der Informationen natürlicher Infochemikalien stören. Insgesamt wurden zwei organische und ein anorganischer Infodisruptor in Tab. 1 aufgenommen. (Anmerkung: Herr Lürling verwendet den Begriff „Infodisruptor“ für „anthropogene Infochemikalien“. Da dieses Gebiet in der Ökotoxikologie so neu ist, gibt es noch keine einheitliche Nomenklatur.)

Duftstoffe, die in Parfümzubereitungen verwendet werden, sind entweder natürliche Infochemikalien oder können diese imitieren. Bei anthropogenem Eintrag können Duftstoffe 'grundlose' Informationen, z.B. über angebliche Nahrung oder Feinde vermitteln. Anthropogene Duftstoffe können die Wirkungen von natürlichen Infochemikalien entweder imitieren oder modulieren, indem sie die Konzentrationsverhältnisse im ökologischen Infochemikalienmix verschieben. Geeignete Beispielstoffe wurden u.a. Tab. 4 in (Klaschka und Kolossa-Gehring, 2007) entnommen.

Tab. 1: Zusammenstellung von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen mit berichteten Infochemikalieneffekten.

Chemikalie	Stoffgruppe	Einsatzpfad	Art der Wirkung	Details der Wirkung	Sender	Empfänger/Zielorganismen	Konz. in Gewässern	Ref.	Bewertung Relevanz	Bemerkungen
PT 19 Biozide										
Icaridin 119515-38-7 <chem>O=C(OC(C)CC)N1C(CCO)CCCC1</chem>	Biozid (VO 1451, 2007)	Haut Kleidung	Repellent (Insekten)	Geruch	Mensch	Bremsen, Fliegen, Stechmücken, Zecken			+++	PNECWasser: 0,31 mg/L (European Commission, 2012)
EBAAP 52304-36-6 <chem>O=C(NC(C)C(=O)OCC)CCCCC</chem>	Biozid (VO 1451, 2007)	Haut Kleidung	Repellent (Insekten)	Geruch	Mensch	Mücken			+++	Nicht toxisch für die aquatische Umwelt (European Commission, 2012)
DEET 134-62-3 <chem>O=C(c1cc(ccc1)C)N(CC)CC</chem>	Biozid (VO 1451, 2007) Annex 1 (PT 19)	Haut Kleidung	Repellent (Insekten)	Geruch	Mensch	Bremsen, Fliegen, Stechmücken, Zecken	~0,03 ug/L (Bereich: 0,005-0,2 ug/L)	FGG Elbe, 2012	+++	BauA Bewertungsbericht Auch PT 22 Irritant R22
Citriodiol 42822-86-6 <chem>OC(C1CCC(CC1O)C)C)C</chem>	Biozid (VO 1451, 2007)	Haut Kleidung	Repellent (Insekten)	Geruch	Mensch	Bremsen, Fliegen, Stechmücken, Zecken			++	Gemisch von cis und trans p-menthan-3,8 diol Auch PT 1, 2
Laurinsäure 143-07-7 <chem>O=C(O)CCCCCCCCC</chem>	Biozid (VO 1451, 2007)	Haut	Repellent (Zeckenschutzmittel für Menschen und Säugetiere)	Geruch	Mensch	Zecken (Milben)			++	PNECWasser: 1,58 ug/L (European Commission, 2012)
Linalool 78-70-6 <chem>CC(=CCCC(C)C=C)O)C</chem>	Biozid (VO 1451, 2007)	Duftkerzen Kosmetika	Repellent (Insekten)	Geruch	Mensch	Mücken			++	Pflanzl. Duftstoff

Wirkungsrelevanz von Repellentien (PT 19) für Nichtzielorganismen in Oberflächengewässern, Teil I: Literaturstudie

Chemikalie	Stoffgruppe	Einsatzpfad	Art der Wirkung	Details der Wirkung	Sender	Empfänger/Zielorganismen	Konz. in Gewässern	Ref.	Bewertung Relevanz	Bemerkungen
Lavendel 91722-69-9 Naturstoffgemisch	Biozid (VO 1451, 2007)	Luft Haut Boden	Repellent	Geruch	Mensch	Ameisen, Motten, Fliegen, Bremsen, Schnecken, Maulwürfe			-	Naturstoffgemische unterschiedlicher Zusammensetzung
Nonansäure 112-05-0 <chem>O=C(O)CCCCCCC</chem>	Biozid (VO 1451, 2007) Annex 1 (PT 19)	Luft	Vergrämungsmittel	Geruch	Mensch	Kaninchen, Katzen			-	Auch: Herbizid (Giersch, Moos, Algen) Auch PT 2, 10
Methylnonylketon 112-12-9 <chem>O=C(CCCCCCCC)C</chem>	Biozid (VO 1451, 2007)	Boden Luft	Vergrämungsmittel	Geruch	Mensch	Marder, Hunde, Katzen			-	
Methylantranilat 134-20-3 <chem>O=C(OC)c1ccccc1N</chem>	Biozid (VO 1451, 2007)		Vergrämungsmittel	Geruch	Mensch	Vögel			-	
Knoblauchextrakt 8008-99-9 Naturstoffgemisch Wirksubstanz: <chem>S(SSC\C=C)C\C=C</chem>	Biozid (VO 1451, 2007)	Luft	Vergrämungsmittel	Geruch	Mensch	Vögel, Kaninchen, Insekten			--	Naturstoffgemische unterschiedlicher Zusammensetzung Auch PT 3, 4, 5, 18
Geraniol 106-24-1 <chem>CC(=CCC/C(=C/CO)/C)C</chem>	Biozid (VO 1451, 2007)	Duftkerzen Kosmetika	Repellent (Insekten)	Geruch	Mensch	Mücken			--	Pflanzlicher Duftstoff Auch PT 18
Naphthalin 91-20-3 <chem>c1ccc2ccccc2c1</chem>	Biozid (VO 1451, 2007)	Luft (Mottenkugeln)	Repellent (Insekten)	Geruch	Mensch	Motten und andere Insekten			---	Prioritär WRRL, gesundheitl. Richtwert f. Raumluft < Geruchsschwelle
Margosa, Extrakt (Niembaumextrakt) 84696-25-3 Naturstoffgemisch	Biozid (VO 1451, 2007)		Repellent	Geruch	Mensch	Hunde, Katzen, Hausstaubmilben, Vogelungeziefer			---	Stoffgemische mit bekannten toxischen Wirkungen Auch PT 18

Wirkungsrelevanz von Repellentien (PT 19) für Nichtzielorganismen in Oberflächengewässern, Teil I: Literaturstudie

Chemikalie	Stoffgruppe	Einsatzpfad	Art der Wirkung	Details der Wirkung	Sender	Empfänger/Zielorganismen	Konz. in Gewässern	Ref.	Bewertung Relevanz	Bemerkungen
Pyrethrine und Pyrethroide 8003-34-7 <chem>O=C(OC1C=C(CC=CC=C)C(=O)C1C)C2C(C=C(C)C)C2(C)C</chem>	Biozid (VO 1451, 2007)		Repellent (Insekten)	Geruch	Mensch				---	Stoffgemische mit bekannten toxischen Wirkungen Auch PT 18
Decansäure 334-48-5 <chem>O=C(O)CCCCCCCC</chem>	Biozid (VO 1451, 2007)	Kosmetika	Pheromon	Geruch	Mensch	Säuger			---	Auch PT 4, 18R51/53
Kohlendioxid 124-38-9 <chem>C(=O)=O</chem>	Biozid (VO 1451, 2007) Annex 1 (PT14, 18) & 1a (PT14)	Luft	Lockstoff (Insekten)	Geruch	Mensch	Insekten			---	Konzentration in der Natur sehr variabel Auch PT 14, 15, 18, 20
Oct-1-en-3-ol 3391-86-4 <chem>OC(\C=C)CCCC</chem>	Biozid (VO 1451, 2007)	Luft (elektr. Insektenkiller)	Lockstoff (Insekten)	Geruch	Mensch	Mücken, Fliegen			--	
cis-Tricos-9-en 27519-02-4 <chem>C(=C\CCCCCCCCCCCC)\CCCCCCCC</chem>	Biozid (VO 1451, 2007)	Luft	Lockstoff Fliegenköder	Geruch	Mensch	Fliegen			--	Auch PT 18
Methylneodecanamid 105726-67-8 <chem>O=C(NC)C(CCCCC)(C)C</chem>	Biozid (VO 1451, 2007)		Lockstoff (Fenstersticker zum Anlocken und Töten von Insekten)	Geruch	Mensch	Fliegen			---	
(Z,E)-Tetradeca-9,12-dienylacetat 30507-70-1 <chem>O=C(OCCCCCCC/C=C/C\C=C/C)C</chem>	Biozid (VO 1451, 2007) Annex 1 (PT 19) & 1a (PT 19)		Lockstoff	Geruch	Mensch	Lebensmittelmotten			--	
Piperonylbutoxid 51-03-6 <chem>O1c2cc(c(cc2OC1)COCCOCCOCCCC)CCC</chem>	Biozid (VO 1451, 2007)	div.	Synergist	Cytochrome P450 Inhibitor → ↓ Abbau der A.I.	Mensch	div.			---	Auch PT 18

Chemikalie	Stoffgruppe	Einsatzpfad	Art der Wirkung	Details der Wirkung	Sender	Empfänger/Zielorganismen	Konz. in Gewässern	Ref.	Bewertung Relevanz	Bemerkungen
Natürliche Infochemikalien										
Microcystin-LR 101043-37-2 <chem>O=C2N[C@@H](\C=C\C(=C\[C@H](C)[C@@H](OC)C1c1cccc1)C)[C@@H](C(=O)N[C@@H](C(=O)O)CCC(=O)N/C(=C)C(=O)N[C@@H](C(=O)N[C@@H](C(=O)N[C@@H](C(=O)O)[C@@H](C(=O)N[C@@H](C(=O)O)[C@@H](C(=O)N[C@@H]2CCC/N=C(\N)N)C)C(C)C)C)C</chem>	Oligopeptid	aquat.	Abwehr	Algenabwehr gegen Cladocera	Microcystis aeruginosa	Moina macrocopa Daphnia magna		Jang et al., 2003; Jang et al., 2007	+++	Cyanobakterientoxin vorläufiger Leitwert von 1 µg/l (WHO, 1998; Umweltbundesamt, 2003)
Hypoxanthin-3-N-oxid 19765-65-2 <chem>O=C2/N=C\N(O)c1ncnc12</chem>	Purin	aquat.	Schreckstoff		Knochenfische (Ostariophysi)	Artgenossen		Kraft, 2009	+++	
Isophoron 78-59-1 <chem>O=C1\C=C(/CC(C)(C)C1)C</chem>	natürl. und anthropog. Infochem.	aquat.	Lockstoff	Wirterkennung	Fisch (Lachs)	Seelaus Lepeophtheirus salmonis	10-100 µg/l	Bailey et al., 2006	++	Lösemittel in Harzen, Wachsen, Farben, Pestiziden
Anthropogene Infochemikalien										
Metalochlor 51218-45-2 <chem>CC1CCCC(c1N(C(C)COC)C(=O)CC1)C</chem>	Herbizid	terrestr.	verhindert Futterlokalisierung		Mensch	Flusskrebs	25-75 µg/l	Wolf und Moore, 2002	--	R 50/53
Kupfer (verschiedene Applikationsformen)	Metall	aquat.	verhindert Paarungsverhalten von männl. Strandkrabben		Mensch	Strandkrabbe		Krang und Ekerholm, 2006	+	Wirkungen abhängig von der Speziation des Kupfers
Carbaryl 63-25-2 <chem>O=C(Oc2cccc1cccc12)NC</chem>	Insektizid	terrestr.	Bildung morphol. Abwehr	Helmbildung, Kambildung	Mensch	Daphnia	5-20 µg/l	Hanazato und Dodson, 1995	-	R50
D-Limonen 5989-27-5 <chem>C=C(\[C@H]1C/C=C(/C)CC1)C</chem>	Naturstoff	Luft	Repellent	Geruch (Duftstoff in Kosmetika)	Mensch	stechende und saugende Insekten			++	R50/53

Wirkungsrelevanz von Repellentien (PT 19) für Nichtzielorganismen in Oberflächengewässern, Teil I: Literaturstudie

Chemikalie	Stoffgruppe	Einsatzpfad	Art der Wirkung	Details der Wirkung	Sender	Empfänger/Zielorganismen	Konz. in Gewässern	Ref.	Bewertung Relevanz	Bemerkungen
Benzaldehyd 100-52-7 <chem>c1ccc(cc1)C=O</chem>	Chemikalie	Luft	Lockstoff	Sexualpheromon (Duftstoff in Kosmetika)	Mensch	Motten			+	
Tridecanon 593-08-8 <chem>O=C(CCCCCCCCCC)C</chem>	Chemikalie	Luft	Repellent	Geruch	Mensch	Insekten			+	

4.1 Vorläufige Einschätzung der möglichen Gewässerrelevanz von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen mit berichteten Infochemikalieneffekten

Im Hinblick auf eine mögliche Gewässerrelevanz wurden zunächst der IME Bericht zu FKZ 360 04 036 (Vorbereitung eines Monitoring-Konzepts für Biozide in der Umwelt, Schmollenberg, 06.02.2012 von (Rüdel und Knopf, 2012)), die EU Chemical Assessment Reports unter <https://circabc.europa.eu/w/browse/de862b97-4d42-40cc-82e2-51c6acb09bec> und der Biomik Bericht (Biozide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässern Teilprojekt 1: Priorisierung von bioziden Wirkstoffen, Zürich, 21.07.2007 von (Bürgi et al., 2007)) ausgewertet (Tab. 2).

HINWEIS: Die in Kap. 4 gelisteten Daten sind unvollständig und dienen ausschließlich der Auswahl möglicher Kandidatenstoffe für die Untersuchungen im Projektteil 2. Diese Daten sind NICHT zur Bewertung einzelner Chemikalien verifiziert und bedürfen der Konsolidierung im Verlauf des Vorhabens (siehe Kap. 5.1).

Daten zu expositionsrelevanten Eigenschaften (Wasserlöslichkeit, $\log K_{ow}$, Henry Konstante, Persistenz) sowie Hinweise auf toxische Eigenschaften wurden, sofern verfügbar, den o.g. Quellen entnommen. Waren in diesen Quellen keine Angaben zu expositionsrelevanten Eigenschaften zu finden, wurden entsprechende Schätzwerte mit EpiSuite 4.1 (US EPA, 2011) generiert. Um einen Eindruck der Verteilung der Stoffe in der Umwelt zu erhalten, wurden präferierte Kompartimente (Anteil in Luft, Wasser, Boden, Sediment in %) mit dem Level III Fugacity Model in EpiSuite 4.1 (US EPA, 2011) berechnet.

Die experimentellen Daten sind in Tabelle 2 mit der jeweiligen Quelle angegeben:

^a (Rüdel und Knopf, 2012): Vorbereitung eines Monitoring-Konzepts für Biozide in der Umwelt, Bericht zu FKZ 360 04 036, Schmollenberg, 06.02.2012,

^b (European Commission, 2012): EU Assessment Reports <https://circabc.europa.eu/w/browse/de862b97-4d42-40cc-82e2-51c6acb09bec>,

^c ChemSpider (Royal Society of Chemistry (RSC), 2012) <http://www.chemspider.com/>,

^d (Bürgi et al., 2007): Projekt BIOMIK: Biozide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässern Teilprojekt 1: Priorisierung von bioziden Wirkstoffen, Zürich, 21.07.2007.

Die vorläufigen Daten ohne eigene Quellenangabe (Tab. 1 – 3) wurden, sofern verfügbar, den EpiSuite Datenbanken experimenteller Werte entnommen oder mit den jeweiligen EpiSuite Modellen berechnet (US EPA, 2011). Eine Überprüfung der Datenqualität erfolgte nicht, da dies den Rahmen dieses Projektteils gesprengt hätte. Nach der Einengung des Datensatzes auf die Kandidatenstoffe für experimentelle Prüfungen wurden benötigte Angaben durch gezielte Recherchen verifiziert (siehe Kap. 5.1).

In Tabelle 2 sind die PT 19 Biozide und andere Stoffe mit berichteten Infochemikalieneffekten hinsichtlich ihrer möglichen Gewässerrelevanz nach u.g. Kriterien sortiert, d.h. die für experimentelle Untersuchungen vermutlich eher geeigneten Stoffe sind zuerst gelistet.

1. Die Stoffe werden bekanntermassen in Konsumentenprodukten eingesetzt und ggf. im Monitoring von Oberflächengewässern nachgewiesen.

