

BEURTEILUNG DES UMWELT-RISIKOS MIT ZEITPROPORTIONALEN MISCHPROBEN

ANALYSE VON REALEN EXPOSITIONSPROFILIEN MITTELS MODELLIERUNGEN ZUR ZEITABHÄNGIGEN ÖKOTOXIZITÄT

In dieser Studie wurde untersucht, ob sich zeitproportionale Mischproben zur Überprüfung der für die Schweizer Gewässerschutzverordnung vorgesehenen, effektbasierten numerischen Anforderungen eignen. Anhand von realen Expositionsprofilen und Toxizitätsdaten für Bachflohkrebse, Wasserflöhe, Fische, Wasserlinsen und Algen konnte mithilfe von Modellierungen gezeigt werden, dass die Beurteilung der Wasserqualität basierend auf Mischproben möglich ist, da die Toxizitätsunterschiede im Vergleich zu den realen Konzentrationsverläufen gering sind.

Marion Junghans*, Inge Werner, Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Eawag-EPFL
Roland Kuhl; Elke Zimmer, Ibacon GmbH
Roman Ashauer, Environment Department, University of York

RÉSUMÉ

ÉVALUATION DU RISQUE ENVIRONNEMENTAL AVEC DES ÉCHANTILLONS COMPOSITES PROPORTIONNELS AU TEMPS: ANALYSE DE PROFILS D'EXPOSITION RÉELS AU MOYEN DE LA MODÉLISATION DE L'ÉCOTOXICITÉ EN FONCTION DU TEMPS

Les exigences mentionnées en annexe 2 de l'Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux) concernant la qualité des eaux de surface a pour objectif une évaluation uniforme de la qualité de l'eau en Suisse. Les nouvelles exigences écotoxicologiques prévues doivent être définies de manière à ce que les organismes aquatiques soient protégés d'une toxicité aiguë et chronique tant qu'elles ne sont pas dépassées. Les critères de qualité définis pour la protection contre les effets aigus (CQA) ne doivent être dépassés à aucun moment, tandis que les critères de qualité définis pour la protection contre les effets chroniques (CQC) doivent être respectés en moyenne pendant une période de 2 semaines selon la proposition de modification de l'OEaux. Cette étude examine si cette période de 14 jours est approprié pour évaluer les risques pour les organismes aquatiques, c'est-à-dire s'il représente bien sur le terrain la toxicité escomptée des micropolluants par rapport aux organismes aquatiques. Au moyen de simulations et de concentrations réelles d'un monitoring chimique à haute résolution, la toxicité de valeurs moyennes sur 14 jours a été

AUSGANGSLAGE UND ZIEL

In Anhang 2 Ziffer 11 Absatz 1 Buchstabe f der Schweizer Gewässerschutzverordnung (GSchV, SR 814.201) ist Folgendes festgelegt: «Die Wasserqualität muss so beschaffen sein, dass [...] Stoffe, die durch menschliche Tätigkeit ins Gewässer gelangen, die Fortpflanzung, Entwicklung und Gesundheit empfindlicher Pflanzen, Tiere und Mikroorganismen nicht beeinträchtigen.» Zu diesem Zweck werden für gewässerrelevante Stoffe neu jeweils zwei numerische Anforderungen hergeleitet: eine, mit der überprüft werden kann, ob kurzfristige, akute Risiken für die Gesundheit von Gewässerorganismen bestehen (akutes Qualitätskriterium, AQK), und eine, um längerfristige, chronische Risiken für Gewässerorganismen, z. B. in Bezug auf eine Beeinträchtigung der Fortpflanzung oder der Entwicklung, festzustellen (chronisches Qualitätskriterium, CQK).

Bislang galten alle numerischen Anforderungen in Anhang 2 der GSchV zu jeder Zeit. Dies gilt auch weiterhin für die AQK. Die Einführung von CQK machte es aber erforderlich, dass mit ihnen auch eine Zeitspanne definiert wird, in der sie nicht überschritten sein dürfen.

* Kontakt: marion.junghans@oekotoxzentrum.ch (Titelbild: ©agfang/123rf.com)

Gemäss EU-Wasserrahmenrichtlinie soll das chronische Qualitätskriterium im Jahresmittel nicht überschritten werden für Stoffe mit stark fluktuierenden, d.h. schwankenden, Konzentrationen wie Pflanzenschutzmittel im Mittel des Zeitraums ihres Auftretens im Gewässer. Die Überprüfung von Letzterem ist aus verschiedenen Gründen im realen Vollzug nicht umsetzbar. Zum einen müsste bei jeder Monitoringkampagne und für jedes Gewässer ein eigener Zeitraum für jeden einzelnen Stoff festgelegt werden, was nicht nur äusserst aufwendig wäre, sondern auch die zeitliche und räumliche Vergleichbarkeit der Ergebnisse erschweren würde. Zum anderen ist unklar, ob damit der von der GSchV geforderte Schutz der Gewässerorganismen hinreichend gewährleistet wäre.

Aus diesen Gründen wurde ein effektbasierter Ansatz zur Festlegung der Zeitspannen vorgeschlagen [1]. In einer ersten Annäherung wurde angenommen, dass der Effekt auf aquatische Organismen davon abhängt, wie lange diese ei-

ner bestimmten Konzentration ausgesetzt sind (*Habers Gesetz* [2]). Das Prinzip ist in *Figur 1* dargestellt. Es wird davon ausgegangen, dass die Effektstärke durch das Produkt aus Zeit und Konzentration bestimmt wird. Daher sollte eine zeitgewichtete Durchschnittskonzentration (*Time Weighted Average, TWA*) unabhängig vom Expositionsmuster denselben ökotoxikologischen Effekt bewirken.

Die Frage ist demnach, welche Zeitdauer einer chronischen Exposition entspricht. Bei der Pflanzenschutzmittelzulassung wird als Standard eine Zeitdauer von einer Woche vorgeschlagen [2]. Allerdings wird darauf verwiesen, dass sich die Bestimmung des Zeitraumes idealerweise an der Dauer des chronischen Tests orientieren soll, der für die Beurteilung herangezogen wird.

Für die Herleitung von chronischen Qualitätskriterien werden Testdaten verwendet, bei denen die Organismen bestimmten Substanzen zwischen 72 Stunden und mehreren Wochen einer konstanten Konzentration ausgesetzt werden (*Fig. 2*).

