

**Ableitung eines vorläufigen Geringfügigkeitsschwellenwertes
für Diacetonketogulonsäure (DAG, Dikegulac) und
Diaceton-L-sorbose (DAS)**

**Autoren:
Regine Gühr (HLUG)
Dr. Gerd Rippen (Göttingen)**

Wiesbaden, 21. Oktober 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	3
2	Ableitung eines Geringfügigkeitsschwellenwertes für Dikegulac und DAS	4
2.1	Dikegulac und Dikegulac-Natrium	4
2.1.1	Datenrecherche für die Ökotoxikologie.....	4
2.1.2	Zusammenstellung ökotoxikologischer Daten für Dikegulac	5
2.1.2.1	Fische	5
2.1.2.2	Aquatische Invertebraten	5
2.1.2.3	Amphibien.....	6
2.1.2.4	Mikroorganismen.....	6
2.1.2.5	Aquatische Pflanzen.....	6
2.1.2.6	Terrestrische Pflanzen	7
2.1.3	Ableitung des Sicherheitsfaktors bei der Festlegung einer GFS für Dikegulac	9
2.1.3.1	Zusammenstellung der sensitivsten Daten.....	9
2.2	Diaceton-L-sorbose (DAS)	10
2.2.1	Datenrecherche für die Humantoxikologie	10
2.2.2	Datenrecherche für die Ökotoxikologie.....	10
2.2.3	Aussagen zum Geringfügigkeitsschwellenwert für DAS	11
3	Verwendete Literatur	12
3.1	Verwendete Literatur für Dikegulac	12
3.2	Verwendete Literatur für DAS	13
3.3	Verwendete Literatur für Anhang A	14
Anhang A:		
	Methodik zur Ableitung des Geringfügigkeitsschwellenwertes.....	16

1 Zusammenfassung

Diacetonketogulonsäure (DAG, Dikegulac) und das Decarboxylierungsprodukt Diaceton-L-sorbose (DAS) waren bis 1992 ein Abfallprodukt der Ascorbinsäure-(Vitamin C-)Produktion. Beide Stoffe sind im Boden mobil und gelangen aus dem oberirdischen Gewässer ins Grundwasser. Dikegulac wird kommerziell als Wachstumsregler für Zierpflanzen eingesetzt. Ziel der vorliegenden Bewertung ist es, die relevanten ökotoxikologischen und toxikologischen Daten zum aktuellen Stand zusammenzufassen und eine Geringfügigkeitsschwelle (GFS-Wert) zur Beurteilung von Dikegulac und Diaceton-L-sorbose als Verunreinigung im Grundwasser abzuleiten. Die allgemeine Vorgehensweise der GFS-Ableitung ist in der Anlage A dargestellt.

Die Aktualisierung der relevanten Literatur zur Ökotoxikologie seit 1996, der Erstellung des BUA-Stoffberichtes zu Dikegulac, ergab hinsichtlich der sensitivsten Spezies keine Veränderung: Als empfindlichste Spezies erwies sich nach wie vor die kleine Wasserlinse, für die im Langzeittest ein EC_{50} (13 d) von 9,6 mg/l erhalten wurde. Mit einem aus den vorliegenden Daten begründeten Sicherheitsfaktor von 100 lässt sich daraus für Dikegulac in Grundwasser auf **ökotoxikologischer Basis** ein (gerundeter) Geringfügigkeitsschwellenwert $GFS_{\text{ökotox}} = 100 \mu\text{g/l}$ ableiten.

Die Empfindlichkeit terrestrischer Pflanzen gegenüber Dikegulac kann eine Relevanz bei der Nutzung kontaminierten Wassers als Gieß- bzw. Beregnungswasser haben. Aus den niedrigsten beobachteten Wirkungen an der Tomate von 0,27 mg/l ergibt sich mit einem Sicherheitsfaktor 10 ein Beurteilungswert zum Schutz terrestrischer Pflanzen von 27 $\mu\text{g/l}$. Die Beurteilung dieses Wirkungspfades ist aber streng genommen nicht Gegenstand der Ableitung von GFS.

Nach der Beurteilung von Henschler (1989) sowie der UBA-Stellungnahme [Dieter 2007], welche die Aussage von Henschler stützt, wurde eine **humantoxikologisch begründete Obergrenze** für die Konzentration **von Dikegulac im Trinkwasser von 50 $\mu\text{g/l}$** festgelegt.

Dieser Wert ist der niedrigere der beiden Beurteilungskriterien Humantoxikologie und Ökotoxikologie und somit als Geringfügigkeitsschwellenwert anzusehen:

GFS (Dikegulac) = 50 $\mu\text{g/l}$.

Für DAS erbrachte die umfangreiche Literaturrecherche keine Daten zur Toxizität oder Ökotoxizität. Bis zum Vorliegen solcher Daten wird empfohlen, für die Bewertung von DAS in Gewässern die gleichen Kriterien (die gleiche Geringfügigkeitsschwelle) wie für das Oxidationsprodukt Dikegulac anzusetzen. So wurde die Sachlage bereits vom Umweltbundesamt bei der Festlegung der humantoxikologisch begründeten Obergrenze für DAS und DAG in Trinkwasser gehandhabt.

2 Ableitung eines Geringfügigkeitsschwellenwertes für Dikegulac und DAS

2.1 Dikegulac und Dikegulac-Natrium

2.1.1 Datenrecherche für die Ökotoxikologie

Daten aus gedruckten Quellen lagen mit Ausnahme des BUASToffberichtes (1996) und eines Auszuges aus dem Bibliothekskatalog mit Umweltliteraturdatenbank (OPAC/ULIDAT) des Umweltbundesamtes nicht vor.

