

TEXTE

145/2020

Erforschung der Ursachen für die nachgewiesene Gewässerbelastung mit Rodentiziden (PBT-Stoffe) und Erarbeitung von Risikominderungsmaßnahmen zum Schutz der aquatischen Umwelt

Abschlussbericht

TEXTE 145/2020

Ressortforschungsplan des Bundesministerium für
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3716 67 403 0

FB000381

Erforschung der Ursachen für die nachgewiesene Gewässerbelastung mit Rodentiziden (PBT-Stoffe) und Erarbeitung von Risikominderungs- maßnahmen zum Schutz der aquatischen Umwelt

Abschlussbericht

von

Julia Regnery, Marvin Brinke, Sabine Schäfer,
Georg Reifferscheid
Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 [umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

 [umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

Bundesanstalt für Gewässerkunde – Referat Biochemie, Ökotoxikologie
Am Mainzer Tor 1
56068 Koblenz

Abschlussdatum:

Juni 2020

Redaktion:

Fachgebiet IV 1.2 Biozide
Anton Friesen

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Juli 2020

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Erforschung der Ursachen für die nachgewiesene Gewässerbelastung mit Rodentiziden (PBT-Stoffe) und Erarbeitung von Risikominderungsmaßnahmen zum Schutz der aquatischen Umwelt

Der Eintrag und das Verhalten von acht antikoagulant Rodentizid-Wirkstoffen und zwei antikoagulant Arzneimittel-Wirkstoffen wurde an zwei Standorten im Rahmen eines umfangreichen Kläranlagen- und Fließgewässer-Monitorings während der kommunalen Rattenbekämpfung mit Antikoagulanzen-haltigen Fraßködern in der Kanalisation untersucht. An 25 weiteren Standorten verschiedener kommunaler Kläranlagen wurden zudem Gewebeproben von Fischen aus Bioakkumulationsteichen, die ausschließlich mit gereinigtem Abwasser gespeist wurden, untersucht. Die Studienergebnisse zeigen, dass Antikoagulanzen bei der konventionellen Abwasserbehandlung nicht vollständig eliminiert werden und bestätigen die Hypothese einer Exposition von Wasserorganismen durch gereinigtes kommunales Abwasser. Die Ergebnisse verdeutlichen ebenfalls, dass sich antikoagulant Rodentizide der zweiten Generation unter realistischen Umweltbedingungen und Expositionsszenarien in der Leber von Fischen anreichern. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die gängige Praxis der Ausbringung von ungeschützten Fraßködern am Draht in Entwässerungssystemen zur Freisetzung von antikoagulant Rodentiziden ins Abwasser und somit in die aquatische Umwelt beiträgt. Von 58 untersuchten Fischleberproben (unter anderem von Arten wie Flussbarsch, Zander, Bachforelle, Döbel und Gründling) aus 9 unterschiedlichen Fließgewässern enthielten 97 % der Proben Rückstände von mindestens einem antikoagulant Rodentizid-Wirkstoff der zweiten Generation, hauptsächlich der Wirkstoffe Brodifacoum, Difenacoum und Bromadiolon.

Abstract: Investigation of sources for the previously detected surface water pollution with rodenticides (PBT substances) and development of risk mitigation measures to protect the aquatic environment

The occurrence and fate of eight biocidal and two pharmaceutical anticoagulants was monitored in samples collected from two different wastewater treatment plants and adjacent receiving surface waters during and after rodent control measures with anticoagulant rodenticide-containing bait in connected municipal sewer systems. Furthermore, a retrospective biological monitoring was carried out by analyzing fish tissue samples that were obtained from 25 different wastewater treatment plant fish monitoring ponds exclusively fed by municipal effluents. Study results showed incomplete removal of anticoagulants during conventional wastewater treatment and confirmed the hypothesis regarding the exposure of aquatic organisms via municipal wastewater treatment plant effluents. Findings also showed that second-generation anticoagulant rodenticide active ingredients bioaccumulate in fish liver under environmentally realistic conditions and exposure scenarios. Furthermore, it was demonstrated that the common sewer baiting practice, i.e., deployment of anticoagulant rodenticide containing bait by wire in manholes, contributes to the release of anticoagulant rodenticides into wastewater and consequently into the aquatic environment. Out of 58 fish liver samples analyzed (including species such as perch, pikeperch, brown trout, chub, and gudgeon) from 9 different streams, 97 % of samples contained residues of at least one second-generation anticoagulant rodenticide, mainly the active ingredients brodifacoum, difenacoum, and bromadiolone.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	7
Abkürzungsverzeichnis	8
Zusammenfassung.....	9
Summary	12
1 Einleitung und Hintergrund.....	15
1.1 Relevanz für die aquatische Umwelt	16
1.2 Risikominderungsmaßnahmen	18
2 Ursachenforschung für Rodentizid-Rückstände in Fischen.....	20
2.1 Zielsetzung des Forschungsvorhabens.....	20
2.2 Umfrage zur kommunalen Rattenbekämpfung in der Kanalisation	21
2.3 Abwasserbedingte Exposition von Süßwasserfischen mit antikoagulantem Rodentiziden ..	22
2.4 Einträge antikoagulanter Rodentizide in Gewässer infolge von Starkregen bei der Kanalbeköderung	26
2.4.1 Monitoring am Standort A	28
2.4.2 Monitoring am Standort B	29
3 Diskussion und Ausblick	31
4 Danksagung	33
5 Quellenverzeichnis	34
A Anhang	37
A.1 Projektbezogene wissenschaftliche Fachpublikationen	37

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	In der Europäischen Union genehmigte Biozid-Wirkstoffe zur Verwendung in antikoagulanten Rodentiziden.....	16
Abbildung 2:	Zustand von Rodentizid-haltigen Formködern bei Kontakt mit (Ab-)Wasser	19
Abbildung 3:	Zustand von Rodentizid-haltigen Formködern bei Kontakt mit Fluss-Sediment	19
Abbildung 4:	Ausbringung von Fraßködern am Draht bei Rattenbekämpfungsmaßnahmen in der Kanalisation	22
Abbildung 5:	Rodentizid-Rückstände in Fischleberproben aus Bioakkumulationsteichen verschiedener kommunaler Kläranlagen	24
Abbildung 6:	Gewässerentnahmestellen der untersuchten Muschel- und Fischgewebeproben	25

Abkürzungsverzeichnis

EC50	Mittlere effektive (Wirk-)Konzentration
ECHA	Europäische Chemikalien Agentur
EG	Europäische Gemeinschaft
EU	Europäische Union
FKZ	Förderkennzeichen
LC50	Mittlere letale Konzentration
n	Probenanzahl
PBT	Persistent, bioakkumulierend und toxisch
PEC	Predicted environmental concentration
PNEC	Predicted no effect concentration
vPvB	Sehr persistent, sehr bioakkumulierend

Zusammenfassung

Die zur Bekämpfung von Nagetieren wie Wanderratten (*Rattus norvegicus*) und Hausmäusen (*Mus musculus*) eingesetzten Rodentizide enthalten meist blutgerinnungshemmende Wirkstoffe (Antikoagulanzen) und werden als Fraßköder eingesetzt. Dient ihr Einsatz dem Schutz der menschlichen oder tierischen Gesundheit (Infektionsschutz), von Menschen hergestellten Produkten (Materialschutz) oder dem hygienebedingten Vorratsschutz, unterliegen Rodentizide in der Europäischen Union einer Zulassungspflicht nach Biozidverordnung (EU) Nr. 528/2012. Bisher wurden acht antikoagulante Wirkstoffe bei der europäischen Wirkstoffbewertung zur Verwendung in Rodentiziden genehmigt. Während die Wirkstoffe Warfarin, Coumatetralyl und Chlorophacinon zur ersten Generation von Antikoagulanzen gezählt werden, stellen die Wirkstoffe Bromadiolon, Difenacoum, Brodifacoum, Difethialon und Flocoumafen die potentere zweite Generation von Antikoagulanzen dar, die bereits bei einmaliger Aufnahme eine tödliche Wirkung bei Schädigern bewirken können.

Bei der Umweltrisikobewertung im Rahmen der Biozidzulassung wurden antikoagulante Rodentizide der zweiten Generation als persistent, bioakkumulierend und toxisch eingestuft. Zudem wurde festgestellt, dass die Verwendung von antikoagulanten Rodentiziden sehr hohe Vergiftungsrisiken für Nichtzieltiere darstellt. Trotz der ermittelten Umweltrisiken wurden antikoagulante Rodentizide aufgrund mangelnder Alternativen zur Nagetierbekämpfung als Biozidprodukte unter strengen Auflagen (Risikominderungsmaßnahmen) zugelassen. Ein Hinweis auf mögliche **Risiken für die aquatische Umwelt** ergab sich aus der Risikobewertung für fischfressende Vögel und Säuger über die aquatische Nahrungskette. Darüber hinaus lagen keine Informationen zu einer möglichen Belastung aquatischer Ökosysteme mit antikoagulanten Rodentiziden vor. Die in der Expositionsbewertung berechneten Einträge von antikoagulanten Rodentiziden in Oberflächengewässer in Folge von Rattenbekämpfungen in der Kanalisation lagen deutlich unterhalb der für Wasserorganismen abgeleiteten ökotoxikologischen Schwellenwerte.

Allerdings zeigten Analysen von Umweltproben aus dem Archiv der Umweltprobenbank, dass nicht nur terrestrische Nichtzieltiere, sondern auch Fische Rückstände von antikoagulanten Rodentiziden der zweiten Generation in ihrer Leber aufweisen. Die Daten ließen jedoch keine Rückschlüsse auf die Ursachen für die Belastung und damit auf die wesentlichen Eintragspfade von antikoagulanten Rodentiziden in die aquatische Umwelt zu. Daher wurde im dargestellten Forschungsprojekt (FKZ 3716 67 403 0; November 2016 – Mai 2020) untersucht, auf welchen Wegen antikoagulante Rodentizide in Oberflächengewässer gelangen und ob sie sich dort unter Umweltbedingungen in aquatischen Organismen wie Fischen anreichern. Als eine potenzielle Eintragsquelle von antikoagulanten Rodentiziden in die aquatische Umwelt wurde ihr Einsatz zur Bekämpfung von Wanderratten in kommunalen Entwässerungssystemen vermutet. Kontaminierter Oberflächenabfluss sowie das Abschwemmen von in Ufernähe ausgebrachter Köder aus oberirdischen Köderstationen oder Nagetierbauten wurden als weitere mögliche Eintragspfade von antikoagulanten Rodentiziden in Oberflächengewässer angesehen.

Vorrangiges Ziel des Forschungsvorhabens war die experimentelle Überprüfung der Hypothese, dass die Anwendung von antikoagulanten Rodentiziden zur Rattenbekämpfung in kommunalen Entwässerungssystemen zu einem Eintrag von Antikoagulanzen in angrenzende Oberflächengewässer und damit zu einer Belastung von Wasserorganismen führen kann. Zu diesem Zweck wurde an zwei Standorten in Rheinland-Pfalz, an denen regelmäßig antikoagulante Rodentizide zur Rattenbekämpfung im kommunalen Mischwasserkanalsystem ausgebracht wurden, ein umfassendes Kläranlagen- und Fließgewässer-Monitoring in den Jahren 2018 und 2019 durchgeführt. Insgesamt wurden an beiden Standorten 242

Umweltproben (unter anderem Abwasser, Belebtschlamm, Oberflächenwasser, Schwebstoff, Sediment, Muschelweichkörper, Fischleber) auf Rückstände der antikoagulanten Rodentizid-Wirkstoffe Warfarin, Coumatetralyl, Chlorophacinon, Bromadiolon, Difenacoum, Brodifacoum, Difethialon und Flocoumafen sowie der antikoagulanten Arzneimittel-Wirkstoffe Phenprocoumon und Acenocoumarol mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie analysiert. Des Weiteren wurden 16 Muschel- und Fischgewebeproben aus den Jahren 2013 bis 2016 aus verschiedenen bayerischen Fließgewässern sowie zwei Seen durch das Bayerische Landesamt für Umwelt bereitgestellt und auf Rückstände von antikoagulanten Rodentiziden untersucht. Zur Verfügung gestellte Gewebeproben von Fischen aus Bioakkumulationsteichen von 25 verschiedenen kommunalen Kläranlagen aus dem Jahr 2015 wurden ebenfalls auf Rückstände der Antikoagulanzen untersucht. Die Bioakkumulationsteiche werden in der Regel kontinuierlich mit gereinigtem Abwasser beschickt und jährlich im Rahmen eines aktiven Monitorings für sechs Monate mit Fischen besetzt. Durch die Analyse von Gewebeproben dieser Fische können bioakkumulierende Stoffe im Kläranlagenablauf erfasst und so Hinweise auf mögliche Einflüsse des gereinigten Abwassers auf Wasserorganismen gewonnen werden. Im Anschluss an die Analysen wurden an ausgewählten Standorten potenzielle Emissionsquellen von Rodentiziden retrospektiv ermittelt. Außerdem wurde eine deutschlandweite Fragebogenaktion durchgeführt, um Daten zur kommunalen Rattenbekämpfung in der Kanalisation (u. a. Einsatzmengen von Rodentiziden, verwendete Wirkstoffe, Art und Weise der Durchführung) in Deutschland für das Jahr 2017 zu erheben.

Die bundesweite Umfrage zur kommunalen Rattenbekämpfung ergab, dass fast 80 % der 322 teilnehmenden Kommunen eine Rattenbekämpfung in der Kanalisation im Jahr 2017 durchführten. Dabei wurden überwiegend Formköder mit Antikoagulanzen der zweiten Generation am Draht in den Kanalschacht gehängt. Vorwiegend wurden die Wirkstoffe Difenacoum, Bromadiolon und Brodifacoum verwendet. Insgesamt wurden bei den teilnehmenden Kommunen 44 t Köder bzw. 5,4 kg Wirkstoff zur Kanalbeköderung eingesetzt. Die hochgerechnet auf das gesamte Bundesgebiet eingesetzten Mengen von rund 225 t Köder bzw. 32 kg Wirkstoff im Jahr 2017 haben sich zwar deutlich verringert verglichen mit Daten aus einer Umfrage von 2008, eine grundlegende Veränderung bei der Durchführung der Kanalbeköderung wurde in vielen Kommunen aber nicht beobachtet.

