



GDCh

Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Fachgruppe
Analytische Chemie

Umweltanalytik Spezial:

Trends, Methoden &

Herausforderungen

Mitteilungsblatt
3/2021



ISSN 0939-0065



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER



**Arbeitskreis
Analytik mit Radionukliden &
Hochleistungsstrahlenquellen
(ARH)**

Vorsitz 2021-2024
Prof. Dr. Ulrich W. Scherer
Mannheim
u.scherer@hs-mannheim.de

**Arbeitskreis
Archäometrie**

Vorsitz 2019-2022
Dr. Stefan Röhrs
Berlin
s.roehrs@smb.spk-berlin.de

**Arbeitskreis
Chemische Kristallographie**

Vorsitz 2021-2024
Prof. Dr. Iris Oppel
Aachen
iris.oppel@ac.rwth-aachen.de

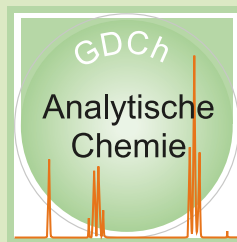
**Arbeitskreis
Chemometrik &
Qualitätssicherung**

Vorsitz 2020-2023
Dr. Claudia Beleites
Wölfersheim
claudia.beleites@chemometrix.gmbh

**Arbeitskreis
Chemo- & Biosensoren**

Vorsitz 2021-2024
Prof. Dr. Antje Bäumner
Regensburg
antje.baumner@ur.de
Prof. Dr. Fred Lisdat
Wildau
Dr. Mark-Steven Steiner
Bernried

**Fachgruppe
Analytische Chemie**



Vorstand 2020-2023

Vorsitz
Prof. Dr. Carolin Huhn
Tübingen
carolin.huhn@uni-tuebingen.de

Stellvertretender Vorsitz

Dr. Michael Arlt
Darmstadt

Dr. Martin Wende
Ludwigshafen

Beisitz
Dr. Jens Fangmeyer
Leverkusen

Prof. Dr. Uwe Karst
Münster

Dr. Björn Meermann
Berlin

Prof. Dr. Tom van de Goor
Waldbronn/Marburg

Dr. Maria Viehoff
Darmstadt

**Deutscher Arbeitskreis
für Analytische Spektroskopie
(DAAS)**

Vorsitz 2019-2022
Dr. Martin Wende
Ludwigshafen
martin.wende@basf.com

**Arbeitskreis
Elektrochemische
Analysemethoden (ELACH)**

Vorsitz 2020-2023
Prof. Dr. Frank-Michael Matysik
Regensburg
frank-michael.matysik@chemie.uni-r.de

**Arbeitskreis
Prozessanalytik (PAT)**

Vorsitz 2021-2024
Maik Müller
Oberursel
ak-prozessanalytik@gdch.de

**Arbeitskreis
Separation Science**

Vorsitz 2020-2023
Dr. Martin Vogel
Münster
martin.vogel@uni-muenster.de

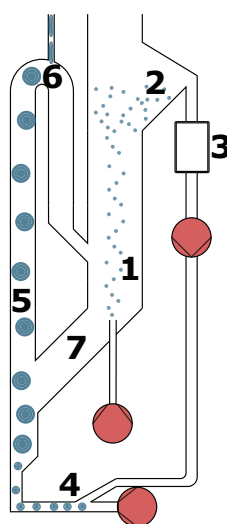
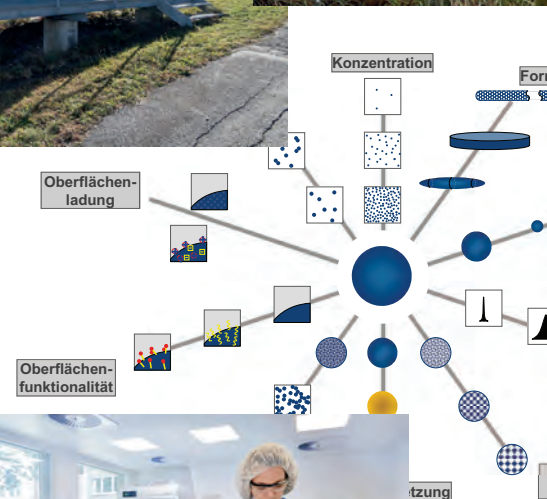
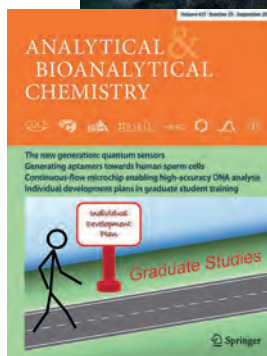
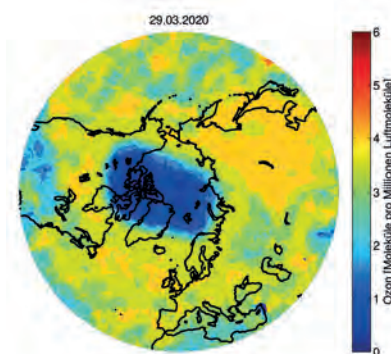
Industrieforum Analytik