Die Zeitdauer der Tests, die zur Herleitung der CQK herangezogen werden, entspricht gemittelt also in etwa einem Zeitintegral von 14 Tagen.

Daher wurde vorgeschlagen, die CQK einheitlich mittels kontinuierlicher zeitproportionaler 14-Tage-Mischproben zu überprüfen [1]. Mit der vorliegenden Studie sollte anhand computerbasierter Effekt-Modellierungen überprüft werden, ob dieses Vorgehen auf hochaufgelöste, reale Monitoringdaten anwendbar ist. Es sollten hauptsächlich zwei Fragen geklärt werden:

- Eignen sich zeitproportionale Mischproben zur Überprüfung der effektbasierten numerischen Anforderungen?
- Wie gross sind die Abweichungen zwischen der vorhergesagten Toxizität durch die TWA und jener, die aufgrund des realen Expositionsprozils zu erwarten ist?

Die Analyse basiert auf toxikokinetischen-toxikodynamischen Modellen [3, 4] für den Bachflohkrebs (*Gammarus pulex*),

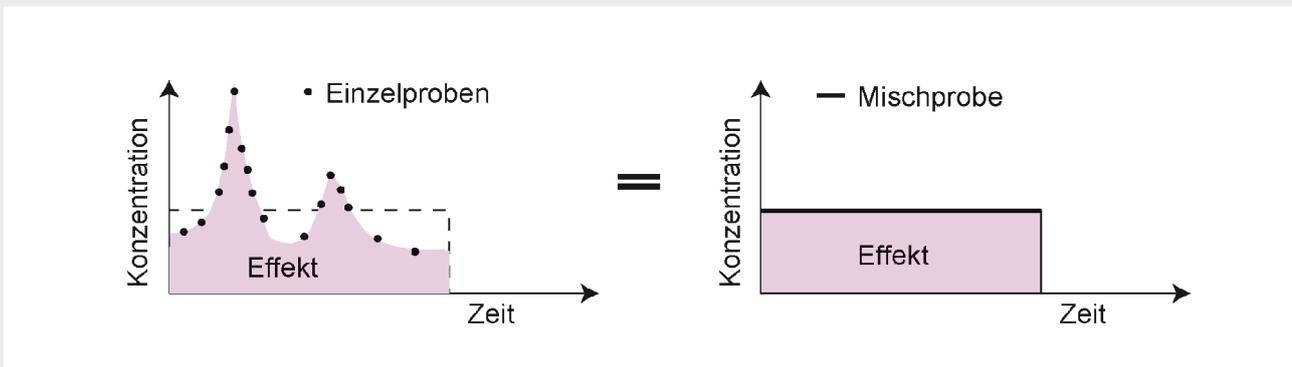


Fig. 1 Schematische Abbildung des Zusammenhangs [1]: «ökotoxikologischer Effekt = Zeit x Konzentration». Dies bedeutet, dass das Zeitintegral (rechts) den gleichen chronischen Effekt repräsentiert wie viele Einzelproben (links).

Représentation schématique du rapport [1]: «effet écotoxicologique = temps x concentration». Cela signifie que l'intégrale de temps (à droite) représente le même effet chronique que de nombreux échantillons individuels (à gauche).

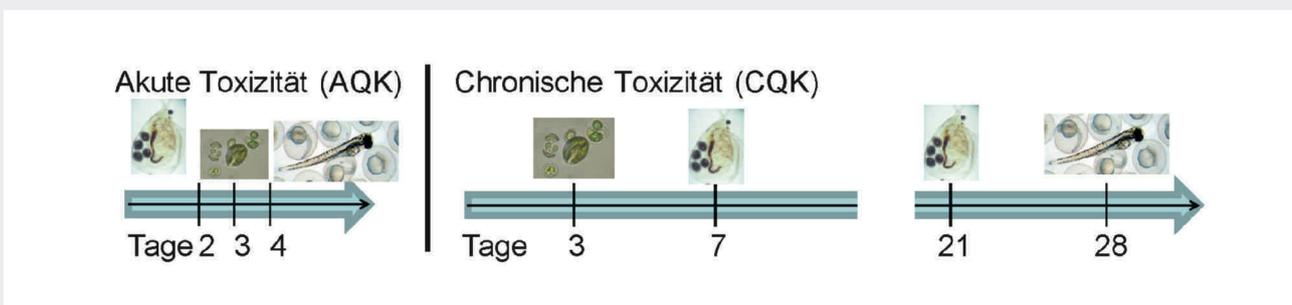


Fig. 2 Übersicht über die Zeitdauer der verschiedenen Tests, die zur Herleitung von akuten (links) und chronischen (rechts) Qualitätskriterien verwendet werden [1]. Für Fische werden 28 Tage als minimale Zeitdauer für einen chronischen Test definiert. Je nach Fischart, Endpunkt und Testsubstanz können auch längere Tests zur Verfügung stehen.

Vue d'ensemble de la durée des différents tests utilisés pour déterminer les critères de qualité aigus (à gauche) et chroniques (à droite) [1]. Pour les poissons, la durée minimum pour un test chronique est définie à 28 jours. Selon l'espèce de poisson, le point final et la substance testée, des tests plus longs peuvent également être disponibles.

den Wasserfloh (*Daphnia magna*) und die Dickkopflritze (*Pimephales promelas*) sowie der Modellierung der Populationswachstumsrate für Wasserlinsen und Algen. Die Modelle wurden mithilfe vorhandener Toxizitätsdaten kalibriert. Alle Modelle berücksichtigen eine Erholung der Organismen in Phasen niedrigerer Expositionskonzentrationen.

MODELLIERUNGEN

EXPOSITIONSPROFILE

Als Expositionsprofile für die Modellierung wurden Daten aus der NAWA-SPEZ-

Monitoringkampagne aus dem Jahr 2015 verwendet [5, 6]. Diese Daten wurden aus zwei Gründen ausgewählt: Zum einen wurden dort kleine Bäche in landwirtschaftlich intensiv genutzten Gebieten beprobt, die starke Schwankungen der Belastung mit Pflanzenschutzmittelwirkstoffen zeigen. Zum anderen wurde dort über mehrere Monate kontinuierlich beprobt und die Probenahmezeiträume wurden daraufhin optimiert, auch Konzentrationsspitzen erfassen zu können.