2. Die Stoffe, die nur noch zeitlich begrenzt verkehrsfähig sind, sind für diese Studie nur bedingt relevant. Ihre Testung kann aber unter dem Gesichtspunkt einer möglichen Beschleunigung des Phasing-out von gefährlichen Stoffen wünschenswert sein.
3. Die Stoffe weisen eine deutliche Wasserlöslichkeit auf (möglichst > 1 mg/L). Die in Tabelle 2 vorliegenden Daten zur Wasserlöslichkeit können sich teilweise auf die Reinsubstanz des aktiven Stoffes und zum Teil auf die Formulierung beziehen. Vor der endgültigen Entscheidung für die besten Testsubstanzen – vorzugsweise Reinsubstanzen, um Einflüsse von Lösungsmitteln und Additiven zu minimieren – werden die physiko-chemischen Eigenschaften durch gezielte Recherchen überprüft (siehe Kap. 5.1).
4. Die Stoffe weisen eine mittlere Lipophilie auf ($\log K_{ow} < 4$), die ein geringes bis deutliches Bioakkumulationspotential anzeigt und mit vorteilhaften Eigenschaften im Experiment (gute Wasserlöslichkeit, geringe Sorption an Gefäße und Apparate) korreliert ist.
5. Die Stoffe sind ausreichend stabil für die Dauer der Experimente. Die Angaben in den verwendeten Quellen zur Abbaubarkeit der Stoffe erlauben häufig eine Differenzierung von ready gegenüber nicht-ready, während eine Unterscheidung von inherent und persistent meistens nicht gegeben ist. Für den Infochemikalieneffekt interessante Stoffe, bei denen bekannt ist, dass sie stetig eintragen werden, werden auch bei mäßiger Persistenz nicht ausgeschlossen, um die Möglichkeit der Pseudopersistenz berücksichtigen zu können.
6. Die Stoffe befinden sich möglichst zu ca. 20+ % im Wasser und sind wenig flüchtig (kleine Henry Konstante).

HINWEIS: In diesem Projektteil (Kap. 4) wurde KEINE umfassende Recherche zu allen in Tab. 1 und 2 gelisteten Daten und Eigenschaften durchgeführt. Die Angaben in Tab. 1 und 2 wurden verschiedenen, grundsätzlich als vertrauenswürdig geltenden, Quellen entnommen. Dabei wurden einige Widersprüche offensichtlich, die auch in den Tabellen dokumentiert sind. Beispielhaft sei hier auf die widersprüchlichen Angaben zu Abbaubarkeit von DEET und Icaridin verwiesen. Beide werden sowohl als leicht abbaubar als auch als nicht abbaubar charakterisiert. Konsolidierte Informationen zu ausgewählten Kandidatenstoffen sind in den Tabellen 5 bis 8 zusammengestellt (siehe Kap. 5.1).

Tab. 2: Gewässerrelevanz von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen mit berichteten Infochemikalieneffekten.

Chemikalie	Wasserlöslichkeit ^x	log K_{ow} ^x	Henry Konstante ^x	Persistenz ^x	Prefer. Kompart. (Level III Fugacity Model) ^x	Gewässerrelevanz	Ref.	Bewertung Relevanz	Eignung für Experimente	Bemerkungen
PT 19 Biozide										
EBAAP 52304-36-6	70 g/L (20.0°C) ^b	1,7 (23-24°C) ^b	4,613 x 10 ⁻⁴ Pa m ³ mol ⁻¹ (20°C) ^b	Nicht abbaubar ^b Nicht leicht biologisch abbaubar ^a	Luft: 0.0101 % Wasser: 23.5 % Boden: 76.4 % Sediment: 0.078 %	Mengenmäßig wichtigster PT 19 Wirkstoff	Rüdel und Knopf, 2012	+++	+++	
						Produktrecherchen bestätigten den Einsatz von EBAAP	Bürgi et al., 2007			
						Alle aquatischen PEC/PNEC (berechnet) < 0,2 (sämtl. Tox-Daten > 100 mg Wirkstoff/L	European Commission, 2012			
Icaridin 119515-38-7	8,2 g/L ^b	2,23 ^b	9,1 x 10 ⁻⁴ Pa m ³ mol ⁻¹ (20°C) ^b	Nicht hydrolytisch oder photolytisch abbaubar ^b Nicht leicht biologisch abbaubar ^a Gut abbaubar ^d	Luft: 0.000562 % Wasser: 20.1 % Boden: 79.8 % Sediment: 0.102 %	Akzeptable Daten zum Monitoring von Oberflächen-gewässern stehen nicht zur Verfügung. Ein berechneter PEC _{ObG} (0.0657 mg/L) ist mit Kläranlagen-abläufen begründet. Mögliche direkte Exposition von Oberflächengewässern durch Badende etc. wurde bisher nicht betrachtet. Die Risikobewertung für Icaridin ergab PEC/PNEC < 1 für alle Kompartimente.	European Commission, 2012	+++	+++	PNEC _{Wasser} : 0,31 mg/L ^a

Chemikalie	Wasserlöslichkeit ^x	log K_{ow} ^x	Henry Konstante ^x	Persistenz ^x	Prefer. Kompart. (Level III Fugacity Model) ^x	Gewässerrelevanz	Ref.	Bewertung Relevanz	Eignung für Experimente	Bemerkungen
						Produktrecherchen bestätigten den Einsatz von Icaridin Icaridin wurde in Zulaufkonzentrationen einer deutschen Kläranlage in Konzentrationen von bis zu 4.6 µg/l nachgewiesen. Icaridin ist gut abbaubar und wird in Kläranlagen zur Säure metabolisiert. Dieser Metabolit wird nur in geringen Konzentrationen in Oberflächengewässer nachgewiesen.	Bürgi et al., 2007			

Wirkungsrelevanz von Repellentien (PT 19) für Nichtzielorganismen in Oberflächengewässern, Teil I: Literaturstudie

Chemikalie	Wasserlöslichkeit ^x	log K_{ow} ^x	Henry Konstante ^x	Persistenz ^x	Prefer. Kompart. (Level III Fugacity Model) ^x	Gewässerrelevanz	Ref.	Bewertung Relevanz	Eignung für Experimente	Bemerkungen
DEET 134-62-3	> 1 g/L ^d	2,4 ^a	3,93 x 10 ⁻³ Pa m ³ mol ⁻¹ ^a	Leicht biologisch abbaubar ^a Nicht abbaubar ^d	Luft: 0.126 % Wasser: 18.6 % Boden: 81,1 % Sediment: 0.137 %	In Baden-Württemberg, Niedersachsen, vom BfG, Koblenz (auch Schwebstoffe, Klärschlamm, Böden), und in der Schweiz in Oberflächengewässern untersucht bzw. nachgewiesen. In der Schweiz als Kandidaten-Substanz (potenziell gefährdend für Oberflächengewässer aufgrund gemessener Immissionen) eingestuft. Bewertung der Emissionsrelevanz: 6 Punkte (5-11=relevant) recherchierte Monitoring-Daten (64-245 ng/L) < PNEC von 43 ug/L	Rüdel und Knopf, 2012	+++	+++	BauA Bewertungsbericht Auch PT 22 Irritant R22 PNEC _{Wasser} : 0,043 mg/L ^a PNEC _{Wasser} : 0,076 mg/L ^d

Chemikalie	Wasserlöslichkeit ^x	log K_{ow} ^x	Henry Konstante ^x	Persistenz ^x	Prefer. Kompart. (Level III Fugacity Model) ^x	Gewässerrelevanz	Ref.	Bewertung Relevanz	Eignung für Experimente	Bemerkungen
						Verbrauch 540 kg/a Emission 270 kg/a DEET wurde in ARA-Zuläufen in Konzentrationen bis zu 3 ug/l, in Abläufen bis zu 1.5 ug/l gefunden. Die Substanz ist biologisch schlecht abbaubar. In Flüssen in Japan und in den USA wurden DEET-Konzentrationen bis zu 1 ug/l nachgewiesen, in Rhein und Nordsee jedoch nur Spuren. Spitzenwerte wurden v.a. im Sommer und Herbst nachgewiesen. Bisher gibt es keine Hinweise auf das Vorkommen von DEET in Trinkwasser. BIOMIK-Kandidat: potentielle Gefährdung für die Oberflächengewässer aufgrund der Einsatzmengen und einer ersten Einschätzung von Umweltverhalten und Toxizität.	Bürgi et al., 2007			
Decansäure 334-48-5	43 mg/L ^b	4,02 ^b	0,472 Pa m ³ mol ⁻¹ ^b	Leicht biologisch abbaubar	Luft: 2.78 % Wasser: 28.8 % Boden: 68.3 % Sediment: 0.142 %	Bewertung der Emissionsrelevanz: 6 Punkte (5-11=relevant)	Rüdel und Knopf, 2012	+++	+	Auch PT 4, 18 R51/53

Wirkungsrelevanz von Repellentien (PT 19) für Nichtzielorganismen in Oberflächengewässern, Teil I: Literaturstudie

Chemikalie	Wasserlöslichkeit ^x	log K_{ow} ^x	Henry Konstante ^x	Persistenz ^x	Prefer. Kompart. (Level III Fugacity Model) ^x	Gewässerrelevanz	Ref.	Bewertung Relevanz	Eignung für Experimente	Bemerkungen
						Decansäure tritt natürlicherweise in geringen Konzentrationen in Gewässern auf.	European Commission, 2012			
Nonansäure 112-05-0	0,35 g/L	3,42 ^a	4,03 x 10 ⁻¹ Pa m ³ mol ⁻¹	Leicht biologisch abbaubar	Luft: 3.16 % Wasser: 30.3 % Boden: 66.5 % Sediment: 0.108 %	Bewertung der Emissionsrelevanz: 5 Punkte (5-11=relevant)	Rüdel und Knopf, 2012	+++	+	Auch: Herbizid (Giersch, Moos, Algen) Kosmetikinhaltsstoff (Solvent) Auch PT 2, 10
Methylnonylketon 112-12-9	1,44 mg/L (20°C, pH 7) ^b	4.342 (21.5°C) ^b	1,4 x 10 ³ Pa m ³ mol ⁻¹ ^b	Leicht biologisch abbaubar	Luft: 1.93 % Wasser: 23.3 % Boden: 74.4 % Sediment: 0.305 %	Bewertung der Emissionsrelevanz: 5 Punkte (5-11=relevant) Hoher Dampfdruck → relevant für Luftexposition	Rüdel und Knopf, 2012	+++	+	Auch: Duftstoff für Kosmetika
						PEC _{Fluss} : 3.38·10 ⁻⁶ mg/L	European Commission, 2012			
Pyrethrine und Pyrethroide 8003-34-7	< 0,1 mg/L ^b	~ 5 ^b	0,06-0,27 Pa m ³ mol ⁻¹ ^b	Nicht leicht biologisch abbaubar	Luft: 0.0134 % Wasser: 15.9 % Boden: 75.3 % Sediment: 8.82 %	Bewertung der Emissionsrelevanz: 5 Punkte (5-11=relevant), bei Berücksichtigung von ökotoxikologischer Wirkung und Bioakkumulation: 11 Punkte	Rüdel und Knopf, 2012	++	-	Stoffgemische mit bekannten toxischen Wirkungen Auch PT 18

Wirkungsrelevanz von Repellentien (PT 19) für Nichtzielorganismen in Oberflächengewässern, Teil I: Literaturstudie

Chemikalie	Wasserlöslichkeit ^x	log K_{ow} ^x	Henry Konstante ^x	Persistenz ^x	Prefer. Kompart. (Level III Fugacity Model) ^x	Gewässerrelevanz	Ref.	Bewertung Relevanz	Eignung für Experimente	Bemerkungen
						Oberflächenwasser (Konsumenten-Szenario): PEC [mg/l] = 4.93×10^{-7} PNEC [mg/l] = 0.0172×10^{-3} PEC/PNEC = 0.029	European Commission, 2012			
Methylneodecanamid 105726-67-8	2.05 g/L (20°C) ^b	2.51 (25°C) ^b	0,009 Pa m ³ mol ⁻¹ ^b	Leicht biologisch abbaubar	Luft: 0.968 % Wasser: 23.6 % Boden: 75.1 % Sediment: 0.326 %	PEC/PNEC < 1 für aquatische Kompartimente (Süßwasser, Sediment, Grundwasser) und Boden	European Commission, 2012	++	+++	
Laurinsäure 143-07-7	12.0 mg/l - 21.1 mg/l (20°C, ungepuffert pH 5.48-6.08) ^b	4,6 ^a 2.35 ^b	0.0068-0.0039 Pa m ³ mol ⁻¹ (ungepuffert, 20°C) ^b	Leicht biologisch abbaubar ^a Nicht hydrolytisch oder photolytisch abbaubar ^b	Luft: 2.5 % Wasser: 27.5 % Boden: 69.7 % Sediment: 0.291 %	6 Produkte, nur noch zeitlich begrenzt verkehrsfähig	Rüdel und Knopf, 2012	++	++	
						PEC/PNEC < 0,1 für alle Umweltkompartimente	European Commission, 2012			
Linalool 78-70-6	0,71 g/L	2,97	4,28 Pa m ³ mol ⁻¹	Nicht leicht biologisch abbaubar	Luft: 0.0342 % Wasser: 25.8 % Boden: 74 % Sediment: 0.142 %	Phasing-out Biozid (Verbotsjahr 2010)	Rüdel und Knopf, 2012	++	+++	Pflanzl. Duftstoff (natürlich und in Kosmetika/WRM)
Methylantranilat 134-20-3	5,7 g/L	1,88	1,24 x 10 ⁻³ Pa m ³ mol ⁻¹	Nicht leicht biologisch abbaubar	Luft: 0.805 % Wasser: 32.9 % Boden: 66.2 % Sediment: 0.105 %	Phasing-out Biozid (Verbotsjahr 2010)	Rüdel und Knopf, 2012	++	+++	

Wirkungsrelevanz von Repellentien (PT 19) für Nichtzielorganismen in Oberflächengewässern, Teil I: Literaturstudie

Chemikalie	Wasserlöslichkeit ^x	log K_{ow} ^x	Henry Konstante ^x	Persistenz ^x	Prefer. Kompart. (Level III Fugacity Model) ^x	Gewässerrelevanz	Ref.	Bewertung Relevanz	Eignung für Experimente	Bemerkungen
Oct-1-en-3-ol 3391-86-4	1,3 g/L	2,60	2,34 Pa m ³ mol ⁻¹	Leicht biologisch abbaubar	Luft: 0.996 % Wasser: 32.7 % Boden: 66.2 % Sediment: 0.097 %	Phasing-out Biozid (Verbotsjahr 2010)	Rüdel und Knopf, 2012	++	++	Auch: Duftstoff für Kosmetika
Citriodiol 42822-86-6	37 g/L	2,29	5,63 x 10 ⁻² Pa m ³ mol ⁻¹	Leicht biologisch abbaubar	Luft: 0.952 % Wasser: 39.2 % Boden: 59.8 % Sediment: 0.088 %	Phasing-out Biozid (Verbotsjahr 2011)	Rüdel und Knopf, 2012	++	++	Gemisch von cis und trans p-menthan-3,8 diol Auch PT 1, 2
(Z,E)-Tetradeca-9,12-dienylacetat 30507-70-1	0,196 mg/L	6,5	3,82 x 10 ⁺² Pa m ³ mol ^{-1 a}	Leicht biologisch abbaubar	Luft: 0.105 % Wasser: 17.1 % Boden: 79.3 % Sediment: 3.5 %	Fisch-BCF > 5000	Rüdel und Knopf, 2012	+	+	
Geraniol 106-24-1	1,01 g/L	3,56	5,97 Pa m ³ mol ⁻¹	Leicht biologisch abbaubar	Luft: 0.0317 % Wasser: 28.2 % Boden: 71.6 % Sediment: 0.158 %			+	+	Pflanzl. Duftstoff (natürlich und in Kosmetika/WRM) Auch PT 18
Margosa, Extrakt (Niembaumextrakt) 84696-25-3	--	1,09 ^a	--	--	--	328 Produkte in PA 18, 19 (Abfrage zu CAS Nr. 84696-25-3) in mehreren Szenarien PEC/PNEC > 1	Rüdel und Knopf, 2012	+	+	Stoffgemische mit bekannten toxischen Wirkungen Auch PT 18 PNEC _{Wasser} : 0,01 mg/L ^a

Chemikalie	Wasserlöslichkeit ^x	log K_{ow} ^x	Henry Konstante ^x	Persistenz ^x	Prefer. Kompart. (Level III Fugacity Model) ^x	Gewässerrelevanz	Ref.	Bewertung Relevanz	Eignung für Experimente	Bemerkungen
Naphthalin 91-20-3	31 mg/L	3,30	4,46 x 10 ⁺¹ Pa m ³ mol ⁻¹	Nicht leicht biologisch abbaubar	Luft: 0.889 % Wasser: 11.5 % Boden: 86.6 % Sediment: 0.998 %	Phasing-out Biozid (Verbotsjahr 2009) ObG JD-UQN: 2,4 ug/L ÜbG JD-UQN 1,2 ug/L (UQN - Umweltqualitätsnorm; JD - Jahresdurchschnitt; ObG - Oberflächengewässer; ÜbG - Übergangsgewässer) wird in Deutschland und in der Schweiz in Oberflächengewässern, Grundwasser, Schwebstoffen, Sedimenten, Klärschlamm, Kläranlagen-ausläufen oder Böden untersucht bzw. nachgewiesen. Monitoring in Oberflächenwasser (Elbe, Ems, Weser, Aller; 1994 - 2004): max. Konz. 0,12 ug/L	Rüdel und Knopf, 2012	+	+	Prioritär WRRL, gesundheitl. Richtwert f. Raumluft < Geruchsschwelle
cis-Tricos-9-en 27519-02-4	< 7 x 10 ⁻⁶ g/L (20°C) ^b	> 8.2 (20 °C) ^b	381 Pa m ³ mol ⁻¹ ^b	Leicht biologisch abbaubar	Luft: 0.482 % Wasser: 53.6 % Boden: 45.5 % Sediment: 0.427 %	Phasing-out Biozid (Verbotsjahr 2009) Fisch-BCF > 5000	Rüdel und Knopf, 2012	-	---	Auch PT 18
						Insignifikante Exposition in allen Umweltkompartimenten				