Sprecher
Dr. Joachim Richert
Ludwigshafen
joachim.richert@basf.com

Mitglieder

Inhalt 3/2021

Editorial	4
Aus den Arbeitskreisen	5
Chemie Aktuell	6
Medien	
ABC in Kürze	11
Umweltanalytik Spezial	12
Küstenraumforschung: auf den Spuren des Anthropozäns	12
Quecksilber: Elementar, komplexiert oder methyliert?	15
Neun Jahre PFAS-Belastung in Mittelbaden	18
Kontrastmittel auf Gadoliniumbasis	22
Von Mikro bis Nano	24
Analyse von Mikroplastik	27
Die Umweltanalytik als Vorreiterin der HRMS	29
Der Siegeszug der HRMS in der Wasseranalytik	32
Wirkungsbezogene Analytik: Der Blick aufs Ganze	34
Hochpolar ist ein Problem	36
Glyphosat – die Diva unter den Spurenstoffen	39
LC-MS/MS: Stolpersteine in der Methodenentwicklung	42
Nanoanalytik in Umweltmatrizes	44
Zehn Jahre nach Fukushima	46
Was der isotopische Fußabdruck verrät	48
Die NO _x -Messung behält ihre Referenz	50
Von Partikeln und Grenzflächen	52
Kleine Helfer mit enormem Potenzial	54
Ein Markt mit vielen Trends	57
Wie eine DIN-Norm entsteht	59
Preise & Stipendien	62
Personalia	
Geburtstage	64
Zum Tode von Prof. Wolfgang Voelter	64
Tagungen & Fortbildungen	65
GDCh-Fortbildungen	66
Impressum	66



Editorial

Liebe Mitglieder der Fachgruppe Analytische Chemie,

mit Stolz präsentieren wir Ihnen heute unsere zweite Schwerpunktausgabe des Mitteilungsblatts. Nach einem Heft zur Analytik rund um Corona im letzten Herbst halten Sie heute unsere Ausgabe zur Umweltanalytik in den Händen.

In den letzten Jahren sind Umweltfragen mehr und mehr ins Licht der Öffentlichkeit gerückt – sei es aufgrund von Unglücken wie in Fukushima oder kürzlich durch die Explosion im Chemiepark in Leverkusen, sei es durch strengere Regularien wie beim Eintrag von Nitrat ins Grundwasser und nicht zuletzt durch das viel diskutierte Thema Mikroplastik. Auch die grundlegende Belastung der Umwelt durch Schadstoffe, Klimagase und anderen anthropogenen Stoffeintrag ist immer wieder Thema in den Medien – und gerade der Klimawandel spielte in den Diskussionen vor der Bundestagswahl eine zentrale Rolle. Das Monitoring ist in den letzten Jahren deutlich erweitert worden, auch getriggert durch Entscheidungen und Vorgaben der Europäischen Union.

Dass wir heute so viel mehr über Umweltbelastungen und ihren Einfluss auf das Ökosystem wissen, ist vor allem den intensiven analytischen Entwicklungen der letzten Jahre zu verdanken. In der Wasseranalytik lag der Fokus lange auf unpolaren Stoffen, analytisch dominiert von der Gaschromatographie. Die Etablierung extrem leistungsstarker Methoden der Flüssigchromatographie, gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie, hat die Problematik von Spurenstoffen in der Umwelt wie Medikamenten und Haushaltschemikalien erstmals umfänglich sichtbar gemacht. Gerade das Non-Target-Screening erlaubt es nun, Abbauprodukte zu erfassen und auch retrospektiv Einträge zu monitoren. Aktuell ist es die Analytik von hochpolaren bis hin zu ionischen Stoffen, die die Community beschäftigt. Eine Vielzahl von Publikationen zeigt, welche Möglichkeiten die unterschiedlichen Methoden haben, aber auch welche Grenzen; es bleibt spannend, welche sich später durchsetzen wird.

Beeindruckend sind auch die Entwicklungen in der wirkungsbezogenen Analytik, welche kritische Substanzen wie endokrine Disruptoren identifizieren und mit beeindruckenden Empfindlichkeiten in Umweltproben erfassen will. Diese Analytik wird mit Sicherheit immer stärker Zulassungsverfahren beeinflussen. Geht es darum, die Aufnahme von Schadstoffen durch Lebewesen und deren Belastung zu erfassen, rücken aquatische Organismen in den Fokus. Für die Analytik sind geeignete Probenvorbereitungsverfahren zu etablieren, wobei ein intensiver Methodenaustausch mit der Lebensmittelanalytik entsteht. Die Omics-Techniken halten zunehmend Einzug in der Umweltforschung, um Veränderungen in der Mikrobiologie des Bodens zu



Carolin Huhn



Brigitte Osterath

erfassen und Abbaupfade für zum Beispiel Pestizide zu charakterisieren. Akteure sind hier aber stark die Geowissenschaften; ein intensiverer Austausch mit der Analytik ist noch nicht umfänglich etabliert.