Im Rahmen der Untersuchung von Karpfen (*Cyprinus carpio*) aus Bioakkumulationsteichen wurden Rückstände von antikoagulanten Rodentiziden in deren Leber an fast der Hälfte der untersuchten 25 bayerischen Kläranlagen-Standorten festgestellt. Die gemessenen Wirkstoff-Konzentrationen in den Karpfenlebern lagen im einstelligen ng/g-Bereich bezogen auf das Nassgewicht. An 24 % der Standorte wurde mindestens ein Wirkstoff der zweiten Generation nachgewiesen. Dabei handelte es sich hauptsächlich um die Wirkstoffe Brodifacoum, Difenacoum und Bromadiolon. Dies verdeutlicht, dass Antikoagulanzen nicht oder nicht vollständig bei der konventionellen Abwasserreinigung aus dem Abwasser eliminiert werden und somit über Einleitungen von gereinigtem Abwasser in Oberflächengewässer gelangen, wo sie von Fischen aufgenommen werden können. Während die als Arzneimittel verwendeten antikoagulanten Wirkstoffe wie Phenprocoumon zeitnah im Organismus abgebaut werden, findet unter umweltrelevanten Bedingungen eine Anreicherung von antikoagulanten Rodentiziden der zweiten Generation in der Leber von Fischen statt. So enthielten 97 % der 58 untersuchten Fischleberproben aus 9 verschiedenen Fließgewässern in Bayern und Rheinland-Pfalz mindestens ein Antikoagulans der zweiten Generation. Dabei handelte es sich um Leberproben von Fischarten unterschiedlichen Ernährungstyps wie beispielsweise Döbel (*Squalius cephalus*), Gründling (*Gobio gobio*), Zander (*Sander lucioperca*), Flussbarsch (*Perca fluviatilis*), Bachforelle (*Salmo trutta fario*) und europäischer Aal (*Anguilla anguilla*). Die höchste

gemessene Gesamtkonzentration von antikoagulanten Rodentiziden der zweiten Generation in der Leber einzelner Fische betrug 35 ng/g bezogen auf das Nassgewicht. Brodifacoum war der Rodentizid-Wirkstoff, der am häufigsten in den Fischleberproben aus den Fließgewässern nachgewiesen wurde.

Das Kläranlagen- und Fließgewässer-Monitoring in Rheinland-Pfalz lieferte zudem erstmalig experimentelle Daten darüber, dass es durch die Ausbringung von Rodentiziden in der Kanalisation über Kläranlagenabläufe oder Direkteinleitungen von abgeschlagenem Mischwasser bei Starkregen während einer Rattenbekämpfung zu Einträgen von Antikoagulanzen in Fließgewässer kommen kann. Die Monitoring-Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass die Stoffe ereignisbezogen bzw. in Spurenkonzentrationen (unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze) in die aquatische Umwelt eingetragen werden. Sie verdeutlichen ebenfalls, dass es infolge von Starkregenereignissen auch zu einem Eintrag von antikoagulantem Rodentiziden aus oberirdischen Köderstationen (z. B. im Außenbereich von Gebäuden, öffentlichen Grünflächen in Gewässernähe) kommen kann.

Basierend auf der in diesem Forschungsprojekt nachgewiesenen zeitlichen und räumlichen Kohärenz zwischen der Ausbringung von antikoagulantem Rodentiziden in kommunalen Entwässerungssystemen und dem Nachweis ihrer Rückstände in der Leber von abwasserexponierten Fischen, stellt die Kanalbeköderung in ihrer derzeitigen Praxis in Deutschland (d. h. die ungeschützte Ausbringung von Formködern am Draht) eine Hauptursache für die Freisetzung von Wirkstoffen in die aquatische Umwelt dar. Eine konsequente Umsetzung der erstmals im Jahr 2012 rechtsverbindlich festgelegten Anwendungsbestimmungen und Risikominderungsmaßnahmen für die Anwendung von antikoagulantem Rodentiziden ist daher auch zum Schutz der aquatischen Umwelt dringend geboten. Insbesondere bei der Anwendung in der Kanalisation aber auch in Uferbereichen, Deichen oder in der Nähe von Drainagen gilt es, den Kontakt von (Ab-)Wasser mit den Giftködern und damit Einträge der Wirkstoffe in die aquatische Umwelt während und nach dem Abschluss von Rattenbekämpfungsmaßnahmen zu verhindern.

Summary

Rodenticides used to control rodents such as brown rats (*Rattus norvegicus*) and house mice (*Mus musculus*) mostly contain anticoagulant active substances and are applied as feeding baits. Rodenticides applied to protect human or animal health (infection protection), man-made products (material protection) or hygiene-related protection of stored goods need to be authorized in the European Union under the Biocidal Products Regulation (EU) No. 528/2012. So far, eight active substances belonging to the class of anticoagulants are currently approved in the European Union for biocidal use as rodenticides. The active substances warfarin, coumatetralyl, and chlorophacinone are considered first-generation anticoagulant rodenticides; whereas bromadiolone, difenacoum, brodifacoum, difethialone and flocoumafen represent the more potent second-generation that can already have a lethal effect on rodents after single feeding.

During environmental risk assessment within the biocidal active substance approval, second-generation anticoagulant rodenticides were classified as persistent, bioaccumulative, and toxic substances. Furthermore, it was determined that the use of anticoagulant rodenticides poses very high risks of poisoning for non-target animals. Despite the identified environmental risks, anticoagulant rodenticides were authorized as biocidal products imposing strict conditions (risk mitigation measures) due to the lack of safe alternatives to control rodents. Although possible **risks for the aquatic environment** resulted from risk assessment for fish-eating birds and mammals via the aquatic food chain, no other information or experimental data were available to assess the occurrence of anticoagulant rodenticides in aquatic ecosystems. According to exposure assessments, the predicted concentration of anticoagulant rodenticides in surface water as a consequence of rat control in sewer systems was well below the corresponding ecotoxicological threshold values derived for aquatic organisms.

However, the screening of aquatic environmental samples from the archive of the German Environmental Specimen Bank recently revealed prevalent findings of second-generation anticoagulant rodenticide residues in the liver of freshwater fish. While these findings emphasized the existence of aquatic exposure pathways of anticoagulant rodenticides, additional research is required to evaluate and confirm major emission sources and pathways. Hence, this research project (FKZ 3716 67 403 0; November 2016 – May 2020) investigated potential aquatic exposure pathways of anticoagulant rodenticides and whether anticoagulants accumulate in aquatic organisms such as fish under environmentally relevant conditions. Rodent control in and around municipal sewer systems by local authorities and commissioned pest control professionals was assumed to be a very likely emission source of rodenticides into the aquatic environment in urban and suburban settings. In addition, contaminated surface runoff and washed off bait from aboveground bait stations or rodent structures near banks were considered further potential emissions sources of rodenticides into surface waters.

The main aim of this project was to test the research hypothesis that rodent control in municipal sewer systems using anticoagulant rodenticides can lead to emissions of active ingredients into receiving surface waters and thus contamination of aquatic organisms. For this purpose, a comprehensive wastewater treatment plant and surface water monitoring campaign was carried out in 2018 and 2019 at two municipalities in Rhineland-Palatinate. Both municipalities apply anticoagulant rodenticide containing bait for rat control in their combined sewer systems on a regular basis. A total of 242 environmental samples (including wastewater, activated sludge,

surface water, suspended particulate matter, sediment, mussel soft bodies, fish liver) were screened for residues of the anticoagulant rodenticide active substances warfarin, coumatetralyl, chlorophacinone, bromadiolone, difenacoum, brodifacoum, difethialone, and flocoumafen as well as the pharmaceutical anticoagulants phenprocoumon and acenocoumarol using high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. In addition, 16 mussel and fish tissue samples from 2013 – 2016 from various Bavarian streams and two lakes were provided by the Bavarian Environment Agency and were examined for residues of anticoagulants. Provided fish tissue samples from fish bioaccumulation ponds of 25 different Bavarian municipal wastewater treatment plants from 2015 were also analyzed for residues of anticoagulants. These bioaccumulation ponds are continuously fed by municipal effluents and annually stocked with fish for a six months exposure period to enable active monitoring of potential adverse effects and bioaccumulation of residual contaminants. Subsequent to anticoagulant residue screening, potential emission sources of rodenticides were researched in retrospect at selected sites. In addition, a nationwide survey was carried out to collect data about municipal sewer baiting (i.e. quantities of rodenticides, used active substances, application methods) in Germany in 2017.

According to the nationwide survey on municipal rat control, almost 80 % of 322 participating municipalities applied rat control in their sewer systems in 2017 in Germany. In general, bait blocks containing second-generation anticoagulants were deployed in sewer manholes by wire. Mainly the active substances difenacoum, bromadiolone, and brodifacoum were used. Among participating municipalities a total of 44 metric tons of bait material and 5.4 kg of active ingredients, respectively were used in 2017 during sewer baiting. This extrapolates to approximately 225 t of bait and 32 kg of active ingredients nationwide. Notably, bait amounts used for sewer baiting decreased considerably compared to survey data from 2008, whereas no substantial difference in baiting practice was noticed at most municipalities.

The analysis of fish tissue samples from fish bioaccumulation ponds of 25 different Bavarian municipal wastewater treatment plants revealed residues of anticoagulant rodenticides in liver samples of carp (*Cyprinus carpio*) from almost half of the investigated sites in the single-digit ng/g range based on wet weight. 24 % of the studied sites revealed hepatic residues of at least one second-generation anticoagulant rodenticide, mainly the active substances brodifacoum, difenacoum, and bromadiolone. These findings confirm insufficient removal of anticoagulants during conventional wastewater treatment and thus indirect exposure of aquatic organisms in receiving streams via tertiary treated effluents. While pharmaceutical anticoagulants such as phenprocoumon are timely depleted in the organism, second-generation anticoagulant rodenticides accumulate in the liver of fish under environmentally relevant conditions. 97 % of 58 analyzed fish liver samples from 9 different streams in Bavaria and Rhineland-Palatinate contained at least one second-generation anticoagulant rodenticide. Liver samples originated from fish species with different feeding habits such as chub (*Squalius cephalus*), gudgeon (*Gobio gobio*), pikeperch (*Sander lucioperca*), perch (*Perca fluviatilis*), brown trout (*Salmo trutta fario*), and European eel (*Anguilla anguilla*). The highest total hepatic concentration of second-generation anticoagulant rodenticides in individual fish was 35 ng/g based on wet weight. Brodifacoum was the biocidal anticoagulant that was most frequently detected in fish liver samples from streams.

Data derived within the wastewater treatment plant and surface water monitoring campaign at two sites in Rhineland-Palatinate confirmed that sewer baiting in combined sewer systems represents a substantial contributor of these biocidal active ingredients in the aquatic

environment under environmentally realistic conditions and exposure scenarios. In conjunction with heavy or prolonged precipitation during bait application in combined sewer systems, a direct link between sewer baiting and anticoagulant rodenticide residues in wastewater treatment plant influent, effluent, and the liver of freshwater fish was established. Moreover, monitoring results corroborate the assumption of transient (i.e., event-driven) and/or trace level (i.e., below analytical quantification limits) input of biocidal anticoagulants into the aquatic environment. They also highlight that outdoor surface baiting in the vicinity of watercourses and untreated storm drain in the presence of anticoagulant rodenticides contribute to rodenticide emissions in streams.

Given the demonstrated temporal and spatial coherence between the application of anticoagulant rodenticide containing bait in combined sewer systems and detection of anticoagulant rodenticide active substances in the liver of corresponding effluent exposed fish, municipal sewer baiting in its current practice in Germany (i.e., the unprotected deployment of baits in manholes by wire) represents a major emission source for the release of active substances in the aquatic environment. Thus, implementation and compliance with the legally binding risk mitigation measures and best practice codes for the use of anticoagulant rodenticides is urgently advised to protect the aquatic environment. In particular, contact of bait material with water and wastewater during and after completion of rat control measures should be strictly excluded when used in sewers or in the vicinity of watercourses and storm drains to prevent active ingredients from entering the aquatic environment.

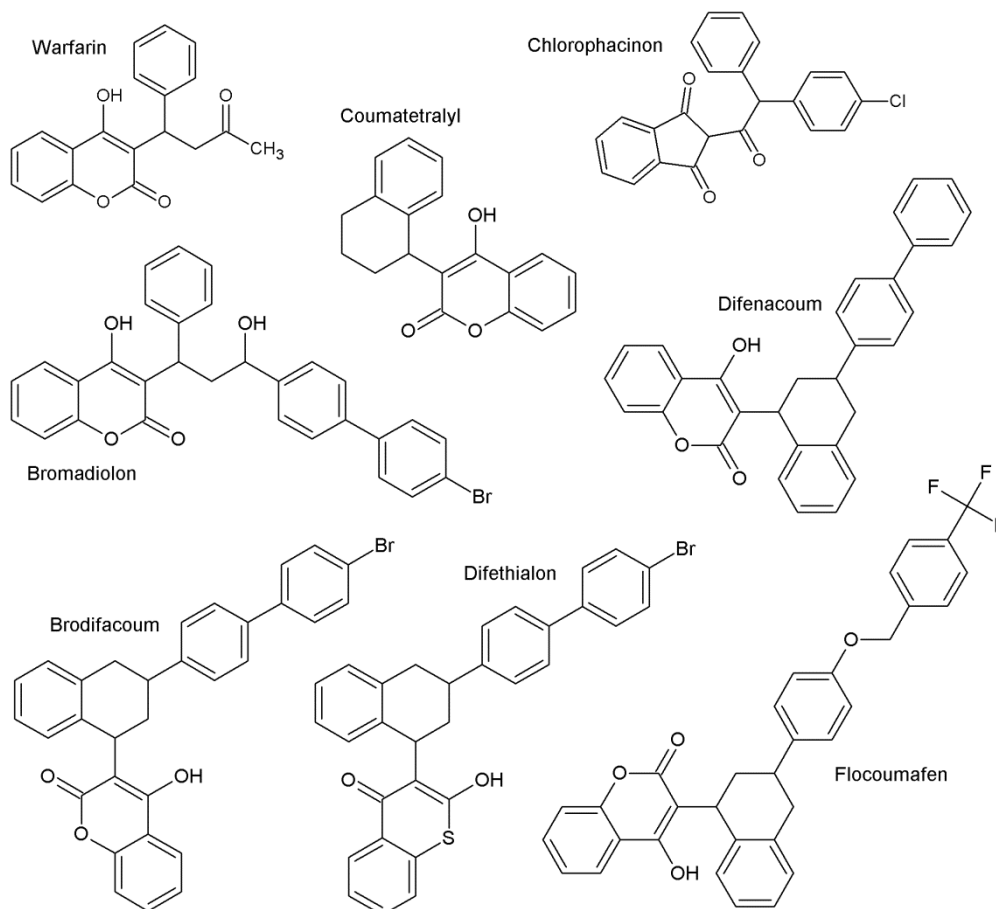
1 Einleitung und Hintergrund

Als Rodentizide werden Mittel zur Bekämpfung von Nagetieren wie zum Beispiel Hausmäusen (*Mus musculus*) oder Wanderratten (*Rattus norvegicus*) bezeichnet. Dient ihr Einsatz dem Schutz der menschlichen oder tierischen Gesundheit (Infektionsschutz), von Menschen hergestellten Produkten (Materialschutz) oder dem hygienebedingten Vorratsschutz, handelt es sich um Biozide. Biozide unterliegen in der Europäischen Union (EU) einer Zulassungspflicht nach der Biozidverordnung (EU) Nr. 528/2012 (Europäische Union 2012). Die Biozidverordnung sieht vor, dass nur zuvor in der EU genehmigte Wirkstoffe in Biozidprodukten verwendet werden dürfen. Biozidprodukte dürfen wiederum erst dann vermarktet werden, wenn sie von den nationalen Behörden zugelassen worden sind. Dabei werden sowohl ihre Wirksamkeit als auch die von ihnen ausgehenden Risiken für die menschliche und tierische Gesundheit sowie die Umwelt geprüft.