Die maximale zeitliche Auflösung betrug zwölf Stunden. Proben, die während Trockenperioden genommen wurden, wur-

den aber auch zum Teil vor der Messung vereinigt, sodass sie eine Mischprobe über mehrere Tage und Wochen darstellen.

Für jedes Expositionsprofil wurden Zeitfenster von 14 Tagen simuliert. Zusätzlich wurden Zeitfenster von drei Tagen simuliert, dem analogen Zeitintervall für den AQK (Fig. 2).

Von den über 100 gemessenen Stoffen wurden die Profile von sieben Pflanzenschutzmittelwirkstoffen für die Modellierungen ausgewählt (Tab. 1). Tabelle 2 fasst zusammen, für welche Kombinationen aus Organismus, Expositionsprofil und Substanz Toxizitätsprofile modelliert

Stoff	Chemische Klasse	Wirkort (Wirkmechanismus)	Empfindlichste Organismengruppe(n)
Fungizide			
Carbendazim	Benzimidazole	Zellteilung (Hemmung der beta-Tubulin-Synthese)	Krebstiere und Fische
Herbizide			
Diuron	Phenylharnstoffe	Energiegewinnung (Hemmung der Photosynthese am Photosystem II)	Blaualgen und Algen
Metazachlor	Chloracetanilide	Zellwandbildung (Hemmung der Bildung sehr langkettiger Fettsäuren)	Grünalgen und höhere Pflanzen
Insektizide			
Chlorpyrifos	Organophosphate	Nervensystem (Hemmung der Cholinesterase)	Krebstiere und Insekten
Diazinon	Organophosphate	Nervensystem (Hemmung der Cholinesterase)	Krebstiere
Dimethoat	Organophosphate	Nervensystem (Hemmung der Cholinesterase)	Insekten und Krebstiere
Imidacloprid	Neonicotinoide	Nervensystem (Bindung an postsynaptische Nicotinoid-Rezeptoren im zentralen Nervensystem von Insekten)	Insekten und Krebstiere

Tab. 1 Für die Modellierungen ausgewählte Stoffe mit ihrem Wirkmechanismus. Zusätzlich sind jeweils noch die empfindlichen Organismengruppen angegeben (die empfindlichste wird jeweils zuerst genannt). Angaben zu den Quellen für Wirkort und empfindlichste Organismengruppe(n) finden sich in [7].

Substances sélectionnées pour les modélisations avec leur mécanisme d'action. Les groupes d'organismes sensibles sont également indiqués (le groupe le plus sensible est mentionné en premier lieu). Les indications relatives aux sources pour le lieu d'action et le(s) groupe(s) d'organismes le(s) plus sensible(s) se trouvent dans [7].

Stoff	Canale Piano di Magadino		Eschelisbach		La Tsatonire		Mooskanal		Weierbach	
Mortalität von Bachflohkrebs (1) und Fisch (2)										
Carbendazim			1		1				1	
Chlorpyrifos			1	2	1	2				
Diazinon			1	2					1	2
Dimethoat					1				1	
Mortalität von Bachflohkrebs (1) und Fisch (2), Reproduktion von Wasserflöhen (3)										
Imidacloprid			1	3	1	3			1	3
Wachstum von Wasserlinsen (4) und Algen (5)										
Diuron			4	5	4	5			4	5
Metazachlor	4	5					4	5	4	5

Tab. 2 Überblick über die modellierten Organismus-, Expositionsprofil- und Substanzkombinationen. Modellierte Kombinationen sind grau unterlegt. Die Zahlen geben den Endpunkt an, für den die Toxizität jeweils modelliert wurde: (1) Mortalität von Bachflohkrebs (*Gammarus pulex*), (2) Mortalität von Fischen (*Pimephales promelas*), (3) Reproduktion von Wasserflöhen (*Daphnia magna*), (4) Wasserlinsenwachstum (*Lemna gibba* bzw. *Lemna minor*) und (5) Algenwachstum (unterschiedliche Arten).

Vue d'ensemble des combinaisons modélisées d'organismes, de profils d'exposition et de substances. Les combinaisons modélisées sont sur fond gris. Les chiffres indiquent le point final pour lequel la toxicité a été modélisée: (1) Mortalité des gammares (*Gammarus pulex*), (2) Mortalité des poissons (*Pimephales promelas*), (3) Reproduction des daphnies (*Daphnia magna*), (4) Croissance des lentilles d'eau (*Lemna gibba* et *Lemna minor*) et (5) Croissance des algues (différentes espèces).

wurden. Es wurden alle Stoff- und Ort-kombinationen modelliert, für die Expositionsprofile vorlagen. Wenn ein Stoff für einen Ort nicht modelliert wurde (weisses Feld), wurde der Stoff dort nicht gefunden.

EFFEKTDATEN

Mortalität von Bachflohkrebsen und Fischen Für das Fungizid Carbendazim und alle vier Insektizide (Chlorpyrifos, Diazinon, Dimethoat, Imidacloprid) wurde die Mortalität des Bachflohkrebses (*Gammarus pulex*) modelliert. Die Effektdaten stammen aus bereits veröffentlichten Studien [8–10] oder noch unveröffentlichten Studien (Carbendazim und Dimethoat). Für Chlorpyrifos und Diazinon waren genügend Daten vorhanden [11, 12], um zusätzlich noch die Mortalität für die Dickkopfritze (*Pimephales promelas*), einen Süßwasserfisch, zu modellieren. Die Toxizitätsdaten stammen ebenfalls aus bereits veröffentlichten Studien.

Reproduktion und Entwicklung von Wasserflöhen

Für Imidacloprid konnten zusätzlich zum Endpunkt Mortalität auch noch die Endpunkte Reproduktion (Anzahl Nachkommen) und Längenwachstum der Nachkommen von Wasserflöhen (*Daphnia magna*) modelliert werden. Das Modell basiert auf dem Konzept dynamischer Energiebudgets [13] und wurde anhand veröffentlichter Toxizitätsdaten kalibriert [14].

Wachstum von Wasserlinsen und Algen

Für die Modellierungen des Wachstums von Wasserlinsen und Algen wurden zwei Herbizide ausgewählt, die jeweils unterschiedliche Wirkmechanismen haben: der Phenylharnstoff Diuron und das Chloracetanilid Metazachlor. Hier wurde ein einfaches Populationsmodell verwendet, das auf exponentiellem Wachstums beruht. Die zugrundeliegenden Daten stammen aus Pflanzenschutzmittel-Zulassungsberichten [15, 16] sowie aus der öffentlichen Literatur [17, 18].