Es wurden die folgenden elektronischen Quellen auf Einzelinformationen zur aquatischen und terrestrischen Toxizität von Dikegulac und Dikegulac-Natrium durchsucht:

- ECOTOX (Ecotoxicology), U.S. EPA (http://cfpub.epa.gov/ecotox/quick_query.htm)
- ETOX (Informationssystem Ökotoxikologie und Umweltqualitätsziele), Umweltbundesamt (<http://webetox.uba.de/webETOX/index.do>)
- EFSA (European Food Safety Authority) (<http://www.efsa.europa.eu/>) und ergänzend weitere Informationen zur Verwendung von Formaldehyd in Futtermitteln
- DIMDI Datenbank des Deutschen Instituts für Medizinische Dokumentation und Information (<http://www.dimdi.de/static/de/db/index.htm>) mit 13 Unterdatenbanken, darunter MEDLINE und EMBASE
- PubMed mit Literatur aus MEDLINE der United States National Library of Medicine (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed>)
- HSDB (Hazardous Substances Data Bank) der National Library of Medicine als Unterdatenbank des Toxicology Data Network (TOXNET) (<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>)
- SCORECARD Chemical Profile 52508-35-7 (http://www.scorecard.org/chemical_profiles/)
- PAN Pesticides Database – Chemicals (http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp)
- STN Easy der STN International, betrieben von Fachinformationszentrum Karlsruhe und Chemical Abstracts Service, Columbus, OH (<http://www.stn-international.de>) mit den relevanten Unterdatenbanken
 - ❖ Beilstein Datenbank
 - ❖ CAPlus (Toxicology focus) Datenbank
 - ❖ Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS) Datenbank
 - ❖ TOXCENTER Datenbank

Angaben aus dem BUA-Stoffbericht bzw. dem dort beigefügten EUCLID-Stoffbericht (1996) wurden für sensitive Organismen übernommen. Die meisten Informationen wurden für Dikegulac bzw. Dikegulac-Natrium oder die kommerziellen Formulierungen in ihrer Anwendung auf Zierpflanzen erhalten; dies resultiert aus ihrer Zulassung als Pflanzenbehandlungsmittel (Wuchsregulator).

2.1.2 Zusammenstellung ökotoxikologischer Daten für Dikegulac

Die Daten für die sensitivsten Spezies, grau markiert, wurden größtenteils bereits im BUA-Stoffbericht Nr. 183 zitiert.

2.1.2.1 Fische

Goldfisch (*Carassius auratus*): Süßwasser

LC₅₀ (96 h, stat.) > 5.000 mg/l (90 % Reinheit, Na-Salz), umgerechnet > 4500 mg/l (100 %) [EUCLID 1996; Office of Pesticide Programs 2000; PAN 2010]

Goldorfe (*Leuciscus idus*): Süßwasser

LC₀ (48 h, stat.) = 30.000 mg/l (Säure)

LC₅₀ (48 h, stat.) = 33.000 mg/l (Säure)

LC₅₀ (48 h, stat.) = 35.000 mg/l (Säure)

Blauer Sonnenbarsch (*Lepomis macrochirus*): Süßwasser

LC₅₀ (96 h, stat.) > 10.000 mg/l (18,5 % Reinheit, Na-Salz), umgerechnet > 1850 mg/l (100 %) [EUCLID 1996; Office of Pesticide Programs 2000; PAN 2010]

Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*):

LC₅₀ (96 h, stat.) > 10.000 mg/l (90 % Reinheit, Na-Salz), umgerechnet > 9000 mg/l (100 %) [EUCLID 1996; Office of Pesticide Programs 2000; PAN 2010]

Japan. Reisfisch (*Oryzias latipes*):

LC₅₀ (48 h) > 40 mg/l (Na-Salz) [Nishiuchi und Asano 1980]

Ostasiatischer Schlammpeitzger (*Misgurnus anguillicaudatus*):

LC₅₀ (48 h) > 40 mg/l (Na-Salz) [Nishiuchi und Asano 1980]

Karpfen (*Cyprinus carpio*): Süßwasser

LC₅₀ (48 h) > 40 mg/l (Na-Salz) [Nishiuchi und Asano 1980]

LC₅₀ (96 h, stat.) > 5.000 mg/l (Na-Salz) [EUCLID 1996]

Keilfleckbarbe (*Rasbora heteromorpha*): marin

LC₅₀ (96 h, fl.) > 5.000 mg/l (Na-Salz) [EUCLID 1996]

2.1.2.2 Aquatische Invertebraten

Großer Wasserfloh (*Daphnia magna*):

EC₀ (48 h, stat.; Stress) = 3200 mg/l (Na-Salz) [EUCLID 1996]

EC₅₀ (48 h, stat.; Immobilisierung) = 10 000 mg/l (Na-Salz) [EUCLID 1996; Office of Pesticide Programs 2000; PAN 2010]

Gemeiner Wasserfloh (*Daphnia pulex*):

LC₅₀ (3 h) > 40 mg/l (Na-Salz) [Nishiuchi und Asano 1980]

Wasserfloh (*Daphnia carinata*):

LC₅₀ (3 h) > 40 mg/l (Na-Salz) [Nishiuchi und Asano 1980];

LC₅₀ (24 h) > 40 mg/l (Na-Salz) [Nishiuchi und Asano 1980];

Japan. Wasserfloh (*Moina macrocopa*)
LC₅₀ (3 h) > 40 mg/l (Na-Salz) [Nishiuchi und Asano 1980];

Strandgarnele (*Crangon crangon*): Meerwasser
LC₅₀ (24 h, stat.) = 15.400 mg/l (Na-Salz) [EUCLID 1996];
LC₅₀ (48 h, stat.) = 11.400 mg/l (Na-Salz) [EUCLID 1996];
LC₅₀ (96 h, stat.) = 9130 mg/l (Na-Salz) [EUCLID 1996; Office of Pesticide Programs 2000; PAN 2010]