Stetig kommen neue analytische Herausforderungen hinzu. Eine der beeindruckendsten Entwicklungen sieht man bei der Analytik von Mikroplastik. Die vielen Fragen, die es hier zu klären gibt (Größe, Plastikart, Form, Verwitterungsgrad, Zusatzstoffe, sorbierte Stoffe, Möglichkeiten der Probenvorbereitung und mehr), hat eine beeindruckende Vielfalt an Methoden entstehen lassen. Das Feld beeindruckt mit einer noch sehr hohen Dynamik: Die Methoden reichen von Spektroskopie bis zur Mikroskopie. Vor allem das Zusammenspiel unterschiedlicher Methoden fasziniert und ermöglicht es, Informationen zu kombinieren, um Mikroplastik noch besser zu charakterisieren.

In diesem Heft stellen Ihnen Wissenschaftler und Wissenschaftlerinnen sowie Wissenschaftsjournalisten und -journalistinnen die Breite der Umweltanalytik vor. Lesen Sie, wie DIN-Normen entstehen, wie Boden und Wasser auf Spurenstoffe untersucht werden, wie sich Mikroplastik in Wasser und Sedimenten erfassen lässt. Metall- und Pestizidrückstände sind ebenso Thema wie die knifflige NO_x -Analytik. Auch spezielle Fälle stellen wir Ihnen vor, etwa die Belastung von Trinkwasser und Ackerböden durch perfluorierte Kohlenwasserstoffe in Rastatt. Spezialanalytik durch Isotopenanalyse und wirkungsbezogene Tests runden das Heft ab.

Wir hoffen, dass Sie einen spannenden und breiten Eindruck von der Leistungsfähigkeit moderner Umweltanalytik erhalten.

Mit herzlichen Grüßen

Carolin Huhn
Vorsitzende der Fachgruppe
Analytische Chemie

Brigitte Osterath
Redakteurin des Mitteilungsblatts

Neues vom AK Chemo- und Biosensoren

■ Der Arbeitskreis Chemo- und Biosensoren hat sich 2021 darauf konzentriert, auch unter den nicht einfachen Bedingungen der Corona-Pandemie die Kommunikation zwischen den Wissenschaftlern und Wissenschaftlerinnen in diesem Bereich zu fördern. Zugleich waren wir bemüht, die Traditionen beim Durchführen von Symposien aufrechtzuerhalten und weiterzuentwickeln.

3rd European Biosensorsymposium

■ Um das dritte European Biosensorsymposium (3rd EBS), das ursprünglich in Präsenz in Aachen geplant war, nicht ausfallen zu lassen, hatte das wissenschaftliche Komitee den Vorschlag akzeptiert, das Symposium 2021 online durchzuführen. Dies wurde an der TH Wildau realisiert, mit Fred Lisdat als Chair. Trotz der geringen Vorbereitungszeit gelang es, dieses Meeting würdig in die Reihe der bisherigen nationalen Biosensorsymposien, aber auch in die Reihe der Europäischen Biosensorsymposien einzureihen. Mit 250 registrierten Teilnehmenden aus 27 Ländern wurde die seit 2017 neu etablierte Tradition, das Symposium auf europäischer Ebene durchzuführen, am Leben erhalten und ausgebaut.

Um während des 4-tägigen Meetings viel Interaktion aufrechtzuerhalten, wurde live präsentiert und diskutiert. Ein Höhepunkt war mit Sicherheit die Posterdiskussion, bei der man online zu den Postern „gehen“ konnte und mit den Autoren und Autorinnen ins Gespräch kam. Zudem gab es einen 3-D-Raum, in dem man sich die Poster vor der Diskussion in Ruhe anschauen konnte. Besonderes Augenmerk richtet diese Symposiensserie auf den Nachwuchs, und mit mehr als 50 Prozent Studierenden unter den Teilnehmenden wurde dieses Ziel klar erreicht. Herausragende Vorträge und Poster der Nachwuchswissenschaftler und -wissenschaftlerinnen wurden mit Preisen von

Fachgesellschaften und Zeitschriften prämiert.

Inhaltlich war die gesamte Bandbreite der Biosensorik präsent. Stark vertreten waren Beiträge aus den Bereichen Affinity and Biomimetic Sensors, Nucleic Acid Sensing, Electrochemical and Optical Transduction, Interfaces and Microfluidics, Immunosensors, Virus and Bacteria Detection sowie Cell-based Detection. Sechs Keynote-Sprecher beleuchteten Entwicklungen in der Nanophotonik, in der optischen Fasersensorik, der Crisp-basierten Nukleinsäuredetektion, der Photoelektrochemie, der Antikörperdetektion mit DNA-Technologien und in der Behandlung unspezifischer Bindungen bei Biosensoren.

Weitere Informationen, Meinungen von Tagungsteilnehmenden und der Konferenzband sind auf der Website verfügbar: www.th-wildau.de/ebs-online-2021.

Das nächste Europäische Biosensorsymposium wird nicht wie zwischenzeitlich angedacht im Jahr 2022, sondern im regulären Rhythmus als 4th EBS 2023 in Aachen stattfinden.