Die meisten Rodentizide enthalten blutgerinnungshemmende Wirkstoffe, sogenannte Antikoagulanzen und werden als Fraßköder eingesetzt (Buckle und Smith 2015). Als Vitamin-K-Antagonisten hemmen sie die Biosynthese der Gerinnungsfaktoren II (Prothrombin), VII, IX und X in der Leber. Die Aufnahme von antikoagulantem Rodentiziden führt dazu, dass die Fähigkeit zur Blutgerinnung so stark gehemmt wird, dass die Tiere in der Regel nach drei bis sieben Tagen innerlich verbluten. Bisher wurden im Rahmen der europäischen Wirkstoffbewertung die folgenden Antikoagulanzen zur Verwendung in Rodentiziden gemäß Biozidverordnung genehmigt: Warfarin, Chlorophacinon, Coumatetralyl, Bromadiolon, Difenacoum, Brodifacoum, Difethialon und Flocoumafen (Abbildung 1). Während die drei erstgenannten Wirkstoffe zu der ersten Generation von Antikoagulanzen gezählt werden, stellen die fünf letztgenannten Stoffe die wirksamere zweite Generation von Antikoagulanzen dar, die bereits bei einmaliger Aufnahme eine tödliche Wirkung bei Schädigern verursachen. Antikoagulanzen der zweiten Generation wurden aufgrund beobachteter Resistenzen bei Schädigern gegen Wirkstoffe der ersten Generation seit Ende der 1970er Jahre entwickelt und vermarktet (Buckle und Eason 2015).

Antikoagulante Rodentizide der zweiten Generation wurden allerdings bei der Umweltrisikobewertung als (sehr) persistent, (sehr) bioakkumulierend und toxisch (PBT-/vPvB-Stoffe) identifiziert, d.h. sie bauen sich in der Umwelt nicht oder nur sehr langsam ab, reichern sich in der Nahrungskette an und sind giftig für Organismen in der Umwelt. Zudem wurde festgestellt, dass die Verwendung von antikoagulantem Rodentiziden unter anderem sehr hohe Vergiftungsrisiken für Nichtzieltiere darstellt, die entweder direkt die Giftköder fressen (Primärvergiftung) oder das Gift indirekt durch den Fraß vergifteter Mäuse und Ratten aufnehmen (Sekundärvergiftung) (Jacob *et al.* 2018). Obwohl Wirkstoffe, die die Kriterien für PBT oder vPvB gemäß Anhang XIII der REACH-Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 erfüllen, nach Biozidverordnung nicht genehmigungsfähig wären, wurden Antikoagulanzen aus Mangel an chemischen Alternativen und Bewertungskriterien für nicht-chemische Alternativen (z. B. mechanische Fallen) zur Bekämpfung von Schädigern dennoch in die Unionsliste genehmigter Biozid-Wirkstoffe aufgenommen und entsprechende Produkte nur unter strengen Auflagen zugelassen (Umweltbundesamt 2018a). Keiner dieser Wirkstoffe ist zurzeit in Deutschland zur Anwendung in Pflanzenschutzmitteln zugelassen. Von den acht in der EU genehmigten antikoagulantem Rodentizid-Wirkstoffen ist ausschließlich Warfarin zur Anwendung in Arzneimitteln zugelassen. Im internationalen Vergleich wird Warfarin in Deutschland jedoch nur in sehr geringem Umfang als gerinnungshemmendes Medikament eingesetzt (z. B. 26 kg aktiver Wirkstoff in 2018). Der am häufigsten eingesetzte Blutgerinnungshemmer auf Coumarin-Basis in Deutschland ist der Wirkstoff Phenprocoumon (z. B. 801 kg in 2018) (Regnery *et al.* 2019a, 2020a).

Abbildung 1: In der Europäischen Union genehmigte Biozid-Wirkstoffe zur Verwendung in antikoagulanten Rodentiziden



1.1 Relevanz für die aquatische Umwelt

Grundsätzlich ist der Eintrag von PBT-/vPvB-Stoffen in die Umwelt unabhängig von ihrer Konzentration und Menge zu vermeiden. Da PBT-/vPvB-Stoffe in der Umwelt nicht oder nur sehr langsam abgebaut werden, können sie sehr lange in Gewässern, Böden und auch in der Nahrungskette verbleiben. Das Verhalten und der Verbleib dieser Stoffe sind mit den klassischen Modellen und Expositionsszenarien in der Regel nicht sicher vorhersagbar, da unter anderem die in der regulatorischen Umweltrisikobewertung abzuschätzende Wirkung räumlich wie zeitlich entkoppelt von der Exposition auftreten kann (d. h. entgegen der gemachten Annahmen bei der Modell-Berechnung).

In Laborversuchen wurde eine hohe Toxizität von Antikoagulanzen gegenüber aquatischen Testorganismen wie Wasserflöhen, Algen und Fischen festgestellt. Eine Zusammenstellung dieser Daten aus den Bewertungsdossiers der einzelnen Wirkstoffe findet sich in Regnery *et al.* (2019a). Die Konzentration, bei der 50 % der getesteten Wasserorganismen unter der kurzzeitigen Einwirkung des Wirkstoffs einen letalen Effekt zeigen oder negativ beeinträchtigt werden (LC50-/EC50-Wert), liegt zwischen 65 mg/L (Warfarin, LC50 Fisch) und 0,004 mg/L (Difethialon, EC50 Wasserfloh). Dennoch wurden im Rahmen der Umweltrisikobewertung von Antikoagulanzen keine unannehmbaren Risiken für Wasserorganismen festgestellt, da die in der Expositionsbewertung berechneten Einträge von antikoagulant Rodentiziden in Gewässer (predicted environmental concentration, PEC) in Folge von Rattenbekämpfungen in der

Kanalisation und Einträgen mit dem geklärten Abwasser in Fließgewässer deutlich unterhalb der für Wasserorganismen abgeleiteten ökotoxikologischen Schwellenwerte (predicted no effect concentration, PNEC) lagen (Umweltbundesamt 2018a). Die niedrige Wasserlöslichkeit und das hohe Adsorptionspotenzial von Antikoagulanzen der zweiten Generation waren weitere Indizien für eine geringe Bioverfügbarkeit für Wasserorganismen. Einziger Hinweis auf mögliche Risiken für die aquatische Umwelt ergab sich aus der Risikobewertung für fischfressende Vögel und Säuger über die aquatische Nahrungskette. Die hierbei berechneten PEC/PNEC-Werte betrugen beispielsweise bei Anwendung von Ködern mit einem Wirkstoffgehalt von 0,0029 % Brodifacoum in der Kanalisation für fischfressende Vögel und Säuger 533 bzw. 968 (ECHA 2018a). Ein unannehmbares Risiko liegt bereits ab einem PEC/PNEC-Verhältnis von größer als 1 vor. Darüber hinaus lagen bisher keine Informationen zu einer möglichen Belastung aquatischer Ökosysteme mit antikoagulanten Rodentiziden vor, da in der Vergangenheit fast ausschließlich terrestrisch lebende Tiere auf Rodentizid-Rückstände untersucht wurden (van den Brink *et al.* 2018).

Trotz der geringen vorhergesagten Konzentrationen für Oberflächengewässer wurden dennoch Rückstände von antikoagulanten Rodentiziden in Leberproben von Brassen (*Abramis brama*) aus den größten Flüssen in Deutschland – darunter Donau, Elbe und Rhein – mit Konzentrationen im unteren ng/g Bereich (bezogen auf das Nassgewicht) nachgewiesen (Kotthoff *et al.* 2019). Einige wenige internationale Studien hatten ebenfalls von Rodentizid-Rückständen in Gewebeproben von wildlebenden Fischen berichtet, unter anderem im Zusammenhang mit der Nagetierbekämpfung auf pazifischen Inseln zum Schutz endemischer Arten (Cavanagh und Ward 2014, Pitt *et al.* 2015, Siers *et al.* 2020). In einer im Rahmen des Projekts erstellten Literaturstudie von Regnery *et al.* (2019a) wurden die verfügbaren Informationen zum Vorkommen und Verbleib sowie den potenziellen Risiken von antikoagulanten Rodentiziden in der aquatischen Umwelt kritisch diskutiert. Die darin aufgeführten aktuellen Studien verdeutlichen, dass Rodentizid-Rückstände nicht nur in terrestrischen Nichtzieltieren, sondern auch in (konventionell gereinigtem) Abwasser, Klärschlamm, Ästuar-Sedimenten, Schwebstoffen und Fischlebern in Konzentrationen im unteren ng/L bzw. ng/g -Bereich nachweisbar sind. Da insbesondere Antikoagulanzen der zweiten Generation über eine eher geringe Wasserlöslichkeit von 0,1 mg/L (Brodifacoum) bis 18 mg/L (Bromadiolon) bei umweltrelevanten pH-Werten sowie ein hohes Adsorptionspotenzial mit *n*-Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizienten im Bereich von 3,8 (Bromadiolon) bis 8,5 (Brodifacoum) verfügen, werden diese Substanzen in der aquatischen Umwelt eher adsorbiert an die partikuläre Phase vermutet. Die Literaturstudie zeigt auch, dass es mit Ausnahme des Wirkstoffs Warfarin, für den aufgrund seines jahrzehntelangen pharmazeutischen Einsatzes als Blutgerinnungshemmer experimentelle Daten vorliegen, derzeit kaum Informationen zum Rückhalt und zum Abbauverhalten von Antikoagulanzen – insbesondere denen der zweiten Generation – bei der konventionellen Abwasserreinigung gibt (Regnery *et al.* 2019a).

Die Anreicherung bioakkumulierender Substanzen in Wasserorganismen kann über verschiedene Wege erfolgen. Wasserorganismen können Stoffe beispielsweise aus dem umgebenden Medium (Wasser, Sediment) über die Kiemen und Haut, aber auch durch das Fressen von Sedimentpartikeln aufnehmen (Streit 1998). Antikoagulanzen weisen eine hohe Proteinbindung auf und werden im Organismus bevorzugt an spezifische Rezeptoren in der Leber gebunden. Während antikoagulante Arzneimittel-Wirkstoffe wie Phenprocoumon in der Leber mit einer durchschnittlichen Halbwertszeit von 6 – 7 Tagen eliminiert werden (überwiegend via Isoenzyme CYP450 3A4 und 2C9), kann die Halbwertszeit (d. h. die Zeitspanne, in der die Ausgangskonzentration um die Hälfte reduziert wird) von Rodentizid-Wirkstoffen der zweiten Generation wie Brodifacoum je nach Organismus mehr als 300 Tage

betragen (Horak *et al.* 2018). Einerseits kann die Bioakkumulation eines Stoffes den aufnehmenden Organismus (wie z. B. einen Fisch) selbst schädigen, indem der Stoff eine für den Organismus schädliche Konzentration erreicht (Rattner *et al.* 2014). Andererseits kann sie zu einer Weitergabe des Stoffes in der Nahrungskette führen, wenn der kontaminierte Organismus gefressen wird (López-Perea und Mateo 2018). Obwohl nach derzeitigem Wissensstand durch Einträge von Rodentiziden in Gewässer keine akut-toxikologischen Effekte auf Wasserorganismen anzunehmen sind, besteht aufgrund der dauerhaften Exposition bei umweltrelevanten Konzentrationen mit unterschiedlichen aktiven Wirkstoffen ein hohes Risiko hinsichtlich chronischer Effekte und Beeinträchtigungen. Insbesondere bei Antikoagulanzen der zweiten Generation besteht wegen ihrer PBT-/vPvB-Eigenschaften die Gefahr der Anreicherung über die aquatische Nahrungskette und der Gefährdung von fischfressenden Top-Prädatoren, wie beispielsweise Fischotter (*Lutra lutra*), Kormoran (*Phalacrocorax carbo*) und Eisvogel (*Alcedo atthis*) (Umweltbundesamt 2018a).

1.2 Risikominderungsmaßnahmen

Zwar wurden antikoagulante Rodentizide trotz der ermittelten Umweltrisiken und Risiken der Resistenzentwicklung aufgrund mangelnder Alternativen zur Nagetierbekämpfung als Biozidprodukte zugelassen. Allerdings wurden im Rahmen der Biozid-Produktzulassung in Deutschland in den letzten Jahren auch strikte Risikominderungsmaßnahmen festgelegt, um ihre Verwendung sicherer, wirksamer und nachhaltiger zu machen. Diese Risikominderungsmaßnahmen beinhalten im Wesentlichen die Beschränkung der zugelassenen Verwender und die verbindliche Festlegung einer guten fachlichen Anwendung von Fraßködern bei der Nagetierbekämpfung mit Antikoagulanzen (Umweltbundesamt 2018a).