Chemikalie	Wasserlöslichkeit ^x	log K_{ow} ^x	Henry Konstante ^x	Persistenz ^x	Prefer. Kompart. (Level III Fugacity Model) ^x	Gewässerrelevanz	Ref.	Bewertung Relevanz	Eignung für Experimente	Bemerkungen
Knoblauchextrakt 8008-99-9	--	--	--	--	--	Phasing-out Biozid (Verbotsjahr 2009)	Rüdel und Knopf, 2012	-	-	Naturstoffgemische unterschiedlicher Zusammensetzung Auch PT 3, 4, 5, 18
Lavendel 91722-69-9	--	--	--	--	--	Phasing-out Biozid (Verbotsjahr 2008)	Rüdel und Knopf, 2012	-	-	Naturstoffgemische unterschiedlicher Zusammensetzung
Kohlendioxid 124-38-9	--	--	--	--	--	---		---	---	Konzentration in der Natur sehr variabel Auch PT 14, 15, 18, 20
Piperonylbutoxid 51-03-6	14,3 mg/L	4,75	9,01 x 10 ⁻⁶ Pa m ³ mol ⁻¹	Nicht leicht biologisch abbaubar	Luft: 0.0159 % Wasser: 13.2 % Boden: 86.3 % Sediment: 0.462 %	Phasing-out Biozid (PT 19: Verbotsjahr 2009) Gehört zu den mengenmäßig wichtigsten PT18 Wirkstoffen	Rüdel und Knopf, 2012	-	-	Auch PT 18
Natürliche Infochemikalien										
Isophoron 78-59-1	12 g/L	1,70	6,71 Pa m ³ mol ⁻¹	Nicht leicht biologisch abbaubar	Luft: 0.109 % Wasser: 27.4 % Boden: 72.4 % Sediment: 0.137 %			+++	+++	Lösemittel in Harzen, Wachsen, Farben, Pestiziden
Microcystin-LR 101043-37-2	??	0,70	--	Nicht leicht biologisch abbaubar	Luft: 0.0007 % Wasser: 0.684 % Boden: 40.2 % Sediment: 59.2%			+++	+	Cyanobakterientoxin vorläufiger Leitwert (WHO, 1998) von 1 ug/l
Hypoxanthin-3-N-oxid 19765-65-2	??	-1,26 ° -1,41	--	Nicht leicht biologisch abbaubar	Luft: 0,00005 % Wasser: 19.2 % Boden: 80.7 % Sediment : 0.117 %			+++	+	

Chemikalie	Wasserlöslichkeit ^x	log K_{ow} ^x	Henry Konstante ^x	Persistenz ^x	Prefer. Kompart. (Level III Fugacity Model) ^x	Gewässerrelevanz	Ref.	Bewertung Relevanz	Eignung für Experimente	Bemerkungen
Anthropogene Infochemikalien										
D-Limonen 5989-27-5	7,6 mg/L	4,57	3,23 x 10 ³ Pa m ³ mol ⁻¹	Nicht leicht biologisch abbaubar	Luft: 0.298 % Wasser: 50.2 % Boden: 47.5 % Sediment: 1.96 %			++	++	R50/53
Benzaldehyd 100-52-7	6,95 g/L	1,48	2,71 Pa m ³ mol ⁻¹	Leicht biologisch abbaubar	Luft: 2.72 % Wasser: 39.2 % Boden: 58 % Sediment: 0.09 %			++	++	
Tridecanon 593-08-8	3,9 mg/L	4,68	8,54 x 10 ¹ Pa m ³ mol ⁻¹	Leicht biologisch abbaubar	Luft: 2.68 % Wasser: 18.6 % Boden: 78 % Sediment: 0.657 %			++	+	
Carbaryl 63-25-2	0,11 g/L	2,36	3,18 x 10 ⁻⁴ Pa m ³ mol ⁻¹	Nicht leicht biologisch abbaubar	Luft: 0.0238 % Wasser: 13.5 % Boden: 86.2 % Sediment: 0.267 %			+	++	R50
Metalochlor 51218-45-2	0,5 g/L	3,13	1,51 x 10 ⁻⁴ Pa m ³ mol ⁻¹	Nicht leicht biologisch abbaubar	Luft: 0.0337 % Wasser: 11.8 % Boden: 87.9 % Sediment: 0.353 %			+	++	R 50/53

Wirkungsrelevanz von Repellentien (PT 19) für Nichtzielorganismen in Oberflächengewässern, Teil I: Literaturstudie

Chemikalie	Wasserlöslichkeit ^x	log K_{ow} ^x	Henry Konstante ^x	Persistenz ^x	Prefer. Kompart. (Level III Fugacity Model) ^x	Gewässerrelevanz	Ref.	Bewertung Relevanz	Eignung für Experimente	Bemerkungen
Kupfer	--	--	--	--	--	Anorganische Biozidwirkstoffe erscheinen für ein Umwelt-monitoring weniger relevant, da es sich häufig um Stoffe handelt, die auch natürlich vorkommen oder auch aus anderen technischen/ industriellen Prozessen in die Umwelt emittiert werden.	Rüdel und Knopf, 2012	--	--	

^x berechnet mit EpiSuite (US EPA, 2011) sofern nicht anders angegeben (sofern verfügbar: experimentelle Werte aus der EpiSuite Datenbank).

^a Rüdel und Knopf, 2012: Vorbereitung eines Monitoring-Konzepts für Biozide in der Umwelt, Bericht zu FKZ 360 04 036, Schmallingenberg, 06.02.2012.

^b European Commission, 2012: EU Assessment Reports, <https://circabc.europa.eu/w/browse/de862b97-4d42-40cc-82e2-51c6acb09bec>.

^c ChemSpider (Royal Society of Chemistry (RSC), 2012): <http://www.chemspider.com/>.

^d Bürgi et al., 2007: Projekt BIOMIK: Biozide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässern Teilprojekt 1: Priorisierung von bioziden Wirkstoffen, Zürich, 21.07.2007

4.2 Ranking von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten

Für die Auswahl von Kandidaten für experimentelle Untersuchungen im Projektteil 2 wurden die Informationen aus Kap. 4.1 (Tab. 1 und 2) kombiniert unter Berücksichtigung der folgenden Aspekte:

1. Die Stoffe weisen Infochemikalieneffekte auf.
2. Die Stoffe sind gewässerrelevant.
3. Die physiko-chemischen Eigenschaften der Stoffe stehen einer experimentellen Prüfung nicht entgegen.
4. Die Stoffe weisen in niedrigen Konzentrationen keine weiteren erheblichen Toxizitäten auf.

Tab. 3 listet insbesondere im oberen Teil (Zeilen 1 bis 12) für experimentelle Untersuchungen grundsätzlich geeignete Kandidaten. Es handelt sich hauptsächlich um Repellentien, aber auch einen Lockstoff und einen Schreckstoff. Mehrheitlich sind es PT 19 Biozide, ergänzt durch zwei natürliche und eine anthropogene Infochemikalie. Die Auswahl wurde anhand der o.g. Kriterien getroffen und berücksichtigt noch nicht die kommerzielle Verfügbarkeit von Testmaterialien oder die Existenz geeigneter analytischer Verfahren für die experimentellen Untersuchungen.

HINWEIS: Tab. 3 reflektiert lediglich den Stand der vorläufigen Betrachtungen zu möglichen Kandidatenstoffen und es ist sehr wohl möglich, dass insbesondere die Bewertungen möglicher Infochemikalieneffekte anhand weiterer Informationen zu revidieren sind: Diese und weitere Stoffe können Infochemikalieneffekte mit anderen Arten, anderen Reaktionsmechanismen und anderen Reaktionen oder in anderen Stoffgemischen haben. Während die Bewertung +++ ein deutliches Indiz für das mögliche Auftreten entsprechender Infochemikalieneffekte ist, bedeutet die Angabe – keineswegs die Abwesenheit relevanter Infochemikalieneffekte, sondern lediglich, dass diese bisher nicht untersucht und/oder beobachtet wurden.

Tab. 3: Ranking von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten durch Kombination der Ergebnisse der Literatur- und Datenbankrecherche (Kap. 4, Tab. 1 und 2) hinsichtlich berichteter Infochemikalieneffekte, Gewässerrelevanz und physiko-chemischer Eignung als Testsubstanzen im experimentellen Projektteil 2.

Chemikalie	Stoffgruppe	Typ	Bewertung Infochem. Effekt (siehe Tab. 1)	Bewertung Gewässerrelevanz (siehe Tab. 2)	Eignung als Testsubstanz (siehe Tab. 5, 6)	Hinweise auf konvent. aquatische Toxizität
EBAAP 52304-36-6	PT 19	Repellent	+++	+++	+++	Nicht toxisch für die aquatische Umwelt (European Commission, 2012)
Icaridin 119515-38-7	PT 19	Repellent	+++	+++	+++	PNEC _{Wasser} - 0,31 mg/L (European Commission, 2012)
DEET 134-62-3	PT 19	Repellent	+++	+++	+++	Auch PT 22 Irritant R22 PNEC _{Wasser} - 0,043 mg/L (Rüdel und Knopf, 2012) PNEC _{Wasser} - 0,076 mg/L (Bürgi et al., 2007)
Isophoron 78-59-1	Natürl. Infochem.	Lockstoff	++	+++	+++	PNEC _{Wasser} - 0,089 mg/L (ECHA, 2012)

Chemikalie	Stoffgruppe	Typ	Bewertung Infochem. Effekt (siehe Tab. 1)	Bewertung Gewässerrelevanz (siehe Tab. 2)	Eignung als Testsubstanz (siehe Tab. 5, 6)	Hinweise auf konvent. aquatische Toxizität
Linalool 78-70-6	PT 19	Repellent	++	++	+++	PNEC _{Wasser} : 0,2 mg/L (ECHA, 2012)
Laurinsäure 143-07-7	PT 19	Repellent	++	++	++	PNEC _{Wasser} : 0,047 mg/L (ECHA, 2012) PNEC _{Wasser} : 1,58 µg/L (European Commission, 2012)
D-Limonen 5989-27-5	Anthrop. Infochem.	Repellent	++	++	++	R50/53 PNEC _{Wasser} : 5,4 µg/L (ECHA, 2012)
Hypoxanthin-3-N-oxid 19765-65-2	Natürl. Infochem.	Schreckstoff	+++	+++	+	
Microcystin-LR 101043-37-2	Natürl. Infochem.	Abwehr	+++	+++	+	vorläufiger Leitwert von 1 µg/l (WHO, 1998; Umweltbundesamt, 2003)
Citriodiol 42822-86-6	PT 19	Repellent	++	++	++	Auch PT 1, 2
Benzaldehyd 100-52-7	Anthrop. Infochem.	Lockstoff	+	++	++	PNEC _{Wasser} : 1,07 µg/L (ECHA, 2012)
Tridecanon 593-08-8	Anthrop. Infochem.	Repellent	+	++	+	
Kupfer	Anthrop. Infochem.	Verhind. Paarungsverhalten	+	--	--	PNEC _{Wasser} : 7,8 µg/L (ECHA, 2012)
Nonansäure 112-05-0	PT 19	Vergrämungsmittel	-	+++	+	Auch PT 2, 10 PNEC _{Wasser} : 0,36 mg/L (ECHA, 2012)
Methylnonylketon 112-12-9	PT 19	Vergrämungsmittel	-	+++	+	R50/53
Methylantranilat 134-20-3	PT 19	Vergrämungsmittel	-	++	+++	
Methylneodecanamid 105726-67-8	PT 19	Lockstoff	--	++	+++	
Oct-1-en-3-ol 3391-86-4	PT 19	Lockstoff	--	++	++	
Carbaryl 63-25-2	Anthrop. Infochem.	Bildung morphol. Abwehr	-	+	++	R50
(Z,E)-Tetradeca-9,12-dienylacetat 30507-70-1	PT 19	Lockstoff	--	+	+	
Geraniol 106-24-1	PT 19	Repellent	--	+	+	Auch PT 18
Metalochlor 51218-45-2	Anthrop. Infochem.	verhindert Futterlokalisierung	--	+	++	R 50/53
Decansäure 334-48-5	PT 19	Pheromon	---	+++	+	Auch PT 4, 18 R51/53
Lavendel 91722-69-9	PT 19	Repellent	-	-	-	
Knoblauchextrakt 8008-99-9	PT 19	Vergrämungsmittel	--	-	-	Auch PT 3, 4, 5, 18

Chemikalie	Stoff- gruppe	Typ	Bewertung Infochem. Effekt (siehe Tab. 1)	Bewertung Gewässer- relevanz (siehe Tab. 2)	Eignung als Testsubstanz (siehe Tab. 5, 6)	Hinweise auf konvent. aquatische Toxizität
cis-Tricos-9-en 27519-02-4	PT 19	Lockstoff	--	-	---	Auch PT 18
Pyrethrine und Pyrethroide 8003-34-7	PT 19	Repellent	---	++	-	Stoffgemische mit bekannten toxischen Wirkungen PNEC [mg/l] = 0.0172×10^{-3} Auch PT 18
Margosa, Extrakt (Niembaumextrakt) 84696-25-3	PT 19	Repellent	---	+	+	Stoffgemische mit bekannten toxischen Wirkungen PNEC _{Wasser} : 0,01 mg/L Auch PT 18
Naphthalin 91-20-3	PT 19	Repellent	---	+	+	Prioritär WRRL ObG JD-UQN: 2,4 ug/L gesundheitl. Richtwert f. Raumluft < Geruchsschwelle
Kohlendioxid 124-38-9	PT 19	Lockstoff	---	---	---	Konzentration in der Natur sehr variabel Auch PT 14, 15, 18, 20
Piperonylbutoxid 51-03-6	PT 19	Synergist	---	-	-	Auch PT 18

5 Auswahl von geeigneten Testsubstanzen für den experimentellen Projektteil 2

5.1 Stoffdaten zu Exposition, Gewässerrelevanz, Toxizitäten und technischer Eignung von PT 19 Bioziden und anderen Stoffe

Im Anschluss an das Ranking von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen (Kap. 4) erfolgte zunächst eine Vorauswahl von potentiell geeigneten Kandidatenstoffen für experimentelle Untersuchungen zu Infochemikalieneffekten. Für diese Stoffe wurden die vorläufigen Angaben zu den Eigenschaften und Wirkungen der Stoffe (Tab. 1 und 2) durch gezielte Recherchen konsolidiert. Für die Stoffe in den Zeilen 1 bis 12 der Tabelle 3 wurden Angaben zu physiko-chemischen Eigenschaften (Wasserlöslichkeit, $\log K_{ow}$, Henry Konstante), Persistenz (biologische Abbaubarkeit, hydrolytische Stabilität), Gewässerrelevanz (Verteilung in der Umwelt (Wasser, Sediment, Boden, Luft), Monitoring) und Wirkungen auf aquatische Organismen (akute und chronische Effekte) in verschiedenen Datenbanken recherchiert:

EU Assessment Reports: <https://circabc.europa.eu/w/browse/de862b97-4d42-40cc-82e2-51c6acb09bec> (European Commission, 2012),

ECHA Information on Chemicals: <http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/registered-substances> (ECHA, 2012),

OECD eChemPortal:

http://www.echemportal.org/echemportal/index?pageID=0&request_locale=en (OECD, 2012b),

PAN Pesticides Database: http://www.pesticideinfo.org/Search_Chemicals.jsp (Pesticideinfo, 2012),

UBA ETOX: <http://webetox.uba.de/webETOX/index.do> (Umweltbundesamt, 2012),

US EPA ECOTOX Database: <http://cfpub.epa.gov/ecotox/> (US EPA, 2012).

Einen Überblick über die Verfügbarkeit von Informationen in den verschiedenen Datenbanken gibt Tabelle 4.

Tab. 4: Verfügbarkeit von Informationen in verschiedenen Datenbanken zu PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.

Chemikalie CAS	EU Assessment Reports	ECHA Information on Chemicals	OECD eChem Portal	PAN Pesticides Database	UBA ETOX	US EPA ECOTOX Database
EBAAP 52304-36-6	+	---	+	+	---	---
Icaridin 119515-38-7	+	---	+	+	---	---
DEET 134-62-3	+	---	+	+	+	+
Isophoron 78-59-1	---	+	+	+	+	+
Linalool 78-70-6	---	+	+	+	---	+
Laurinsäure 143-07-7	+	+	+	+	---	+

Chemikalie CAS	EU Assessment Reports	ECHA Information on Chemicals	OECD eChem Portal	PAN Pesticides Database	UBA ETOX	US EPA ECOTOX Database
D-Limonen 5989-27-5	---	+	+	+	+	+
Hypoxanthin-3-N-oxid 19765-65-2	---	---	+	---	---	---
Microcystin-LR 101043-37-2	---	---	+	---	---	+
Citriodiol 42822-86-6	---	---	+	+	---	---
Benzaldehyd 100-52-7	---	+	+	+	+	+
Tridecanon 593-08-8	---	---	+	---	---	+

EU Assessment Report: <https://circabc.europa.eu/w/browse/de862b97-4d42-40cc-82e2-51c6acb09bec> (European Commission, 2012),

ECHA Information on Chemicals: <http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/registered-substances> (ECHA, 2012),

OECD eChemPortal: http://www.echemportal.org/echemportal/index?pageID=0&request_locale=en (OECD, 2012b),

PAN Pesticides Database: http://www.pesticideinfo.org/Search_Chemicals.jsp (Pesticideinfo, 2012),

ETOX: <http://webetox.uba.de/webETOX/index.do> (Umweltbundesamt, 2012),

US EPA ECOTOX Database: <http://cfpub.epa.gov/ecotox/> (US EPA, 2012).

