

Den Pestiziden auf der Spur

Um das Schicksal von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln in der Umwelt zuverlässig abschätzen zu können, reichen Kenntnisse über diese Stoffe alleine nicht. Vielmehr müssen die zugrunde liegenden biogeochemischen Prozesse verstanden werden. Mit hochempfindlichen Messverfahren und ausgeklügelten Analysewerkzeugen lassen sich die Pestizide und ihr Abbauverhalten immer besser verfolgen.



Abb. 1: Rund zwei Millionen Tonnen Pestizide setzt die Landwirtschaft pro Jahr weltweit ein. Was mit ihnen in der Umwelt geschieht, ist immer noch nur teilweise verstanden.

Jährlich werden weltweit um die zwei Millionen Tonnen Pestizide auf landwirtschaftlich genutzten Flächen und in geringeren Mengen auch für die Pflege des Siedlungsraums eingesetzt. Diese Gebiete stellen wichtige Quellen für den diffusen Eintrag solcher Chemikalien in die Umwelt dar. Der ungebremsste Einsatz von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln hat wieder an Brisanz gewonnen. Einerseits besteht der Verdacht, dass so genannte Neonicotinoide massgeblich zum weltweit beobachteten Rückgang der Bienenbestände beitragen. Untersuchungen der Eawag deuten darauf hin, dass diese Substanzen auch Wasserlebewesen schädigen [1]. Andererseits zeigen neue Studien immer deutlicher, dass die Biodiversität in stark mit Pestiziden belasteten Gewässerökosystemen deutlich tiefer ist als in weniger belasteten [2].

Das Verständnis ist immer noch lückenhaft

Im Licht dieser Tatsachen gewinnt auch die Frage nach der Abbaubarkeit von Pestiziden in der Umwelt wieder an Wichtigkeit. Das zeigt sich etwa darin, dass das renommierte Wissenschaftsmagazin «Science» diesem Thema kürzlich in einer Spezialausgabe über kluge Schädlingsbekämpfung einen eigenen Artikel widmete [3]. Insbesondere erstaunt es, dass Rückstände verschiedenster Pestizide in tiefen Konzentrationen im Bereich von Mikro- bis Nanogramm pro Liter in der Umwelt beinahe überall vorkommen, obwohl neue Substanzen vor ihrer Zulassung in verschiedenen Labor- und kontrollierten Feldversuchen auf ihre Abbaubarkeit überprüft werden. So zeigen Befunde aus dem Monitoring der Grundwasserqualität in der Schweiz und in Deutschland, dass typischerweise 10 bis 20 Wirkstoffe in Konzentrationen von mehr als 0,1 Mikrogramm pro Liter auftreten. Das entspricht in vielen Ländern der maximal akzeptierten Pestizidkonzentration im Trinkwasser. Dass ungefähr die Hälfte dieser Substanzen schon länger nicht mehr im Gebrauch ist und 10 bis 20 Prozent davon überdies als Umwandlungsprodukte vorkommen, weist deutlich auf die Persistenz gewisser Pestizide hin.

Warum ist das Verständnis über den Abbau von Pestiziden trotz mindestens 30-jähriger Forschungstätigkeit immer noch lückenhaft? Das scheint zwei Hauptgründe zu haben: Einerseits sind Abbaustudien für die Pestizidzulassung eher phänomenologischer Natur. Die nur rudimentären Informationen über die Versuchsbedingungen verunmöglichen es weitgehend zu verstehen, wie verschiedene Umweltfaktoren den Abbau beeinflussen. Andererseits zeigt die Grundlagenforschung, die den Abbau einzelner Pestizide wie zum Beispiel Atrazin sehr genau untersucht hat, dass das Zusammenspiel der Einflussfaktoren äusserst komplex ist. Solche Studien, die eine ausreichende Detailtiefe besitzen, um das Zusammenwirken der verschiedenen Prozesse aufzuklären, sind jedoch aufwändig und nicht für alle Pestizide durchführbar. Insgesamt führt das dazu, dass die quantitative Vorhersage des Abbaus unter realen Umweltbedingungen nach wie vor sehr schwierig ist.