Zugelassene Rodentizide mit Antikoagulanzen der zweiten Generation dürfen in Deutschland nur noch von geschulten berufsmäßigen Verwendern, wie zum Beispiel ausgebildeten Schädlingsbekämpferinnen und Schädlingsbekämpfern verwendet werden (Umweltbundesamt 2018b). Die breite Öffentlichkeit und berufsmäßige Verwender ohne entsprechende Sachkunde dürfen diese Produkte nicht mehr verwenden. Rodentizide mit Antikoagulanzen der ersten Generation (Warfarin, Coumatetralyl, Chlorophacinon) können dagegen auch weiterhin von diesen Verwendergruppen in Innenräumen und unmittelbar um Gebäude eingesetzt werden (Umweltbundesamt 2018c, d). Darüber hinaus wurde die Verwendung von antikoagulanten Rodentiziden zur Feststellung eines Nagetierbefalls (Monitoring) verboten und ihr routinemäßiger, präventiver Einsatz stark eingeschränkt. Außerdem müssen Köder so angewendet werden, dass sie während der Anwendung vor Wasserkontakt geschützt sind (Umweltbundesamt 2018b).

Vorversuche im Rahmen des Forschungsprojekts haben gezeigt, dass auch Formköder mit Paraffin, die als kanal- bzw. wetterbeständig vermarktet werden, sich bei anhaltendem oder mehrmaligem Kontakt des Ködermaterials mit Abwasser oder Regenwasser auflösen bzw. zerfallen können. Dadurch werden die in den Giftködern enthaltenen Wirkstoffe an das umgebende Medium Wasser bzw. Sediment/Boden freigesetzt. Permanent hohe Luftfeuchtigkeit kann ebenfalls innerhalb kurzer Zeit (d. h. Tage) zum Aufweichen des Ködermaterials führen. Wie in Abbildung 2 fotografisch dokumentiert, konnte ein Aufquellen der Köderblöcke nach weniger als 24 Stunden Kontakt mit (Ab-)Wasser beobachtet werden. In der Wasserphase wurden die in den jeweiligen Giftködern verwendeten Wirkstoffe der zweiten Generation, Bromadiolon (0,005 % Wirkstoffgehalt) und Brodifacoum (0,005 % Wirkstoffgehalt), im unteren µg/L Bereich mit maximal 12,3 µg/L Bromadiolon bzw. maximal 1,6 µg/L Brodifacoum nachgewiesen. Die frei gelöst in der Wasserphase über einen Zeitraum von 7 Tagen gemessenen

Konzentrationen der beiden Wirkstoffe entsprachen durchschnittlich $3,8 \pm 1,0$ % (Probenanzahl $n = 21$) bzw. $0,6 \pm 0,4$ % ($n = 15$) der im Experiment eingesetzten absoluten Wirkstoffmenge von 1 mg Bromadiolon bzw. 0,5 mg Brodifacoum.

Abbildung 2: Zustand von Rodentizid-haltigen Formködern bei Kontakt mit (Ab-)Wasser

Das Aufquellen bzw. der Zerfall von Formködern (pink = Bromadiolon-haltiger Köder, blau = Brodifacoum-haltiger Köder) bei Kontakt mit (Ab-)Wasser wurde bereits nach weniger als 24 Stunden beobachtet.



Quelle: Bundesanstalt für Gewässerkunde

Formköder, die direkt auf feuchtem Fluss-Sediment (18 – 34 % Wassergehalt) platziert und 14 Tage bei Raumtemperatur in verschlossenen Behältern aufbewahrt wurden, zerfielen in eine breiige Masse. Wie in Abbildung 3 fotografisch dokumentiert, wurde außerdem eine ausgeprägte Schimmelpilzbildung beobachtet. Die im Sediment neben bzw. knapp unterhalb der zerfallenen Köder gemessenen Konzentrationen an Brodifacoum ($n = 6$) lagen zwischen 5,2 – 145,2 ng/g bezogen auf das Trockengewicht des Sediments und entsprachen 0,3 – 6,5 % der im Experiment eingesetzten absoluten Wirkstoffmenge von 0,25 mg Brodifacoum.

Abbildung 3: Zustand von Rodentizid-haltigen Formködern bei Kontakt mit Fluss-Sediment

Ausgeprägte Schimmelpilzbildung und Zerfall von als wetterbeständig vermarkteten Formködern mit dem Wirkstoff Brodifacoum nach 14-tägigem Kontakt mit Fluss-Sediment (18 – 34 % Wassergehalt) in verschlossenen Behältern bei Raumtemperatur.



Quelle: Bundesanstalt für Gewässerkunde

2 Ursachenforschung für Rodentizid-Rückstände in Fischen

Für die unterschiedlichen Anwendungsbereiche von Rodentiziden (z. B. Innenraum, Außenbereich von Gebäuden, offenes Gelände, Kanalisation, Mülldeponie) wird mithilfe von EU-weit abgestimmten Modellen der Eintrag von Rodentiziden in die Umwelt während ihrer Anwendung abgeschätzt. Wie im kürzlich überarbeiteten Emissionsszenariodokument für die Umweltrisikoprüfung von Rodentiziden beschrieben (ECHA 2018b), stellt der Einsatz von antikoagulanten Rodentiziden zur Bekämpfung von Wanderratten in der Kanalisation eine mögliche, naheliegende Eintragsquelle dieser Substanzen in die aquatische Umwelt dar. Kontaminierter Oberflächenabfluss sowie das Abschwemmen von in Ufernähe ausgebrachter Köder aus oberirdischen Köderstationen oder Nagetierbauten stellen weitere mögliche Eintragspfade von antikoagulanten Rodentiziden in Oberflächengewässer dar.

Bei der kommunalen Rattenbekämpfung in der Kanalisation werden antikoagulante Rodentizide oftmals ein- bis zweimal jährlich in jeden zweiten bis vierten Kanalschacht innerhalb eines Bekämpfungsgebietes eingebracht. Im Rahmen einer flächendeckenden Bekämpfungsmaßnahme können dabei bis zu mehrere tausend Köderblöcke mit einem Gewicht von je 200 – 300 g im Kanal ausgebracht werden (ECHA 2018b, Krüger und Solas 2010). Gemäß den rechtsverbindlichen Anwendungsbestimmungen der guten fachlichen Anwendung müssen Köder in der Kanalisation so angewendet werden, dass sie weder mit dem (Ab-)Wasser in Kontakt kommen noch weggespült werden, da die Wirkstoffe bei anhaltendem Kontakt des Ködermaterials mit Wasser freigesetzt werden (Umweltbundesamt 2018b). Dabei ist zu berücksichtigen, dass beispielsweise lokale Starkregen- oder Rückstauereignisse in Mischkanalsystemen zu einem kurzzeitigen drastischen Anstieg des Abwasserpegels in mit Köder belegten Kanalschächten führen können. Nicht angenommene Köder müssen gemäß der guten fachlichen Anwendung nach Abschluss der Bekämpfungsmaßnahme eingesammelt und entsprechend den lokalen Anforderungen zur Entsorgung gefährlicher Abfälle entsorgt werden (Umweltbundesamt 2018b).

2.1 Zielsetzung des Forschungsvorhabens

Vorrangiges Ziel des Forschungsvorhabens war die experimentelle Überprüfung der Hypothese, dass die Anwendung von antikoagulanten Rodentiziden zur Rattenbekämpfung in kommunalen Entwässerungssystemen zu einem Eintrag von Antikoagulanzen in angrenzende Oberflächengewässer und damit zu einer Belastung von Wasserorganismen führen kann.

Zu diesem Zweck wurden anhand eines umfangreichen Kläranlagen-, Fließgewässer- und Biota-Monitorings

- potenzielle Eintragswege von antikoagulantem Rodentiziden aus beködeten Entwässerungssystemen in die aquatische Umwelt an ausgewählten kommunalen Kläranlagen-Standorten ermittelt,
- der potenzielle Verbleib von antikoagulantem Rodentiziden in Fließgewässern, in die gereinigtes kommunales Abwasser eingeleitet wird, untersucht
- und die daraus resultierende potenzielle Belastung von Wasserorganismen mit antikoagulantem Rodentiziden aufgezeigt.

Die Ergebnisse der im Rahmen dieses Forschungsvorhabens durchgeführten Untersuchungen sind in den nachfolgenden Kapiteln 2.2 – 2.4 dargestellt. Anhang A.1 enthält eine Auflistung der entstandenen projektbezogenen wissenschaftlichen Publikationen, die im Peer-Review-Verfahren in verschiedenen Fachzeitschriften veröffentlicht wurden.

2.2 Umfrage zur kommunalen Rattenbekämpfung in der Kanalisation

Anders als bei Pflanzenschutzmitteln werden in Deutschland im Rahmen der Biozid-Zulassung keine Daten bezüglich des Umsatzes, Einsatzgebiets und Verbleibs von Rodentiziden bzw. Bioziden erhoben. Daher basieren verfügbare Angaben zu Einsatzmengen von antikoagulantem Rodentiziden vorwiegend auf Hochrechnungen branchenspezifischer Umfragen oder der Anzahl registrierter Rodentizid-Produkte in Deutschland. Bei einer im Jahr 2008 durchgeführten Fragebogenaktion gaben 85 % der bundesweit teilnehmenden 508 Gemeinden, Kommunen und Abwasserverbände an, Rattenbekämpfungen im kommunalen Kanalsystem durchzuführen (Krüger und Solas 2010). Basierend auf den Umfrageergebnissen schätzten die Initiatoren der Fragebogenaktion den mengenmäßigen Einsatz von Antikoagulanzen zur Rattenbekämpfung im Kanal in Deutschland auf mehr als 630 t Köder pro Jahr. Davon ausgehend wurde die eingesetzte Menge der reinen Wirkstoffe – unter Berücksichtigung der zulässigen Wirkstoffhöchstgehalte von Antikoagulanzen in den Ködern von 0,0025 % für Difethialon und bis zu 0,079 % für Warfarin – auf ungefähr 46 kg pro Jahr geschätzt.

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurde eine Neuauflage dieser Fragebogenaktion mit dem Ziel durchgeführt, vergleichbare Daten zu Einsatzmengen von Rodentiziden bei der kommunalen Kanalbeköderung in Deutschland für das Jahr 2017 zu erheben. Eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse dieser Umfrage wurde kürzlich von Regnery *et al.* (2020b) veröffentlicht (siehe Anhang A.1). Die von dem Institut für Angewandte Bauforschung, der Bundesanstalt für Gewässerkunde und dem Umweltbundesamt durchgeführte Umfrage hat ergeben, dass fast 80 % der 322 deutschlandweit teilnehmenden Kommunen im Jahr 2017 eine Rattenbekämpfung in der Kanalisation durchführten. Dazu wurden überwiegend Formköder mit Antikoagulanzen der zweiten Generation am Draht in den Kanalschacht gehängt. Abbildung 4 zeigt beispielhaft, wie diese Art der Ausbringung durchgeführt wird. Die Bekämpfung in den Entwässerungssystemen erfolgte häufig nach Meldung eines Rattenbefalls aus der Bevölkerung, Eigenüberwachung oder präventiv in (halb-)jährlichem Turnus. Lediglich knapp ein Drittel der Kommunen, die Ratten im Kanal bekämpften, führten vorher eine Erhebung durch, ob ein Rattenbefall vorliegt (z. B. durch Sichtung von Kot oder Trittspuren, Fraßspuren an giftstofffreien Monitoring-Ködern). Ungefähr 30 % der teilnehmenden Kommunen gaben an, auch Regenwasserkanäle zu beködern. Insgesamt wurden im Jahr 2017 bei den teilnehmenden Kommunen 44 t Ködermaterial bzw. 5,4 kg aktiver Wirkstoff zur Kanalbeköderung eingesetzt. Hochgerechnet auf das gesamte Bundesgebiet ergibt das rund 225 t Köder bzw. 32 kg Wirkstoff. Die reduzierten Einsatzmengen verglichen mit den Daten der Umfrage von 2008 (Krüger und Solas 2010) werden unter anderem auf die im Jahr 2012 erstmals rechtsverbindlich festgelegten Anwendungsbestimmungen und Risikominderungsmaßnahmen für antikoagulante Rodentizide zurückgeführt.

Abbildung 4: Ausbringung von Fraßködern am Draht bei Rattenbekämpfungsmaßnahmen in der Kanalisation



Quelle: Bundesanstalt für Gewässerkunde

Trotz der deutlichen Verringerung der ausgebrachten Ködermengen in der Kanalisation gegenüber 2008 hat sich die Durchführung der Kanalbeköderung in vielen Kommunen im Jahr 2017 allerdings nicht grundlegend verändert. Giftige Fraßköder, meist Antikoagulanzen der zweiten Generation wie Difenacoum, Brodifacoum und Bromadiolon, wurden weiterhin in vielen Kommunen präventiv als Formköder am Draht befestigt in den Kanalschacht gehängt. Zudem wurden die Köder nach Beendigung der Bekämpfungsmaßnahme häufig nicht oder nur teilweise aus der Kanalisation entfernt und fachgerecht entsorgt. Eine vorhergehende Erhebung des Rattenbefalls (z. B. mit giftstofffreien Monitoring-Ködern) sowie eine nachgeschaltete Erfolgskontrolle wurden, wenn überhaupt, dann überwiegend in größeren Kommunen durchgeführt. Als möglicher Grund wird der Mangel an Informationen in den Kommunen über die sich geänderte Rechtssituation im Biozidbereich und die in der Zulassung festgelegte gute fachliche Anwendung von Nagetierbekämpfungsmitteln von den Autoren angeführt (Regnery *et al.* 2020b).

Es wird deutlich, dass von den Ratten nicht angenommene Fraßköder mit antikoagulanten Rodentiziden vielerorts nach einer Bekämpfungsmaßnahme in der Kanalisation verbleiben, wodurch sich das Risiko des Kontakts der Köder mit (Ab-) Wasser und somit der Freisetzung der Wirkstoffe in die Umwelt insbesondere in Regenwasser- und Mischwasserkanalisationen stark erhöht.