EBS-Workshop-Serie

■ Im Zusammenhang mit der EBS-Kongressserie starteten wir 2021 nun auch eine digitale Seminarserie, die international gestaltet ist und sich jeweils auf ein konkretes Themenfeld der Biosensorik fokussiert. Die Veranstaltungen finden jeweils am dritten Dienstag eines Monats von 18 bis 20 Uhr statt.

Bisher geplante, noch ausstehende Veranstaltungen:

- 19. Oktober: Emerging trends in bioelectronics (Chair: Larysa Baraban, Helmholtz-Zentrum Dresden)
- 16. November: Nanobodies for Biosensing (Chair: J.-Pablo Salvador, CIBER-BBN)
- 21. Dezember: Microbial biosensors (Chair: Galina Pankratova, DTU)

Die ersten beiden Veranstaltungen waren bereits ein großer Erfolg mit

über 50 Teilnehmenden, jeweils drei Vortragenden und bis zu fünf Posterpräsentationen. Wir hoffen, diese Seminarserie auch erfolgreich im Jahr 2022 weiterzuführen.

Kooperationen mit anderen Fachgesellschaften

■ Eine Aktivität des Arbeitskreises berührt auch die Kooperation mit der Dechema, die einen Fachausschuss für Sensoren und Sensorsysteme betreibt. Dieser ist auch verantwortlich für die Ausrichtung des Dresdner Sensorsymposiums. Hier hat die Chemo- und Biosensorik einen festen Platz, und Fred Lisdat dient als „Brückenkopf“. Dieses Symposium ist für dieses Jahr voller Hoffnung als Präsenzmeeting im Dezember geplant und alle Mitglieder des AK wurden aufgefordert, Beiträge einzureichen.

*Antje J. Baumner, Fred Lisdat,
Mark-Steven Steiner*



Chemie aktuell

Statistik der Chemiestudiengänge 2020

Kein messbarer Einfluss der Corona-Pandemie auf den Berufseinstieg in der Chemie

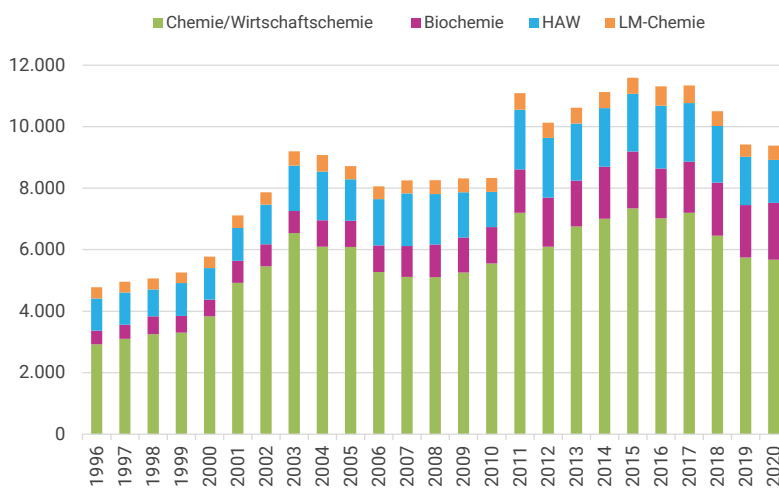
Die Corona-Pandemie hat den Berufseintritt von Chemikerinnen und Chemikern 2020 im Vergleich zu den Vorjahren nicht merklich beeinflusst. Das zeigt die jährliche Statistik für Chemiestudiengänge der GDCh. Die Daten von stellensuchenden und befristet beschäftigten Absolventinnen und Absolventen mit Promotion ent-

sprechen den stabilen Werten der letzten Jahre. Im Allgemeinen unterschieden sich im letzten Jahr mit 9384 Personen etwas weniger Studienanfänger/-innen für einen Chemiestudiengang als im Jahr 2019 (9422 Personen). Auch die Zahl der Studierenden, die einen Chemiestudiengang abgeschlossen haben, sank

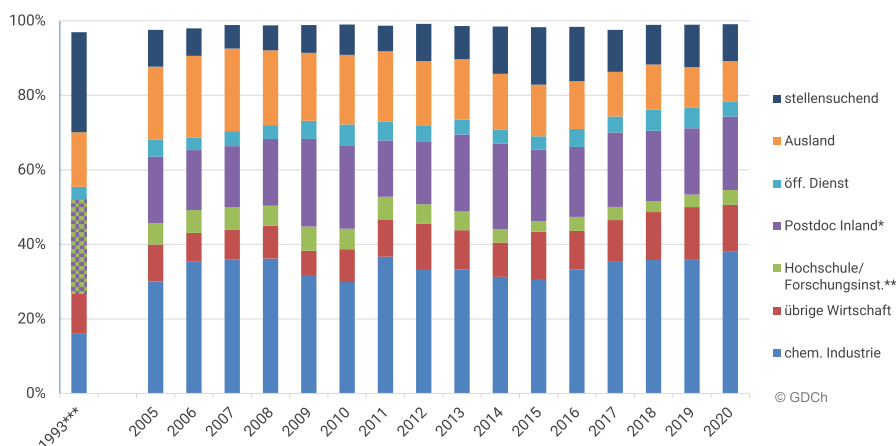
von 3905 Personen im Vorjahr auf 3363 im Jahr 2020, ebenso wie die Zahl der Promotionen. Sie ging von 2181 im Jahr 2019 auf 2104 im Berichtsjahr zurück.