Sofern auch bei den ausführlichen Recherchen in den genannten Datenbanken und in der Literatur keine experimentellen Daten gefunden werden konnten, wurden die Datenlücken mit berechneten Schätzwerten aufgefüllt. Berechnete Daten sind in den Tabellen 5 bis 8 explizit gekennzeichnet, alle anderen Angaben sind in den Datenquellen als experimentell bestimmt angegeben.

Die Auswertung der Stoffdaten zu physiko-chemischen Eigenschaften von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen (Tab. 5) als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2 ergibt:

1. Sämtliche Kandidatenstoffe weisen eine deutliche Wasserlöslichkeit ($> 1 \text{ mg/L}$) auf. Die vorliegenden experimentellen und berechneten Daten zur Wasserlöslichkeit beziehen sich gemäß Quellenangaben auf die Reinsubstanzen der aktiven Stoffe.
2. Die meisten Kandidatenstoffe weisen eine mittlere Lipophilie auf ($\log K_{ow} < 4$), die ein geringes bis deutliches Bioakkumulationspotential anzeigt und mit vorteilhaften Eigenschaften im Experiment (gute Wasserlöslichkeit, geringe Sorption an Gefäße und Apparate) korreliert ist. Ausnahmen sind D-Limonen mit einem $\log K_{ow}$ von 4,5 und Tridecanon mit einem $\log K_{ow}$ von 4,8.
3. Die Kandidatenstoffe sollten wenig flüchtig sein, um ein vorteilhaftes Verhalten im Experiment zu gewährleisten. Allerdings sind sämtliche experimentell bestimmten Henry Konstanten der Kandidatenstoffe recht hoch, von $9,1 \times 10^{-4} \text{ [Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}]$ für Icaridin (European Commission, 2012) bis $3,23 \times 10^3 \text{ [Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}]$ für D-Limonen (US EPA, 2011). Eine gewisse Flüchtigkeit war für Duftstoffe zu erwarten und ist bei der endgültigen Auswahl der Testsubstanzen angemessen zu beachten.

Tab. 5: Stoffdaten zu physiko-chemischen Eigenschaften von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.

Chemikalie CAS	Wasser- löslichkeit [mg/L]	Ref.	log K_{ow}	Ref.	Henry Konstante [Pa m ³ mol ⁻¹]	Ref.
EBAAP 52304-36-6	70000	European Commission, 2012	1,7	European Commission, 2012	4,61 x 10 ⁻⁴ (ber.)	European Commission, 2012
			1,51 (ber.)	US EPA, 2011	5,36 x 10 ⁻⁵ (ber.)	US EPA, 2011
Icaridin 119515-38-7	8200	European Commission, 2012	2,23	European Commission, 2012	9,1 x 10 ⁻⁴	European Commission, 2012
	10600	European Commission, 2012	2,57	US EPA, 2011	3,01 x 10 ⁻⁶ (ber.)	US EPA, 2011
DEET 134-62-3	11200	European Commission, 2012	2,4	European Commission, 2012	3,93 x 10 ⁻³	European Commission, 2012
			2,18	OECD CCR	2,10 x 10 ⁻³ (ber.)	US EPA, 2011
Isophoron 78-59-1	14500	ECHA, 2012	1,67	ECHA, 2012	6,73 x 10 ⁻¹	US EPA, 2011
	12000	ECHA, 2012	1,66 1,73	ECHA, 2012 ECHA, 2012		
Linalool 78-70-6	1560	ECHA, 2012	2,9	ECHA, 2012	2,18 x 10 ⁰	US EPA, 2011
	1590	US EPA, 2011	2,84	ECHA, 2012	4,28 x 10 ⁰ (ber.)	US EPA, 2011
Laurinsäure 143-07-7	12,0 (48 h)	European Commission, 2012	2,35	European Commission, 2012	9,44 x 10 ⁻¹ (ber.)	US EPA, 2011
	21,1 (96 h)	European Commission, 2012	4,6	ECHA, 2012		
	4,81	ECHA, 2012	4,77 (ber.) 4,48 (ber.)	Royal Society of Chemistry RSC, 2012		
D-Limonen 5989-27-5	12,3	ECHA, 2012	4,38	ECHA, 2012	3,23 x 10 ³	US EPA, 2011
	6,13	ECHA, 2012	4,40	ECHA, 2012		
	13	ECHA, 2012	4,50 4,57	ECHA, 2012 US EPA, 2011		
Hypoxanthin-3-N-oxid 19765-65-2	Keine quant. Angaben, vermutl. gut löslich Berechnung zu unsicher		-1,41 ber. -3,99 ber.-0,94 ber.	(US EPA, 2011) (Royal Society of Chemistry (RSC), 2012)	4,82 x 10 ⁻¹⁰ ber.	(US EPA, 2011)
Microcystin-LR 101043-37-2	Keine quant. Angaben, vermutl. gut löslich Berechnung zu unsicher		0,7 ber. -1,4 ber.	(US EPA, 2011) (Royal Society of Chemistry (RSC), 2012)	Keine Angaben Berechnung zu unsicher	
Citriodiol 42822-86-6	5600 (ber.)	ChemProp, 2012	2,29 (ber.)	US EPA, 2011	5,63 x 10 ⁻² (ber.)	US EPA, 2011
			1,37 (ber.)	Royal Society of Chemistry RSC, 2012		
			1,23 (ber.)			

Chemikalie CAS	Wasser- löslichkeit [mg/L]	Ref.	log K_{ow}	Ref.	Henry Konstante [Pa m ³ mol ⁻¹]	Ref.
Benzaldehyd 100-52-7	6950	ECHA, 2012	1,48	ECHA, 2012	2,71 x 10 ⁰	US EPA, 2011
	6550	UNEP, 1996	1,45 (ber.) 1,69 (ber.)	Royal Society of Chemistry RSC, 2012		
Tridecanon 593-08-8	3,8 (ber.)	ChemProp, 2012	4,68 (ber.)	US EPA, 2011	8,54 x 10 ¹ (ber.)	US EPA, 2011
	4,5 (ber.)	US EPA, 2011	5,05 (ber.) 4,81 (ber.)	Royal Society of Chemistry RSC, 2012		

Sämtliche Daten sind experimentell bestimmt, wenn auf Schätzwerte zurückgegriffen werden musste, sind diese explizit als berechnet (ber.) gekennzeichnet.

Die Auswertung der Stoffdaten zur Persistenz von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen (Tab. 6) als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2 ergibt:

1. Die meisten Kandidatenstoffe sind vermutlich nicht oder nur mäßig persistent. Wenn, wie im Fall von DEET, Informationen zur Persistenz aus mehreren Quellen vorliegen, sind diese widersprüchlich. Für einige der Kandidatenstoffe mit mäßiger Persistenz besteht auch die Möglichkeit der Pseudopersistenz, wenn stetige Einträge in Gewässer erfolgen.
2. Die experimentellen Informationen zur biologischen Abbaubarkeit der Kandidatenstoffe sind heterogen und inkonsistent. Die Angaben in den verwendeten Quellen zur Abbaubarkeit der Stoffe erlauben häufig eine Differenzierung von ready gegenüber nicht-ready, während eine Unterscheidung von inherent und persistent meistens nicht gegeben ist. Die verschiedenen Quellen berufen sich jeweils auf valide experimentelle Daten, die den gleichen Stoff sowohl als gut abbaubar als auch als nicht abbaubar klassifizieren. Beispiele für widersprüchliche Befunde zur biologischen Abbaubarkeit sind Icaridin (Bürgi et al., 2007; European Commission, 2012), DEET (Bürgi et al., 2007; European Commission, 2012) und Isophoron (ECHA, 2012; OECD, 2012b). Weil die EpiSuite Berechnungen (US EPA, 2011) sehr konservativ sind, können sie bei einem Ergebnis ‚ready = yes‘ als Bestätigung entsprechender experimenteller Befunde dienen. Damit sind Laurinsäure und Benzaldehyd mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit leicht biologisch abbaubar, während für die anderen Stoffe keine definitive Aussage möglich ist.
3. Sämtliche Kandidatenstoffe hydrolysieren nicht oder nur langsam und sind damit ausreichend stabil für die Dauer von Experimenten. Eine Ausnahme ist Benzaldehyd, das in der wässrigen Phase leicht zu Benzoesäure oxidiert wird.

Tab. 6: Stoffdaten zur Persistenz von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.

Chemikalie CAS	Persistent?	Ref.	Biologische Abbaubarkeit	Ref.	Hydrolyse	Ref.
EBAAP 52304-36-6	nein	European Commission, 2012	not ready ready (ber.)	European Commission, 2012 US EPA, 2011	gering	European Commission, 2012

Chemikalie CAS	Persistent?	Ref.	Biologische Abbaubarkeit	Ref.	Hydrolyse	Ref.
Icaridin 119515-38-7	potentiell	European Commission, 2012	not ready not inherent gut abbaubar not ready (ber.)	European Commission, 2012 European Commission, 2012 Bürgi et al., 2007 US EPA, 2011	stabil	European Commission, 2012
DEET 134-62-3	nein ja	European Commission, 2012 OECD, 2012b	ready 0% nicht abbaubar not ready (ber.)	European Commission, 2012 OECD, 2012b Bürgi et al., 2007 US EPA, 2011	gering	European Commission, 2012
Isophoron 78-59-1	ja	OECD, 2012b	95% (=ready) inherent 1,5% not ready (ber.)	ECHA, 2012 ECHA, 2012 OECD, 2012b US EPA, 2011	nicht relevant	ECHA, 2012
Linalool 78-70-6	nein	OECD, 2012b	64,2% (=ready) not ready (ber.)	ECHA, 2012 US EPA, 2011	stabil (ber.)	University of Georgia, 2011
Laurinsäure 143-07-7	nein nein (ber.)	European Commission, 2012 OECD, 2012b	ready 86% (=ready) ready (ber.)	European Commission, 2012 ECHA, 2012 US EPA, 2011	stabil	European Commission, 2012
D-Limonen 5989-27-5	nein	OECD, 2012b	ready not ready (ber.)	ECHA, 2012 US EPA, 2011	stabil (ber.)	University of Georgia, 2011
Hypoxanthin-3-N-oxid 19765-65-2	Keine Angaben Berechnung zu unsicher		not ready ber.	(US EPA, 2011)	stabil ber.	(University of Georgia, 2011)
Microcystin-LR 101043-37-2	Keine Angaben Berechnung zu unsicher		not ready ber.	(US EPA, 2011)	stabil ber.	(University of Georgia, 2011)
Citriodiol 42822-86-6	Keine Angaben Berechnung zu unsicher		ready ber.	(US EPA, 2011)	stabil ber.	(University of Georgia, 2011)
Benzaldehyd 100-52-7	nein	OECD, 2012b	69% >95% (=ready) ready (ber.)	OECD, 2012b ECHA, 2012 US EPA, 2011	stabil (ber.)	University of Georgia, 2011
Tridecanon 593-08-8	nein (ber.)	OECD, 2012b	ready (ber.)	US EPA, 2011	stabil (ber.)	University of Georgia, 2011

Sämtliche Daten sind experimentell bestimmt, wenn auf Schätzwerte zurückgegriffen werden musste, sind diese explizit als berechnet (ber.) gekennzeichnet.

Zu den Eintragungspfaden der Kandidatdatenstoffe in die Umwelt liegen nur wenige Informationen vor. Die vermuteten Haupteintragungspfade von Insektenabwehrmitteln sind indirekt mit dem Abwasser über Abwasserbehandlungsanlagen und direkt in Badegewässer (Abwaschen von

Haut und Kleidung). Für DEET wurden die Einleitungen aus kommunalen Kläranlagen mit ~95% angegeben, ergänzt durch jeweils 1-2% aus Mischwasserüberläufen und ungeklärten Abwässern aus Mischwassersystemen (IKSR, 2011). Zu Direkteinträgen bei Freizeitaktivitäten konnten in dieser Studie keine quantitativen Angaben gemacht werden.

Im Gegensatz zu den Insektenabwehrmitteln ist eine Belastung durch den Run-off von Wildverbissmitteln zwar nicht auszuschließen, aber weniger wahrscheinlich als die Ausgasung der flüchtigen Wirkstoffe.

Die Anwendung von Insektenabwehrmitteln insbesondere im Sommer impliziert einen saisonalen Gang der Emissionen und darausfolgend die höchsten Konzentrationen in Gewässern zwischen Juni und September. Tatsächlich zeigt eine umfangreiche Studie (Knepper, 2004), dass DEET im Sommer in allen untersuchten deutschen Kläranlagenein- und abläufen sowie in anthropogen beeinflussten Gewässern nachweisbar war. Ferienzeiten im Winter und Frühjahr führten ebenfalls zu messbaren, aber wesentlich geringeren Mengen. Interessant ist die Beobachtung einer Adaptation des DEET-Abbaus in Abwasserbehandlungsanlagen in Abhängigkeit von den Frachten im Kläranlageneinlauf: Die Eliminationsrate von 0% im Winter/Frühjahr 1999 stieg bis zu 90% im Spätsommer 1999 (bei mindestens 1µg/L DEET im Einlauf). Das gut in Abwasserbehandlungsanlagen abbaubare Icaridin konnte demgegenüber nur in Kläranlageneinläufen, aber nicht in Kläranlagenabläufen nachgewiesen werden.

Die Auswertung der Stoffdaten zur Gewässerrelevanz von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen (Tab. 7) als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2 ergibt:

1. Wasser ist für die meisten betrachteten Stoffe ein relevantes Umweltmedium gemäß Canadian Categorization Results (OECD, 2012b). Ausnahmen sind D-Limonen und Tridecanon.
2. Sämtliche Kandidatenstoffe verteilen sich zu ~20% oder mehr in die Wasserphase gemäß Berechnungen mit dem Level III Fugacity Model der EpiSuite 4.1 (US EPA, 2011). Einzige, bemerkenswerte, Ausnahme ist Microcystin-LR, ein wasserbürtiger Naturstoff (Algentoxin).
3. Monitoring-Daten liegen bisher nur für einen Teil der Stoffe vor und indizieren zumeist ein geringes Risiko bei einem Vergleich mit publizierten PNEC-Werten (Tab. 4 und 10).

Eine Ausnahme ist DEET, für das tatsächliche Konzentrationen in Gewässern berichtet wurden, die in der gleichen Größenordnung wie die konventionellen PNECWasser-Werte von 0,043 mg/L (Rüdel und Knopf, 2012) bzw. 0,076 mg/L (Bürgi et al., 2007) liegen und damit auf ein mögliches Gefährdungspotential hinweisen. Es ist aber zu beachten, dass die sehr hohen Monitoring-Werte sämtlich aus den USA stammen, wo DEET bis 2005 keine synthetische Konkurrenz hatte. Europäische Messwerte für DEET liegen etwa eine Größenordnung niedriger, d.h. eine aktuelle Umweltgefährdung durch DEET ist in Europa nicht evident. Die vorliegenden Monitoring-Werte zum Ersatzstoff Icaridin (Bayrepel®, seit 1998) reflektieren dessen wesentlich bessere Abbaubarkeit in Abwasserbehandlungsanlagen (Knepper, 2004). Die große Gewässerrelevanz von DEET scheint demnach hauptsächlich ein US-amerikanisches Problem zu sein.

Sehr unbefriedigend ist das Fehlen von Monitoring-Daten für EBAAP (IR3535®), einem Wirkstoff in aktuellen Handelspräparaten.

Für Microcystin wird der vorläufige Leitwert von 1 ug/l (WHO, 1998; Umweltbundesamt, 2003) teilweise überschritten. Allerdings betreffen diese Befunde chinesische Seen, entsprechende Messwerte für Microcystin in deutschen oder nordwesteuropäischen Gewässern liegen nicht vor.

Hinsichtlich der Zuverlässigkeit und Relevanz mancher Monitoring-Daten sind allerdings folgende Beobachtungen anzumerken:

1. In einer Studie des USGS (Kingsbury et al., 2008) mussten sämtliche Daten zu DEET von der Auswertung ausgeschlossen werden, weil alle Feldblindwerte DEET enthielten. Ursächlich ist vermutlich die Verwendung von entsprechenden Mitteln zur Insektenabwehr durch die Probennehmer.
2. In der selben Studie des USGS (Kingsbury et al., 2008) mussten auch die Isophoron-Werte von der Auswertung ausgeschlossen werden, weil systematischen Kontaminationen der Quenching-Reagentien mit Isophoron vorlagen.