Copepoden (*Eurytemora affinis*): Meerwasser
LC₅₀ (2472 h, stat.) = 180 mg/l (Na-Salz) [EUCLID 1996];
LC₅₀ (96 h, stat.) = 148 mg/l (Na-Salz) [EUCLID 1996]
Lungenschnecke (*Indoplanorbis exustus*):
LC₅₀ (48 h) > 40 mg/l (Na-Salz) [Nishiuchi und Asano 1980]

Japanische Geheimnisschnecke (*Cipangopaludina malleata*):
LC₅₀ (48 h) > 40 mg/l (Na-Salz) [Nishiuchi und Asano 1980]

2.1.2.3 Amphibien

Japanische Erdkröte (*Bufo japonicus*)
LC₅₀ (48 h) > 40 mg/l (Na-Salz) [Nishiuchi und Asano 1980]

2.1.2.4 Mikroorganismen

keine Daten

2.1.2.5 Aquatische Pflanzen

Grünalge (*Chlorella vulgaris*):
EC₅₀ (96 h, stat.; Hemmung der Zellvermehrung) = 60 mg/l [EUCLID 1996; ETOX 2010]

Kalkalgen (Haptophyt, *Pavlova lutheri*):
EC₅₀ (96 h, stat.; Hemmung der Zellvermehrung) = 95 mg/l [EUCLID 1996]

Kleine Wasserlinse (*Lemna minor*):
EC₅₀ (13 d, semistat.; Zahl der neugebildeten Sprosse) = 9,6 mg/l [EUCLID 1996; (zitiert im BUASToffbericht 1996)]

Vielwurzelige Teichlinse (*Spirodela oligorhiza*):
EC₃₅ (48 h; Hemmung der rRNA-Synthese in den Plastiden) = 30 mg/l [EUCLID 1996]
EC₃₀ (48 h; Hemmung der rRNA-Synthese im Cytoplasma) = 30 mg/l [EUCLID 1996]
EC₆₈ (48 h; Hemmung der rRNA-Synthese in den Plastiden) = 30 mg/l (synergistische Wirkung mit Saccharose) [EUCLID 1996]
EC₄₂ (48 h; Hemmung der rRNA-Synthese im Cytoplasma) = 30 mg/l (synergistische Wirkung mit Saccharose) [EUCLID 1996]

2.1.2.6 Terrestrische Pflanzen

An zahlreichen Pflanzenarten (meist Samen und Keimpflanzen) nachteilige Wirkungen im Konzentrationsbereich 50-5000 mg/l [EUCLID 1996]

Im unteren Konzentrationsbereich sowie Daten zusätzlich zu [EUCLID 1996]:

Esche (*Fraxinus pennsylvanica*):

EC₄₇ (11 Tage, stat; Reduktion des Höhenwachstums von Keimpflanzen) = 12,5 mg/l [EUCLID 1996]

EC (14 Tage, stat; Reduktion der Wurzelfrischmasse von Keimpflanzen) = 50 mg/l [EUCLID 1996]

Sonnenblume (*Helianthus annuus*):

EC₀ (6 h; Keimung der Samen) = 250 mg/l [EUCLID 1996]

EC₅₀ (6 h; Chlorophyllsynthese) = 50 mg/l [EUCLID 1996]

Tomate (*Lycopersicon esculentum*):

EC (78 d; Stimulierung des Wachstums von Kallus) = 0,27 mg/l [EUCLID 1996]

EC (78 d; Hemmung des Wachstums von Kallus) = 270 mg/l [EUCLID 1996]

Apfel (*Malus domestica*):

EC (19 Tage, semistat.; Hemmung des Längenwachstums von Schösslingen 7 Wochen alter Keimpflanzen sowie Hemmung der Initiation neuer lateraler Wurzeln) = 0,25-500 mg/l [EUCLID 1996]

Echter Tabak (*nicotianum tabacum*):

EC (Hemmung der Protoplastenteilung) = 2,74 mg/l [EUCLID 1996];

EC (Zerreißen der cytoplasmatischen Struktur und Zellyse) = 1100 mg/l [EUCLID 1996]

Schwarzer Nachtschatten (*Solanum nigrum*):

EC₃₀ (4 h; in exponentiell wachsenden Kulturen Hemmung der ¹⁴C-Leucin-Inkorporation) = 27,4 mg/l [EUCLID 1996]

EC₄₀ (4 h; in stationären Zellen Hemmung der ¹⁴C-Leucin-Inkorporation) = 274 mg/l [EUCLID 1996]

Olive (*Olea europaea* L.):

EC₀ (40 d; Erhöhung der Zahl der Triebe, der Trieblänge und der Blattansätze in Lösung mit dem Pflanzenhormon Zeatin) < 4,6 mg/l [Mendoza-de Gyves et al. 2008];

EC (40 d; Verringerung der Zahl der Triebe, der Trieblänge und der Blattansätze in Lösung mit dem Pflanzenhormon Zeatin) = 27,6 mg/l [Mendoza-de Gyves et al. 2008]

Orangenbaum (*Citrus sinensis*, Navel-Orange):

EC₂₀ (5 Tage; Blütenverlust) = 2000 mg/l (Na-Salz) [Pozo et al. 2004]

EC₅₀ (13 Tage; Blütenverlust) ≈ 2000 mg/l (Na-Salz) [Pozo et al. 2004]

EC₇₀ (5 Tage; Blütenverlust) ≈ 3500 mg/l (Na-Salz) [Pozo et al. 2004]

EC₁₀₀ (13 Tage; Blütenverlust) ≈ 3500 mg/l (Na-Salz) [Pozo et al. 2004]

EC₇₀ (5 Tage; Verlust von Blättern neu entwickelter Triebe) = 2000 mg/l (Na-Salz) [Pozo et al. 2004]

EC₁₀₀ (13 Tage; Verlust von Blättern neu entwickelter Triebe) = 3500 mg/l (Na-Salz) [Pozo et al. 2004]

Rosafarbene Catharanthe (*Catharanthus roseus*): EC (180 d; Verringerung der Höhe, Vermehrung von Trieben, Blättern u.a.) < 100 mg/l [Choudhury und Gupta 1998]