Die Erfassung von Daten im Feld ist diffizil

Diesen Herausforderungen begegnet die Eawag in zweierlei Hinsicht: Erstens erforschen wir innerhalb der Abteilungen Umweltchemie und Wasserressourcen und Trinkwasser die zugrunde liegenden Prozesse und entwickeln vorhersagende Modelle. Zweitens erarbeiten wir neue Analysestrategien, um Abbauprozesse direkt im Feld zu untersuchen.

Um die Abbauvorgänge unter Umweltbedingungen besser zu verstehen, braucht es zwingend gute Daten aus Feldstudien. Den Pestizidabbau im Feld zu erfassen, ist aber mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden: Tiefe Substanzkonzentrationen erfordern geeignete Anreicherungsverfahren und hochempfindliche Analysemethoden, um die Substanzen überhaupt nachweisen zu können. Schon die Probenahme, beispielsweise die Entnahme ausreichender Mengen von Bodenwasser, kann logistisch und methodisch herausfordernd sein. Auch wenn diese Schwierigkeiten gelöst sind, bleibt die Tatsache bestehen, dass das Verschwinden einer Substanz in der Umwelt häufig auf eine Kombination von Prozessen wie Verdünnung, Sorption und Abbau zurückzuführen ist. Um aus solchen Daten das Ausmass des Abbaus herauszufiltern, ist

meist eine genaue, auf den Prozessen des untersuchten Systems basierende Modellierung unumgänglich. Das wiederum erfordert einen grossen zusätzlichen Aufwand und Informationen über Verbrauchsmengen und Eintragspfade.



Kathrin Fenner

Abb. 2: Für ein besseres Verständnis des Pestizidabbaus braucht es mehr Felddaten.

Umwandlungsprodukte sind wichtige Indizien

Bei der Interpretation der Felddaten wäre also weitere qualitative oder quantitative Evidenz über Abbauprozesse hilfreich. Dies stellt deshalb einen der wichtigen Anknüpfungspunkte für unsere Forschung dar. Der Nachweis von Umwandlungsprodukten ist beispielsweise ein wichtiges Indiz für den Abbau und ermöglicht im besten Fall sogar eine Aussage über dessen Ausmass. Die Kenntnis der chemischen Struktur der Umwandlungsprodukte gibt Hinweise darauf, ob diese stabil oder toxikologisch relevant sind. Dank der äusserst empfindlichen hochauflösenden Massenspektrometrie (HRMS) sowie der Entwicklung geeigneter Datenanalyseverfahren haben sich die Möglichkeiten für die Detektion von Umwandlungsprodukten in der Umwelt in den letzten Jahren stark verbessert. Bei der Etablierung der analytischen Verfahren haben Eawag-Forschende Pionierarbeit geleistet [4].

Mit der HRMS lassen sich Multikomponenten-Analysemethoden für Hunderte von erwarteten Umwandlungsprodukten entwickeln [5]. Zudem kann man damit sogar nach erwarteten Umwandlungsprodukten in der Umweltmatrix suchen, wenn für diese analytische Standards (Referenzsubstanzen) nicht einfach zugänglich sind [6]. Insbesondere die Kombination der hochauflösenden Massenspektrometrie mit der computerbasierten Vorhersage von Umwandlungsprodukten ergibt ein vollständigeres Bild der Präsenz solcher Substanzen in der Umwelt als einzelne Abbaustudien unter spezifischen Bedingungen [7].

Weitere wichtige Hinweise über Abbauprozesse können aus der so genannten Einzelstoff-Isotopenanalyse gewonnen werden, wie ein kürzlich erschienener Eawag-News-Artikel ausführ-

Abb. 3: Mit hochauflösenden Massenspektrometern lassen sich Umwandlungsprodukte nachweisen.



Raoul Schaffner

lich illustriert [8]. Zeitliche oder räumliche Änderungen der Isotopenverhältnisse in einem Schadstoff liefern dabei nicht nur den Hinweis, dass Schadstoffe abgebaut werden. Sie geben auch Aufschluss über Abbaupfade, vor allem wenn die Isotopenverhältnisse mehrerer Elemente (zum Beispiel Kohlenstoff, Stickstoff oder Wasserstoff) gleichzeitig betrachtet werden [9].