MODELLE

Die Datenanalyse und die Modellierung für Bachflohkrebs, Fische und Wasserflöhe basieren auf dem Prinzip der Toxikokinetischen-Toxikodynamischen (TKTD)-Modellierung. Bei dieser Art der Modellierung verwendet man ökotoxikologische Labordaten, um Informationen über das zeitliche Verhalten von toxischen

Effekten auf Testorganismen abzubilden. Zur Ableitung der Modellparameter benutzt man Konzentrationsdaten (z. B. im Wasser) und verfügbare Daten zur Entwicklung des Effektverhaltens über die Zeit (z. B. Mortalität oder Reproduktion). Sind diese TKTD-Modelle kalibriert, so kann man im Rahmen des Gültigkeitsbereichs des Modells Vorhersagen für ungetestete Expositionsszenarien machen. Es wurden zwei unterschiedliche TKTD-Modelle verwendet. Bei Datensätzen, wo ausschliesslich Mortalität erfasst wurde, wurde das *General Unified Threshold model of Survival* (GUTS)-Modell angewandt [19]. Bei den Wasserflöhen wurde die Reproduktion gemessen, weswegen ein Modell verwendet wurde, das auf der *Dynamic Energy Budget* (DEB)-Theorie basiert [13]. Die Modellierungen für Wasserlinsen und Algen basieren auf Wachstumsraten. Die Details zu den Modellierungen sind in [7] beschrieben.

Nach erfolgreicher Kalibrierung wurden die gemessenen Stoffkonzentrationen der Monitoring-Kampagne als Expositionsszenarien zur Modellierung verwendet. Um die Toxizität der Umweltproben für

die Wasserorganismen besser vergleichen zu können, wurde das Konzept des *Margin of Safety* (MoS) [20] eingesetzt. Der MoS ist ein Faktor, der anzeigt, um wie viel man eine Konzentration erhöhen kann, bis ein bestimmtes Effektniveau erreicht wird. Als Effektniveau definiert man beispielsweise eine Mortalität von 50%. Es wird dann ermittelt, bei welchem MoS das jeweilige Expositionsszenario 50% Mortalität hervorrufen würde.

MARGIN OF SAFETY

Bei der Simulation der Toxizität von Expositionsprofilen betragen die resultierenden Effekte oft 0%, wenn die Konzentrationen unter dem toxischen Bereich liegen, oder 100%, wenn die Konzentrationen über dem toxischen Bereich liegen. Dies liegt daran, dass echte Konzentrationen in Gewässern über mehrere Größenordnungen hinweg variieren.

Damit man die Unterschiede zwischen den Simulationen besser untersuchen kann, wurden die Expositionsprofile hoch- bzw. herunterskaliert. Dies wurde basierend auf dem *Margin of Safety* (MoS)-Konzept gemacht [21]. Bei einem MoS

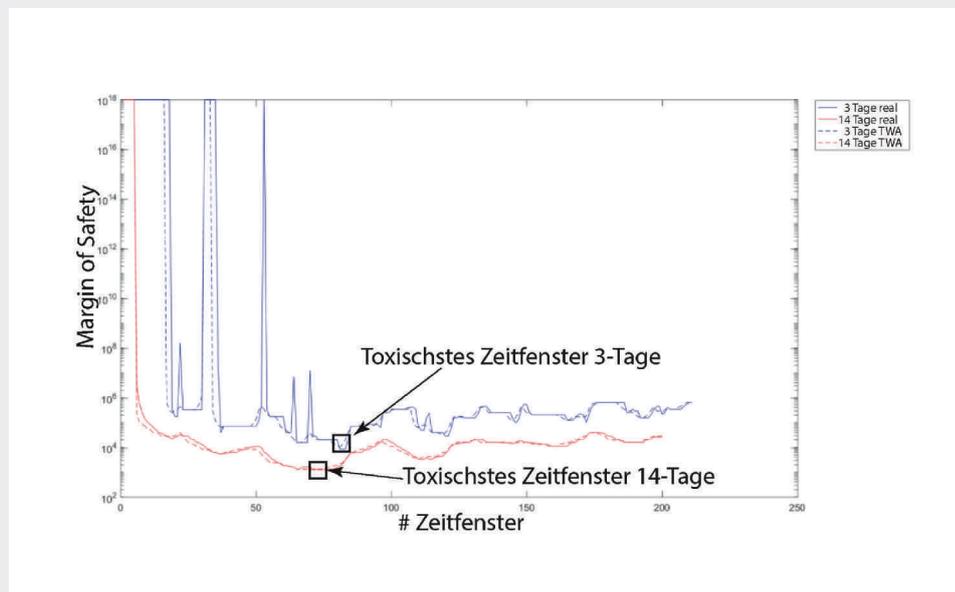


Fig. 3 Mortalität (LC50) modelliert anhand eines Expositionsprofils: sowohl für den gemessenen Konzentrationsverlauf (durchgezogene Linie) als auch für die gemittelten Konzentrationen (gestrichelte Linie). Für jedes Expositionsprofil wurden jeweils einzelne, aneinanderhängende Zeitfenster von 3 bzw. 14 Tagen modelliert. Der Margin of Safety gibt an, um welchen Faktor die gemessene Umweltkonzentration erhöht werden müsste, damit am Ende jedes Zeitfensters 50% Mortalität erreicht würde, d. h. je tiefer der Margin of Safety, desto toxischer die Umweltprobe.

Mortalité (LC50) modélisée au moyen d'un profil d'exposition: aussi bien pour la courbe de concentration mesurée (ligne continue) que pour les concentrations moyennes. Pour chaque profil d'exposition, des créneaux individuels continus de 3 ou 14 jours ont été modélisés. La Margin of Safety (marge de sécurité) indique de quel facteur la concentration mesurée dans l'environnement devrait être augmentée pour qu'à la fin de chaque créneau, 50% de la mortalité soit atteinte, c'est-à-dire que plus la marge de sécurité est basse, plus l'échantillon de l'environnement est toxique.

grösser als 1 ist kein Effekt zu erwarten. Ist der MoS kleiner als 1, sind für das analytisch bestimmte Expositionsprofil toxische Effekte zu erwarten.