2.3 Abwasserbedingte Exposition von Süßwasserfischen mit antikoagulanten Rodentiziden

Im gereinigten Abwasser können viele anthropogene Spurenstoffe oftmals wegen ihrer geringen Konzentration oder zeitlicher Schwankungen der Einträge nicht routinemäßig nachgewiesen werden. Aus diesem Grund sind kommunale Kläranlagen mit einer Ausbaupkapazität von mehr als 100.000 Einwohnerwerten in Bayern mit so genannten Bioakkumulationsteichen ausgestattet, die kontinuierlich mit gereinigtem Abwasser beschickt und in der Regel im Rahmen eines aktiven Monitorings für sechs Monate mit Fischen (d. h. 10 Individuen je Teich) besetzt werden (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2012). Durch die Analyse von Gewebeproben dieser Fische können bioakkumulierende Stoffe im Kläranlagenablauf erfasst und so Hinweise auf mögliche Einflüsse des gereinigten Abwassers auf Wasserorganismen gewonnen werden. Die Anforderungen an die Wasserqualität in den Bioakkumulationsteichen sind durch das Bayerische Landesamt für Umwelt festgelegt. Alle der in die Bioakkumulationsteiche eingesetzten ein-sömmerigen Karpfen (*Cyprinus carpio*) entstammen derselben Zuchtlinie und sollen sich während der 6-monatigen Akkumulationsphase ausschließlich von organischem Material, das über das gereinigte Abwasser in die Bioakkumulationsteiche eingetragen wird, ernähren. In der Regel beträgt die Größe der Teiche

zwischen 30 – 120 m² mit einer durchschnittlichen Wassertiefe von 1 m und einer hydraulischen Verweilzeit von drei Tagen. Die Entnahme und weitergehende Handhabung der Fische nach Ablauf des aktiven Monitorings erfolgen nach standardisierten Arbeitsanweisungen des Bayerischen Landesamts für Umwelt. Das Probenmaterial wird anschließend bei -20 °C in einer Probenbank für spätere Rückstandsanalysen eingelagert.

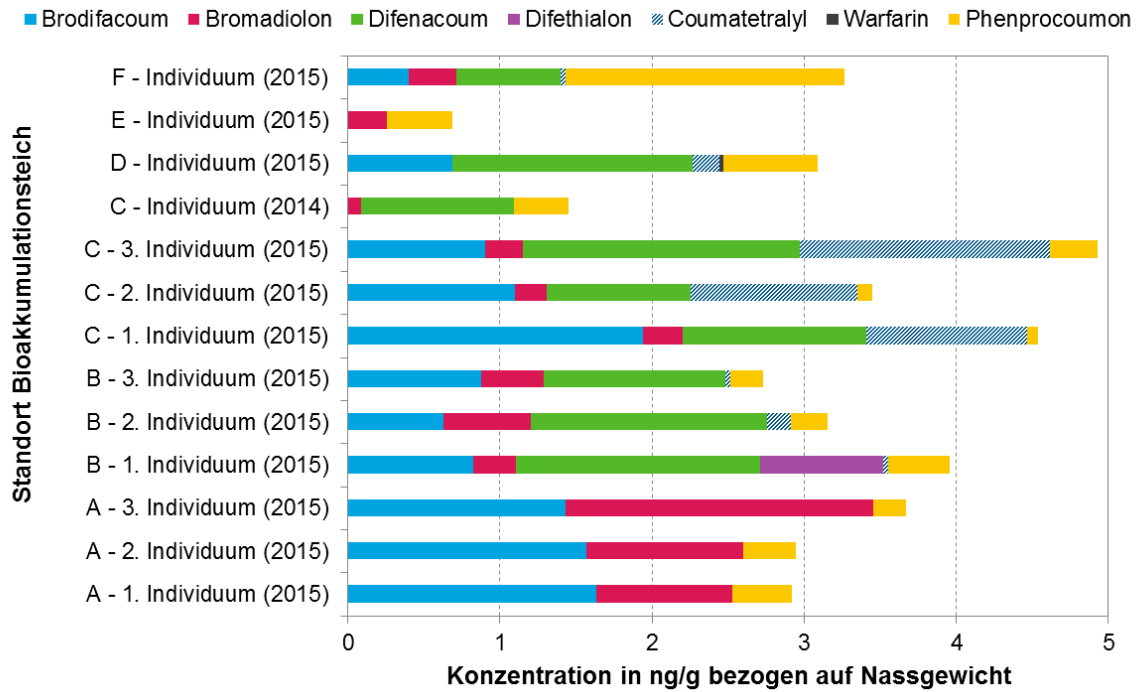
Aus 25 verschiedenen Bioakkumulationsteichen kommunaler bayerischer Kläranlagen (nachfolgend als Standorte A bis Y bezeichnet) wurden 31 Karpfenleber- sowie 12 korrespondierende Karpfenfiletproben aus dem Jahr 2015 durch das Bayerische Landesamt für Umwelt zur Verfügung gestellt und auf Rückstände der acht antikoagulant Rodentizid-Wirkstoffe Brodifacoum, Bromadiolon, Difenacoum, Difethialon, Flocoumafen, Coumatetralyl, Chlorophacinon und Warfarin sowie der beiden antikoagulant Arzneimittel-Wirkstoffe Phenprocoumon und Acenocoumarol untersucht. **Das Ziel der Untersuchung war herauszufinden, ob antikoagulante Rodentizide mit dem gereinigten Abwasser aus konventionellen Kläranlagen in Oberflächengewässer gelangen und dort von Fischen unter realistischen Umweltbedingungen aufgenommen und angereichert werden.**

Die quantitative Analyse der Proben erfolgte nach Extraktion und Aufreinigung mittels Flüssigchromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie und substanzspezifischer isotope-markierter interner Standards. Von drei Standorten (A – C) wurden jeweils drei Individuen als Replikate analysiert sowie am Standort C zusätzlich eine Fischleberprobe aus der vorangegangenen Akkumulationsperiode des Jahres 2014. Probenmaterial von Fischen direkt aus der Fischzuchtanlage des Bayerischen Landesamts für Umwelt wurde begleitend als Referenzmaterial untersucht. Parallel zur Analyse der Proben wurde an 18 dieser Standorte eine telefonische Befragung der Kläranlagenbetreiber bzw. der für die Rattenbekämpfung in der Kanalisation zuständigen Personen angeschlossener Kommunen durchgeführt, um Informationen hinsichtlich durchgeführter Rattenbekämpfungsmaßnahmen im Jahr 2015 zu erhalten.

In Referenzproben von Individuen direkt aus der mit Quellwasser gespeisten Fischzuchtanlage wurden keine Antikoagulantien nachgewiesen. Hingegen wurden Rückstände von antikoagulant Rodentiziden an 12 von 25 Standorten (48 %, Standorte A – L) in der Leber von Karpfen aus Bioakkumulationsteichen aus dem Jahr 2015 im einstelligen ng/g-Bereich bezogen auf das Nassgewicht nachgewiesen, davon an sechs Standorten (24 %, Standorte A – F) mit mindestens einem Wirkstoff der zweiten Generation (Abbildung 5). Dabei handelte es sich vorwiegend um die Wirkstoffe Brodifacoum, Difenacoum und Bromadiolon. Aufgrund der verbreiteten medizinischen Anwendung von Blutgerinnungshemmern in der Bevölkerung wurde der Arzneimittel-Wirkstoff Phenprocoumon in 77 % der analysierten Fischleberproben aus den Bioakkumulationsteichen detektiert (Median-Konzentration 0,3 ng/g bezogen auf das Nassgewicht). Anders als die als PBT-/vPvB-Stoffe eingestuften antikoagulant Rodentizide der zweiten Generation wird Phenprocoumon, wie auch Warfarin, in der Fischleber nach kurzer Zeit metabolisiert und ausgeschieden. An den Standorten A – C konnte gezeigt werden, dass die als Replikate analysierten drei Individuen eines Standorts, die alle denselben Bedingungen ausgesetzt waren, vergleichbare Gehalte der nachgewiesenen Wirkstoffe in ihrer Leber aufwiesen. Allerdings wurde am Standort C beim Vergleich der Proben aus 2014 und 2015 ebenfalls deutlich, dass in Abhängigkeit von der Anwendungspraxis von Rodentiziden die Einträge der Wirkstoffe in Kläranlagen und somit eine Exposition der Fische über die Zeit stark variieren können (Abbildung 5).

Abbildung 5: Rodentizid-Rückstände in Fischleberproben aus Bioakkumulationsteichen verschiedener kommunaler Kläranlagen

Gemessene Konzentrationen von antikoagulanten Rodentiziden in der Leber (in ng/g bezogen auf das Nassgewicht) von Karpfen aus Bioakkumulationsteichen von sechs verschiedenen kommunalen Kläranlagen (Standorte A – F) aus dem Jahr 2015 (bzw. ein Individuum aus dem Jahr 2014). Dargestellt sind die Standorte, an denen mindestens ein Wirkstoff der zweiten Generation nachgewiesen wurde.

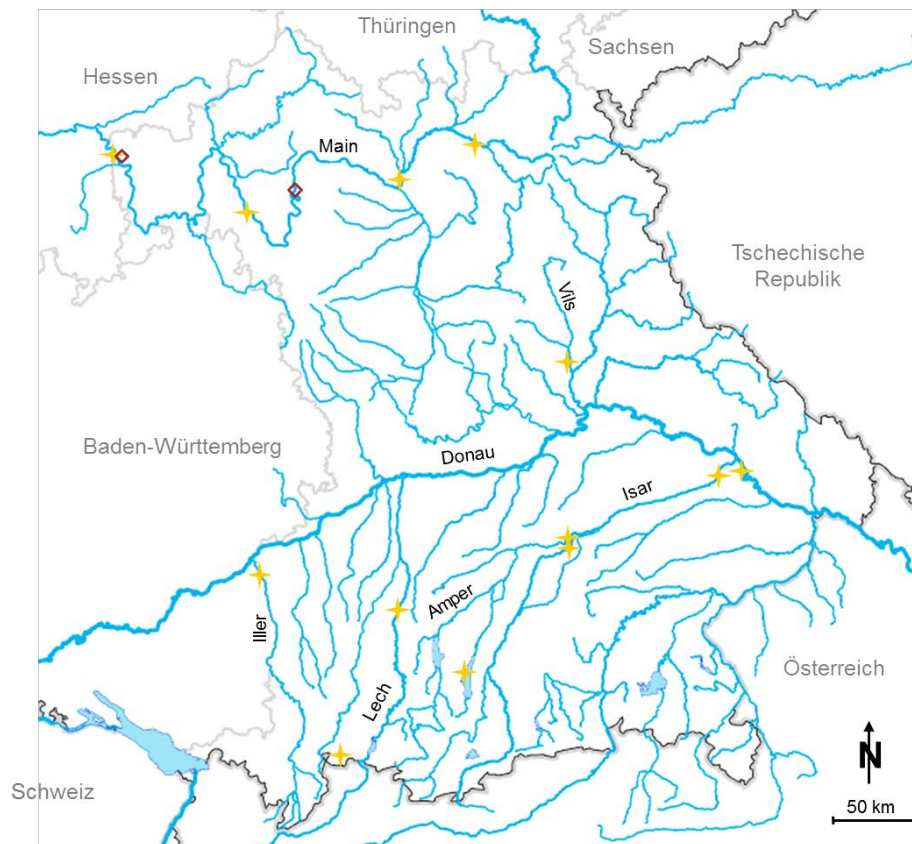


Ein direkter Zusammenhang zwischen den in den Fischlebern gefundenen Rodentizid-Rückständen und ihrem Einsatz bei der Rattenbekämpfung in der Kanalisation ist basierend auf den Ergebnissen der Studie sehr wahrscheinlich und plausibel. 14 der 18 befragten Standorte (78 %) bestätigten, dass eine Beköderung der an die jeweilige Kläranlage angeschlossenen Entwässerungssysteme mit antikoagulant Rodentiziden im Jahr 2015 stattgefunden hatte. An sechs Standorten (A, B, D, E, I und K) stimmten die in den Karpfenlebern detektierten Rodentizid-Rückstände mit den Wirkstoffen überein, die nach Auskunft der zuständigen Personen im Rahmen der kommunalen Rattenbekämpfungsmaßnahmen in der Kanalisation eingesetzt wurden. Es ist anzunehmen, dass die Anwendung von Giftködern an der Oberfläche, beispielsweise im Innen- und Außenbereich von Warenlagern oder Lebensmittelbetrieben, an öffentlichen Grünflächen sowie privaten oder gemeinschaftlichen Gartengrundstücken, ebenfalls zu Einträgen von antikoagulant Rodentiziden in die urbanen Entwässerungssysteme (z. B. während Reinigungsarbeiten oder Regenereignissen) geführt hat. Dies würde erklären, warum am Standort C Rodentizid-Rückstände in Fischen nachgewiesen wurden, obwohl nach Auskunft der zuständigen Personen zum Zeitpunkt der Befragung seit mehr als zehn Jahren keine chemischen Rattenbekämpfungsmaßnahmen im an die Kläranlage angeschlossenen kommunalen Kanalnetz durchgeführt wurden. Der Nachweis des Wirkstoffs Coumatetralyl am Standort C (Abbildung 5), welches überwiegend in Rodentizid-Produkten für die breite Öffentlichkeit sowie berufsmäßige Verwender ohne entsprechende Sachkunde und nicht zur Kanalbeköderung zugelassen ist, deutet ebenfalls auf solche diffusen Eintragsquellen hin.

Des Weiteren wurden Muschel- und Fischgewebeproben aus den Jahren 2013 – 2016 aus sieben verschiedenen bayerischen Fließgewässern mit unterschiedlichen Klarwasseranteilen (u. a. Iller, Isar, Lech, Main) sowie zwei Seen durch das Bayerische Landesamt für Umwelt bereitgestellt (Abbildung 6) und auf Rückstände von antikoagulant Rodentiziden untersucht. Ziel dieser Untersuchung war es, das Vorkommen von Antikoagulanzen in einheimischen Wasserorganismen in Abhängigkeit von Einleitungen von gereinigtem kommunalem Abwasser (auch Klarwasser genannt) zu evaluieren.

Abbildung 6: Gewässerentnahmestellen der untersuchten Muschel- und Fischgewebeproben

Darstellung der Entnahmestellen von Fischen (gelbe Sterne) und Muscheln (rote Diamanten) aus verschiedenen bayerischen Oberflächengewässern, die auf Rückstände von Antikoagulanzen untersucht wurden.