Diese beiden Beispiele zeigen sehr deutlich, wie wichtig die analytische Qualitätssicherung ist. Monitoring-Daten, die nicht durch entsprechende negative und positive Kontrollen abgesichert sind, sind für Auswertungen nicht geeignet und sollten nicht als Basis für eine Gefährdungsabschätzung dienen.

Tab. 7: Daten zur Gewässerrelevanz von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.

Chemikalie	Relevant. Medium	Ref.	Level III Fugacity [%]				Monitoring	Ref.
			Wasser	Sediment	Boden	Luft		
EBAAP 52304-36-6			23,5	0,078	76,4	0,0101		
Icaridin 119515-38-7			20,1	0,102	79,8	0,00056	0,6-1 ug/L (KA Einlauf) <0,1 ug/L (KA Ablauf) <0,1-2,2 ug/L 0-0,01 ug/L	Knepper, 2004 Terzic et al., 2008 Rodil et al., 2012
DEET 134-62-3	Wasser	OECD, 2012b	18,6	0,137	81,1	0,126	0,6-2,33 ug/L (KA Ablauf) 0,02-1,13 ug/L (Fließgewässer) 8-3000 ng/L ≤3 ug/L <0,08-6,9 ug/L <0,4-454 ng/L (Grundwasser) 0,06 ug/L (Oberfl.W) 0,03 ug/L (Trinkw.) 0,05-20 ug/L (KA Einlauf) 0,02-15 ug/L (KA Ablauf) 0,007-33,4 ug/L (OW USA) 0,002-1,3 ug/L (Oberfl.W)	Knepper, 2004 Sandstrom et al., 2005 Costanzo et al., 2007 Bürgi et al., 2007 Terzic et al., 2008 Loos et al., 2010 Schriks et al., 2010 Aronson et al., 2012

Chemikalie	Relevant. Medium	Ref.	Level III Fugacity [%]				Monitoring	Ref.
			Wasser	Sediment	Boden	Luft		
							13-660 ng/L (Oberfl.W, Median von 188 Proben: 55 ng/L) ~0,03 ug/L (Bereich: 0,005- 0,2 ug/L) 0-0,1 ug/L 29-52 ng/L (See) 64-245 ng/L	Brausch und Rand, 2011 FGG Elbe, 2012 Rodil et al., 2012 Alvarez et al., 2012 Rüdel und Knopf, 2012
Isophoron 78-59-1	Luft Wasser Boden	OECD, 2012b	27,4	0,137	72,4	0,109	<0,5 ug/L (Bestimmungsgrenze) <0,1 ug/L (Hintergrund) 10 ug/L (Belastung) 0,65-9,1 ng/L (See)	Focazio et al., 2008 ECHA, 2012 Alvarez et al., 2012
Linalool 78-70-6	Luft Wasser Boden	OECD, 2012b	25,8	0,142	74,0	0,034	0-10 ng/L (Puget Sound)	Keil et al., 2011
Laurinsäure 143-07-7	Wasser Boden	OECD, 2012b	27,5	0,291	69,7	2,5		
D-Limonen 5989-27-5	Luft	OECD, 2012b	50,2	1,96	47,5	0,298	0,064 ug/L Nicht nachweisbar 0-500 ng/L (Puget Sound)	Kingsbury et al., 2008 Focazio et al., 2008 Keil et al., 2011
Hypoxanthin-3- N-oxid 19765-65-2			19,2	0,117	80,7	0,00005		
Microcystin-LR 101043-37-2			0,684	59,2	40,2	0,0007	0,2-200 ng/ml ≤6,69 ug/L 0,5 ug/L ≤0,57 ug/L	McDermott et al., 1995 Song et al., 2007) Gurbuz et al., 2009 Xu et al., 2012
Citriodiol 42822-86-6			39,2	0,088	59,8	0,952		
Benzaldehyd 100-52-7	Luft Wasser	OECD, 2012b	39,2	0,09	58,0	2,72		
Tridecanon 593-08-8	Luft Boden	OECD, 2012b	18,6	0,657	78,0	2,68		

Die Informationen zu relevanten Medien und zum Monitoring sind verschiedenen Datenbanken und Quellen entnommen (siehe Ref.), die %-Angaben zur Verteilung zwischen Wasser, Sediment, Boden, Luft sind mit dem Level III Fugacity Model der EpiSuite 4.1 (US EPA, 2011) berechnet.

Auch wenn beim Eintragungsweg von Repellentien der Schwerpunkt auf Abwasserbehandlungsanlagen liegt und dort von einer weitgehenden Eliminierung ausgegangen wird, legen die mit dem Verteilungsmodell in EpiSuite 4.1 (US EPA, 2011) vorgenommenen Berechnungen sowie Monitoringdaten nahe, dass bei Steady-State etwa 20%

der Stoffe im Wasser zu finden sind. Die im Folgenden präsentierten ökotoxikologischen Daten sind für die Stoffauswahl wichtig, weil nur Substanzen mit ausschließlichem Infochemikalieneffekt – also ohne eine mögliche Giftwirkung – getestet werden sollen. Die Auswertung der Stoffdaten zur aquatischen Toxizität von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen (Tab. 8) als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2 ergibt:

1. Experimentelle Befunde zur aquatischen Toxizität liegen für die meisten Kandidatenstoffe vor. Einzige Ausnahme ist Citriodiol, für das keinerlei Daten zur aquatischen Toxizität auffindbar waren. Für Hypoxanthin-3-N-oxid, Microcystin-LR und Tridecanon wurden die wenigen experimentellen Befunde durch berechnete Werte ergänzt (US EPA, 2011). Die berechneten und die experimentellen Daten bestätigen sich gegenseitig gut.
2. Für sämtliche Kandidatenstoffe sind konventionelle Endpunkte, zumeist Mortalität, Wachstum und/oder Reproduktionsrate bestimmt worden. Lediglich für Hypoxanthin-3-N-oxid ist ein Infochemikalieneffekt berichtet worden: Kurzzeitige Exposition (7 Min.) führte zu konzentrationsabhängigen Angstreaktionen bei Zebrabärblingen (erratic movement episodes, number of jumps) auf den Schreckstoff (Parra et al., 2009).
3. Befunde zur aquatischen Toxizität nach längerfristiger Exposition liegen für die Kandidatenstoffe kaum vor. Sämtliche Werte betreffen akute Effekte. Ausnahmen sind Icaridin, Isophoron und Laurinsäure, für die NOECs für Fische und/oder Daphnien (Mortalität, Wachstum, Verhalten, Reproduktion) nach 21 oder mehr Tagen Exposition vorliegen.

Da bisher keine substanziellen, möglichst quantitativen Informationen zu Infochemikalieneffekten vorliegen, werden diese auch bei aktuellen Bewertungen der Risiken von Stoffen für die Umwelt nicht beachtet. So werden auch in aktuellen Beispielen der Beurteilung des ökologischen Gefährdungspotentials von DEET (Aronson et al., 2012; Weeks et al., 2012) ausschließlich konventionelle ökotoxikologische Endpunkte (Wachstum und Mortalität bei Algen, Daphnien und Fischen) den abgeschätzten Umweltkonzentrationen gegenübergestellt.

Tab. 8: Stoffdaten zur aquatischen Toxizität von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.

Chemikalie CAS	End- punkt	[mg/L]	Dauer	Effekt	Spezies	Ref.
EBAAP 52304-36-6	LC50	>100	96 h	Mortalität	<i>Danio rerio</i>	European Commission, 2012
	LC50	>100	48 h	Mortalität	<i>Daphnia magna</i>	European Commission, 2012
	LC50	>100	72 h	Mortalität	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	European Commission, 2012
Icaridin 119515-38-7	LC50	169,4	96 h	Mortalität	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	European Commission, 2012
	NOEC	3,14	32 d	Wachstum, Mortalität, Gewicht, Verhalten	<i>Danio rerio</i>	European Commission, 2012
	LC50	>103	48 h	Mortalität	<i>Daphnia magna</i>	European Commission, 2012

Chemikalie CAS	End- punkt	[mg/L]	Dauer	Effekt	Spezies	Ref.
	NOEC	49,25	21 d	Reproduktion, Wachstum	<i>Daphnia magna</i>	European Commission, 2012
	ErC50 NOEC	87,3 54,8	72 h	Wachstumshemmung	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	European Commission, 2012
DEET 134-62-3	LC50	97	96 h	Mortalität	<i>Danio rerio</i>	European Commission, 2012
	LC50	110	96 h	Mortalität	<i>Pimephales promelas</i>	Umweltbundesamt, 2012
	LC50	71	96 h	Mortalität	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	US EPA, 2012
	LC50	75	51 h	Mortalität	<i>Daphnia magna</i>	European Commission, 2012
	LC50	100	96 h	Mortalität	<i>Gammarus fasciatus</i>	Pesticideinfo, 2012
	ErC50	43 41	96 h 72 h		<i>Selenastrum capricornutum</i>	European Commission, 2012
Isophoron 78-59-1	LC50	140	96 h	Mortalität	<i>Cyprinodon variegatus</i>	ECHA, 2012
	EC50 LC50	217 228	96 h	Verhalten Mortalität	<i>Pimephales promelas</i>	ECHA, 2012
	NOEC	4,2	32 d	Gewicht	<i>Pimephales promelas</i>	ECHA, 2012
	NOEC LOEC	11 19	35 d	Gewicht	<i>Pimephales promelas</i>	ECHA, 2012
	LC50 NOEC	120 15	48 h	Mortalität	<i>Daphnia magna</i>	ECHA, 2012
	EC10 EC50	64 475	72 h	Biomasse	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	ECHA, 2012
Linalool 78-70-6	LC50 NOEC	27,9 <3,5	96 h	Mortalität Mobilität	<i>Salmo gairdneri</i>	ECHA, 2012
	EC50 NOEC	59 25	48 h	Mobilität	<i>Daphnia magna</i>	ECHA, 2012
	EC50	88,3	96 h	Biomasse	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	ECHA, 2012
Laurinsäure 143-07-7	LC50	>10	96 h	Mortalität	<i>Danio rerio</i>	European Commission, 2012
	LC50	5	96 h	Mortalität	<i>Oryzias latipes</i>	ECHA, 2012
	NOEC	2	28 d		<i>Danio rerio</i>	European Commission, 2012
	EC50	1,9	48 h		<i>Daphnia magna</i>	European Commission, 2012
	EC50 NOEC	3,6 1,5	48 h	Mobilität	<i>Daphnia magna</i>	ECHA, 2012
	NOEC	0,47	21 d	Reproduktion	<i>Daphnia magna</i>	ECHA, 2012
	EC50 EC10	0,219 0,079	48 h		<i>Desmodesmus subspicatus</i>	European Commission, 2012
	EC50 NOEC	>7,6 4,4	72 h		<i>Selenastrum capricornutum</i>	ECHA, 2012

Chemikalie CAS	End- punkt	[mg/L]	Dauer	Effekt	Spezies	Ref.	
D-Limonen 5989-27-5	LC50	0,72	96 h	Mortalität	<i>Pimephales promelas</i>	ECHA, 2012	
	EC50	0,688		Mobilität			
	EC50 LOEC NOEC	0,36 0,16 0,074	48 h	Mobilität	<i>Daphnia magna</i>	ECHA, 2012	
Hypoxanthin-3-N-oxid 19765-65-2	EC50	0,73	48 h	Mobilität	<i>Daphnia pulex</i>	Umweltbundesamt, 2012	
	LOEC	0,23	7 Min.	Angst (erratic movements)	<i>Danio rerio</i>	Parra et al., 2009	
	LC50	>1000 (ber.)	96 h	Mortalität	Fisch	US EPA, 2011	
Microcystin-LR 101043-37-2	LC50	---	48 h	Berechnung zu unsicher	Daphnia	US EPA, 2011	
		0,4 1,0	26 h	0% Mortalität 100% Mortalität	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	US EPA, 2012	
	LC50	>1000 (ber.)	96 h	Mortalität	Fisch	US EPA, 2011	
Citriodiol 42822-86-6	LC50	>500 (ber.)	48 h	Mortalität	Daphnia	US EPA, 2011	
	LC50	75 (ber.)	96 h	Mortalität	Fisch	US EPA, 2011	
Benzaldehyd 100-52-7	LC50	1,27	96 h	Mortalität	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	US EPA, 2012	
	LC50	12,4 13,8 5,39 1,07 11,2	96 h	Mortalität	<i>Pimephales promelas</i> <i>Carassius auratus</i> <i>Ictalurus punctatus</i> <i>Lepomis macrochirus</i> <i>Salmo gairdneri</i>	ECHA, 2012	
	NOEC	0,22	7 d	Wachstum, Mortalität	<i>Pimephales promelas</i>	Pesticideinfo, 2012	
	EC50 ECO	50 6,3	24 h	Mobilität	<i>Daphnia magna</i>	ECHA, 2012	
	EC50	50	48 h	Mobilität	<i>Daphnia magna</i>	Umweltbundesamt, 2012	
	LC50	9,0	48 h		<i>Daphnia magna</i>	US EPA, 2012	
	LC50	2,1 1,3 1,0 1,0	24 h 48 h 72 h 96 h	Mortalität	<i>Americamysis bahia</i>	US EPA, 2012	
	Tridecanon 593-08-8	LC50	0,36	96 h	Mortalität	<i>Pimephales promelas</i>	US EPA, 2012
		LC50	0,7 (ber.)	96 h	Mortalität	Fisch	US EPA, 2011

Chemikalie CAS	End- punkt	[mg/L]	Dauer	Effekt	Spezies	Ref.
	LC50	0,6 (ber.)	48 h	Mortalität	Daphnia	US EPA, 2011

Sämtliche Daten sind experimentell bestimmt, wenn auf Schätzwerte zurückgegriffen werden musste, sind diese explizit als berechnet (ber.) gekennzeichnet.

Ein weiterer wichtiger Aspekt, zusätzlich zur wissenschaftlichen Relevanz der Kandidatenstoffe, ist die technische Verfügbarkeit von geeignetem Testmaterial. Es werden Stoffe mit ausreichendem Reinheitsgrad zu realistischen Preisen benötigt. Für die Testdurchführung sind etablierte Analysenverfahren unter Verwendung käuflicher Standards vorteilhaft. Entsprechende Angaben für die 12 Kandidatenstoffe beruhen auf Internet-Recherchen und langjährigen analytischen Erfahrungen und sind, soweit verfügbar, in Tabelle 9 aufgeführt.

Die Auswertung der Informationen zur technischen Verfügbarkeit von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen (Tab. 9) als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2 ergibt:

1. Für alle Kandidatenstoffe sind analytische Verfahren etabliert oder zumindest in der Literatur beschrieben.
2. Für alle Kandidatenstoffe sind analytische Standards kommerziell verfügbar.
3. Die meisten Substanzen sind mit einer Reinheit von $\geq 97\%$ zu realistische Preisen in ausreichenden Mengen käuflich. Ausnahmen sind Hypoxanthin-3-N-oxid (sehr teuer) sowie EBAAP, Icaridin, Citriodiol und Microcystin-LR (in einschlägigen Katalogen nicht auffindbar).

Tab. 9: Informationen zur technischen Verfügbarkeit von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.