In den einzelnen Studiengängen ergaben sich folgende Ergebnisse:

- Im Bereich Chemie/Wirtschaftschemie meldeten die Hochschulen 5671 Studienanfänger/-innen (2019: 5746). 2037 Studierende (2019: 2605) schlossen ihr Bachelorstudium erfolgreich ab, 1956 erhielten ihren Masterabschluss (2019: 2348). Die Studiendauer betrug im Median 6,9 Semester bis zum Bachelorabschluss (2019: 6,7) und 5,0 Semester bis zum Masterabschluss (2019: 4,8). Im Jahr 2020 haben 1838 Personen in Chemie/Wirtschaftschemie promoviert (2019: 1921). Die Promotionsdauer lag im Median bei 8,2 Semestern (2019: 8,3).
- In Biochemie und Life Sciences begannen 1852 Personen ihr Studium (2019: 1702). Die Zahl der Bachelorabschlüsse sank auf 745 (2019: 942), die der Masterabschlüsse auf 732 (2019: 834). Die Zahl der Promotionen erhöhte sich 2020 auf 214 (2019: 195). Die Studiendauer stieg leicht an, der Median betrug 6,6 Semester für Bachelorabschlüsse (2019: 6,5), 4,9 Semester für Masterabschlüsse (2019: 4,7) und 8,6 Semester für Promotionen (2019: 8,5).
- In der Lebensmittelchemie stieg die Zahl der Studienanfänger/-innen, von 405 im Vorjahr auf 466. Insgesamt 148 Studierende bestanden die Hauptprüfung A (1. Staatsexamen) oder die Diplomprüfung (2019: 164) sowie 145 Personen die Hauptprüfung B (2. Staatsexamen) (2019: 165). Zusätzlich meldeten die Universitäten 144 Bachelor- und 110 Masterabschlüsse (2019: 169 bzw. 115). Die Zahl der Promotionen sank auf 52 (2019: 65).



Summe der Studienanfänger:innen in den Chemiestudiengängen
(alle Graphiken: GDCh)



Studiengang Chemie: Verbleib der promovierten Absolvent:innen in % von 2005 bis 2020 (*befristete Stellen in Hochschulen, Forschungsinstituten und Industrie; ** unbefristete Stellen in Hochschulen und Forschungsinstituten; *** „Postdoc Inland“ und „Hochschule/Forschungsinstitute“ zusammengefasst)

An Hochschulen für Angewandte Wissenschaften (HAW) begannen mit 1395 Personen deutlich weniger als im vergangenen Jahr einen Chemiestudiengang (2019: 1569). Gleichzeitig meldeten die HAW mit 731 Bachelor- und 408 Masterabschlüssen relativ gleichbleibende Zahlen zum Vorjahr (2019: 743 bzw. 421).

In der Summe der Chemiestudiengänge blieben die Zahlen von Anfängerinnen und Anfängern mit 9384 nahezu unverändert (2019: 9422).

98 % aller Bachelorabsolventinnen und -absolventen an Universitäten und 74 % an HAW schlossen ein Masterstudium an. Rund 87 % der Masterabsolventinnen und -absolventen an Universitäten begannen eine Promotion. Dieser Wert ist weiterhin geringer als im langjährigen Mittel (90 %).

Von 46 % der promovierten Absolventinnen und Absolventen in Chemie ist der erste Schritt ins Berufsleben bekannt. Nach Daten der Hochschulen traten etwa 38 % eine Stelle in der chemischen und pharmazeutischen Industrie (2019: 36 %) an, 19,7 % (2019: 18 %) nahmen eine befristete Stelle im Inland an (inkl. Postdoc). 12 % waren nach dem Abschluss in der übrigen Wirtschaft tätig (2019: 14 %) und 11 % nahmen nach dem Abschluss eine Stelle im Ausland an (2019: 11 %). Rund 4 % der Absolventinnen und Absolventen hatten eine Stelle im öffentlichen Dienst inne (2019: 6 %). Zum Zeitpunkt der Erhebung galten 10 % als stellensuchend (2019: 11 %).

Die reale Zahl an Stellensuchenden dürfte etwas niedriger liegen: Aufgrund des Stichtags der Erhebung am 31.12. werden Absolventinnen und Absolventen, die im Januar oder Februar ihre neue Stelle antreten, noch als stellensuchend erfasst. Die stabilen Werte von stellensuchenden und befristet beschäftigten Absolventinnen und Absolventen in den letzten Jahren zeigen, dass die Corona-Pandemie nach den vorliegenden Daten den Berufseintritt im Vergleich zu den Vorjahren nicht stark beeinflusst hat.