© Bayerisches Landesamt für Umwelt, www.lfu.bayern.de

Quellen: Regnery *et al.* (2019b), Bayerisches Landesamt für Umwelt

Insgesamt wurden in mehr als 80 % der 12 Fischleberproben (hauptsächlich Aitel bzw. Döbel (*Squalius cephalus*) im Alter von 4 – 11 Jahre) aus den untersuchten bayerischen Fließgewässern Rückstände von antikoagulant Rodentiziden der zweiten Generation nachgewiesen. Brodifacoum (66,7 %) wurde am häufigsten nachgewiesen, gefolgt von Bromadiolon (41,7 %), Difenacoum (25 %), Flocoumafen (25 %) und Difethialon (25 %). Die höchsten Gesamtkonzentrationen von antikoagulant Rodentiziden der zweiten Generation in einzelnen Fischen (8,5 und 9,1 ng/g bezogen auf das Nassgewicht) wurden dabei an Probenahmestellen in der Nähe von kommunalen Kläranlageneinleitungen gemessen. Obwohl Phenprocoumon ebenfalls häufig in den Fischleberproben aus den Fließgewässern nachgewiesen wurde, lag die

Median-Konzentration mit 0,04 ng/g bezogen auf das Nassgewicht um mehr als das 40-fache unterhalb der von Brodifacoum (1,7 ng/g). In Leberproben von Hechten (*Esox lucius*) aus zwei Seen ohne bekannte Abwassereinleitungen (Starnberger See und Weißensee) wurden keine Rückstände der Antikoagulanzen gefunden. Alle fünf untersuchten Fische – Individuen von Flussbarsch (*Perca fluviatilis*) sowie Aitel bzw. Döbel – von vier verschiedenen Probenahmestellen entlang des Mains wiesen Rückstände von mindestens einem antikoagulanten Rodentizid der zweiten Generation in ihrer Leber auf. Dies passt zu der Einschätzung, dass Abschnitte des Mains unter Niedrigwasserbedingungen Klarwasseranteile von mehr als 30 – 50 % haben (Drewes *et al.* 2018). Die Gesamtkonzentrationen in den Lebern der einzelnen Fische aus dem Main lagen zwischen 1,3 und 8,5 ng/g bezogen auf das Nassgewicht. Die ebenfalls untersuchten Filetproben (d. h. Muskelgewebe) von drei Individuen enthielten dagegen keine Rückstände. In Weichgewebe von Muscheln (*Dreissena polymorpha*) von zwei Probenahmestellen am Main wurden keine Rückstände von Antikoagulanzen oberhalb ihrer jeweiligen Nachweisgrenzen detektiert.

Im Rahmen der Untersuchung wurde somit nachgewiesen, dass sich antikoagulante Wirkstoffe der zweiten Generation wie Brodifacoum in der Leber von Fischen unter realen Umweltbedingungen anreichern. Die Ergebnisse verdeutlichen ebenfalls, dass die Wirkstoffe in kommunalen Kläranlagen scheinbar nicht oder nicht vollständig eliminiert werden und somit über die Einleitung von geklärtem Abwasser in Oberflächengewässer gelangen.

Basierend auf der nachgewiesenen zeitlichen und räumlichen Kohärenz zwischen der Ausbringung von Rodentiziden in der Kanalisation und dem Nachweis ihrer Rückstände in der Leber von abwassere exponierten Fischen, stellt die Kanalbeköderung eine wichtige Ursache für die Freisetzung von Wirkstoffen in die aquatische Umwelt dar. Zusätzliche Emissionsquellen von antikoagulantem Rodentiziden in Entwässerungssysteme und Kläranlagen werden jedoch vermutet und erfordern weitere Untersuchungen. Eine umfangreiche Beschreibung und Diskussion der hier zusammengefassten Studienergebnisse sowie aller methodischer Details findet sich in Regnery *et al.* (2019b) (siehe auch Link in Anhang A.1).

2.4 Einträge antikoagulanter Rodentizide in Gewässer infolge von Starkregen bei der Kanalbeköderung

In einer weiteren Studie wurde an zwei Standorten in Rheinland-Pfalz, an denen antikoagulante Rodentizide in der Kanalisation regelmäßig zur Rattenbekämpfung eingesetzt werden, in den Jahren 2018 und 2019 während der jeweiligen Bekämpfungsmaßnahme ein umfassendes Kläranlagen-Monitoring durchgeführt sowie Oberflächenwasser, Schwebstoffe, Sedimente, Fische und Muscheln aus den jeweils angrenzenden Fließgewässern auf den Gehalt von Antikoagulanzen analysiert. **Das Ziel dieser Untersuchung war herauszufinden, ob die in der Kanalisation ausgebrachten Rodentizide über die Kläranlage in Gewässer eingetragen werden und wie sie sich dort verteilen und verhalten. Gleichzeitig sollte das Ausmaß der dadurch bedingten Belastung von aquatischen Organismen mit Antikoagulanzen in den angrenzenden Flüssen erforscht werden.**

Berechnungen zur potenziellen Freisetzung von antikoagulanten Wirkstoffen bei der Anwendung im Kanal deuteten darauf hin, dass insbesondere Rodentizide der zweiten Generation im Abwasser wegen ihrer zu erwartenden sehr geringen Konzentrationen sowie starker zeitlicher Schwankungen nur schwer routinemäßig nachgewiesen werden können. Im Rahmen dieses Monitorings wurden an beiden Standorten zusammen insgesamt 242 Umweltproben (u. a. Abwasser, Belebtschlamm, Oberflächenwasser, Schwebstoff, Sediment, Biota) hinsichtlich möglicher Rückstände der acht in der EU zugelassenen antikoagulant Rodentizid-Wirkstoffe sowie der beiden blutgerinnungshemmenden Arzneimittel-Wirkstoffe Phenprocoumon und Acenocoumarol analysiert.

Die Ergebnisse des Kläranlagen- und Fließgewässer-Monitorings in Rheinland-Pfalz zeigen sehr deutlich, dass es durch die Ausbringung von Rodentiziden in der Kanalisation über Kläranlagenabläufe oder Direkteinleitungen von abgeschlagenem Mischwasser bei Starkregen während einer Rattenbekämpfung zu Einträgen von Antikoagulanzen in Fließgewässer kommen kann. Wie auch die vorangegangene Untersuchung der Fische aus den Bioakkumulationsteichen kommunaler bayerischer Kläranlagen gezeigt hat (Regnery *et al.* 2019b), werden Antikoagulanzen in konventionellen kommunalen Kläranlagen (d. h. mechanisch, biologisch, chemisch) nicht ausreichend eliminiert. Gelangen antikoagulante Wirkstoffe der zweiten Generation wie Brodifacoum in Oberflächengewässer, reichern sie sich unter realen Umweltbedingungen in der Leber von Fischen an und erhöhen aufgrund ihrer Langlebigkeit die Gefahr der Exposition von fischfressenden Top-Prädatoren wie Fischotter, Kormoran oder Eisvogel. Bereits eine sehr niedrige Konzentration dieser Substanzen im gereinigten Abwasser im unteren ng/L-Bereich kann aufgrund ihres hohen Bioakkumulationspotentials zu einer messbaren Anreicherung in der Leber von Fischen des angrenzenden Fließgewässers in der Umgebung des Einleiters führen. So zeigten in dieser Studie Raubfische, die sich überwiegend fischfressend ernähren (d. h. Zander (*Sander lucioperca*) und Flussbarsch mit einer Gesamtlänge von mehr als 15 cm) im Durchschnitt eine deutlich höhere Belastung der Leber mit antikoagulant Rodentiziden ($20,4 \pm 7,8$ ng/g bezogen auf das Nassgewicht, $n = 13$) im Vergleich zu allesfressenden Friedfischen wie Rotaugen (*Rutilus rutilus*) und Döbel ($5,8 \pm 4,0$ ng/g bezogen auf das Nassgewicht, $n = 13$).

In welchen Mengen Rodentizide über Kläranlagenabläufe oder Direkteinleitungen von abgeschlagenem Mischwasser deutschlandweit in Fließgewässer eingetragen werden, kann aufgrund der geringen Datenlage derzeit nicht abgeschätzt werden. Vor diesem Hintergrund sollte jedoch berücksichtigt werden, dass eine vom Umweltbundesamt in Auftrag gegebene Studie zur Starkregenvorsorge in Deutschland ermittelt hat, dass in 65 % der untersuchten Starkregenereignisse zwischen 2005 und 2017 ein Überlaufen von Mischkanalisationen stattfand, d. h. Abwasser gelangte stark verdünnt aber ungereinigt in Oberflächengewässer (Kind *et al.* 2019). Aufgrund des Klimawandels ist anzunehmen, dass die Häufigkeit des Auftretens kurzzeitiger lokaler Starkregenereignisse im urbanen Raum weiter zunehmen wird (Lenderink und van Meijgaard 2008). Somit erhöht sich auch das Risiko, dass Antikoagulanzen in die aquatische Umwelt gelangen, wenn Giftköder ungeschützt am Draht in der Kanalisation ausgebracht werden, da es in der Praxis kaum durchführbar ist, dass alle am Draht ausgebrachten Formköder eines beköderten Kanalnetzes rechtzeitig vor dem Auftreten unvorhergesehener Starkregenereignisse aus der Kanalisation entfernt werden.

Eine detaillierte Beschreibung des Kläranlagen- und Fließgewässer-Monitorings sowie eine umfangreiche Diskussion der Ergebnisse findet sich in der kürzlich veröffentlichten wissenschaftlichen Fachpublikation von Regnery *et al.* (2020a) (siehe auch Link in Anhang A.1). Eine Zusammenfassung der wesentlichen Studienergebnisse bezogen auf den jeweils untersuchten Standort findet sich im Folgenden.

2.4.1 Monitoring am Standort A

Ob Antikoagulanzen durch die Ausbringung im Kanal in Gewässer gelangen und sich unter realen Umweltbedingungen in aquatischen Organismen wie Fischen anreichern, wurde an Standort A vor, während und nach der Kanalbeköderung im Stadtgebiet einer rheinland-pfälzischen Mittelstadt untersucht. Im Rahmen der zweiwöchigen flächendeckenden Bekämpfungsmaßnahme durch professionelle Schädlingsbekämpfer im Mai 2018 wurden ca. 2000 Brodifacoum-haltige Köderblöcke (entspricht ca. 20 g Wirkstoff) am Draht befestigt im Mischkanalsystem des Stadtgebiets ausgebracht. Ebenfalls wurden ca. 60 Bromadiolon-haltige Formköder in Köderstationen entlang von Wasserläufen ausgebracht. Zwischen März und Juli 2018 wurden insgesamt zehn Probenahmen an der konventionellen Kläranlage sowie dem angrenzenden Fließgewässer durchgeführt, um jeweils Abwasser-, Belebtschlamm-, Oberflächenwasser-, Schwebstoff-, und Sedimentproben sowie Feststoffe aus vorgeschalteten Rückhaltestrukturen zu entnehmen und auf Rückstände der acht zugelassenen antikoagulant Rodentizid-Wirkstoffe sowie von zwei antikoagulant Arzneimittel-Wirkstoffen (Acenocoumarol, Phenprocoumon) zu untersuchen. Im Juli 2019 wurden Proben von Fischen wie Flussbarsch, Bachforelle (*Salmo trutta fario*), Rotaugen, Döbel und Gründling (*Gobio gobio*) aus dem Fließgewässer durch Mitarbeiter der Struktur- und Genehmigungsdirektion Süd bereitgestellt. Während die Extraktion und Anreicherung der wässrigen Proben für die Analyse der Antikoagulanzen mittels Festphasenextraktion erfolgte, wurden Biota- und Feststoffproben gefriergetrocknet und mittels Ultraschallextraktion extrahiert sowie gegebenenfalls anhand einer dispersiven Festphasenextraktion aufgereinigt. Die quantitative Analyse der Probenextrakte erfolgte mittels Flüssigchromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie und substanz-spezifischer isotope-markierter interner Standards. Für alle Analyten lagen die Bestimmungsgrenzen im unteren einstelligen ng/L bzw. ng/g Bereich.

Während bzw. nach der Bekämpfungsmaßnahme in der Mischkanalisation traten mehrere kurzzeitige lokale Starkregenereignisse im Stadtgebiet auf, was in der Folge zu Überschwemmungen in einzelnen Stadtteilen führte. Während bzw. nach den Starkregenereignissen wurden sehr viele tote Ratten sowie vereinzelt Befestigungsdrähte am Rechen der Kläranlage angespült und entfernt (mündliche Mitteilung der zuständigen Mitarbeiter). Aufgrund des Rückstaus und sehr schnell ansteigender Wasserpegel in der Mischwasserkanalisation wurde der Großteil der sich zu diesem Zeitpunkt in den Kanalschächten befindlichen Köder umspült oder weggeschwemmt, was wiederum zur Freisetzung der Wirkstoffe führte. In einer 24-Stunden-Mischprobe des Kläranlagen-Zulaufs sowie einer Schöpfprobe aus dem Schmutzwasserkanal eines Stadtteils konnte Brodifacoum mit einer Konzentration von 2 ng/L bzw. 2,5 ng/L nachgewiesen werden. In 24-Stunden-Mischproben des Kläranlagen-Ablaufs wurden Brodifacoum-Rückstände im 2 ng/L-Bereich während drei Probenahmen erfasst. In abgesetztem sandigem Material vom Boden eines Rückhaltebeckens, in dem Mischwasser während der Unwetter zurückgehalten und bei Überschreiten der Kapazität abgeschlagen (d. h. ungeklärt in das angrenzende Fließgewässer eingeleitet) wurde, wurde ebenfalls Brodifacoum nachgewiesen.

Infolge der Starkregenereignisse, die zu stark erhöhten Wasserständen und dadurch zur Abschwemmung der in Ufernähe in Köderstationen ausgebrachten Köder führten, konnte Bromadiolon in einer Schöpfprobe des Flusswassers mit einer Konzentration von 4,3 ng/L nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde Bromadiolon in einer Schwebstoffprobe knapp unterhalb der Bestimmungsgrenze detektiert. Während Brodifacoum nicht in Oberflächenwasser-, Sediment- oder Schwebstoffproben oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen wurde, wiesen alle 11 analysierten Fischleberproben (d. h. 9 Individual- und 2 Poolproben) deutliche Rückstände von Brodifacoum auf. Die gemessenen Brodifacoum-

Konzentrationen in den Fischlebern lagen zwischen 5,2 und 29,9 ng/g bezogen auf das Nassgewicht. Bromadiolon wurde ebenfalls in allen Fischleberproben nachgewiesen, einige Befunde lagen jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Maximalkonzentration von Bromadiolon betrug 1 ng/g bezogen auf das Nassgewicht. Alle Individuen wurden zum selben Zeitpunkt ungefähr ein Jahr nach der Bekämpfungsmaßnahme gefangen und stammten aus demselben Flussabschnitt in unmittelbarer Nähe des kommunalen Einleiters. Der gereinigte Abwasser-Anteil im Fließgewässer beträgt dort bei mittlerem Abfluss und Trockenwetter ungefähr 7 %. Der kontinuierliche Einfluss des gereinigten Abwassers in diesem Flussabschnitt zeigte sich durch geringe Konzentrationen des Arzneimittel-Wirkstoffs Phenprocoumon (0,03 – 0,2 ng/g bezogen auf das Nassgewicht) in den Fischleberproben, einem in Deutschland häufig verwendeten Blutgerinnungshemmer. Im Gegensatz zu den Antikoagulanzen der zweiten Generation reichern sich Phenprocoumon wie auch Warfarin aber nicht im Organismus an. Sie werden innerhalb kurzer Zeit metabolisiert und ausgeschieden. Die ebenfalls untersuchten Filetproben von fünf verschiedenen Fischen enthielten keine Rückstände von Antikoagulanzen.