Letztlich kann man davon ausgehen, dass eine Kombination dieser verschiedenen Analysetechniken in einer gegebenen Feldsituation die robustesten Aussagen ermöglichen wird.

Molekulare Sonden machen Reaktionen sichtbar

Für den Nachweis eines Abbauprozesses in einer komplexen Umweltsituation kann es auch hilfreich sein, nach beteiligten Reaktionspartnern zu suchen, statt den abgebauten Stoff zu untersuchen. So gab es verschiedene Versuche, anhand von Parametern wie dem Redoxpotenzial, dem pH-Wert oder einzelnen Indikatorsubstanzen wie reduziertem Eisen oder Wasserstoff vorherzusagen, welches Transformationspotenzial beteiligte Substanzen gegenüber Pestiziden oder anderen Schadstoffen haben. Unterdessen zeigt sich jedoch, dass die Messung solcher Reaktionspartner nur dann genaue Vorhersagen ermöglicht, wenn man den Transformationsprozess genügend gut versteht. Erst dadurch lassen sich die relevanten Reaktionspartner in einem bestimmten Umweltkompartiment beziehungsweise unter bestimmten Bedingungen eruieren.

Wie sich Abbauvorgänge mithilfe von beteiligten Reaktionspartnern nachweisen lassen, zeigen verschiedene Beispiele aus der Eawag-Forschung. Im Bereich der Fotochemie etwa erforschen Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler, wie Sonnenlicht in verschiedenen Gewässertypen Transformationsprozesse bewirken kann. Die Strahlung der Sonne kann Moleküle in einen angeregten Zustand bringen, bei dem die Elektronen auf ein höheres Energieniveau gelangen (Triplettzustand). Die Freisetzung dieser Energie kann in anderen Substanzen, etwa in Pestiziden, chemische Umwandlungsprozesse anstoßen. Man spricht dabei von indirekter Fototransformation.

Es ist bekannt, dass gelöstes organisches Material in Gewässern solche indirekten Fototransformationen auslösen kann [10]. Die Eawag-Forschenden verwenden deshalb Sondenmole-

küle wie 2,4,6-Trimethylphenol als Indikatoren, die auf das Vorhandensein von organischem Material in angeregtem Triplettzustand reagieren. Die Herausforderung besteht darin, geeignete Sondenmoleküle zu finden, die in ihrer Reaktivität möglichst repräsentativ für verschiedene Pestizide sind, aber gleichzeitig möglichst selektiv nur auf eine Art von Reaktionspartnern oder Umwandlungsprozessen in der Umwelt ansprechen. Beim Auffinden geeigneter Sondenmoleküle und bei der Entwicklung selektiver Messmethoden leistet die Eawag einen wichtigen Beitrag.

Eisenhaltige Tonminerale sind über einen grossen Redoxbereich aktiv

Einen anderen Ansatz wählen Eawag-Forschende bei der Abschätzung von Redoxreaktionen, die typischerweise an Oberflächen reduzierter eisenhaltiger Minerale wie Eisenoxide oder Tonminerale ablaufen. Solche Elektronentransferreaktionen tragen nicht nur zum Abbau von organischen Schadstoffen bei, sondern können bei anorganischen Stoffen, zum Beispiel bei Metallen, auch die Mobilität und Toxizität verändern. Obwohl die Redoxpotenziale gesamter Umweltsysteme standardmässig gemessen werden, kennen wir die Reduktionspotenziale der einzelnen Mineralphasen darin immer noch nicht. Das liegt unter anderem daran, dass sich die Eigenschaften vieler Minerale und von organischem Material je nach Redoxpotenzial ändern.