Quelle: GDCh
www.gdch.de/statistik

Richtwert für Industriechemikalien PFAS teilweise überschritten

Bundesinstituts für Risikobewertung empfiehlt Studien und Maßnahmen für eine weitere Minimierung der Aufnahme

Einige Bevölkerungsgruppen in Deutschland überschreiten mit ihrer Ernährung den gesundheitsbasierten Richtwert für bestimmte industriell hergestellte per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS). Dies ist das Ergebnis einer Stellungnahme des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR). „PFAS sind in Lebensmitteln unerwünscht“, sagt Tanja Schwerdtle, Vizepräsidentin des BfR. „Obwohl die PFAS-Gehalte im Blut der Bevölkerung in den letzten Jahrzehnten deutlich zurückgegangen sind, weisen aktuelle Untersuchungen darauf hin, dass auch die derzeitigen Gehalte noch zu hoch liegen.“ Es bestehen derzeit allerdings noch wissenschaftliche Unsicherheiten bei der Abschätzung, wieviel PFAS tatsächlich aufgenommen werden und welche gesundheitlichen Beeinträchtigungen zu erwarten sind. „Die Menschen in Deutschland können die Aufnahme von PFAS kaum beeinflussen. Umso wichtiger ist es, Datenlücken zu schließen und die Aufnahme von PFAS trotz des rückläufigen Trends weiter zu vermindern“, ergänzt Schwerdtle.

Die Gesamtschau der Ergebnisse zeigt, dass Teile der Bevölkerung in Deutschland gegenüber bestimmten PFAS oberhalb des gesundheitsbasierten Richtwerts exponiert sind. Betrifft dies Mütter, kann es bei ihren lange gestillten Säuglingen in den ersten Lebensjahren zu einer verminderten Konzentration an Impfantikörpern im Blutserum kommen. Bisher ist die Datenlage nicht ausreichend, um zu beurteilen, ob für diese Kinder tatsächlich ein allgemein erhöhtes Infektionsrisiko besteht. Ebenfalls unzureichend ist gegenwärtig die Datenlage zur Frage, ob es bei entsprechender Expositionshöhe auch bei Erwachsenen und Jugendlichen zu Auswirkungen auf die Höhe der Konzen-

trationen von Impfantikörpern kommen kann.

Möglichen Risiken durch eine verminderte Bildung von Impfantikörpern bei lange gestillten Kindern stehen die zahlreichen und gut untersuchten Vorteile langen Stillens für Kind und Mutter entgegen.

Die mediane Exposition Erwachsener und Jugendlicher liegt im Bereich der tolerierbaren Aufnahmemenge für PFAS. Das heißt, dass bei etwa 50 Prozent der Erwachsenen und Jugendlichen die langfristige Aufnahme über die Ernährung den gesundheitsbasierten Richtwert von PFAS überschreitet. Besonders hohe Gehalte an PFAS wurden in Innereien, im Fleisch von Wildtieren und in bestimmten Fischarten nachgewiesen.

Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (European Food Safety Authority, EFSA) hat im Jahr 2020 eine neue tolerierbare wöchentliche Aufnahmemenge publiziert. Das BfR hat in der aktuell vorliegenden Stellungnahme die Ableitung des neuen gesundheitsbasierten Richtwerts überprüft und empfiehlt, diesen für Risikobewertungen zukünftig anzuwenden.

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen sind Industriechemikalien, die aufgrund ihrer wasser-, fett- und schmutzabweisenden Eigenschaften vielfach in industriellen Prozessen und Verbraucherprodukten wie antihaftbeschichteten Pfannen, Outdoorbekleidung und Kosmetika eingesetzt werden. PFAS sind sehr langlebig und mittlerweile überall nachweisbar – in der Umwelt, in der Nahrungskette und im menschlichen Körper.

Quelle: Bundesinstitut für
Risikobewertung (BfR)

Warum altern Lithium-Schwefel-Batterien noch zu schnell?

Messungen im laufenden Betrieb geben Einblick in atomare Vorgänge bei verschiedenen Ladezuständen