Am Standort A konnte experimentell gezeigt werden, dass es durch die Ausbringung von Rodentiziden in der Kanalisation über Kläranlagenabläufe und Direkteinleitungen von abgeschlagenem Mischwasser bei Starkregen während einer Rattenbekämpfung zu Einträgen von Antikoagulanzen in Fließgewässer kommen kann. Starkregen führte durch Abschwemmen von in Ufernähe ausgebrachten Ködern aus oberirdischen Köderstationen ebenfalls zum Eintrag von antikoagulanten Rodentiziden ins Oberflächengewässer. Zudem konnte gezeigt werden, dass sich Antikoagulanzen der zweiten Generation, im Gegensatz zu den untersuchten antikoagulanten Arzneimittel-Wirkstoffen, unter realen Umweltbedingungen in Fischen anreichern.

2.4.2 Monitoring am Standort B

Am Standort B, einer rheinland-pfälzischen Großstadt, wurden im Rahmen von Rattenbekämpfungsmaßnahmen zwischen Januar und Mai 2019 insgesamt ca. 1055 Brodifacoum-haltige Formköder (entspricht ca. 6 g Wirkstoff) durch einen geschulten städtischen Mitarbeiter im Mischkanalsystem des Stadtgebiets am Draht ausgebracht. Es erfolgte nach Auskunft der zuständigen Personen keine Belegung von Regenwasserkanälen. Im Zeitraum April bis Juni 2019 wurden insgesamt 7 Probenahmen an der konventionellen Kläranlage sowie dem angrenzenden Fließgewässer durchgeführt, um jeweils Abwasser-, Belebtschlamm-, Klärschlamm-, Sandfang-, Oberflächenwasser- und Schwebstoffproben sowie Feststoffe aus Regenrückhaltestrukturen zu entnehmen und auf Rückstände der Zielsubstanzen zu untersuchen. Zusätzlich zu diesen Proben wurden aus einem kontinuierlich stattfindenden Schwebstoff-Messprogramm Monatssammelproben von mehreren Messstellen entlang des Fließgewässers sowie Sedimentproben für diesen Zeitraum zur Analyse bereitgestellt. Des Weiteren wurden an verschiedenen Flussuferabschnitten Muscheln (*Dreissena bugensis*) für Rückstandsanalysen gesammelt. Von Freizeitanglern wurden insgesamt 35 Fischleber- und 6 Filetproben von verschiedenen Fischarten, unter anderem Flussbarsch, Zander, Döbel, Aal (*Anguilla anguilla*) und Schwarzmund-Grundel (*Neogobius melanostomus*), zur Verfügung gestellt. Die Fische wurden zwischen Ende 2017 und Anfang 2020 ungefähr 25 – 30 km stromabwärts des kommunalen Einleiters für den Verzehr aus dem Fließgewässer entnommen. Die Probenvorbereitung und -analyse erfolgte analog der vorangegangenen Probenahmekampagne am Standort A.

Der Arzneimittel-Wirkstoff Phenprocoumon wurde als einzige der untersuchten Substanzen regelmäßig oberhalb der Bestimmungsgrenze in Proben der Kläranlage gemessen. Die in den

24-Stunden-Mischproben des Zulaufs ($24,2 \pm 11,4$ ng/L) und Ablaufs ($21,1 \pm 8,8$ ng/L) der Kläranlage gemessenen Konzentrationen zeigten, dass kaum ein biologischer Abbau von Phenprocoumon stattfindet. Die Konzentration von Phenprocoumon in Schöpfproben aus dem Fließgewässer unterhalb der Einleitung der Kläranlage war im Vergleich dazu aufgrund von starken Verdünnungseffekten vierzigfach verringert. Brodifacoum wurde am Standort B nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze in den an der Kläranlage entnommenen Proben detektiert. Allerdings wurde Brodifacoum (0,5 ng/g bezogen auf das Trockengewicht) in sandigem Material nachgewiesen, das während Reinigungsarbeiten aus dem Sandfang eines städtischen Regenwasserrückhaltebeckens (das in das angrenzende Fließgewässer entwässert) entfernt wurde. Während Brodifacoum oder andere antikoagulante Rodentizide ebenfalls nicht in Oberflächenwasser-, Sediment-, Schwebstoff- oder Muschelweichkörperproben oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen wurde, wurden Rückstände von antikoagulanten Rodentiziden der zweiten Generation sehr häufig in Leberproben von einheimischen Fischen des untersuchten Fließgewässers gefunden, allen voran Brodifacoum (in 100 % der Fischlebern mit maximal 19,8 ng/g bezogen auf das Nassgewicht) und Difenacoum (in 83 % der Fischlebern mit maximal 16,5 ng/g bezogen auf das Nassgewicht). Wie auch am Standort A wurden keine Rückstände von Antikoagulanzen in den korrespondierenden Filetproben (Muskelgewebe) gefunden.

Weitergehende Recherchen ergaben, dass vornehmlich Formköder mit dem Wirkstoff Difenacoum von einigen Kommunen im Umkreis der Großstadt zur chemischen Rattenbekämpfung in der Kanalisation nach Rattenbefallsmeldungen aus der Bevölkerung eingesetzt werden und demnach vermutlich über Kläranlagenabläufe oder Direkteinleitungen von abgeschlagenem Mischwasser benachbarter Kläranlagen ins Fließgewässer eingetragen wurden. Obwohl am Standort B während der Probenahmekampagne keine Proben aus Rückhaltestrukturen für Mischwasser verfügbar waren, trägt auch dort höchstwahrscheinlich die Direkteinleitung von stark verdünntem Abwasser bei Kapazitätsüberschreitung der Mischwasserkanalisation nach starken Regenfällen während der Kanalbeköderung zum Eintrag von antikoagulanten Rodentiziden in das angrenzende Fließgewässer bei. Beispielsweise trat kurze Zeit nach dem Ende des Monitorings auch an diesem Standort ein kurzzeitiges lokales Starkregenereignisse im Stadtgebiet auf, was in der Folge unter anderem zu Überschwemmungen in einzelnen Stadtteilen führte.

Auch an diesem Standort zeigt sich ein Zusammenhang zwischen bei der kommunalen Rattenbekämpfung in der Kanalisation eingesetzten Wirkstoffen Brodifacoum und Difenacoum und den sehr häufig beobachteten Rückständen dieser Wirkstoffe in der Leber von Fischen des angrenzenden Fließgewässers. Der fehlende Nachweis antikoagulanter Rodentizide in den Kläranlagen- und Fließgewässerproben bestätigt die Annahme, dass die Stoffe ereignisbezogen (z. B. bei Starkregen) bzw. in Spurenkonzentrationen (unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze) eingetragen werden. Aufgrund des hohen Bioakkumulationspotentials von antikoagulanten Rodentiziden der zweiten Generation reichern sie sich in der Leber von Fischen an.

3 Diskussion und Ausblick

Die Untersuchungen im Rahmen dieses Forschungsprojekts haben ergeben, dass

- ▶ die Beköderung von Entwässerungssystemen mit antikoagulantem Rodentiziden zu einem Eintrag dieser Substanzen in Gewässer führen kann,
- ▶ antikoagulante Rodentizide nicht vollständig bei der konventionellen Abwasserreinigung aus dem Abwasser eliminiert werden und mit der Einleitung des gereinigten Abwassers in angrenzende Fließgewässer gelangen,
- ▶ Fische aus den angrenzenden Fließgewässern, in die das konventionell gereinigte Abwasser eingeleitet wird, Rückstände dieser Rodentizide in der Leber aufweisen.

Trotz der im Vergleich zu absatzstarken Pflanzenschutzmitteln oder Arzneimitteln vermeintlich geringen Wirkstoffmengen von ca. 32 kg antikoagulantem Rodentiziden, die jedes Jahr in Deutschland zur chemischen Rattenbekämpfung in kommunalen Entwässerungssystemen eingesetzt werden (Regnery *et al.* 2020b), bestätigen die Forschungsarbeiten die Hypothese, dass die Rattenbekämpfung in kommunalen Entwässerungssystemen, in ihrer derzeitigen Praxis, zu einer weiträumigen Belastung von Fischen mit antikoagulantem Rodentiziden beiträgt. Dabei zeigte sich, dass nicht nur Brassen (Kotthoff *et al.* 2019), sondern verschiedene Fischarten unterschiedlichen Ernährungstyps (darunter Fried- und Raubfische wie z. B. Döbel, Gründling, Zander, Flussbarsch, Bachforelle oder Aal) und aus unterschiedlichen Fließgewässern Deutschlands Rückstände der als PBT-/vPvB-Substanzen eingestuften antikoagulantem Rodentizide der zweiten Generation in ihrer Leber aufwiesen. Von den 58 insgesamt in diesem Projekt untersuchten Fischleberproben aus 9 Fließgewässern in Bayern und Rheinland-Pfalz enthielten 97 % mindestens ein Antikoagulans der zweiten Generation. Die Diskrepanz zwischen der weiträumigen Nachweise von antikoagulantem Rodentiziden in Fischen und der vergleichsweise geringen mengenmäßigen Verwendung dieser Biozidprodukte zur Kanalbeköderung unterstreicht die Notwendigkeit, PBT-/vPvB-Stoffe (weiterhin) unabhängig von ihrer Eintragsmenge anhand ihrer spezifischen Stoffeigenschaften gefahrenbasiert zu regulieren. Des Weiteren legen die Forschungsergebnisse nahe, dass

- ▶ auch oberirdisch in der Nähe von Gewässern und Wasserableitungssystemen ausgebrachte Rodentizide in Gewässer gelangen, wo sie von Fischen aufgenommen werden,
- ▶ sich die als persistent, bioakkumulierend und toxisch eingestuften Antikoagulanzen der zweiten Generation selbst bei Einträgen im niedrigen Spurenbereich über die aquatische Nahrungskette anreichern können,
- ▶ Fische insbesondere bei anhaltender (chronischer) Exposition in ihrer Fitness beeinträchtigt werden könnten.

In aquatischen Nichtzieltieren wie Fischen ist bisher der Zusammenhang zwischen umweltrelevanten Rückstandsgehalten von Antikoagulanzen in der Leber und möglicher Auswirkungen auf die Fischgesundheit nicht erforscht. Bei terrestrischen Nichtzieltieren wie Raubvögeln wurden **letale (tödliche) Auswirkungen** auf den Organismus bei Rückständen von antikoagulantem Rodentiziden der zweiten Generation in der Leber bereits ab Konzentrationen von >100 bis 200 ng/g bezogen auf das Nassgewicht beobachtet (Fourel *et al.* 2017). Im Forschungsprojekt betrug die höchste in Fischleberproben gemessene Gesamtkonzentration von

antikoagulanten Rodentiziden der zweiten Generation 35 ng/g bezogen auf das Nassgewicht. Da in dieser Studie keine Totfunde untersucht wurden (d. h. alle Fische wurden lebend gefangen), ist davon auszugehen, dass die in den Fischlebern gemessenen Konzentrationen keine tödlichen Auswirkungen auf die untersuchten Fische hatten.

Unabhängig von der akuten Toxizität können **subletale Effekte** die Fitness von Individuen stark beeinträchtigen (d. h. Antikoagulanzen könnten als Stressoren wirken). Insbesondere im Hinblick auf umweltrelevante Expositionsszenarien wie eine andauernde (chronische) Exposition von Nichtzieltieren mit mehreren Wirkstoffen bei niedrigen Konzentrationen fehlen Daten zu toxikologischen Wirkungen, die nicht direkt durch eine beeinträchtigte Blutgerinnung verursacht werden. Nach Rattner *et al.* (2014, 2020) können die mit einer Belastung von antikoagulantem Rodentiziden verbundenen Beeinträchtigungen bei Nichtzieltieren vielfältig sein, einschließlich Faktoren wie einer Beeinträchtigung des Körperzustands und der Fortpflanzung, einer erhöhten Anfälligkeit für Krankheiten, einer verringerten Widerstandsfähigkeit gegenüber extremen Wetterbedingungen, einer Empfindlichkeit gegenüber anderen Schadstoffen und einer Störung der Populationsdynamik. Vorhandene Daten zur (Öko-)Toxizität legen artspezifische Unterschiede zwischen Fischen, Säugetieren und Vögeln hinsichtlich ihrer akuten Toxizität bzw. Empfindlichkeit gegenüber Antikoagulanzen nahe (Riegerix *et al.* 2020).

Eine weitergehende Untersuchung im Hinblick auf mögliche letale oder subletale Effekte der gemessenen Konzentrationen war im Rahmen des Monitorings nicht möglich. Eine abschließende Bewertung der Auswirkungen von antikoagulantem Rodentizid-Rückständen in der Fischleber auf die Fischgesundheit ist nur im Rahmen von Expositionsversuchen mit begleitender Analytik unter kontrollierten Bedingungen im Labor möglich.