Rhododendron: EC₀ (7 Wochen, Blatt-Applikation; stärkere Verzweigung und Stängel) < 2200 mg/l (Na-Salz) [Cohen 1977]

Kaladium (*Caladium x hortulanum*): NOEC (24 h Expositionsdauer, 51 d Beobachtungszeit; Erscheinen des ersten Blatts, Zahl der Blätter, Pflanzhöhe, Vermarktungsreife) = 400 mg/l [Nixon und Wilfret 1993]

Bougainvillea (*Bougainvillea glabra* Choisy): EC (Blatt-Applikation; verstärktes Blühen, in 1 von 5 reduzierte Größe) = 1600 mg/l [Norcini et al. 1994]

Teerose (*Rosa odorata* L.): EC₀ (Verlängerung der Haupttriebe) = 1000 mg/l [Jayroe-Counoyer und Newman 1995]

Gurke (*Cucumis sativus*):

EC₄₆ (Blatt-Applikation; Zunahme der Länge) = 50 mg/l [Das et al. 2006];

EC₈₂ (Blatt-Applikation; Zunahme des Umfangs) = 50 mg/l [Das et al. 2006];

EC₃₉ (Blatt-Applikation; Zunahme des Gewichts) = 50 mg/l [Das et al. 2006]

Chinesische Wildbirne (*Pyrus calleryana*): EC (Blatt-Applikation; verstärkte Verzweigung, reduzierte Höhe, schwächere Verzweigungswinkel) < 1440 mg/l [Jacyna et al. 1994]

Purgierruss (*Jatropha curcas*): EC (stärkere laterale Verzweigung, verringerte Pflanzhöhe, verringerte Trieblänge und verringerte Zahl der Blätter) = 550 mg/l [Abdelgadir et al. 2009]

Tulpe (Apeldoorn, Paul Richter, Rose Copland):

EC₀ (Einmaldosis, Beobachtungszeit bis zur Blüte; Verringerung von Stängellänge, Internodienzahl, Blattlänge) = 100 mg Wirksubstanz/Topf in 400 ml, d.h. 250 mg/l [Hanks und Menhenett 1979]

Lilie (Hybrid):

EC₀ (Einmaldosis, Beobachtungszeit 3 und 5 Wochen; Verringerung der Stängellänge, keine Blütenbildung!) < 100 mg Wirksubstanz/Topf in 200 ml, d.h. 500 mg/l [Hanks und Menhenett 1980]

Japan. Liguster (*Ligustrum japonicum*):

EC₀ (dreifaches Besprühen, Beobachtungszeit 6 und 9 Wochen; schwere Verkrüppelung) < 2000 mg/l [Cohen 1978]

EC₁₀₀ (dreifaches Besprühen; Absterben) = 3000 mg/l [Cohen 1978]

Feuerdorn (*Pyracantha coccinea*):

EC₀ (dreifaches Besprühen, Beobachtungszeit 6 und 9 Wochen; Verringerung neuer Blätter und Keime) = 2000 mg/l [Cohen 1978]

EC (dreifaches Besprühen, Beobachtungszeit 6 und 9 Wochen; Verringerung neuer Blätter und Keime) = 3000 mg/l [Cohen 1978]

Herbstduftblüte (*Osmanthus heterophylla*):

EC (dreifaches Besprühen, Beobachtungszeit 6 und 9 Wochen; Verringerung neuer Blätter und Keime) = 3000 mg/l [Cohen 1978]

Kleines Immergrün (*Vina minor*):

EC (zweifaches Besprühen, zu Beginn und nach 6 Wochen, Beobachtungszeit bis 30 Wochen; Verringerung der Ausläuferlänge, stark verkrüppelte Triebe, chlorotische und verkrümmte Blätter) < 1500 ppm Atrimmec (18,5 % Wirkstoff), umgerechnet 278 mg/l (Dikegulac-Na 100 %) [Keever et al. 2005]

2.1.3 Ableitung des Sicherheitsfaktors bei der Festlegung einer GFS für Dikegulac

2.1.3.1 Zusammenstellung der sensitivsten Daten

Süßwasser

Organismus	Akute Toxizität		Chronische Toxizität	
	EC/IC [mg/l]	NOEC [mg/l]	EC/IC [mg/l]	NOEC [mg/l]
Goldorfe (<i>Leuciscus idus</i>)	LC ₅₀ (48 h, stat.) = 33 000			
Großer Wasserfloh (<i>Daphnia magna</i>)	EC ₅₀ (48 h, stat, Immobilisierung) = 10 000	EC ₀ (48 h, stat. Stress) = 3200		
Grünalge (<i>Chlorella vulgaris</i>)	EC ₅₀ (96 h, stat.; Hemmung der Zellvermehrung) = 60			
Kleine Wasserlinse (<i>Lemna minor</i>)			EC ₅₀ (13 d, semistat.; Zahl der neugebildeten Sprossen) = 9,6	
Vielwurzelige Teichlinse (<i>Spirodela oligorhiza</i>)	EC ₆₈ (48 h; Hemmung rRNA-Synthese) = 30			

Meerwasser

Organismus	Akute Toxizität		Chronische Toxizität	
	EC/IC [mg/l]	NOEC [mg/l]	EC/IC mg/l	NOEC mg/l
Copepoden (<i>Eurytemora affinis</i>)	LC ₅₀ (96 h, stat.) = 148			

Die Aktualisierung der relevanten Literatur zur Ökotoxikologie seit 1996, der Erstellung des BUA-Stoffberichtes zu Dikegulac, ergab hinsichtlich der sensitivsten Spezies keine Veränderung.