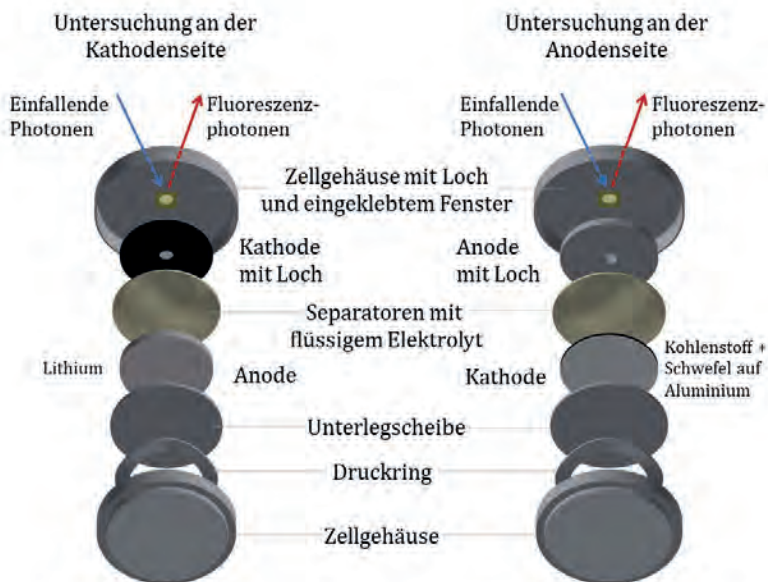
■ Mit der Elektromobilität nimmt auch die Suche nach Alternativen zu den klassischen Lithium-Ionen-Batterien Fahrt auf. Eine der Kandidatinnen heißt Lithium-Schwefel-Batterie. Um herauszufinden, warum dieser Typ Batterie noch nicht seine maximale mögliche Kapazität und Lebensdauer erreicht, wurde in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) ein Messsystem entwickelt, das im laufenden Betrieb der Batterie eingesetzt werden kann. Damit wurde ein möglicher Grund für die unerwünschte Alterung ermittelt: Polysulfide, kettenförmige Moleküle aus Lithium und Schwefel, die sich am Minuspol anreichern, sodass immer weniger Lithium und Schwefel für die Energiespeicherung zur Verfügung steht. Die Bewegung und Anreicherung der Polysulfide konnte mit zwei hochmodernen Analysemethoden mit Röntgenstrahlung der Syn-

chrotronstrahlungsquelle BESSY II in Berlin molekulspezifisch beobachtet und dem jeweiligen Ladezustand zugeordnet werden. Die Messungen lassen den Schluss zu, dass die Entwicklung und Verwendung von Polysulfid-undurchlässigen Separatoren in solchen Batterien die Lebensdauer erhöhen können.

Leistungsfähigen, wiederaufladbaren Batterien (Akkumulatoren, kurz Akkus) kommt eine Schlüsselrolle im Rahmen der Energiewende zu, z. B. als stationäre Zwischenspeicher für Energie aus erneuerbaren Energiequellen oder in Elektroautos zur Verdrängung fossiler Energieträger. Für diese Anwendungsgebiete kommen die derzeitigen Lithium-Ionen-Batterien hinsichtlich Kapazität und Lebensdauer an ihre Grenzen. Außerdem werden oft teure und toxische Rohstoffe eingesetzt, die teilweise unter fragwürdigen Bedingungen abge-

baut werden. Deshalb werden alternative, umweltfreundliche Batterietypen mit höherer Kapazität und längerer Lebensdauer benötigt, zu denen potenziell die Lithium-Schwefel-Batterie gehört. Eine solche Batteriezelle mit Lithium als Minuspol (Anoden-)Material und Schwefel als Pluspol (Kathoden-)Material hat mehrere Vorteile: Schwefel ist preiswert, umweltfreundlich und reichlich vorhanden. Und die theoretische Energiedichte einer solchen Zelle liegt aufgrund der leichten Elemente bei bis zu 2500 Wh/kg, was signifikant höher ist als bei Lithium-Ionen-Batterien. Doch bisher konnte nur rund ein Viertel der theoretisch erreichbaren Energiedichte realisiert werden, und die Batterien dieser Art altern zu schnell, sodass die von der Industrie geforderten mindestens tausend Ladezyklen derzeit noch nicht erreicht werden können.

Auf der Suche nach Gründen für den schnellen Rückgang der Kapazität standen die Polysulfide im Fokus. Polysulfide sind kettenförmige Moleküle, die aus Lithium und Schwefel bestehen, also genau jenen Elementen, die für die Energiespeicherung in diesem Batterietyp zuständig sind. Wenn sich die Polysulfide im Elektrolyten lösen, so geht der Anteil Lithium und Schwefel für die Energiespeicherung verloren, und folglich sinkt die Kapazität. Sie bilden sich während des Batteriebetriebs am Pluspol, lösen sich im Elektrolyten und wandern zum Minuspol. Beim Wiederaufladen müssen sie an den Pluspol zurückwandern; aber das klappt nicht vollständig. Die Polysulfide reichern sich mit zunehmender Zyklenzahl am Minuspol an. Am Pluspol steht somit immer weniger Schwefel zur Verfügung, was sich in abnehmender Kapazität niederschlägt. Mit dem in der PTB entwickelten Verfahren konnte jetzt erstmals molekulspezifisch erfasst werden, bei welchem



Aufbau der für die Messungen verwendeten, modifizierten Lithium-Schwefel-Batteriezellen, mit denen die gelösten Polysulfide am Pluspol (Kathode, links) und am Minuspol (Anode, rechts) untersucht wurden: Das Loch im Zellgehäuse gewährleistet die Transmission der Strahlung in und aus der Zelle. Das Loch im Plus- und Minuspol sorgt dafür, dass nur die im Elektrolyten gelösten Polysulfide untersucht werden.

Lade- und Entladezustand sich wie viele Polysulfide im Elektrolyten an den beiden Polen befinden. Dazu setzten die Wissenschaftler an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II in Berlin die Nahkanten-Absorptionsfeinstruktur-Analyse (NEXAFS) sowie referenzprobenfreie Quantifizierung mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) für das Element Schwefel ein. Die Verfahren sind sehr genau, rückführbar auf das Internationale Einheitensystem (SI) und kommen ohne Referenzmaterial aus.