Zum nachhaltigen Schutz der aquatischen Umwelt sollte daher überall dort, wo es möglich ist, auf den Einsatz von Rodentiziden verzichtet werden. Hier bieten beispielsweise digitale Fallensysteme auch für den Einsatz in der Kanalisation eine biozid-freie Alternative. Sollte der Einsatz von Rodentiziden zum Gesundheitsschutz unabdingbar sein, ist eine konsequente Umsetzung der im Rahmen der Biozid-Produktzulassung in Deutschland in den letzten Jahren rechtsverbindlich festgelegten Risikominderungsmaßnahmen sowohl bei der eigenverantwortlichen Durchführung als auch bei der Ausschreibung von Rattenbekämpfungen dringend geboten. Mit Blick auf den Gewässerschutz gilt es insbesondere, den Kontakt von (Ab-) Wasser mit dem Ködermaterial und damit Einträge der Wirkstoffe in die aquatische Umwelt während und nach dem Abschluss von Rattenbekämpfungsmaßnahmen zu verhindern. Dies kann beispielsweise durch den Einsatz wasserdichter Köderschutzstationen, die für den Einsatz in der Kanalisation oder in Gewässernähe entwickelt wurden, sichergestellt werden. Dieser Aspekt sollte zudem verstärkt in Maßnahmen der **kommunalen Starkregenvorsorge** berücksichtigt werden. Trotz technischer Neuerungen und fortschreitender Digitalisierung im Bereich der Schadnagerbekämpfung besteht weiterhin ein dringender Bedarf an integrierten Bekämpfungsansätzen. Soll das städtische Rattenmanagement zum Ziel haben, die von Ratten ausgehende Infektionsgefahr sowie die von Rodentiziden ausgehende Umweltgefahr gleichermaßen zu minimieren, müssen nicht nur bauliche und organisatorische Maßnahmen wie Kanalsanierung und Müllentsorgung, sondern auch die Ökologie von Wanderratten im städtischen Raum berücksichtigt werden. Ein systematisches Schadnagermonitoring, beispielsweise in Form einer der Bekämpfungsmaßnahme vorgeschalteten Befallserhebung sowie einer nachgeschalteten Erfolgskontrolle, liefert wesentliche Erkenntnisse für die Verbreitung und das Verhalten von Ratten im urbanen Raum und damit die Grundlage für ein effektives und nachhaltiges Rattenmanagement.

4 Danksagung

Die Autoren bedanken sich herzlich bei allen für die Rattenbekämpfung in der Kanalisation zuständigen Personen auf kommunaler Ebene und den Verantwortlichen der kommunalen Kläranlagen, die im Rahmen dieses Forschungsprojekts Informationen und Probenmaterial zur Verfügung gestellt haben. Besonderer Dank gilt Markus Spoden, Gerd Herrmann, Peter Ruland und Lambert Akongha von den Stadtwerken Trier und Anton Zips, Rainer Kretschmann, Dieter Hochdörfer und Nicole Schäfer vom Entsorgungs- und Wirtschaftsbetrieb Landau.

Ein besonderer Dank für die Bereitstellung von Biota-Proben gilt Georgia Buchmeier, Dr. Julia Schwaiger und Dr. Wilfried Pinther am Bayerischen Landesamt für Umwelt, Thomas Oswald und Frank Schätzel an der Struktur- und Genehmigungsdirektion Süd, sowie Rudolf Regnery und Paul Micheln.

Den Mitarbeitern des Wasserstraßen- und Schifffahrtsamts Mosel-Saar-Lahn am Außenbezirk Detzem wird für ihre Unterstützung bei der Schwebstoffprobenahme gedankt und Christel Möhlenkamp, Julia Bachtin, Pia Parrhysius, Robert Schulz und Niklas Arendt an der Bundesanstalt für Gewässerkunde für ihre technische Unterstützung bei den Labor- und Geländearbeiten. Für die Bereitstellung von Sediment- und Schwebstoffproben aus einem kontinuierlichen Messprogramm geht ein Dank an Dr. Alexander Zavarsky und Christine Sachsinger an der Bundesanstalt für Gewässerkunde.

Die Autoren bedanken sich auch bei den an der Umfrage zur kommunalen Rattenbekämpfung in der Kanalisation teilgenommenen Kommunen und Abwasserzweckverbänden, ohne deren Bereitschaft zur Beantwortung des Fragebogens eine Erhebung von Daten nicht möglich gewesen wäre. Ein Dank geht auch an alle DWA Landesverbände und Personen für ihre Bereitschaft, den Fragebogen an zuständige Personen im Bereich der kommunalen Rattenbekämpfung im abwassertechnischen Bereich zu verteilen.

5 Quellenverzeichnis

- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2012): Bioakkumulation bei Abwasseranlagen für biologisch abbaubares Abwasser - Merkblatt Nr. 4.7/4. Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg
- Buckle, A.P. und Eason, C.T. (2015): Control methods: chemical. In: Buckle, A.P. und Smith, R.H. [Hrsg.]: Rodent pests and their control. CAB International, Wallingford, UK, S. 123-154
- Buckle, A.P. und Smith, R.H. [Hrsg.] (2015): Rodent pests and their control. 2nd edition, CAB International, Wallingford, UK
- Cavanagh, J.-A.E. und Ward, N. (2014): Contaminants in estuarine and riverine sediments and biota in Southland. Environment Southland, Invercargill, New Zealand
- Drewes, J.E.; Karakurt, S.; Schmid, L.; Bachmaier, M.; Hübner, U.; Clausnitzer, V.; Timmermann, R.; Schätzl, P.; McCurdy, S. (2018): Dynamik der Klarwasseranteile in Oberflächengewässern und mögliche Herausforderungen für die Trinkwassergewinnung in Deutschland. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/dynamik-der-klarwasseranteile-in>
- ECHA (2018a): Product assessment report of a biocidal product for national authorisation applications - Ratimor Brodifacoum Fresh Bait (IE/BPA 70514), Version 2.0. European Chemicals Agency, Helsinki, Finland
- ECHA (2018b): Revised emission scenario document for product type 14 (rodenticides). European Chemicals Agency, Helsinki, Finland. <https://doi.org/10.2823/660595>
- Europäische Union (2012): Verordnung (EU) Nr. 528/2012 des europäischen Parlaments und des Rates vom 22. Mai 2012 über die Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten. Amtsblatt der Europäischen Union, L 167, S. 1–128
- Fourel, I.; Damin-Pernik, M.; Benoit, E.; Lattard, V. (2017): *Cis*-bromadiolone diastereoisomer is not involved in bromadiolone Red Kite (*Milvus milvus*) poisoning. In: Science of the Total Environment, 601-602, S. 1412-1417.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.011>
- Horak, K.E.; Fisher, P.M.; Hopkins, B. (2018): Pharmacokinetics of anticoagulant rodenticides in target and non-target organisms. In: van den Brink, N.W.; Elliott, J.E.; Shore, R.F.; Rattner, B.A. [Hrsg.]: Anticoagulant Rodenticides and Wildlife. Springer Nature, Cham, Schweiz, S. 87-108
- Jacob, J.; Broll, A.; Esther, A.; Schenke, D. (2018): Rückstände von als Rodentizid ausgebrachten Antikoagulanzen in wildlebenden Biota. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/rueckstaende-von-als-rodentizid-ausgebrachten>
- Kind, C.; Kaiser, T.; Riese, M.; Bubeck, P.; Müggenburg, E.; Thieken, A.; Schüller, L.; Fleischmann, R. (2019): Vorsorge gegen Starkregenereignisse und Maßnahmen zur wassersensiblen Stadtentwicklung – Analyse des Standes der Starkregenvorsorge in Deutschland und Ableitung zukünftigen Handlungsbedarfs. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/vorsorge-gegen-starkregenereignisse-massnahmen-zur>
- Kotthoff, M.; Rüdell, H.; Jürling, H.; Severin, K.; Hennecke, S.; Friesen, A.; Koschorreck, J. (2019): First evidence of anticoagulant rodenticides in fish and suspended particulate matter: spatial and temporal distribution in German freshwater aquatic systems. In: Environmental Science and Pollution Research, 26(8), S. 7315-7325.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-1385-8>
- Krüger, G. und Solas, H. (2010): Nachbarn im Kanalnetz - Ergebnisse einer Fragebogenaktion zur Rattenbekämpfung. In: Korrespondenz Abwasser, Abfall, 57(5), S. 430-435.
<https://doi.org/10.3242/kae2020.05.002>

- Lenderink, G. und van Meijgaard, E. (2008): Increase in hourly precipitation extremes beyond expectations from temperature changes. In: *Nature Geoscience*, 1(8), S. 511-514. <https://doi.org/10.1038/ngeo262>
- López-Perea, J.J. und Mateo, R. (2018): Secondary exposure to anticoagulant rodenticides and effects on predators. In: van den Brink, N.W.; Elliott, J.E.; Shore, R.F.; Rattner, B.A. [Hrsg.]: *Anticoagulant rodenticides and wildlife*. Springer Nature, Cham, Schweiz, S. 159-194
- Pitt, W.C.; Berentsen, A.R.; Shiels, A.B.; Volker, S.F.; Eisemann, J.D.; Wegmann, A.S.; Howald, G.R. (2015): Non-target species mortality and the measurement of brodifacoum rodenticide residues after a rat (*Rattus rattus*) eradication on Palmyra Atoll, tropical Pacific. In: *Biological Conservation*, 185, S. 36-46. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2015.01.008>
- Rattner, B.A.; Lazarus, R.S.; Elliott, J.E.; Shore, R.F.; van den Brink, N. (2014): Adverse outcome pathway and risks of anticoagulant rodenticides to predatory wildlife. In: *Environmental Science and Technology*, 48(15), S. 8433-8445. <https://doi.org/10.1021/es501740n>
- Rattner, B.A.; Volker, S.F.; Lankton, J.S.; Bean, T.G.; Lazarus, R.S.; Horak, K.E. (2020): Brodifacoum toxicity in American kestrels (*Falco sparverius*) with evidence of increased hazard on subsequent anticoagulant rodenticide exposure. In: *Environmental Toxicology and Chemistry*, 39(2), S. 468-481. <https://doi.org/10.1002/etc.4629>
- Regnery, J.; Friesen, A.; Geduhn, A.; Göckener, B.; Kotthoff, M.; Parrhysius, P.; Petersohn, E.; Reifferscheid, G.; Schmolz, E.; Schulz, R.S.; Schwarzbauer, J.; Brinke, M. (2019a): Rating the risks of anticoagulant rodenticides in the aquatic environment: a review. In: *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), S. 215-240. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0788-6>
- Regnery, J.; Parrhysius, P.; Schulz, R.S.; Möhlenkamp, C.; Buchmeier, G.; Reifferscheid, G.; Brinke, M. (2019b): Wastewater-borne exposure of limnic fish to anticoagulant rodenticides. In: *Water Research*, 167, 115090. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115090>
- Regnery, J.; Schulz, R.S.; Parrhysius, P.; Bachtin, J.; Brinke, M.; Schäfer, S.; Reifferscheid, G.; Friesen, A. (2020a): Heavy rainfall provokes anticoagulant rodenticides' release from baited sewer systems and outdoor surfaces into receiving streams. In: *Science of the Total Environment*, 740, 139905. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139905>
- Regnery, J.; Friesen, A.; Krüger, G. (2020b): Rattenbekämpfung im Kanal - Ergebnisse einer bundesweiten Umfrage zur kommunalen Rattenbekämpfung in der Kanalisation im Jahr 2017. In: *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 67(5), S. 358-366. <https://doi.org/10.3242/kae2020.05.002>
- Riegerix, R.C.; Tanner, M.; Gale, R.; Tillitt, D.E. (2020): Acute toxicity and clotting times of anticoagulant rodenticides to red-toothed (*Odonus niger*) and black (*Melichthys niger*) triggerfish, fathead minnow (*Pimephales promelas*), and largemouth bass (*Micropterus salmoides*). In: *Aquatic Toxicology*, 221, 105429. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2020.105429>
- Siers, S.R.; Shiels, A.B.; Goldade, D.A.; Volker, S.F.; Rex, K.; Pitt, W.C. (2020): Brodifacoum residues in fish three years after an island-wide rat eradication attempt in the tropical Pacific. In: *Management of Biological Invasions*, 11(1), S. 105-121. <https://doi.org/10.3391/mbi.2020.11.1.08>
- Streit, B. (1998): Bioaccumulation of contaminants in fish. In: Braunbeck, T.; Hinton, D.E.; Streit, B. [Hrsg.]: *Fish ecotoxicology*. Birkhäuser, Basel, Schweiz, S. 353 – 387
- Umweltbundesamt (2018a): Nagetierbekämpfung mit Antikoagulanzen - Antworten auf häufig gestellte Fragen. 4. aktualisierte Auflage, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/antworten-auf-haeufig-gestellte-fragen-zu>

Umweltbundesamt (2018b): Gute fachliche Anwendung von Nagetierbekämpfungsmitteln mit Antikoagulanzen - Für geschulte berufsmäßige Verwender. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/gute-fachliche-anwendung-von-0>

Umweltbundesamt (2018c): Gute fachliche Anwendung von Nagetierbekämpfungsmitteln mit Antikoagulanzen: Für berufsmäßige Verwender (ohne Sachkunde). Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/gute-fachliche-anwendung-von>

Umweltbundesamt (2018d): Mäuse- und Rattengift sicher und wirksam anwenden - Gute fachliche Anwendung von Nagetierbekämpfungsmitteln mit Antikoagulanzen für die breite Öffentlichkeit. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/maeuse-rattengift-sicher-wirksam-anwenden>

Van den Brink, N.W.; Elliott, J.E.; Shore, R.F; Rattner, B.A. [Hrsg.] (2018): Anticoagulant rodenticides and wildlife. Springer Nature, Cham, Schweiz

A Anhang

A.1 Projektbezogene wissenschaftliche Fachpublikationen

- ▶ Regnery, J.; Friesen, A.; Geduhn, A.; Göckener, B.; Kotthoff, M.; Parrhysius, P.; Petersohn, E.; Reifferscheid, G.; Schmolz, E.; Schulz, R.S.; Schwarzbauer, J.; Brinke, M. (2019a): Rating the risks of anticoagulant rodenticides in the aquatic environment: a review. In: Environmental Chemistry Letters, 17(1), S. 215-240. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0788-6>
- ▶ Regnery, J.; Parrhysius, P.; Schulz, R.S.; Möhlenkamp, C.; Buchmeier, G.; Reifferscheid, G.; Brinke, M. (2019b): Wastewater-borne exposure of limnic fish to anticoagulant rodenticides. In: Water Research, 167, 115090. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115090> (**Open Access**)
- ▶ Regnery, J.; Schulz, R.S.; Parrhysius, P.; Bachtin, J.; Brinke, M.; Schäfer, S.; Reifferscheid, G.; Friesen, A. (2020a): Heavy rainfall provokes anticoagulant rodenticides' release from baited sewer systems and outdoor surfaces into receiving streams. In: Science of the Total Environment, 740, 139905. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139905> (**Open Access**)
- ▶ Regnery, J.; Friesen, A.; Krüger, G. (2020b): Rattenbekämpfung im Kanal – Ergebnisse einer bundesweiten Umfrage zur kommunalen Rattenbekämpfung in der Kanalisation im Jahr 2017. In: Korrespondenz Abwasser, Abfall, 67(5), S. 358-366. <https://doi.org/10.3242/kae2020.05.002>