Bei der Bewertung der ökotoxikologischen Daten erwies sich als empfindlichste Spezies nach wie vor die kleine **Wasserlinse**, für die im Langzeittest ein **EC₅₀ (13 d) von 9,6 mg/l** erhalten wurde. Im Kurzzeittest lagen die Effektkonzentrationen bei 60 mg/l für die Grünalge, 30 mg/l für die Teichlinse und bei 148 mg/l bei den marinen Copoden, wie im BUA-Stoffbericht aufgeführt.

Aufgrund der vorliegenden Kurzzeittests mit Organismen als Vertreter drei verschiedener trophischen Ebenen resultiert ein Sicherheitsfaktor von 1000 (siehe **Anlage A**). Die Versuchsergebnisse zu der kleinen Wasserlinse, für die im Langzeittest ein EC₅₀ (13 d) von 9,6 mg/l ermittelt wurde, lassen in Abstimmung mit dem Umweltbundesamt [Schudoma 2011] eine Reduzierung des Sicherheitsfaktors auf

100 zu. **Dadurch lässt sich für Dikegulac in Grundwasser auf ökotoxikologischer Basis ein (gerundeter) Geringfügigkeitsschwellenwert GFS_{ökotox} von 100 µg/l ableiten.**

Desweiteren haben sich terrestrische Pflanzen als sehr empfindlich gegenüber Dikegulac erwiesen, was u.a. eine Relevanz bei der Nutzung des kontaminierten Wassers als Gieß- bzw. Beregnungswasser haben könnte, wie es im südhessischen Raum üblich ist.

Die Effektkonzentrationen im Kurzzeittest an terrestrischen Pflanzen lagen im Bereich von 2,74 bis 50 mg/l und in Langzeittest bei $\geq 0,25$ mg/l, wobei **bei der Tomate Wirkungen bei 0,27 mg/l** auftraten. Für die Olive (*Olea europaea* L.) wurde ein EC₀ (40 Tage) von $<4,6$ mg/l erhalten.

Gemäß Schudoma (2011) ist für die Wirkung auf terrestrische Pflanzen ein Sicherheitsfaktor von 10 als Ableitungsgrundlage für Bewässerungswasser zu verwenden. Auf Basis der Wirkungen an Tomaten errechnet sich daraus zum Schutz terrestrischer Pflanzen eine maximal tolerierbare Konzentration von Dikegulac im zum Gießen benutzten Grundwasser von 27 µg/l.

Nach der Beurteilung von Prof Henschler von 9/1989 sowie der UBA-Stellungnahme von Prof. Dieter (2007), die die Aussage von Henschler stützt, wurde eine **humantoxikologisch begründete Obergrenze** für die Konzentration **von Dikegulac im Trinkwasser von 50 µg/l** festgelegt.

Dieser Wert ist der niedrigere der beiden Beurteilungskriterien Humantoxikologie und Ökotoxikologie und somit als Geringfügigkeitsschwellenwert anzusehen:

GFS (Dikegulac) = 50 µg/l.

2.2 Diaceton-L-sorbose (DAS)

2.2.1 Datenrecherche für die Humantoxikologie

Zunächst wurde nach vorliegenden Bewertungen anerkannter Institutionen gesucht. Dazu wurden folgende Informationssysteme genutzt:

- TOXNET ("Databases on toxicology, hazardous chemicals, environmental health, and toxic releases") der United States National Library of Medicine genutzt (<http://toxnet.nlm.nih.gov>) mit 14 Unterdatenbanken, u.a.
- IRIS (Integrated Risk Information System) der U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA) (<http://www.epa.gov/IRIS/index.html>),
- TOXLINE (Toxicology Literature Online) (<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?TOXLINE>)
- Hazardous Substances Databank (HSDB) (<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>)

2.2.2 Datenrecherche für die Ökotoxikologie

Die folgenden elektronischen Quellen wurden auf Einzelinformationen zur aquatischen Toxizität von DAS durchsucht:

- ECOTOX (Ecotoxicology), U.S. EPA (http://cfpub.epa.gov/ecotox/quick_query.htm)
- TOXLINE (Toxicology Literature Online) (<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?TOXLINE>)
- HSDB (Hazardous Substances Data Bank) der National Library of Medicine als Unterdatenbank des Toxicology Data Network (TOXNET) (<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>)
- GSBL (Gemeinsamer Stoffdatenpool Bund/Länder) (<http://www.gsbl.de>)
- STN Easy der STN International, betrieben von Fachinformationszentrum Karlsruhe und Chemical Abstracts Service, Columbus, OH (<http://www.stninternational.de>) mit zahlreichen Unterdatenbanken wie insbesondere
 - ❖ Beilstein Datenbank
 - ❖ CAPlus (Toxicology focus) Datenbank
 - ❖ Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS) Datenbank
 - ❖ TOXCENTER Datenbank

2.2.3 Aussagen zum Geringfügigkeitsschwellenwert für DAS

Abgesehen von den Informationen zum Verhalten von DAS in der Umwelt aus dem BUA-Stoffbericht zu Dikegulac wurden weitere Ergebnisse hierzu aus den STN-Datenbanken CAPlus und insbesondere TOXCENTER erhalten (3 bzw. 20 Einträge). Es konnten jedoch keine Informationen zu human- oder ökotoxischen Eigenschaften des DAS entnommen werden.

Die Literatur von Bauer et al. (1994) sowie Haberer und Mitarbeitern (1989, 1993) ergab zum Umweltverhalten von Diaceton-L-sorbose (DAS) Folgendes:

DAS findet sich im deutschen Rheinabschnitt in ziemlich konstanten Konzentrationen von 23 µg/l. Trotz der im Labor festgestellten relativ hohen Adsorptionsfähigkeit der DAS (an Aktivkohle K = 88 L/kg) lässt sie sich bei der Aufbereitung des Rheinwassers zu Trinkwasser nur bedingt zurück halten. Bei Sacher et al. 2001 wird die Adsorbierbarkeit an Kohle von DAG als sehr schlecht und die von DAS als schlecht eingeordnet.