In dieser Studie wurde jeweils der MoS basierend auf der halbmaximalen Wirkkonzentration (LC50 bzw. EC50) berechnet. Für die Modellierungen mit den Bachflohkrebsen und Fischen gibt der MoS also den Faktor an, mit dem das Expositionsprofil für das jeweilige Zeitfenster (3 Tage bzw. 14 Tage) multipliziert werden muss, damit am Ende des Zeitfensters eine 50%ige Mortalität vorhergesagt wird (Fig. 3). Für die Modellierungen des Wachstums von Wasserlinsen und Algen gibt der MoS analog den Faktor an, um den das Expositionsprofil für das jeweili-

ge Zeitfenster erhöht oder verringert werden muss, um am Ende des Zeitfensters eine 50%ige Reduktion der Biomasse im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle vorherzusagen.

Die MoS werden für jedes Zeitfenster getrennt für die unveränderten Expositionsprofile (fluktuierende Konzentrationen) und für den TWA berechnet. Die Modellrechnungen mit TWA entsprechen einer zeitproportionalen Mischprobe. Für jedes Zeitfenster wird simuliert, dass zu Beginn des Zeitfensters unbelastete Organismen eingesetzt werden. Wenn man nun die beiden MoS vergleicht, kann man bestimmen, welche Art der Exposition am Ende des jeweiligen Zeitfensters die höhere Toxizität hervorruft.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

FÜHRT DIE MISCHPROBE ZU UNTER- ODER ÜBERSCHÄTZUNG DER TOXIZITÄT?

Wenn man sich die toxischsten Zeitfenster anschaut, also jene mit den niedrigsten MoS-Werten, sieht man, dass für Mischproben und fluktuierende Konzentrationen (unveränderte Expositionsprofile) in der Regel eine sehr ähnliche Toxizität vorhergesagt wird (Fig. 4). In über 90% der Fälle unterschieden sich die beiden Simulationen für das toxischste Zeitfenster um weniger als einen Faktor 2 (Tab. 3-4). Für Bachflohkrebs und Fische (Fig. 4A) führt die Mischprobe eher zu einer leichten Unterschätzung der Toxizität, vor allem für das 14-Tage-Zeitfenster. Die mittlere Unter-

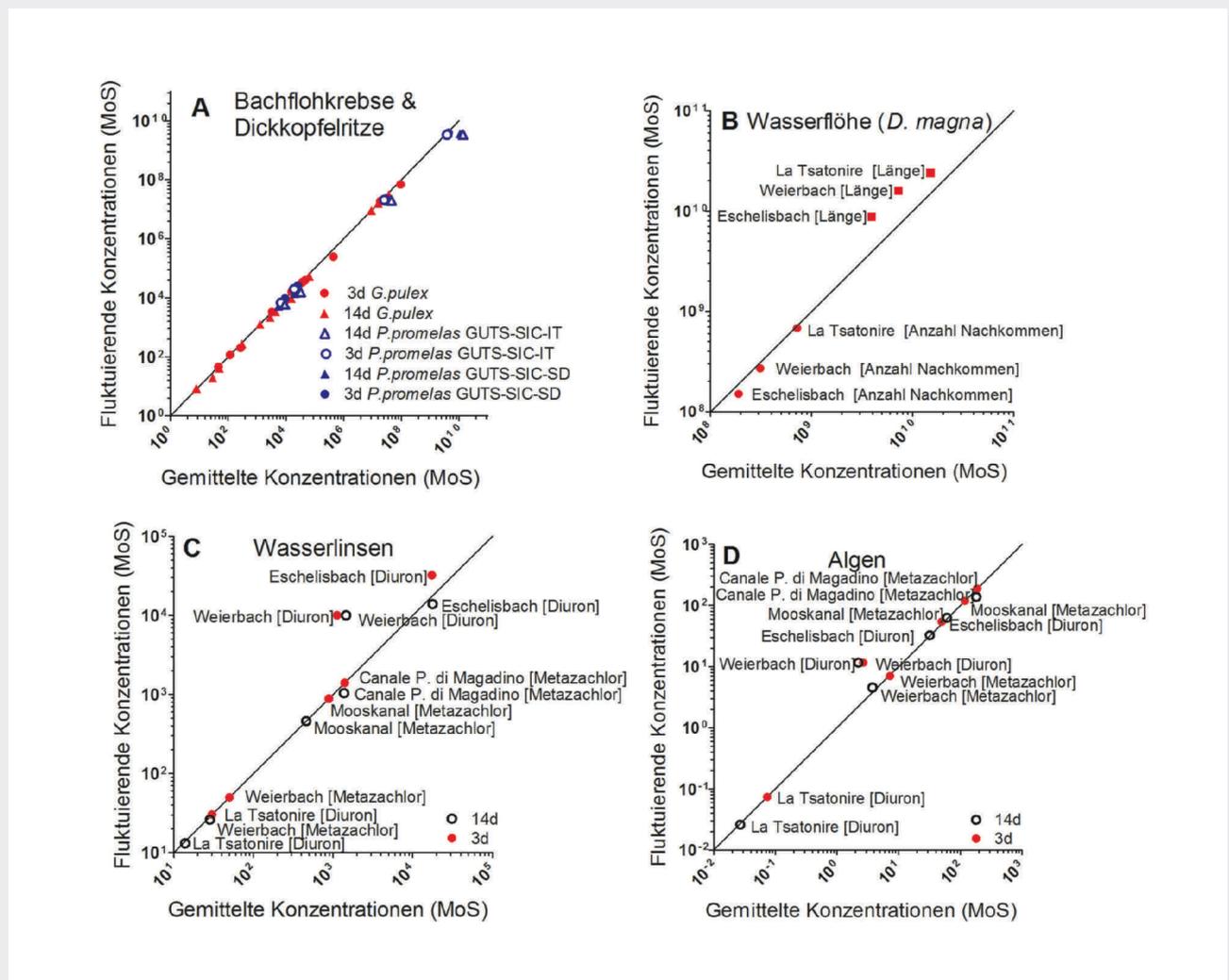


Fig. 4 Vergleich der «Margin of Safety» (MoS)-Werte basierend auf den zeitgewichteten Konzentrationsmitteln (TWA; stellvertretend für die Mischproben) mit jenen für die fluktuierenden Konzentrationen (unveränderte Expositionsprofile). Liegen die Datenpunkte oberhalb der diagonalen Linie, handelt es sich um eine Überschätzung der Toxizität durch den zeitproportionalen Ansatz. Im umgekehrten Fall um eine Unterschätzung. Für die Dickkopflritze (*P. promelas*) (A) wurde mit zwei Modellen verglichen.