Chemikalie	Testssubstanz: Kommerzielle Verfügbarkeit (Reinheit, Preis/Menge)	Standard: Kommerzielle Verfügbarkeit	(etablierte) Analytik
EBAAP 52304-36-6		Ja	GC-FID
Icaridin 119515-38-7		ja	GC-MS
DEET 134-62-3	97%, 200 € / 2 kg	ja	GC-MS
Isophoron 78-59-1	$\geq 97\%$, 45 € / 1 kg	ja	GC-MS
Linalool 78-70-6	97%, 80 € / 0,5 kg	ja	GC-MS
Laurinsäure 143-07-7	>99%, 160 € / 0,5 kg $\geq 98\%$, 40 € / 1 kg	ja	IC oder HPLC
D-Limonen 5989-27-5	97 %, 40 € / 0,5 l	ja	GC-MS
Hypoxanthin-3-N-oxid 19765-65-2	680 \$ / 0,005 kg	ja	HPLC ?
Microcystin-LR 101043-37-2		ja	LC-MS-MS HPLC-UV
Citriodiol 42822-86-6		ja	GC

Chemikalie	Testsubstanz: Kommerzielle Verfügbarkeit (Reinheit, Preis/Menge)	Standard: Kommerzielle Verfügbarkeit	(etablierte) Analytik
Benzaldehyd 100-52-7	>99,5%, 130 € / 0,5 l	ja	GC-FID
Tridecanon 593-08-8	>99%, 55 € / 25 kg	ja	GC

5.2 Relevante und geeignete PT 19 Biozide und andere Stoffe für die Prüfung mit einem Labortest im Projektteil 2

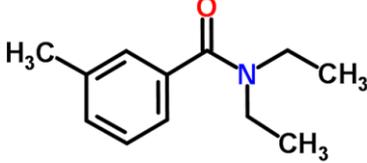
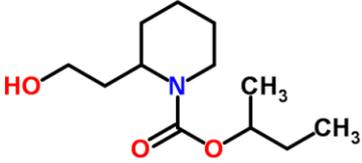
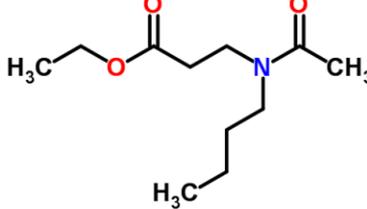
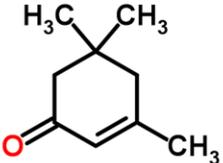
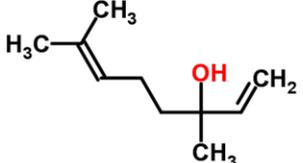
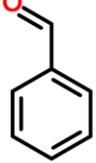
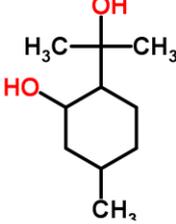
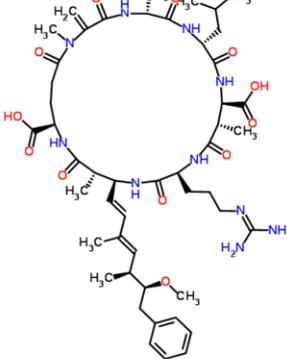
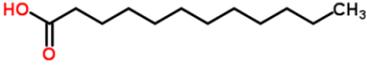
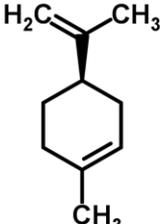
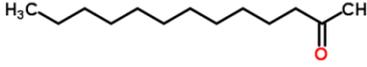
Die Auswahl relevanter und geeigneter PT 19 Biozide und anderer Stoffe für die Prüfung mit einem Labortest im Projektteil 2 bedient sich zunächst der in Kap. 5.1 präsentierten Stoffeigenschaften. Die folgende Tabelle 10 gibt eine Übersicht über 12 potentielle Kandidatenstoffe, ihre Anwendungen und ihre physiko-chemischen Eigenschaften, die in Kombination mit limitiertem biologischen Abbau auf eine mögliche Gewässerrelevanz mit einem mehr oder weniger ausgeprägten Potential für langanhaltende Schädwirkungen hinweisen (Details und Referenzen: siehe Tabellen 3 bis 8).

Tab. 10: Übersicht der Anwendungen und der Gewässerrelevanz von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen, abgeleitet aus Angaben zur Bioverfügbarkeit, Persistenz und dem Potential für langanhaltende Schädwirkungen.

Chemikalie	Anwendung	$\log K_{ow}$ (Bereich)	Abbau	Level III Fugacity [%] in Wasser	Gewässer [ug/L]	PNEC [ug/L]	PEC/PNEC
EBAAP 52304-36-6	Repellent (Insekten)	1,5-2	Mittel	23,5			
Icaridin 119515-38-7	Repellent (Insekten)	2-2,5	Mittel-gering	20,1	<0,1-2,2	310	<0,01
DEET 134-62-3	Repellent (Insekten)	2-2,5	Gering	18,6	0,02-30	43-76	0,7
Isophoron 78-59-1	HPV-Lösemittel natürl. Lockstoff	1,5-2	Gering- persistent	27,4	0,1-10	89	<0,2
Linalool 78-70-6	Repellent (Insekten)	2,5-3	Gut-mittel	25,8	≤0,01	200	<0,01
Laurinsäure 143-07-7	Repellent (Insekten)	2,5-5	Gut	27,5		1,6-47	
D-Limonen 5989-27-5	Duftstoff	4-4,5	Gut-mittel	50,2	≤0,5	5,4	< 0,1
Hypoxanthin-3- N-oxid 19765-65-2	natürl. Schreckstoff	<0	Keine Angaben	19,2			
Microcystin-LR 101043-37-2	Algentoxin	0-1	Keine Angaben	0,684		1 (Leitwert)	
Citriodiol 42822-86-6	Repellent (Insekten)	1,5-2,5	Keine Angaben	39,2			
Benzaldehyd 100-52-7	Duftstoff	1,5	Gut	39,2		1,07	
Tridecanon 593-08-8	Repellent	4,5-5	Gut-mittel	18,6			

Details und Referenzen siehe Tabellen 1 bis 8: Kriterien für ein Ranking der Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.

Abb. 6: Chemische Strukturen und CAS-Nummern von 12 Kandidatenstoffen für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.

 <p>DEET (CAS 134-62-3)</p>	 <p>Icaridin (CAS 119515-38-7)</p>	 <p>EBAAP (CAS 52304-36-6)</p>
 <p>Isophoron (CAS 78-59-1)</p>	 <p>Linalool (CAS 78-70-6)</p>	 <p>Benzaldehyd (CAS 100-52-7)</p>
 <p>Citriodiol (CAS 42822-86-6)</p>	 <p>Microcystin-LR (CAS 101043-37-2)</p>	 <p>Hypoxanthin-3-N-oxid (CAS 19765-65-2)</p>
 <p>Laurinsäure (CAS 143-07-7)</p>	 <p>D-Limonen (CAS 5989-27-5)</p>	 <p>Tridecanon (CAS 593-08-8)</p>

Für die 12 Kandidatenstoffe (Abb. 6) erfolgte abschließend ein Ranking hinsichtlich ihrer Relevanz und Eignung für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2 anhand der in Kap. 5.1 diskutierten Kriterien. Tabelle 11 listet zuerst diejenigen Kandidatenstoffe, die den folgenden Aspekten am besten genügen:

- Bioverfügbarkeit im Wasser (Tab. 5),
- Persistenz (Tab. 6),
- Gewässerrelevanz (Tab. 7),
- Aquatische Toxizität (Tab. 8),
- Technische Verfügbarkeit, etablierte Analytik (Tab. 9).

Tab. 11: Ranking von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2.

Chemikalie	Wissenschaftliche und technische Eignung als Testsubstanz zur Prüfung der vermuteten Infochemikalieneffekte im experimentellen Projektteil 2
DEET 134-62-3	PT 19 Biozid Deutliche Gewässerrelevanz (in den USA: PEC/PNEC >0,5)
Icaridin 119515-38-7	PT 19 Biozid Testsubstanz in einschlägigen Katalogen nicht auffindbar
EBAAP 52304-36-6	PT 19 Biozid Geringe akute aquatische Toxizität (>100 mg/L) Unbestimmte Gewässerrelevanz (keine Monitoring-Daten) Testsubstanz in einschlägigen Katalogen nicht auffindbar
Isophoron 78-59-1	Natürliche und anthropogene (HPV) Infochemikalie (Lockstoff)
Linalool 78-70-6	Phasing-out Biozid Pflanzlicher Duftstoff
Citriodiol 42822-86-6	PT 19 Biozid Unbestimmte Gewässerrelevanz (keine Monitoring-Daten) Testsubstanz in einschlägigen Katalogen nicht auffindbar
Microcystin-LR 101043-37-2	Natürlicher Abwehrstoff Unbestimmte Gewässerrelevanz (keine Monitoring-Daten) Testsubstanz in einschlägigen Katalogen nicht auffindbar
Benzaldehyd 100-52-7	Anthropogener Lockstoff Unbestimmte Gewässerrelevanz (keine Monitoring-Daten) Oxidation in der wässrigen Phase zu Benzoesäure
Hypoxanthin-3-N-oxid 19765-65-2	Natürlicher Schreckstoff Testsubstanz sehr teuer
Laurinsäure 143-07-7	PT 19 Biozid Unbestimmte Gewässerrelevanz (keine Monitoring-Daten) Hohe akute aquatische Toxizität (<1 mg/L)
D-Limonen 5989-27-5	Anthropogener Duftstoff Hoher log K_{ow} von 4,5 Hohe akute aquatische Toxizität (<1 mg/L) Unbestimmte Gewässerrelevanz (Canadian Categorization Results (OECD, 2012b))
Tridecanon 593-08-8	Anthropogener Duftstoff Hoher log K_{ow} von 4,8 Hohe akute aquatische Toxizität (<1 mg/L) Unbestimmte Gewässerrelevanz (Canadian Categorization Results (OECD, 2012b)) Unbestimmte Gewässerrelevanz (keine Monitoring-Daten)

Befunde und Einschränkungen, die die Entscheidung für Stoffe als Testsubstanzen zur Prüfung der vermuteten Infochemikalieneffekte im experimentellen Projektteil 2 beeinflussen können, sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Nach Abwägung der verschiedenen Vor- und Nachteile, werden drei PT 19 Repellentien als geeignete Testsubstanzen im Projektteil 2 empfohlen:

1. DEET,
2. Icaridin,
3. EBAAP.

Optional kann auch die Testung von Isophoron, einem natürlichen Lockstoff und gleichzeitig eine anthropogene HPV-Chemikalie, erwogen werden. Ein bestärkendes Argument ist, dass Isophoron u.a. als Lösemittel verwendet wird, ebenso wie zunächst DEET. Einschränkend ist zu beachten, dass Isophoron als Lockstoff, nicht als Repellent, wirken soll (von Elert, 2012) und daher mit den vorgesehenen Testverfahren möglicherweise nicht effektiv erfasst werden kann.

In Abhängigkeit von Umfang (Zeit und Budget) des experimentellen Projektteils 2 können weitere Stoffe, insbesondere in der oberen Hälfte der Tabelle 11, als mögliche Testsubstanzen empfohlen werden. Bei positiven Befunden können gegebenenfalls in einem zweiten Schritt auch weitere Stoffe geprüft werden. Die jeweils besten Testsubstanzen können in Abhängigkeit von der tatsächlichen experimentellen Strategie variieren. Um den entsprechenden Intentionen zu genügen, sollten für die weitere Auswahl der Testsubstanzen für den experimentellen Projektteil 2 die Angaben in den Tabellen 10 und 11 (Details und Referenzen: siehe Tabellen 1 bis 9) berücksichtigt werden.

6 Vorschlag möglicher Endpunkte in Labortests zur Erfassung von Infochemikalieneffekten

Die Messung von Infochemikalieneffekten ist bisher vornehmlich ein Anliegen der Grundlagenforschung in der chemischen Ökologie. Dabei werden einzelne Stoffe und spezifische Effekte detailliert untersucht. Ein systematischer Ansatz fehlt bisher. Für ein ökotoxikologisches Screening vieler Stoffe auf ihr mögliches Potential für Infochemikalieneffekte müsste zuerst eine geeignete Methode entwickelt werden. Um entsprechende Gefahren für Nichtzielorganismen identifizieren und abschätzen zu können, bedarf es eines differenzierten Vorgehens (Klaschka, 2009). Es empfiehlt sich zum aktuellen Zeitpunkt, einem pragmatischen Ansatz wie in Projektteil 2 geplant zu folgen, um die Relevanz des Infochemikalieneffekts abzuschätzen. Im Folgenden soll darüber hinaus aufgrund von theoretischen Überlegungen ein systematischer Ansatz vorgestellt werden, der in der Zukunft weiter verfolgt werden könnte. Denn für einen möglichen regulatorischen Einsatz erscheint eine gestufte Kombination mehrerer Testsysteme vorteilhaft, die verschiedene Stoffgruppen erfassen können.

Eine sinnvolle Zusammenstellung möglicher Endpunkte zur Erfassung von Infochemikalieneffekten orientiert sich an der Sequenz der Reaktionsschritte und Prozesse, die mögliche Schadwirkungen auslösen können. Das Konzept der **Adverse Outcome Pathways (AOP)** verbindet toxikologische Wirkmechanismen durch eine Kaskade von Interaktionen auf dem molekularen und zellulären Level über Auswirkungen auf Organe mit unerwünschten Symptomen bei Organismen oder Populationen (National Toxicology Program, 2004; Collins et al., 2008; Ankley et al., 2010).

Voraussetzung für Infochemikalieneffekte ist die Geruchswahrnehmung, die auch in Invertebraten (Sato et al., 2008; Chatterjee et al., 2009) auf der Bindung von Geruchstoffmolekülen an Rezeptoren in olfaktorisch sensorischen Neuronen (OSN) basiert (Park et al., 2002; Su et al., 2009; Wachowiak, 2011). Die Bindung von Geruchstoffmolekülen an olfaktorische Rezeptoren kann eine Signaltransduktionskaskade auslösen, die transmembranale Kanäle öffnet und durch einem Influx von Kationen in die OSN zu einer zellulären Depolarisation führt (Park et al., 2002; Touhara, 2009). Wenn die Depolarisation stark genug ist, entsteht ein Aktionspotential und wird bis zum Gehirn geleitet, wo physiologische oder morphologische Effekte oder ein bestimmtes Verhalten ausgelöst werden können (Park et al., 2002; Touhara, 2009). Ähnliche Rezeptoren wie in Insekten wurden auch im Genom von *D. pulex* gefunden und sind sehr wahrscheinlich für die Chemorezeption bei Daphnien zuständig (Penalva-Arana et al., 2009). Der Kationeninflux aufgrund der Öffnung der transmembranalen Kanäle in die OSN bewirkt Änderungen des extrazellulären Aktionspotentials der Neuronen, die mit elektrophysiologischen Techniken, insbesondere Elektroantennogrammen (EAG) und Elektroolfaktogrammen (EOG), gemessen werden können (Manzini et al., 2002; Park et al., 2002; Klaschka, 2009; Chatterjee et al., 2009; Touhara, 2009; Simbeya et al., 2012).

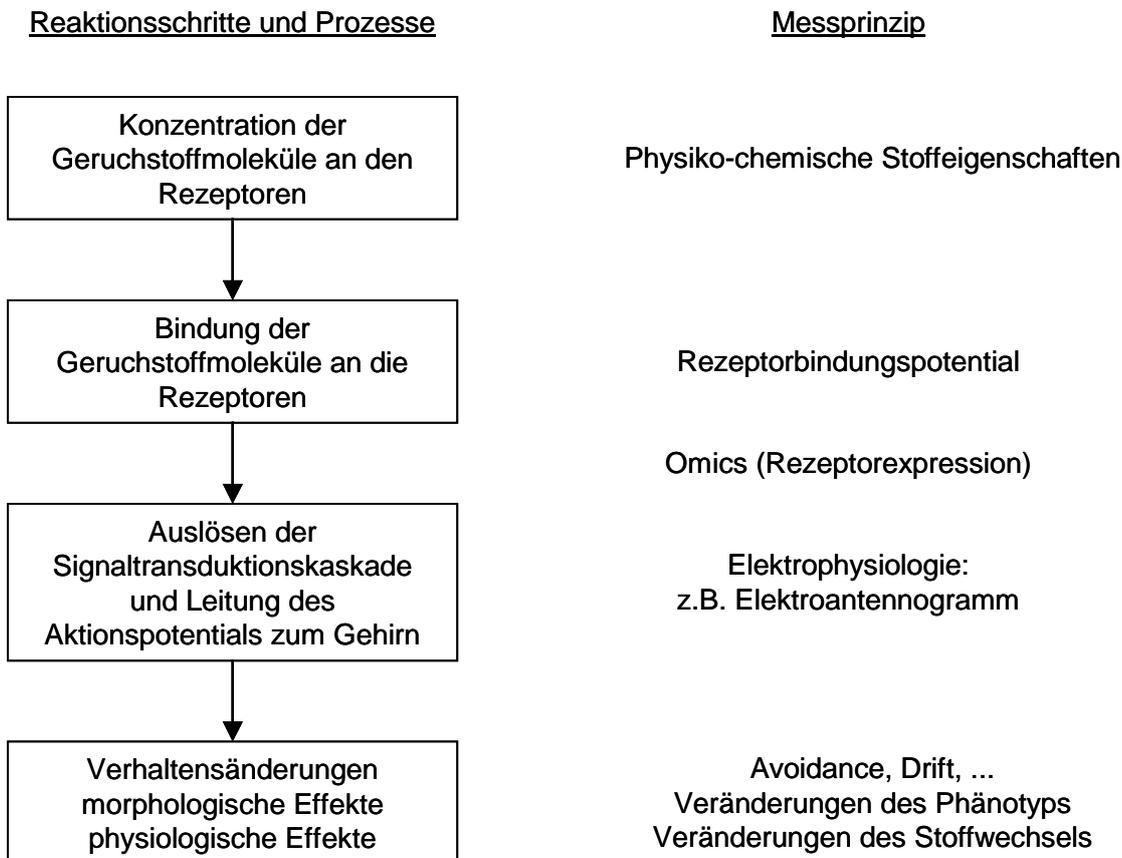
Abbildung 7 skizziert den wahrscheinlichen AOP für Infochemikalieneffekte und enthält Vorschläge für Labortests zur Erfassung der sequentiellen Prozesse:

1. Notwendige Voraussetzung für einen Infochemikalieneffekt ist eine Interaktion mit olfaktorischen Rezeptoren. Daher ist ein Rezeptorbindungstest ein sinnvoller erster Schritt

zur Identifizierung potentieller Infochemikalien (Buck und Axel, 1991; Krautwurst et al., 1998; Zhao und Firestein, 1999; Park et al., 2002; Luu et al., 2004; Alioto und Ngai, 2005; Sato et al., 2008; Su et al., 2009; Chatterjee et al., 2009; Wachowiak, 2011; Bohbot und Dickens, 2012). Omics-Verfahren bieten alternative Messprinzipien, die Aussagen zur Rezeptorexpression erlauben (Buck und Axel, 1991; Zhao und Firestein, 1999; Alioto und Ngai, 2006; Penalva-Arana et al., 2009; Denslow et al., 2012).