In Gegenwart von Feststoffen (Sediment, Boden) wird DAS innerhalb von 40 Tagen komplett zu DAG umgewandelt, nach den Laborergebnissen vorrangig mikrobiell. Die Abbaubarkeit in einem Membranbioreaktor wird als „mittel“ („intermediate“) beschrieben, für DAS werden 30 %, für DAG 60 % angegeben [Matosić et al. 2008]. Die chemische Reaktion mit Wasser und Sauerstoff (Hydrolyse bzw. Oxidation) scheint im Gegensatz dazu – wenn überhaupt – eher langsam abzulaufen (hierzu wurde die Recherche nicht vertieft). In Wasser, Sediment und Uferbereichen des Rheins kann die mikrobielle Transformation nur wenig zu einer Konzentrationsverringerung beitragen, weil Schwebstoff- und Mikroorganismen-Gehalte des Wassers und die Kontaktflächen dafür zu gering sind.

Die umfangreiche Literaturrecherche hat keine Daten zur Toxizität oder Ökotoxizität von DAS erbracht. Bis zum Vorliegen solcher Daten wird empfohlen, für die Bewertung von DAS in Gewässern die gleichen Kriterien (den gleichen Geringfügigkeitsschwellenwert) wie für das Oxidationsprodukt Dikegulac anzusetzen, wie bereits bei der Festlegung der humantoxikologisch begründeten Obergrenze für DAS und DAG in Trinkwasser vom Umweltbundesamt gehandhabt.

3 Verwendete Literatur

3.1 Verwendete Literatur für Dikegulac

Abdelgadir, H.A.; Johnson, S.D.; Van Staden, J.: Promoting branching of a potential biofuel crop *Jatropha curcas* L. by foliar application of plant growth regulators. *Plant Growth Regul.* 58, 287-295 (2009)

BUA 1996: Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA): Diacetonketogulonsäure. BUA-Stoffbericht 183 (Stand: Februar 1996). In: BUA-Stoffberichte 180183 (Kurzberichte):

- C10-C21-Alkansulfonsäurephenylester (Nr. 180)
- Chloralkansulfonsäuren, Natriumsalze (Nr. 181)
- 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure (Nr. 182)
- Diacetonketogulonsäure (Nr. 183).

S. Hirzel. Stuttgart: 1996

Choudhury, S.; Gupta, K.: Effect of Dikegulac on Growth and Alkaloid Production in *Catharanthus roseus* (L.) G. DON. (Pink flowered). *J. Plant Biol.* 41 (3), 149-154 (1998)

Cohen, M.A.: Influence of dikegulac-sodium, Off-Shoot-O and manual pinching on rhododendrons. *Sci. Hort.* 8 (2), 163-167 (1978)

Cohen, M.A.: Effect of Growth Inhibitors on Three Ornamental Species. *Sci. Hort.* 9 (3), 279-283 (1978)

Das, S.; Ghosh, S.; Basu, P.S.: Effect of Dikegulac on flowering, fruit setting and development of *Cucumis sativus* L. *Indian J. Plant Physiol.* 11, 119-122 (2006)

Dieter 2007: Gesundheitliche und trinkwasserhygienische Bewertung von Diacetonketogulonsäure (Dikegulac, DAG) im Trinkwasser. Unveröffentlichtes Schreiben vom 10.10.2007 von Dr. Dieter (UBA)

ECOTOX 2010: U.S. Environmental Protection Agency: ECOTOXicology database (ECOTOX). Version 4. Quick Database Query. Aquatic Report. CAS #/Chemical: 52508-35-7 2,3:4,6-bis-O-(1-Methylethylidene)-alpha-L-xylo-2-hexulofuranosonic acid, Sodium salt. 5 Records. Stand 71410.2010. http://cfpub.epa.gov/ecotox/quick_query.htm

ETOX 2010: Umweltbundesamt Berlin: ETOX – Informationssystem Ökotoxikologie und Umweltqualitätsziele. <http://webetox.uba.de/webETOX/public/search/test.do>. Oktober 2010

EUCLID 1996: E. Merck KgaA: EUCLID-Stoffdatensatz Diacetonketogulonsäure. Darmstadt 1996; Anlage zu BUA 1996

Hanks, G.R.; Menhenett, R.: Response of Potted Tulips to New and Established Growth-Retarding Chemicals. *Sci. Hort.* 10 (3), 237-254 (1979)

Hanks, G.R.; Menhenett, R.: An Evaluation of New Growth Retardants on Mid-Century Hybrid Lilies. *Sci. Hort.* 13 (4), 349-359 (1980)

Henschler 1989: Toxikologisches Fachgutachten von D. Henschler zur Bewertung von Beeinträchtigungen der Gesundheit durch die Aufnahme von, bzw. den Kontakt mit Diazetonketogulonsäure oder seiner Salze. Würzburg 4.9.1989