Comparaison des valeurs Margin of Safety (MoS) basées sur les agents de concentration pondérés dans le temps (TWA; pour les échantillons composites) avec celles des concentrations fluctuantes (profils d'exposition inchangés). Si les points de données sont au-dessus de la ligne diagonale, il s'agit d'une surestimation de la toxicité par l'approche proportionnelle au temps. Dans le cas inverse, il s'agit d'une sous-estimation. Pour les ménéés à grosse tête (*Pimephales promelas*) (4 A), la comparaison a été effectuée avec deux modèles.

Stoff	Canale Piano di Magadino	Eschelisbach	La Tsatonire	Mooskanal	Weierbach
Mortalität von Bachflohkrebs und Fisch					
Carbendazim					
Chlorpyrifos					
Diazinon					
Dimethoat					
Mortalität von Bachflohkrebs und Fisch					
Imidacloprid					
Wachstum von Wasserlinsen und Algen					
Diuron					↑ 8,9 ↑ 4,4
Metazachlor					

Tab. 3 Über- und Unterschätzungen der Toxizität durch die höchsten beobachteten Expositionskonzentrationen bei Verwendung eines 3-Tage-Mittelwerts. Grün = innerhalb eines Faktors 2, rot ↑ die Toxizität wird überschätzt, rot ↓ die Toxizität wird unterschätzt. Surestimations et sous-estimations de la toxicité par les concentrations d'exposition maximales constatées lors de l'utilisation d'une moyenne sur 3 jours. Vert = dans les limites d'un facteur 2, rouge ↑ la toxicité est surestimée, rouge ↓ la toxicité est sous-estimée.

Stoff	Canale Piano di Magadino	Eschelisbach	La Tsatonire	Mooskanal	Weierbach
Mortalität von Bachflohkrebs und Fisch					
Carbendazim					
Chlorpyrifos					
Diazinon					↓ 3,6
Dimethoat					
Mortalität von Bachflohkrebs und Fisch, Reproduktion von Wasserflöhen					
Imidacloprid					
Wachstum von Wasserlinsen und Algen					
Diuron					↑ 6,9 ↑ 5,2
Metazachlor					

Tab. 4 Über- und Unterschätzungen der Toxizität durch die höchsten beobachteten Expositionskonzentrationen bei Verwendung eines 14-Tage-Mittelwerts. Grün = innerhalb eines Faktors 2, rot ↑ die Toxizität wird überschätzt, rot ↓ die Toxizität wird unterschätzt. Surestimations et sous-estimations de la toxicité par les concentrations d'exposition maximales constatées lors de l'utilisation d'une moyenne sur 14 jours. Vert = dans les limites d'un facteur 2, rouge ↑ la toxicité est surestimée, rouge ↓ la toxicité est sous-estimée.

schätzung beträgt Faktor 1,7. Am stärksten wurde die Fischtoxizität von Diazinon im Weierbach unterschätzt. Für das toxischste 14-Tage-Zeitfenster unterschätzte der TWA, also die simulierte Mischprobe, die Mortalität um den Faktor 3,6 (Tab. 4). Für die Reproduktion der Wasserflöhe wurde nur das 14-Tage-Zeitfenster simuliert. Diese sind relevanter, da Hemmung der Reproduktion ausschliesslich als chronische Toxizität gilt. Die Mischprobe für den Endpunkt Reproduktion (Anzahl Nachkommen) führt eher zu einer leichten Unterschätzung der Toxizität (durchschnittlich um den Faktor 1,1) und für die Körperlänge der Muttertiere eher zu einer Überschätzung (Fig. 4). Da der Endpunkt Wachstum (Körperlänge des Elterntiers) aber deutlich weniger empfindlich (höherer MoS) ist, wird für die weitere Auswertung nur noch der Endpunkt Reproduktion berücksichtigt.

Für Wasserlinsen und Algen sagen Mischprobe und fluktuierende Konzentration für das toxischste Zeitfenster in der Regel ebenfalls eine sehr ähnliche Toxizität voraus. Einzig für Diuron im Weierbach überschätzte die Mischprobe die Wachstumshemmung, sowohl für das 3-Tage-Zeitfenster (bis Faktor 8,9) als auch für das 14-Tage-Zeitfenster (bis Faktor 6,9). Im Durchschnitt ist die Überschätzung der Toxizität durch die Mischproben aber vernachlässigbar (Faktor 1,25 für Wasserlinsen und Faktor 1,1 für Algen). Vermutlich lässt sich diese Überschätzung durch das spezielle Expositionsprofil von Diuron im Weierbach (ein einzelner halbtägiger Peak) und den Endpunkt Wachstum erklären. Bei der Wachstumsmodellierung für Algen und Wasserlinsen wurde die Annahme getroffen, dass die Toxikokinetik und die Toxikodynamik sehr schnell sind, sodass

kurze Peaks auch nur zu kurzen Effekten führen. Dass diese Annahme für Diuron berechtigt ist, zeigt eine Studie zur Populationsmodellierung für Algen in Gegenwart fluktuierender Konzentrationen von Isoproturon [22], einem Stoff, der strukturell mit Diuron verwandt ist und denselben Wirkmechanismus besitzt. Daher kann ein halbtägiger Peak das Populationswachstum auch nur für eine kurze Zeit hemmen. Die Population wächst während der übrigen Tage wieder exponentiell, sobald die interne Konzentration von Diuron wieder abgenommen hat. Es handelt sich dabei also um einen Erholungseffekt. Vermutlich gilt ein ähnlicher Zusammenhang für die Körperlänge des Elterntieres bei der Reproduktion von Wasserflöhen: Das Wachstum wird während der Expositionsspitze ausgesetzt, kann dann aber wieder aufgenommen werden. In einer drei Tage

DANK

Für die Bereitstellung der Monitoringdaten aus der NAWA SPEZ 2015-Studie möchten wir dem ganzen NAWA SPEZ-Team, insbesondere den teilnehmenden kantonalen Fachstellen und der Abteilung Umweltchemie der Eawag danken. Darüber hinaus möchten wir folgenden Wissenschaftlern und Wissenschaftlerinnen für die schnelle und unkomplizierte Auskunft zu ihren Studien danken: *Pierre-Jean Copin, Nathalie Chèvre*, Universität Lausanne, *Wiebke Drost* vom deutschen Umweltbundesamt und *Annika Agatz* von der Universität York.