Mittels neuer elektrochemischer Messmethoden ist es uns nun gelungen, Reduktionspotenziale von Eisen in Tonmineralen zu bestimmen. Damit ist es erstmals möglich, allgemeine Vorhersagen über das Ausmass des Elektronentransfers zwischen Schadstoffen und komplexen Umweltphasen zu machen [11, 12, 13]. Diese Erkenntnisse sind nicht nur für die Beurteilung des Pestizidabbaus wichtig, sondern auch für Redoxreaktionen von Tonmineralen, die bei der Endlagerung von Radionukliden zur Anwendung kommen. Die überraschendste Feststellung war, dass eisenhaltige Tonminerale über einen enorm grossen Bereich von Redoxpotenzialen aktiv sind und somit an vielen Reaktionen von Schadstoffen beteiligt sein können (Abb. 4).

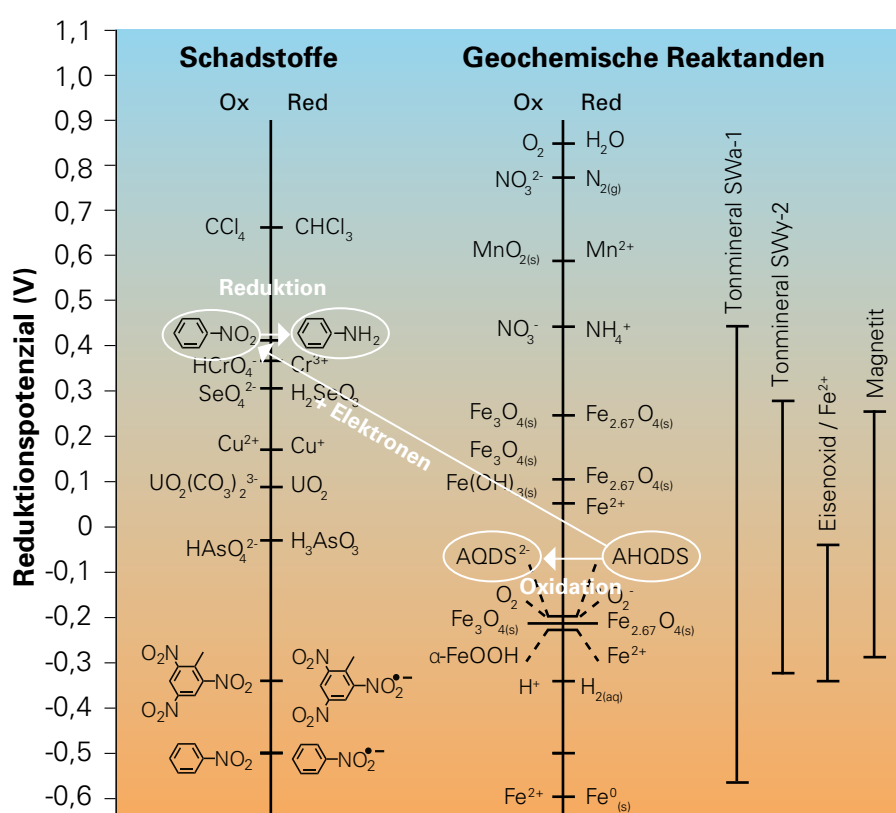


Abb. 4: Reduktionspotenziale wichtiger Schadstoffe und in der Umwelt vorkommender Reaktanten. Schadstoffe werden reduziert, wenn ihr Reduktionspotenzial höher ist als jenes der Reaktanten (siehe Beispiel), und oxidiert, wenn es tiefer ist. Während viele Reaktanten exakte Reduktionspotenziale aufweisen, haben die eisenhaltigen Minerale breite Bereiche, in denen sie reagieren können.