- Jacyna, T., Starbuck, C.J.; Ellersiek, M.R.: Increasing branching of landscape pear trees with Promalin and dikegulac-sodium. *J. Environ. Hort.* 12, 90–92 (1994)
- JayroeCournoyer, L.; Newman, S.E.: Stimulation of axillary shoots of hybrid tea roses in vitro. *Proc. SNA Res. Conf.* 36, 253-255 (1995)
- Keever, G.J.; Clark, J.B.; Morrison, T.A.: Growth Regulation of *Vinca minor*. *J. Environ. Hort.* 23 (1), 14-16 (2005)
- Mendoza-de Gyves, E.; Rosana Mira, F.; Ruiu, F.; Rugini, E.: Stimulation of node and lateral shoot formation in micropropagation of olive (*Olea europaea* L.) by using dikegulac. *Plant Cell Tiss. Organ Cult.* 92, 233-238 (2008)
- Nishiuchi, Y.; Asano, K.: Toxicity of formulated pesticides to fresh water organisms. *LXXV. Suisan Zoshoku* 28 (2), 113-114 (1980)
- Nixon, S.E.; Wilfret, G.J.: Effect of Growth Regulators on Leaf Development of Caladium. *Proc. Fla. State Hort. Soc.* 106, 283-286 (1993)
- Norcini, J.G.; Aldrich, J.H.; McDowell, J.M.: Flowering Response of Bougainvillea Cultivars to Dikegulac. *Hort. Sci.* 29, 282284 (1994)
- Office of Pesticide Programs 2000: Pesticide Ecotoxicity Database (Formerly: Environmental Effects Database (EEDB)). Environmental Fate and Effects Division, U.S.EPA, Washington, D.C., 2000; zitiert in ECOTOX 2010
- PAN 2010: PAN Pesticides Database Dikegulac sodium Identification, toxicity, use, water pollution potential, ecological toxicity and regulatory information. http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC35394#Ecotoxicity. 14.11.2010
- Pozo, L.; Redondo, A.; Hartmond, U.; Kender, W.J.; Burns, J.K.: Dikegulac Promotes Abscission in Citrus. *Hort. Sci.* 39 (7), 655-658 (2004)
- Schudoma 2011: eMail vom 8.11.2011 von D. Schudoma (Umweltbundesamt) an R. Gühr, HLUG, unveröffentlicht

3.2 Verwendete Literatur für DAS

- Bauer, K.H.; Köhler, B.; Leichtfuß, S.; Schatz, V.; Wiskamp, V.: Wechselwirkungen im System Diacetonketogulonsäure (DAG) / Diaceton-L-sorbose (DAS) / Wasser und Boden. Teil 1: Grundlegende Untersuchungen. *Vom Wasser* 82, 289-303 (1994)
- Bauer, K.H.; Köhler, B.; Wiskamp, V.: Wechselwirkungen im System Diacetonketogulonsäure (DAG) – Diaceton-L-sorbose (DAS) – Wasser und Boden. Teil 2: Weiterführende Untersuchungen. *Vom Wasser* 83, 315-327 (1994)
- Haberer, K.; Knepper, Th.P.: Verhalten polarer organischer Stoffe bei der Trinkwassergewinnung aus Rheinwasser. *gwf Wasser Abwasser* 134 (9), 526-528 (1993)
- Haberer, K.; Karrenbrock, F.: Zur Belastung des Rheins mit trinkwasserrelevanten Zwischenprodukten der Ascorbinsäureherstellung. *gwf Wasser Abwasser* 130 (7), 350-351 (1989)

Matosić, M.; Terzić, S.; Korajlija Jakopović, H.; Mijatović, I.; Ahel, M.: Treatment of a Landfill Containing Compounds of Pharmaceutical Origin. Water Sci. Technol. 58 (3), 597-602 (2008)

Sacher, F.; Karrenbrock, F.; Knepper, Th.P.; Lindner, K.: Untersuchung der Adsorbierbarkeit von organischen Einzelstoffen als ein Kriterium ihrer Trinkwasserrelevanz. Vom Wasser 96, 173-191 (2001)

3.3 Verwendete Literatur für Anhang A

ECB 2003: European Chemicals Bureau, Institute for Health and Consumer Protection: Technical Guidance Document on Risk Assessment. Part II: Chapter 3 – Environmental Risk Assessment. 2003. 337 Seiten. <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/tgd/>

Schäfers, C.; Wenzel, A.; Lukow, T.; Sehr, I.; Egert, E. (2001): Ökotoxikologische Prüfung von Pflanzenschutzmitteln hinsichtlich ihres Potentials zur Grundwassergefährdung. UFOPLAN Forschungsbericht 298 28 415, UBA-Texte 76/01

WRRL 2000: Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23.10.2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000)

Anhang A:

Methodik zur Ableitung des Geringfügigkeitsschwellenwertes

Die Geringfügigkeitsschwelle (GFS) wird definiert als Konzentration, bei der trotz einer Erhöhung der Stoffgehalte gegenüber regionalen Hintergrundwerten keine relevanten ökotoxischen Wirkungen auftreten können und die Anforderungen der Trinkwasserverordnung oder entsprechend abgeleiteter Werte eingehalten werden.

Zur Ableitung der GFS-Werte werden dementsprechend human- und ökotoxikologische Daten mit folgenden Vorgaben zusammengetragen und beurteilt: Vorrangig werden breit konsentrierte Daten verwendet, d.h. gesetzlich geregelte Werte werden gegenüber Werten auf der Basis einer gutachterlichen Bewertung bevorzugt. In der Regel werden keine Veröffentlichungen einzelner Testergebnisse herangezogen, sondern bewertete, in der Fachöffentlichkeit diskutierte und akzeptierte Datenzusammenstellungen. In der Praxis müssen allerdings auch häufig aufgrund der Datenlage die Originalpublikationen gesichtet und ausgewertet werden.

Die Vorschläge für den GFS-Wert resultieren aus einer **vergleichenden Betrachtung** der **Schutzziele menschliche Gesundheit** und Gesundheit **aquatischer Organismen**. Für beide Schutzziele sollen Konzentrationen ermittelt werden, die bei einer langfristigen Aufnahme mit hinreichender Wahrscheinlichkeit **keine adversen Effekte** verursachen.

Für die **menschliche Gesundheit** wird im Allgemeinen der abgeleitete **TRD-Wert** („Tolerierbare resorbierte Dosis“), bei 100 % Resorption identisch mit der sogenannten **Referenzdosis**, für die langfristige orale Aufnahme herangezogen und mit den üblichen Annahmen zum Körpergewicht (70 kg für Erwachsene) und Trinkwasseraufnahme (2 l/d) auf eine **tolerante tägliche Trinkwasserkonzentration** umgerechnet. Weil Schadstoffe auch über andere Pfade aufgenommen werden, geht man von einer anteiligen Ausschöpfung über den Trinkwasserpfad von 10 % aus.