Zudem möchten wir *Reto Muralt, Yael Schindler* und *Anke Hofacker* für ihre wertvollen Kommentare danken. Diese Studie wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt durchgeführt und durch das Schweizerische Zentrum für angewandte Ökotoxikologie kofinanziert.

dauernden Mischprobe kann das Populationswachstum aber für längere Zeit gehemmt sein, selbst bei niedrigerer (Durchschnitts-)Konzentration, und so zu einer Überschätzung der Effekte führen. Beim Endpunkt Mortalität kann ein solcher Erholungseffekt nach kurzfristigen Expositionsspitzen nicht auftreten, da gestorbene Tiere sich nicht erholen können. Beim Endpunkt Reproduktion von Wasserflöhen ist ein Erholungseffekt unwahrscheinlich, da die während der Expositionsspitze nicht produzierte Brut nicht kompensiert werden kann.

HÄUFIGKEIT DER UNTER- ODER ÜBERSCHÄTZUNGEN

Bislang wurde die modellierte Toxizität nur für die toxischsten Zeitfenster verglichen. Ein Vergleich über alle Zeitfenster zeigt, dass die Mischprobe für Bachflohkrebse und Fische die Toxizität häufiger unter- als überschätzt. Das gleiche gilt für den Endpunkt Reproduktion bei den Wasserflöhen. Für Wasserlinsen muss man zwischen den 3-Tage- und den 14-Tage-Zeitfenstern unterscheiden. In den vergleichsweise wenigen Fällen, bei denen sich die Toxizität am Ende des 3-Tage-Zeitfensters unterscheidet, kommt es ausschliesslich zu einer Überschätzung der Toxizität durch die Mischprobe. Für die 14-Tage-Zeitfenster gibt es häufiger Abweichungen, wobei die Mischprobe die Toxizität häufiger unter- als überschätzt (28% der Zeit gegenüber 17% der Zeit). Für

Algen halten sich die Über- und Unterschätzungen für das 3-Tage-Zeitfenster eher die Waage (12% der Zeit gegenüber 11% der Zeit). Für das 14-Tage-Zeitfenster kommt es eher zu Über- (36% der Zeit) als zu Unterschätzungen der Toxizität durch die Mischprobe. Es ist aber zu beachten, dass es bei den Algen generell starke Unterschiede zwischen den Expositionsprofilen gibt. Eine detailliertere Auswertung findet sich in [7].

WEITERE UNTERSUCHUNGEN WERTVOLL

Diese Studie liefert wertvolle Erkenntnisse zur Beurteilung kurzzeitiger Expositionsspitzen von Mikroverunreinigungen mittels zeitproportionaler Mischproben. Dazu wurde der aktuelle Stand des Wissens herangezogen. Es wurden die üblichen Endpunkte (Mortalität, Wachstum und Reproduktion) modelliert, jedoch nur eine kleine Auswahl an subletalen Effekten. Darüber hinaus könnten weitere Effekte, wie jene auf das endokrine System, epigenetische Effekte oder Verhaltensänderungen für die chronische Risikobewertung von Mikroverunreinigungen sowie die Mischtoxizität und Wechselwirkungen mit anderen, nicht-chemischen Stressoren ökologisch ebenfalls relevant sein. Da eine Datengrundlage dazu fehlt, konnten diese Aspekte hier noch nicht integriert werden. Es wurde die Toxizität für sieben Arten aus allen drei trophischen Ebenen (Wirbeltiere, Wirbellose und Pflanzen) für 18 Expositionsprofile an fünf Standorten modelliert. Es ist nicht auszuschliessen, dass mit weiteren subletalen Endpunkten und/oder weiteren Arten sich das Gesamtbild noch etwas verschiebt. Daher sollten in Zukunft auch weitere Arten, Stoffe und Expositionsprofile untersucht werden.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Generell zeigen die Modellsimulationen, dass zeitproportionale Mischproben zur Beurteilung der Toxizität stark schwankender Schadstoffkonzentrationen geeignet sind. Die Ergebnisse der Modellierungen unterstützen die Verwendung von zeitproportionalen 2-Wochen-Mischproben zur Überprüfung der chronischen Qualitätskriterien (CQK) als pragmatischen Ansatz. Für Stoffe, für die nicht nur die akute, sondern auch die chronische Toxizität durch den Endpunkt Mortalität bestimmt wird, sprechen die Ergebnisse eher für noch kürzere Vergleichszeiträu-

me mit dem CQK. Auch für Stoffe, die vor allem die Reproduktion beeinträchtigen, könnte der Vergleichszeitraum von zwei Wochen noch zu lang sein. Allerdings kann dazu noch keine abschliessende Einschätzung gegeben werden, da hier mit Imidacloprid nur ein Stoff in nur einer Art modelliert wurde. Für Stoffe, die vor allem das individuelle Wachstum (nicht aber das Populationswachstum) hemmen, kann das Zeitintervall von zwei Wochen in Einzelfällen die Toxizität überschätzen, nämlich dann, wenn Erholungszeiträume zur Verfügung stehen.

Die Ergebnisse zeigen auch für die 3-Tages-Zeitfenster, d. h. für die mittlere Dauer akuter Ökotoxizitätstests, eine gute Übereinstimmung zwischen der Toxizität von Mischproben und den gemessenen Expositionsprofilen. Allerdings betrug die höchste zeitliche Auflösung der für die Modellierung verwendeten analytisch bestimmten Expositionsprofile nur zwölf Stunden. Wie die Studie von *Leu et al.* [23] zeigt, können Konzentrationspitzen jedoch noch deutlich kürzer sein und wesentlich höhere Spitzenkonzentrationen erreichen als solche zeitproportionalen Halbtages-Mischproben. Gerade für Stoffe, deren Wirkung hauptsächlich auf Mortalität beruht, kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass die Toxizität von 3-Tages-Mischproben stärker unterschätzt wird, als die Ergebnisse dieser Studie aufzeigen. Daher erscheint es sinnvoll, dass AQK gemäss der Schweizer Gewässerschutzverordnung zu keinem Zeitpunkt überschritten werden dürfen. In den letzten Jahren wurden vermehrt kontinuierliche, zeitproportionale Mischproben genommen, da gezeigt werden konnte, dass bei Stichproben wichtige Konzentrationspitzen in der Regel nicht erfasst werden. Unsere Ergebnisse zeigen, dass neben den chronischen auch akute Risiken von Stoffen mit meist genügender Aussagekraft anhand von Mischproben beurteilt werden können. Eine zeitliche Auflösung von drei Tagen scheint dazu ausreichend zu sein.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Wittmer, I. et al. (2014): Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen. Studie im Auftrag des BAFU. Eawag, Dübendorf*
- [2] *EFSA (2013): Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters. EFSA Journal 11(7):3290*