2. Diejenigen Stoffe, die an olfaktorische Rezeptoren binden, können mögliche Infochemikalienwirkungen nach Auslösen der Rezeptoren hervorrufen. Hier bieten sich elektrophysiologische Techniken (EAG) an (Linster und Hasselmo, 1999; Iida und Kashiwayanagi, 1999; Manzini et al., 2002; Park et al., 2002; Manzini und Schild, 2003; Thierney et al., 2006; Klaschka, 2009; Su et al., 2009; Chatterjee et al., 2009; Touhara, 2009; Schwarzenberger et al., 2009; Wachowiak, 2011; Simbeya et al., 2012).
3. Diejenigen Stoffe, die sowohl an olfaktorische Rezeptoren binden als auch die Signaltransduktionskaskade auslösen, können Infochemikalieneffekte auf Organismen und Populationen ausüben. Bevorzugt sollten Endpunkte zum Verhalten, z.B. Vermeidung oder Auslösung organischer Drift, herangezogen werden (Stirling und Roff, 2000; Roozen und Lüring, 2001; Speedie und Gerlai, 2008; Rinke und Petzoldt, 2008; Parra et al., 2009; Maximino et al., 2010; Willis, 2011; Gutierrez et al., 2012), weil sie wahrscheinlich weniger Spezies-spezifisch als vielmehr generelle physiologische oder morphologische Symptome sind (Hunter und Pyle, 2004). Damit bieten Beobachtungen des Verhaltens der Testorganismen eine größere Chance auf ökologische Übertragbarkeit in der Umwelt (Kleiven et al., 1996; Rautio et al., 2003; Lauridsen und Friberg, 2005; Vos et al., 2006; Hawkins et al., 2007; Watson et al., 2007; Brzezinski et al., 2010; Hauser et al., 2011; Gutierrez et al., 2012; Agatz et al., 2012).

Abb. 7: Entwurf eines Adverse Outcome Pathway (AOP) für Infochemikalieneffekte mit Vorschlägen für Labortests zur Erfassung der sequentiellen Prozesse.



Im Hinblick auf den Einsatz einer minimalen Anzahl von Tierversuchen ist eine Teststrategie erstrebenswert, die mit in vitro Tests (Rezeptorbindung, Rezeptorexpression) beginnt und stufenweise, nur bei positiven Befunden, bis zu in vivo Studien mit sensitiven Populationen gesteigert wird. Noch ist dieses Vorgehen für Infochemikalienwirkungen nicht realisierbar, weil in vitro Verfahren mit Geruchsrezeptoren und elektrophysiologische Methoden, z.B. EAG, noch nicht für die Routineanwendung verfügbar sind. Aus pragmatischen Erwägungen sollen daher etablierte und empfindliche Verhaltenstests im experimentellen Projektteil 2 eingesetzt werden:

1. Verhaltenstest bei Daphnien (Vertikalwanderung),
2. Aggregation aquatischer Lungenschnecken,
3. organismische Drift von Libellenlarven und Gammarus-Larven.

Mit diesen Testverfahren werden die vielfältigen Rezeptoren und diverse Effekte mit Auswirkungen auf Individuen und Populationen integriert. Es wird der Schwierigkeit Rechnung getragen, dass verschiedene Messprinzipien notwendig sind, um verschiedene Infochemikalieneffekte zu erfassen. Es ist zu erwarten, dass die Ergebnisse dieser Untersuchungen wesentlich dazu beitragen werden, die folgenden Zielfragen dieses Vorhabens zu beantworten:

1. Ist der Infochemikalieneffekt eine relevante Wirkung von PT 19 Bioziden?

2. Mit welcher experimentellen Teststrategie können Infochemikalieneffekte im Labor nachgewiesen werden?

Stoffe, die in den vorgeschlagenen Verhaltenstests positive Ergebnisse zeigen, verfügen über ein erhebliches Potential für Infochemikalieneffekte, die auch in der Umwelt zum Tragen kommen können. Weitere Untersuchungen sowie eine Überwachung der Expositionen gefährdeter Biota können dann angezeigt sein.

7 Ausblick

Ökologische Relevanz von Infochemikalieneffekten:

Um die Befunde des experimentellen Projektteils 2 adäquat einordnen zu können, ist es wünschenswert, eine umfassende Bestandsaufnahme der Wirkungen auf aquatische Populationen sowohl der gewählten Testsubstanzen als auch geeigneter Vergleichssubstanzen zusammenzustellen. Zukünftige Literatur, die quantitative Angaben zu Veränderungen im Ökosystem durch eine veränderte chemische Kommunikation macht, wird sehr wichtig sein, um die ökologische Relevanz der vermuteten Infochemikalieneffekte im ökotoxikologischen Kontext zu beurteilen.

Entwicklung von in vitro Testverfahren zur Detektion von potentiellen Infochemikalien:

Der Fortschritt bei Rezeptorbindungsstudien, auch unter Berücksichtigung von Bindungen an Transferproteine, die einer Rezeptorinteraktion vorgeschaltet sein können, sowie die Entwicklung von Rezeptorexpressionssystemen (omics), kann in wenigen Jahren zu leistungsfähigen Screeningmethoden auch für eine größere Anzahl von Kandidatenstoffen mit vermuteten Infochemikalieneffekten führen.

Anwendung von chemometrischen Analysen zur Identifizierung weiterer Stoffe mit möglichen Infochemikalieneffekten anhand funktioneller Ähnlichkeiten mit bekannten und wichtigen Infochemikalien (chemische Strukturen und physiko-chemische Profile):

Grundsätzlich ist denkbar, der Sequenz der Labortests ein Screening anhand physiko-chemischer Eigenschaften, z.B. (Brossard et al., 2002) und/oder struktureller Ähnlichkeiten (OECD, 2012a) der Stoffe voranzustellen, die über überschwellige Konzentrationen der Geruchstoffmoleküle an den Rezeptoren informieren. Die Ableitung und Überprüfung geeigneter Kennwerte bedarf aber entsprechender experimenteller Daten, die bisher nicht in ausreichendem Umfang vorliegen. Damit ist ein solches Screening auf potentielle Infochemikalieneffekte noch Zukunftsmusik.

8 Präsentation der Ergebnisse

Sachstandbericht:

Am 12.07.2012 wurde ein Sachstandbericht mit einer tabellarischen Zusammenstellung von PT 19 Bioziden und anderen Stoffen mit berichteten Infochemikalieneffekten vorgelegt. Anhand vorläufiger, d.h. nicht konsolidierter Informationen zu physiko-chemischen Eigenschaften (Wasserlöslichkeit, $\log K_{ow}$, Henry Konstante), Persistenz (biologische Abbaubarkeit, hydrolytische Stabilität), Gewässerrelevanz (Verteilung in der Umwelt (Wasser, Sediment, Boden, Luft), Monitoring) und Wirkungen auf aquatische Organismen (akute und chronische Effekte) erfolgte ein Ranking der Stoffe mit der Auswahl von 12 Stoffen als Kandidaten für experimentelle Untersuchungen von Infochemikalieneffekten im experimentellen Projektteil 2. Im weiteren Projektverlauf wurden die vorliegenden Informationen mittels umfangreicher Datenbank- und Literaturrecherchen überprüft und ergänzt, so dass profunde Empfehlungen für geeignete Testsubstanzen erarbeitet und mögliche Endpunkte in Labortests zur Erfassung von Infochemikalieneffekten vorgeschlagen werden konnten.

Präsentation bei der gemeinsamen Jahrestagung der SETAC GLB und der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der GDCh:

Die erste Session zum Thema Infochemikalien bei einer Tagung zur Ökotoxikologie im September 2012 in Leipzig war ein willkommener Anlass zur Präsentation der Ergebnisse der Literaturstudie (Projektteil 1) in einem Vortrag: „Wirkungsrelevanz von Repellentien (Produktart 19) und anderen Infochemikalien für Nichtzielorganismen in Oberflächengewässern“ .

Die Session unter der Leitung von Ursula Klaschka (Hochschule Ulm) und Rüdiger Berghahn (UBA, Berlin) umfasste 5 Beiträge zu Infochemikalieneffekten in aquatischen und terrestrischen Ökosystemen:

1. Der Infochemikalieneffekt: theoretisches Konstrukt oder reales Problem für das Ökosystem?
Vortragende: Ursula Klaschka, Hochschule Ulm
2. Wirkungsrelevanz von Repellentien (Produktart 19) und anderen Infochemikalien für Nichtzielorganismen in Oberflächengewässern
Vortragende: Monika Nendza, Analytisches Laboratorium
3. Phänotypische Plastizität in Daphnien – eine induzierbare Verteidigung gegen Räuber und mögliche Störungen durch Xenobiotika
Vortragender: Eric Von Elert, Universität Köln
4. Auf Insekten basierende Biosensoren für in situ-Messungen von gering konzentrierten flüchtigen Substanzen
Vortragender: Matthias Schott, Universität Gießen
5. Studie für biomimetische in-situ SOMMSA Anwendungen von Insekten
Vortragender: Christoph Wehrenfennig, Universität Gießen

Die Neuartigkeit und die Themenvielfalt der Session haben dabei aus den parallelen Veranstaltungen immerhin mehr als 50 Tagungsteilnehmer und -teilnehmerinnen angezogen, die interessierte Fragen stellten und lebhaft Diskussionen führten.

UBA-Fachgespräch „Infochemikalien in Oberflächengewässern“ am 13. September 2012 um 14:00 bis 15:30 Uhr im UFZ Leipzig:

Das Fachgespräch fand unmittelbar im Anschluss an die gemeinsame Jahrestagung der Society of Environmental Toxicology and Chemistry – German Language Branch (SETAC-GLB) und der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der GDCh statt. Wie von der Wahl des Tagungsorts und des Termins erhofft, war das Spektrum der insgesamt 22 Teilnehmerinnen und Teilnehmer entsprechend weit gefasst und reichte vom Umweltbundesamt (UBA), über die Bundesanstalt für Gewässerkunde, die Fraunhofer Gesellschaft, das UFZ Leipzig, die Universitäten Köln und Gießen bis hin zur Industrie.

Nach einer kurzen Einführung in Definition und mögliche Konsequenzen des Infochemikalieneffektes - in diesem Fall der Störung der Geruchskommunikation bei aquatischen Organismen durch anthropogene Chemikalien - wurden die Ergebnisse der im Auftrag des UBA durchgeführten Literaturstudie vorgestellt. Ziel dieser Studie war u.a. die Identifizierung von 3 anthropogenen Chemikalien, die von Art und Gewässerrelevanz für eine Testung im Labor im Folgevorhaben (Projektteil 2) geeignet sein könnten.

In der Liste der PT19 Biozide und anderen Stoffe, die für experimentelle Untersuchungen des Chemikalieneffektes am ehesten in Frage kommen, stehen DEET (134-62-3), Icaridin (119515-38-7) und EBAAP (52304-36-6) ganz oben. Zwar wird DEET vermutlich aufgrund der Humantoxizität durch Icaridin ersetzt werden, für DEET liegen jedoch sehr viele Umweltdaten vor, die eine Übertragung von möglicherweise adversen Effekten aus Laborexperimenten auf das Freiland erleichtern würden. Auch wenn beim Eintragsweg von Repellentien der Schwerpunkt auf Abwasserbehandlungsanlagen liegt und dort von einer weitgehenden Eliminierung ausgegangen wird, legen die mit dem Verteilungsmodell in EpiSuite 4.1 (US EPA, 2011) vorgenommenen Berechnungen sowie Monitoringdaten nahe, dass bei Steady-State etwa 20 % der Stoffe im Wasser zu finden sind.

Die Frage aus dem Kreis der Teilnehmer und Teilnehmerinnen, ob nicht erst ein Testsystem vorhanden sein müsse, bevor man Stoffe teste, wurde dahingehend beantwortet, dass für die 3 ausgewählten Chemikalien zunächst etablierte Verhaltenstests zur Vertikalwanderung von Daphnien, zur Aggregation von Wasserschnecken sowie ein System zur Erfassung organismischer Drift bei Fließgewässer-Insekten eingesetzt werden sollen. Für die beiden ersten Tests sind bereits Positivkontrollen (Fischkairomon bzw. Attraktantien (Futterlockstoff)) verfügbar. Die im Projektteil 1 recherchierten ökotoxikologischen Daten zu konventionellen Wirkungen der Kandidatenstoffe sind für die Stoffauswahl wichtig, weil nur Substanzen in Konzentrationen mit ausschließlichem Infochemikalieneffekt getestet werden sollen, die Testorganismen nicht aufgrund ihrer Giftwirkung meiden.

Überlegungen zur Einbeziehung von Ergebnissen von Verhaltenstests oder anderen Nachweisen von Infochemikalienwirkungen für die PNEC Berechnung sind in diesem Stadium verfrüht, weil derzeit noch gar nicht klar ist, ob und wie relevant der Infochemikalieneffekt überhaupt ist.

Screening auf Rezeptor-Ebene ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt „Zukunftsmusik“. Die Entwicklungen auf diesem Gebiet sind zwar enorm, aber vermutlich erst in einigen Jahren unter Einbeziehung der diesbezüglichen Experten erfolgreich weiter zu verfolgen. Deshalb werden derzeit Verhaltenstests als pragmatischer Ansatz gesehen, zumal die Wirkungen sich auch schnell abbilden. Drift, auch wenn sie für Organismen sinnvoll ist, um

Schadstoffeinträgen auszuweichen bzw. sie zu überleben, sind immer ein direkter Nachweis, dass die Effekte relevant für das Ökosystem sind.

Bei den Verhaltenstests sollten allerdings auch Lerneffekte berücksichtigt werden. Insgesamt sind Testsysteme zu präferieren, die schon in vergleichbaren Zusammenhängen etabliert worden sind.

Der Fachbereichleiter (FB IV) des UBA, Herr Steinhäuser regte an, ein weiteres Fachgespräch schon deutlich vor Abschluss des Projektteils 2 abzuhalten, um so die fachlich Interessierten auf dem Laufenden zu halten.

Abschlussbericht:

Die vorliegende Version des Abschlussberichts des Projektteils 1 (Literaturstudie) wurde nach dem UBA-Fachgespräch „Infochemikalien in Oberflächengewässern“ am 13. September 2012 erstellt. Die in den Diskussionen gewonnenen Erkenntnisse und Anregungen wurden in den Abschlussbericht eingearbeitet. Der Abschlussbericht wurde dem UBA am 28.09.2012 vorgelegt.

Publikationen:

Die Ergebnisse dieses Vorhabens werden nach Abstimmung und Freigabe durch den Auftraggeber in der Zeitschrift UMWELT des BMU und in internationalen Fachzeitschriften (peer review) veröffentlicht.

Quellenverzeichnis

- Agatz, A., Hammers-Wirtz, M., Gabsi, F., Ratte, H.T., Brown, C.D., Preuss, T.G., 2012. Promoting effects on reproduction increase population vulnerability of *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 1604-1610.
- Alioto, T.S., Ngai, J., 2005. The odorant receptor repertoire of teleost fish. *BMC Genomics* 173.
- Alioto, T.S., Ngai, J., 2006. The repertoire of olfactory C family G protein-coupled receptors in zebrafish: candidate chemosensory receptors for amino acids. *BMC Genomics* 309.
- Alvarez, D.A., Rosen, M.R., Perkins, S.D., Cranor, W.L., Schroeder, V.L., Jones-Lepp, T.L., 2012. Bottom sediment as a source of organic contaminants in Lake Mead, Nevada, USA. *Chemosphere* 88, 605-611.
- Ankley, G.T., Bennet, R.S., Erickson, R.J., Hoff, D.J., Hornung, M.W., Johnson, R.D., Mount, D.R., Nichols, J.W., Russom, C.L., Schmieder, P.K., Serrano, J.A., Tietge, J.E., Villeneuve, D.L., 2010. Adverse outcome pathways: A conceptual framework to support ecotoxicology research and risk assessment. *Environ. Toxicol. Chem.* 29, 730-741.
- Aronson, D., Weeks, J., Meylan, B., Guiney, P.D., Howard, P.H., 2012. Environmental release, environmental concentrations, and ecological risk of N,N-diethyl-m-toluamide (DEET). *Integr. Environ. Assess. Manag.* 8, 135-166.
- Bailey, R.J.E., Birkett, M.A., Ingvarsdottir, A., Mordue, A.J., Mordue, W., O'Shea, B., Pickett, J.A., Wadhams, L.J., 2006. The role of semiochemicals in host location and non-host avoidance by salmon louse (*Lepeophtheirus salmonis*) copepodids. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 63, 448-456.
- Bohbot, J.D., Dickens, J.C., 2012. Odorant receptor modulation: Ternary paradigm for mode of action of insect repellents. *Neuropharmacology* 62, 2086-2095.
- Brausch, J.M., Rand, G.M., 2011. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere* 82, 1518-1532.
- Brönmark, C., Hansson, L.A., 2000. Chemical communication in aquatic systems: an introduction. *Oikos* 88, 103-109.
- Brossard, C., Rousseau, F., Dumont, J.P., 2002. Oil-water partition coefficient of odorants: reliable index for smell but deceptive for odor rating! *Food Qual. Pref.* 13, 65-72.
- Brzezinski, T., Dawidowicz, P., von Elert, E., 2010. The role of food quality in clonal succession in *Daphnia*: an experimental test. *Oecologia* 164, 379-388.
- Buck, L., Axel, R., 1991. A novel multigene family may encode odorant receptors: A molecular basis for odor recognition. *Cell* 65, 175-187.
- Bürgi, D., Knechtenhofer, L., Meier, I., Giger, W., 2007. Projekt BIOMIK: Biozide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässern. Teilprojekt 1: Priorisierung von bioziden Wirkstoffen. Objekt-Nr. 04.102.
- Burks, R.I., Lodge, D.M., 2002. Cued In: Advances and opportunities in freshwater chemical ecology. *J. Chem. Ecol.* 28, 1901-1917.
- Chatterjee, A., Roman, G., Hardin, P., 2009. Go contributes to olfactory reception in *Drosophila melanogaster*. *BMC Physiology* 22.