Mit Enzymen den biologischen Abbau rekonstruieren

Um zu erfassen, welche Rolle biologische Abbauprozesse spielen, werden ähnliche Ansätze verfolgt. Dabei sind die Reaktionspartner aber nicht anorganische Phasen oder chemische Spezies, sondern Enzyme, welche die Transformation eines Pestizids katalysieren können. Diese stammen von Mikroorganismen, die an der Zersetzung des Schadstoffs beteiligt sind. Mit ausgeklügelten Methoden lassen sich solche Enzyme oder Gene, die für diese Enzyme codieren, nachweisen. So wurde beispielsweise gezeigt, dass der Abbau des Pestizids Atrazin in verschiedenen Böden mit dem Vorhandensein eines Gens namens *atzD* einhergeht. Das Gen codiert für ein Enzym, das den hydrolytischen Abbau des Triazin-Rings des Atrazins katalysiert. Nun haben Eawag-Forschende ähnliche Muster auch im Belebtschlamm von Kläranlagen nachgewiesen. Sie haben beobachtet, dass die Expression des *amoA*-Gens in Archaeen mit der Transformationsrate des Herbizids Isoproturon korreliert (Abb. 5) und dass eine Hemmung des zugehörigen Ammonium-Monooxygenase-Enzyms eine deutliche Reduktion der Transformation von Isoproturon zur Folge hat [14]. In der Zukunft soll dieser vergleichende Ansatz zwischen Transformationsraten und Genexpressionsmuster auch genutzt werden, um zu eruieren, welche Enzyme in einer natürlich vorkommenden mikrobiellen Gemeinschaft überhaupt am Abbau bestimmter Chemikalienstrukturen beteiligt sind.

Wie die obigen Beispiele zeigen, erfordert die Beurteilung des Pestizidabbaus nicht nur Kenntnisse über die Pestizide selbst. Sie setzt vielmehr auch ein grundlegendes Verständnis für die in der Umwelt ablaufenden Prozesse und die typischen Reaktionspartner, also Mikroben, redoxaktive Mineralien, Enzyme etc., voraus. Die Fortschritte auf diesen Erkenntnisebenen ermöglichen es, schrittweise von fallspezifischen zu allgemeingültigeren Beurteilungskonzepten zu gelangen.

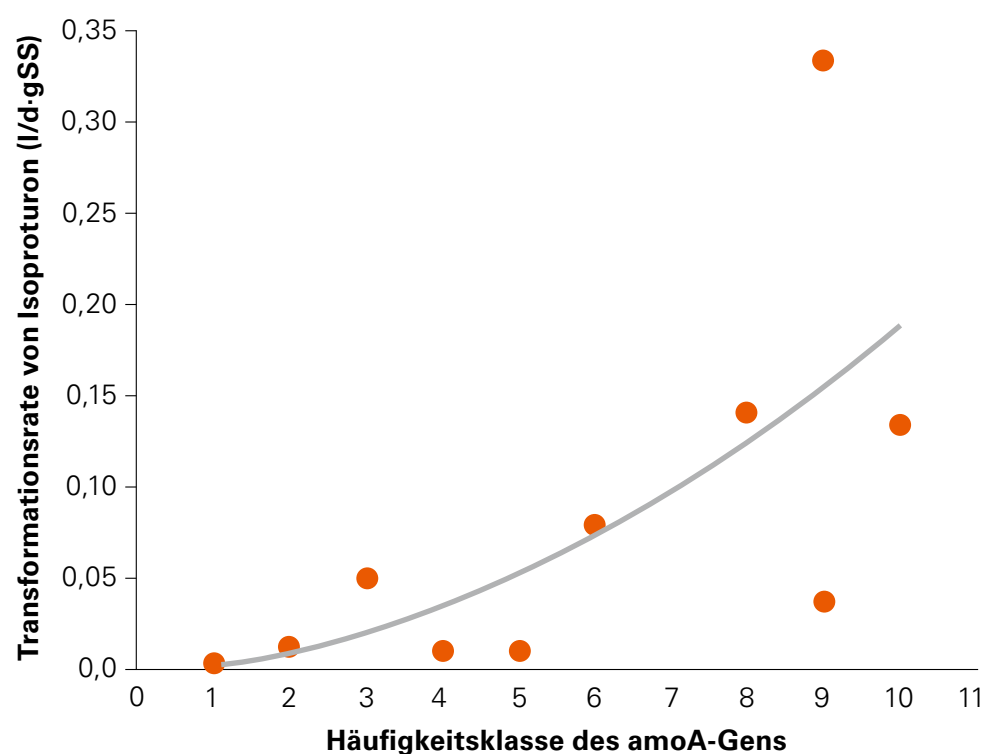


Abb. 5: Korrelation zwischen der Transformationsrate des Herbizids Isoproturon und der Häufigkeit des Gentranskripts von *amoA* in Archaeen, beobachtet über zehn verschiedene Belebtschlammkonsortien aus unterschiedlichen Gemeinde- und Industriekläranlagen. Die Transformationsrate ist in Liter pro Tag und Gramm Belebtschlamm angegeben.