Bezüglich der **aquatischen Organismen** wird die abgeleitete **PNEC_{aquat}** („Predicted No Effect Concentration“) für die vergleichende Betrachtung herangezogen.

Das **empfindlichere Schutzgut** beim Vergleich der pfadspezifischen tolerablen Trinkwasserkonzentrationen mit der PNEC_{aquat} wird schließlich als **Grundlage für die Ableitung des GFS-Wertes** ausgewählt.

Die aquatische Lebensgemeinschaft ist als Ganzes zu schützen. Deshalb wird die Wirkung eines Schadstoffes auf die Vertreter der Nahrungskette in einem Gewässer, die sog. Trophiestufen, untersucht. Die Betrachtung umfasst i.d.R. die Algen (meist Grünalgen) als Primärproduzenten, wirbellose Tiere, z.B. Kleinkrebse (i.d.R. Wasserflöhe (Daphnien)) als Primärkonsumenten bis zu den Fischen, den Sekundärkonsumenten.

Die Toxizität für Standardtestorganismen aus Oberflächengewässern wird für die Beurteilung der Toxizität für die Lebensgemeinschaft des Grundwassers herangezogen, weil es keine standardisierten Testverfahren mit im Grundwasser lebenden Arten, den *Stygobionten*, gibt. Schäfers et al. (2001) haben wissenschaftlich begründete Hinweise dafür geliefert, dass die intrinsische Toxizität für Grundwasserorganismen durch Standardtestorganismen gut abgebildet ist. Sie hatten typische Vertreter der metazoischen Grundwasserlebensgemeinschaft nach systematischer Repräsentativität für die bedeutendsten Organismengruppen ausgewählt und getestet und kamen zu folgendem Schluss: „Die Praxis der Risikobewertung anhand der bestehenden Standardtestverfahren bietet nach gegenwärtigem Kenntnisstand genügend Sicherheit auch für Grundwasserlebensgemeinschaften, wenn bei Hinweisen auf Auswirkungen auf höhere Krebse neben *Daphnia magna* ein höherer Krebs (z.B. *Gammarus*, *Asellus*, *Hyalella*) getestet wird, um die begrenzte Reaktionsnorm der *Syncarida* (Brunnenkrebse) abzubilden.“

Da schädigende Effekte oft erst nach längerer Schadstoffexposition auftreten, stützt sich die Bewertung in der Regel auf längerfristige Toxizitätstests, die gemessen am Lebenszyklus des Testorganismus eine chronische Einwirkung bis zu mehreren Wochen bzw. einigen Monaten simulieren. Das Ziel dieser Tests ist es in der Regel, die sog. NOEC (No Observed Effect Concentration) zu ermitteln, die höchste Konzentration, die bei längerfristiger Exposition ohne Wirkung auf die aquatischen Organismen bleibt.

Bei einer Exposition über 4 Tage handelt es sich um einen Langzeittest, als Kurzzeittest wird die Expositionsdauer von maximal 4 Tagen (96 h) angesehen. Ausnahmen sind Untersuchungen an Bakterien, die generell als Kurzzeittests gewertet werden. 96-h-Tests bei Algen können sowohl als Kurzzeit- als auch als Langzeittest gewertet werden [ECB 2003]. Die Bewertung als Lang- oder Kurzzeittest ist abhängig von der Lebensdauer eines Organismus.

Aus akuten Toxizitätstests mit einer Versuchsdauer von meist 48 bis 96 Stunden ermittelt man Werte wie die LC₅₀ bzw. EC₅₀, die eine Aussagekraft für akute, also kurzfristig auftretende schädigende Wirkungen besitzen.

Damit wird diejenige statistisch errechnete Einzeldosis einer Substanz beschrieben, die voraussichtlich bei 50 % der exponierten Tiere zum Tode führt (LC₅₀) oder einen bestimmten Effekt (EC) aufzeigt.

Die PNEC_{aquat} ergibt sich aus dem niedrigsten Testergebnis (für die empfindlichste Art) dividiert durch einen Sicherheitsfaktor. Dieser Faktor ist bei Vorliegen aller erforderlichen Daten 10 und wird mit wachsender Datenlücke entsprechend größer. Über diesen Faktor sollen die Unsicherheiten der Übertragung einzelner Laborergebnisse an wenigen Organismenarten auf reale Verhältnisse in Gewässern berücksichtigt werden. Liegen Daten aus Ökosystemen oder Modell-Ökosystemen vor, kann der Sicherheitsfaktor auch bei 5 oder noch niedriger liegen.

Test Guideline Documents in ECB (2003) sowie WRRL (2000):

Effektdaten	Sicherheitsfaktor
Mind. jeweils eine akute L(E)C ₅₀ (3 Kurzzeit-Tests) von 3 trophischen Ebenen (Fisch, Daphnie und Alge)	1000
Eine chronische NOEC (von Fischen oder Daphnien oder einem Organismus, der für salzhaltiges Wasser repräsentativ ist)	100
2 chronische NOEC für 2 trophische Ebenen (Fisch und/oder Daphnie oder ein Organismus, der für salzhaltiges Wasser repräsentativ ist, und/oder Algen)	50
Mind. 3 chronische NOEC von mind. 3 trophischen Ebenen (in der Regel Fische, Daphnie - oder einem Organismus, der für salzhaltiges Wasser repräsentativ ist - und Algen	10

Andere Fälle, einschließlich von Felddaten oder Modell-Ökosystemen, können es gemäß WRRL erlauben, präzisere Sicherheitsfaktoren zu berechnen und zugrunde zu legen.

Die Höhe des Sicherheitsfaktors ist von der Quantität und Qualität der Toxizitätsdaten abhängig. Je mehr Daten von verschiedenen Spezies aus verschiedenen trophischen Ebenen und längerer Expositionsdauer vorhanden sind, desto besser repräsentiert der Datensatz das Ökosystem und desto niedriger kann der Faktor ausfallen [ECB 2003].