- ChemProp, 2012. <http://www.ufz.de/index.php?en=6738>.
- Chivers, D.P., Brown, D.E., Ferrari, M.C.O., 2012. The evolution of alarm substances and disturbance cues in aquatic animals, in: Brönmark, C., Hansson, L.A. (Eds.), *Chemical Ecology in Aquatic Systems*. Oxford University Press.
- Chivers, D.P., Mirza, R.S., 2001. Predator diet cues and the assessment of predation risk by aquatic vertebrates: a review and prospectus, in: Marchlewska-Koj, A., Lepri, J.J., Müller-Schwarze, D. (Eds.), *Chemical Signals in Vertebrates 9*. Plenum Press, New York.
- Collins, F., Gray, G.N., Bucher, J.R., 2008. Transforming environmental health protection. *Science* 319, 906-907.
- Costanzo, S.D., Watkinson, A.J., Murby, E.J., Kolpin, D.W., Sandstrom, M.W., 2007. Is there a risk associated with the insect repellent DEET (N,N-diethyl-m-toluamide) commonly found in aquatic environments? *Sci. Tot. Environ.* 384, 214-220.
- Denslow, N.D., Griffitt, R.J., Martyniuk, C.J., 2012. Advancing the Omics in aquatic toxicology: SETAC North America 31st Annual Meeting. *Ecotox. Environ. Saf.* 76, 1-2.
- ECHA, 2012. Information on Chemicals. <http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/registered-substances>.
- European Commission, 2012. CIRCABC Communication and Information Resource Centre for Administrations, Businesses and Citizens. <https://circabc.europa.eu/w/browse/de862b97-4d42-40cc-82e2-51c6acb09bec>.
- Ferrari, M.C.O., Wisenden, B.D., Chivers, D.P., 2010. Chemical ecology of predator-prey interactions in aquatic ecosystems: a review and prospectus. *Canad. J. Zoology* 88, 698-724.
- FGG Elbe, 2012. Datenportal der Flussgebietsgemeinschaft Elbe. <http://176.28.42.206/FisFggElbe/content/start/BesucherUnbekannt.action>.
- Focazio, M.J., Kolpin, D.W., Barnes, K.K., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Thurman, M., 2008. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States – II) Untreated drinking water sources. *Sci. Tot. Environ.* 402, 201-216.
- Gurbuz, F., Metcalf, J.S., Gul Karahan, A., Codd, G.A., 2009. Analysis of dissolved microcystins in surface water samples from Kovada Lake, Turkey. *Sci. Tot. Environ.* 407, 4038-4046.
- Gutierrez, M.F., Paggi, J.C., Gagneten, A.M., 2012. Infodisruptions in predator-prey interactions: Xenobiotics alter microcrustaceans responses to fish infochemicals. *Ecotox. Environ. Saf.* 81, 11-16.
- Hanazato, T., Dodson, S.I., 1995. Synergistic effects of low oxygen concentration, predator kairomone, and a pesticide on the cladoceran *Daphnia pulex*. *Limnol. Oceanograph.* 40, 700-709.
- Hauser, R., Wiergowski, M., Kaliszan, M., Gos, T., Kernbach-Wightton, G., Studniarek, M., Jankowski, Z., Namie+onik, J., 2011. Olfactory and tissue markers of fear in mammals including humans. *Medical Hypotheses* 77, 1062-1067.
- Hawkins, L.A., Magurran, A.E., Armstrong, J.D., 2007. Innate abilities to distinguish between predator species and cue concentration in Atlantic salmon. *Animal Behaviour* 73, 1051-1057.
- Hunter, K., Pyle, G.G., 2004. Morphological responses of *Daphnia pulex* to *Chaoborus americanus* kairomone in the presence and absence of metals. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1311-1316.

- Iida, A., Kashiwayanagi, M., 1999. Responses of *Xenopus laevis* water nose to water-soluble and volatile odorants. *J. Gen. Physiol.* 114, 85-92.
- IKSR, 2011. Anlage zum IKSR-Bericht Nr. 183. 1-22.
- Jang, M.H., Ha, K., Joo, G.J., Takamura, N., 2003. Toxin production of cyanobacteria is increased by exposure to zooplankton. *Freshwater Biol.* 48, 1540-1550.
- Jang, M.H., Jung, J.M., Takamura, N., 2007. Changes in microcystin production in cyanobacteria exposed to zooplankton at different population densities and infochemical concentrations. *Limnol. Oceanograph.* 52, 1454-1466.
- Keil, R., Salemme, K., Forrest, B., Neibauer, J., Logsdon, M., 2011. Differential presence of anthropogenic compounds dissolved in the marine waters of Puget Sound, WA and Barkley Sound, BC. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2404-2411.
- Kingsbury, J.A., Delzer, G.C., Hopple, J.A., 2008. Anthropogenic organic compounds in source water of nine community water systems that withdraw from streams, 2002-05. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2008-5208, 1-66.
- Klaschka, U., 2008. The infochemical effect: a new chapter in ecotoxicology. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 15, 448-458.
- Klaschka, U., 2009. A new challenge: development of test systems for the infochemical effect. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16, 370-388.
- Klaschka, U., Kolossa-Gehring, M., 2007. Fragrances in the environment: pleasant odours for nature? *Environ. Sci. Pollut. Res.* 14, 44-52.
- Kleiven, O.T., Larsson, P., Hobaek, A., 1996. Direct distributional response in *Daphnia pulex* to a predator kairomone. *J. Plankton Res.* 18, 1341-1348.
- Knepper, T.P., 2004. Analysis and fate of insect repellents. *Water Sci. Technol.* 50, 301-308.
- Kraft, S.A., 2009. Naive Prey versus Nonnative Predators: A Role for Behavior in Endangered Species Conservation, All Graduate Theses and Dissertations, Paper 442, Utah State University.
- Krang, A.S., Ekerholm, M., 2006. Copper reduced mating behaviour in male shore crabs (*Carcinus maenas* (L.)). *Aquat. Toxicol.* 80, 60-69.
- Krautwurst, D., Yau, K.W., Reed, R.R., 1998. Identification of ligands for olfactory receptors by functional expression of a receptor library. *Cell* 95, 917-926.
- Lauridsen, R.B., Friberg, N., 2005. Stream macroinvertebrate drift response to pulsed exposure of the synthetic pyrethroid lambda-cyhalothrin. *Environ. Toxicol.* 20, 513-521.
- Linster, C., Hasselmo, M.E., 1999. Behavioral responses to aliphatic aldehydes can be predicted from known electrophysiological responses of mitral cells in the olfactory bulb. *Physiol. Behavior* 66, 497-502.
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Gawlik, B.M., 2010. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res.* 44, 4116-4126.

- Lürling, M., 2012. Infodisruption: pollutants interfering with the natural chemical information conveyance in aquatic systems, in: Brönmark, C., Hansson, L.A. (Eds.), *Chemical Ecology in Aquatic Systems*. Oxford University Press.
- Lürling, M., Scheffer, M., 2007. Info-disruption: pollution and the transfer of chemical information between organisms. *Trends in Ecology and Evolution* 22, 374-379.
- Luu, P., Acher, F., Bertrand, H.O., Fan, J., Ngai, J., 2004. Molecular determinants of ligand selectivity in a vertebrate odorant receptor. *J. Neurosci.* 24, 10128-10137.
- Manzini, I., Peters, F., Schild, D., 2002. Odorant responses of *Xenopus laevis* tadpole olfactory neurons: a comparison between preparations. *J. Neurosci. Meth.* 121, 159-167.
- Manzini, I., Schild, D., 2003. cAMP-independent olfactory transduction of amino acids in *Xenopus laevis* tadpoles. *J. Physiol.* 551, 115-123.
- Maximino, C., Marques de Brito, T., Waneza da Silva Batista, A., Herculano, A.M., Morato, S., Gouveia Jr, A., 2010. Measuring anxiety in zebrafish: A critical review. *Behav. Brain Res.* 214, 157-171.
- McDermott, C.M., Feola, R., Plude, J., 1995. Detection of cyanobacterial toxins (microcystins) in waters of northeastern Wisconsin by a new immunoassay technique. *Toxicon* 33, 1433-1442.
- National Toxicology Program, 2004. A national toxicology program for the 21st century: A roadmap for the future, <http://ntp.niehs.nih.gov/go/vision>.
- OECD, 2012a. (Q)SAR Application Toolbox (version 2.3). <http://www.oecd.org/env/existingchemicals/qsar>.
- OECD, 2012b. eChemPortal. http://www.echemportal.org/echemportal/index?pageID=0&request_locale=en.
- Park, K.C., Ochieng, S.A., Zhu, J., Baker, T.C., 2002. Odor discrimination using insect electroantennogram responses from an insect antennal array. *Chem. Senses.* 27, 343-352.
- Parra, K.V., Adrian, J., Gerlai, R., 2009. The synthetic substance hypoxanthine 3-N-oxide elicits alarm reactions in zebrafish (*Danio rerio*). *Behav. Brain Res.* 205, 336-341.
- Penalva-Arana, D.C., Lynch, M., Robertson, H.M., 2009. The chemoreceptor genes of the waterflea *Daphnia pulex*: many Grs but no Ors. *BMC Evol. Biol.* 9, 79.
- Pesticideinfo, 2012. PAN Pesticides Database. http://www.pesticideinfo.org/Search_Chemicals.jsp.
- Pohnert, G., Steinke, M., Tollrian, R., 2007. Chemical cues, defence metabolites and the shaping of pelagic interspecific interactions. *Trends in Ecology and Evolution* 22, 198-204.
- Rautio, M., Korhola, A., Zellmer, I.D., 2003. Vertical distribution of *Daphnia longispina* in a shallow subarctic pond: Does the interaction of ultraviolet radiation and Chaoborus predation explain the pattern? *Polar Biology* 26, 659-665.
- Rinke, K., Petzoldt, T., 2008. Individual-based simulation of diel vertical migration of *Daphnia*: A synthesis of proximate and ultimate factors. *Limnol. Ecol. Manag. Inland Wat.* 38, 269-285.
- Rodil, R., Quintana, J.B., Concha-Grana, E., Lopez-Mahia, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodriguez, D., 2012. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). *Chemosphere* 86, 1040-1049.
- Roozen, F., Lürling, M., 2001. Behavioural response of *Daphnia* to olfactory cues from food, competitors and predators. *J. Plankton Res.* 23, 797-808.

- Royal Society of Chemistry (RSC), 2012. ChemSpider. <http://www.chemspider.com/>.
- Rüdel, H., Knopf, B., 2012. Vorbereitung eines Monitoring-Konzepts für Biozide in der Umwelt. IME Bericht zu FKZ 360 04 036, Schmallingenberg, 06.02.2012.
- Sandstrom, M.W., Kolpin, D.W., Thurman, M., Zaugg, S.D., 2005. Widespread detection of N,N-diethyl-m-toluamide in U.S. streams: comparison with concentrations of pesticides, personal care products, and other organic wastewater compounds. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 1029-1034.
- Sato, K., Pellegrino, M., Nakagawa, T., Nakagawa, T., Vosshall, L.B., Touhara, K., 2008. Insect olfactory receptors are heteromeric ligand-gated ion channels. *Nature* 452, 1002-1006.
- Schriks, M., Heringa, M.B., van der Kooij, M.M.E., de Voogt, P., van Wezel, A.P., 2010. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Res.* 44, 461-476.
- Schwarzenberger, A., Courts, C., von Elert, E., 2009. Target gene approaches: Gene expression in *Daphnia magna* exposed to predator-borne kairomones or to microcystin-producing and microcystin-free *Microcystis aeruginosa*. *BMC Genomics* 10, 527.
- Simbeya, C.K., Csuzdi, C.E., Dew, W.A., Pyle, G.G., 2012. Electroantennogram measurement of the olfactory response of *Daphnia* spp. and its impairment by waterborne copper. *Ecotox. Environ. Saf.* 82, 80-84.
- Song, L., Chen, W., Peng, L., Wan, N., Gan, N., Zhang, X., 2007. Distribution and bioaccumulation of microcystins in water columns: A systematic investigation into the environmental fate and the risks associated with microcystins in Meiliang Bay, Lake Taihu. *Water Res.* 41, 2853-2864.
- Speedie, N., Gerlai, R., 2008. Alarm substance induced behavioral responses in zebrafish (*Danio rerio*). *Behav. Brain Res.* 188, 168-177.
- Stirling, G., Roff, D.A., 2000. Behaviour plasticity without learning: phenotypic and genetic variation of naive *Daphnia* in an ecological trade-off. *Animal Behaviour* 59, 929-941.
- Su, C.Y., Menuz, K., Carlson, J.R., 2009. Olfactory Perception: Receptors, Cells, and Circuits. *Cell* 139, 45-59.
- Svedsen, C.R., Quinn, T., Kolbe, D., 2004. Review of macroinvertebrate drift in lotic systems. Final Report for Wildlife Research Program.
- Terzic, S., Senta, I., Ahel, M., Gros, M., Petrovic, M., Barcelo, D., Müller, J., Knepper, T.P., Marti, I., Ventura, F., Jovancic, P., Jabucar, D., 2008. Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. *Sci. Tot. Environ.* 399, 66-77.
- Thierney, K.B., Ross, P.S., Jarrard, H.E., Delaney, K.R., Kennedy, C.J., 2006. Changes in juvenile coho salmon electro-olfactogram during and after short-term exposure to current-use pesticides. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 2809-2817.
- Touhara, K., 2009. Insect olfactory receptor complex functions as a ligand-gated ionotropic channel. *Ann. NY Acad. Sci.* 1170, 177-180.
- Umweltbundesamt, 2003. Empfehlung zum Schutz von Badenden vor Cyanobakterien-Toxinen. *Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz* 46, 530-538.
- Umweltbundesamt, 2012. ETOX. <http://webetox.uba.de/webETOX/index.do>.
- UNEP, 1996. OECD SIDS Benzaldehyde.

- University of Georgia, 2011. SPARC on-line calculator. <http://ibmlc2.chem.uga.edu/sparc/>.
- US EPA, 2011. EPI Suite v4.1. <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuitedl.htm>.
- US EPA, 2012. ECOTOX Database. <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>.
- von Elert, E., 2012. Information conveyed by chemical cues, in: Brönmark, C., Hansson, L.A. (Eds.), *Chemical Ecology in Aquatic Systems*. Oxford University Press.
- Vos, M., Vet, L.E.M., Wäckers, F.L., Middelburg, J.J., van der Putten, W.H., Mooij, W.M., Heip, C.H.R., van Donk, E., 2006. Infochemicals structure marine, terrestrial and freshwater food webs: Implications for ecological informatics. *Ecological Informatics* 1, 23-32.
- Wachowiak, M., 2011. All in a Sniff: Olfaction as a Model for Active Sensing. *Neuron* 71, 962-973.
- Watson, S.B., Jüttner, F., Köstee, O., 2007. Daphnia behavioural responses to taste and odour compounds: Ecological significance and application as an inline treatment plant monitoring tool. *Water Sci. Technol.* 55, 23-31.
- Weeks, J.A., Guiney, P.D., Nikiforov, A., 2012. Assessment of the environmental fate and ecotoxicity of N,N-Diethyl-m-toluamide (DEET). *Integr. Environ. Assess. Manag.* 8, 120-134.
- WHO, 1998. Guidelines for drinking water quality, second Edition, Addendum to Vol 2, Health Criteria and other supporting information, Genf, Switzerland.
- Willis, J., 2011. Modelling swimming aquatic animals in hydrodynamic models. *Ecological Modelling* 222, 3869-3887.
- Wolf, M.C., Moore, P.A., 2002. Effects of the herbicide metalochlor on the perception of chemical stimuli by *Orconectes rusticus*. *J. North Amer. Benthol. Soc.* 21, 457-467.
- Xu, C., Chen, J.A., Huang, Y.J., Qiu, Z.Q., Luo, J.H., Zeng, H., Zhao, Q., Cao, J., Shu, W.Q., 2012. Identification of microcystins contamination in surface water samples from the Three Gorges Reservoir, China. *Environ. Monit. Assess.* 180, 77-86.
- Zhao, H., Firestein, S., 1999. Vertebrate odorant receptors. *Cell. Mol. Life Sci.* 56, 647-659.