- [3] Ashauer, R. et al. (2010): Advantages of toxicokinetic and toxicodynamic modelling in aquatic ecotoxicology and risk assessment. *Journal of Environmental Monitoring*. 12: 2056–2061
- [4] Jager, T. et al. (2014): Dynamic energy budgets in population ecotoxicology: Applications and outlook. *Ecological Modelling*. 280: 140–147
- [5] Spycher, S. et al.: Pesticide Risks in Small Streams – How to Get as Close as Possible to the Stress Imposed on Aquatic Organisms. *Environmental Science and Technology*
- [6] Doppler, T. et al. (2017): Hohe PSM-Belastung in Schweizer Bächen. *Aqua & Gas*: 46–56
- [7] Junghans M. et al. (2017): Praxistaugliche Beurteilungen von kurzzeitigen Peaks. Studie im Auftrag des BAFU. Ökotoxizentrum Eawag-EPFL, Dübendorf. www.oekotoxizentrum.ch/media/176675/2017_junghans_beurteilung_konzentrationsspitzen.pdf
- [8] Ashauer, R. et al. (2007): New ecotoxicological model to simulate survival of aquatic invertebrates after exposure to fluctuating and sequential pulses of pesticides. *Environmental Science and Technology*. 41: 1480–1486
- [9] Ashauer, R. et al. (2010): Toxicokinetic and toxicodynamic modeling explains carry-over toxicity from exposure to diazinon by slow organism recovery. *Environmental Science and Technology*. 44: 3963–3971
- [10] Nyman, A.M. et al. (2013): The Insecticide Imidacloprid Causes Mortality of the Freshwater Amphipod *Gammarus pulex* by Interfering with Feeding Behavior. *PLoS ONE*. 8
- [11] Geiger, D.L. et al. (1988): Acute toxicities of organic chemicals to fathead minnow (*Pimephales promelas*). University of Wisconsin-Superior: Superior, Wisconsin, USA. Volume IV
- [12] Geiger, D.L. et al. (1990): Acute toxicities of organic chemicals to fathead minnow (*Pimephales promelas*). University of Wisconsin-Superior: Superior, Wisconsin, USA. Volume V
- [13] Jager, T. et al. (2012): Simplified Dynamic Energy Budget model for analysing ecotoxicity data. *Ecological Modelling*. 225: 74–81
- [14] Agatz, A. et al. (2013): Feeding inhibition explains effects of imidacloprid on the growth, maturation, reproduction, and survival of *Daphnia magna*. *Environmental Science and Technology*. 47: 2909–2917
- [15] Scheerbaum, D. (2000): Metazachlor – Aquatic plant toxicity test using *Lemna gibba* (report no.: TLA68811, Dr. U. Noack – Laboratorium für angewandte Biologie: Sarstedt) in Metazachlor – draft assessment report p. 693–694. EFSA
- [16] Scheerbaum, D. (2000): Metazachlor – Alga, growth inhibition test with *Scenedesmus subspicatus*, 72 h. (report no.: SSO68811, Dr. U. Noack – Laboratorium für angewandte Biologie: Sarstedt) in Metazachlor – draft assessment report p. 680–682. EFSA
- [17] Drost, W. (2011): The Factor Time in Assessing Ecotoxicity – Studies with herbicides and metals applied singly and in combination to *Lemna minor* in simple and complex patterns. University of Bremen: Bremen, Germany
- [18] Devilla, R.A. et al. (2005): Impact of antifouling booster biocides on single microalgal species and on a natural marine phytoplankton community. *Marine Ecology Progress Series*. 286: 1–12
- [19] Jager, T. et al. (2011): General unified threshold model of survival – A toxicokinetic-toxicodynamic framework for ecotoxicology. *Environmental Science and Technology*. 45: 2529–2540
- [20] Ducrot, V. et al. (2016): Using toxicokinetic-toxicodynamic modeling as an acute risk assessment refinement approach in vertebrate ecological risk assessment. *Integr Environ Assess Manag*. 12: 32–45. www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25833822
- [21] Ashauer, R. et al. (2013): A method to predict and understand fish survival under dynamic chemical stress using standard ecotoxicity data. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 32: 954–965
- [22] Weber, D. et al. (2012): Combination of a higher-tier flow-through system and population modeling to assess the effects of time-variable exposure of isotoproturon on the green algae *Desmodesmus subspicatus* and *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 31: 899–908
- [23] Leu, C. et al. (2004): Simultaneous assessment of sources, processes, and factors influencing herbicide losses to surface waters in a small agricultural catchment. *Environmental Science and Technology*. 38: 3827–3834

> SUITE DU RÉSUMÉ

comparée à celle escomptée pour les courbes de concentration réelles. Il a par ailleurs été examiné si une collecte d'échantillons continue et proportionnelle au temps convient également au contrôle du CQA. Cette comparaison a été réalisée pour les gammeres, les daphnies et les poissons avec des modèles toxicocinétiques-toxicodynamiques, et pour les lentilles d'eau et les algues au moyen de modèles de populations. Les résultats des modélisations confirment que la concentration moyenne sur 2 semaines convient à l'examen des CQC. Bien que des sous-estimations et des surestimations de la toxicité escomptée surviennent également pendant toute la durée du profil d'exposition, les prévisions pour les périodes les plus toxiques correspondent très bien à la toxicité modélisée pour l'échantillon composite. En moyenne, les écarts pour chaque groupe d'organismes examiné sont inférieurs à un facteur 2. Il faut cependant tenir compte du fait que les modèles reposent seulement sur 7 espèces, 7 substances et 5 sites de prélèvement d'échantillons. De plus, outre la mortalité des gammeres et des poissons, seule une petite sélection d'effets sublétaux ont été considérés, à savoir la reproduction et la croissance des daphnies ainsi que la croissance de la population de lentilles d'eau et d'algues. Les résultats montrent également que les échantillons composites sur 3 jours conviennent au contrôle des risques aigus au moyen des CQA.