Kathrin Fenner, Leiterin der Forschungsgruppe Expositionsmodellierung
Abteilung Umweltchemie
kathrin.fenner@eawag.ch
Koautoren: Thomas Hofstetter, Silvio Canonica

- [1] Nyman A.-M., Hintermeister A., Schirmer K., Ashauer R. (2013): The Insecticide Imidacloprid causes mortality of the freshwater amphipod *Gammarus pulex* by interfering with feeding behavior. *PLoS ONE* 8(5), e62472. doi:10.1371/journal.pone.0062472
- [2] Beketov M. A., Kefford B. J., Schafer R. B., Liess M. (2013): Pesticides reduce regional biodiversity of stream invertebrates. *PNAS* 110, 11039–11043
- [3] Fenner K., Canonica S., Wackett L. P., Elsner M. (2013): Evaluating pesticide degradation in the environment – blind spots and emerging opportunities. *Science* 341, 752–75
- [4] Krauss M., Singer H., Hollender J. (2010): LC-high resolution MS in environmental analysis: From target screening to the identification of unknowns. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 397, 943–951
- [5] Reemtsma T., Alder L., Banasiak U. (2013): A multimethod for the determination of 150 pesticide metabolites in surface water and groundwater using direct injection liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1271, 95–104
- [6] Kern S., Singer H., Hollender J., Schwarzenbach R. P., Fenner K. (2011): Assessing exposure to transformation products of soil-applied organic contaminants in surface water – Comparison of model predictions and field data. *Environmental Science & Technology* 45, 2833–2841
- [7] Kern S., Fenner K., Singer H. P., Schwarzenbach R. P., Hollender J. (2009): Identification of transformation products of organic contaminants in natural waters by computer-aided prediction and high-resolution mass spectrometry. *Environmental Science & Technology* 43, 7039–7046
- [8] Hofstetter T. B. (2013): Was Isotope über Schadstoffe aussagen. *Eawag News* 73, 12–17
- [9] Penning H., Sorensen S. R., Meyer A. H., Aamand J., Elsner M. (2010): C, N, and H isotope fractionation of the herbicide Isoproturon reflects different microbial transformation pathways. *Environmental Science & Technology* 44, 2372–2378
- [10] Canonica S., Wenk J., Laubscher H.-U. (2009): Organisches Material, Licht und Schadstoffabbau. *Eawag News* 66, 16–18
- [11] Gorski C. A., Aeschbacher M., Soltermann D., Voegelin A., Baeyens B., Fernandes M. M., Hofstetter T. B., Sander M. (2012): Redox properties of structural Fe in clay minerals. 1. Electrochemical quantification of electron-donating and -accepting capacities of smectites. *Environmental Science & Technology* 46, 9360–9368
- [12] Gorski C. A., Klupfel L., Voegelin A., Sander M., Hofstetter T. B. (2012): Redox properties of structural Fe in clay minerals. 2. Electrochemical and spectroscopic characterization of electron transfer irreversibility in ferruginous smectite, SWa-1. *Environmental Science & Technology* 46, 9369–9377
- [13] Gorski C. A., Klupfel L., Voegelin A., Sander M., Hofstetter T. B. (2013): Redox properties of structural Fe in clay minerals. 3. Relationships between smectite redox and structural properties. *Environmental Science & Technology*, doi: 10.1021/es403824x
- [14] Helbling D. E., Johnson D. R., Honti M., Fenner K. (2012): Micropollutant biotransformation kinetics associate with WWTP process parameters and microbial community characteristics. *Environmental Science & Technology* 46, 10579–10588