Neben dem prozentualen Verlust des kathodischen (also Pluspol-) Aktivmaterials Schwefel für verschiedene Ladezustände konnten die Wissenschaftler die Veränderung der Moleküllänge der Polysulfide bestimmen, die sowohl Löslichkeit als auch Reaktivität maßgeblich beeinflusst. Durch die Untersuchung an beiden Elektrodenseiten konnte der Shuttle-Effekt, also die Bewegung der Polysulfide zwischen den Elektroden, und insbesondere die Akkumulation am Minuspol für fortschreitende Zyklenzahl beobachtet werden. Diese zeitaufgelösten Messungen im laufenden Betrieb der Zelle (Operando-Modus) ermöglichen eine Zuordnung von Veränderungen auf atomarer Ebene zu den elektrischen Eigenschaften der Batterie.

Die Messungen ergaben, dass nicht primär die Bildung der Polysulfide, sondern ihre Bewegung und Ablagerung am Minuspol für den Rückgang der Zellkapazität verantwortlich ist. Dies führt zu neuen Strategien im Zeldesign, zum Beispiel zum Einsatz von Polysulfid-undurchlässigen Separatoren.

Quelle: Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB)

Originalpublikation

C. Zech, P. Hönicke, Y. Kayser, S. Risse, O. Grätz, M. Stamm, B. Beckhoff: Polysulfide driven degradation in lithium-sulfur batteries during cycling – quantitative and high time-resolution operando X-ray absorption study for dissolved polysulfides probed at both electrode sides. *Journal of Materials Chemistry A*.

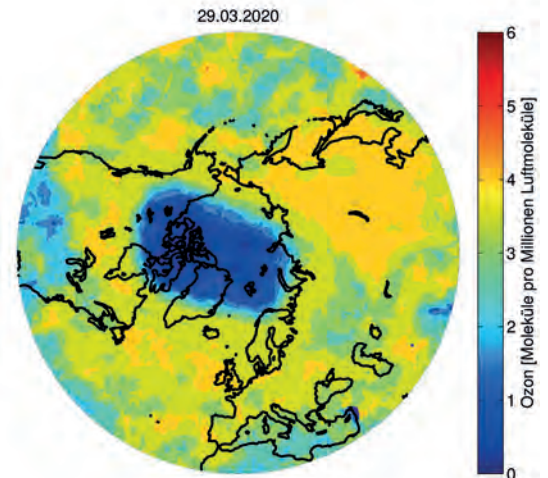
DOI: 10.1039/D0TA12011A

Klimawandel führt zu großen Ozonverlusten über der Arktis

Ergebnisse der MOSAiC-Expedition zeigen: Die erwartete Erholung der Ozonschicht könnte ausbleiben, wenn die globale Erwärmung nicht gebremst wird

Im Frühjahr 2020 registrierte die MOSAiC-Expedition einen Rekordverlust von Ozon in der arktischen Stratosphäre. Wie die Auswertung von meteorologischen Daten und Modellrechnungen durch das Alfred-Wegener-Institut, Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung (AWI) nun zeigen, könnte sich der Ozonabbau im arktischen Polarwirbel bis zum Ende des Jahrhunderts noch intensivieren, wenn eine schnelle und konsequente Reduktion der globalen Treibhausgasemissionen ausbleibt. Dies könnte künftig auch in Europa, Nordamerika und Asien die UV-Strahlungsbelastung jeweils weiter erhöhen, wenn Teile des Polarwirbels nach Süden verdriften. Mit ihren Ergebnissen stellen die Forschenden die bislang verbreitete Erwartung in Frage, dass der Ozonverlust wegen des Verbots der Produktion von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) in wenigen Jahrzehnten überall zum Erliegen kommt. Die AWI-Studie wurde in Kooperation mit der University of Maryland und dem Finnish Meteorological Institute durchgeführt und ist im Wissenschaftsmagazin *Nature Communications* online erschienen.

Als die Polarstern am 12. Oktober 2020 von MOSAiC – der größten Arktis-Expedition der Geschichte – nach Bremerhaven zurückkehrte, hatte sie besorgniserregende Nachrichten im Gepäck: Weite Flächen offenen Wassers nördlich von Grönland und Meereis voller Schmelztümpel am Nordpol zeugten von den schon jetzt dramatischen Auswirkungen der globalen Erwärmung in der Arktis. Doch nicht nur die rasante Eisschmelze macht dem Expeditionsleiter Markus Rex Sorgen: „Messungen während der Expedition haben gezeigt, dass der chemische Ozonverlust über der Arktis im Frühjahr 2020 größer war als jemals zuvor. Eine umfassende



Ozongehalt am 29. März 2020 über der Arktis in ca. 20 km Höhe, errechnet vom ATLAS-Modell des AWI. An diesem Tag und in dieser Höhe ist das Ozon im Polarwirbel fast vollständig verschwunden. In diesem Höhenbereich ist normalerweise das meiste Ozon in der Arktis zu finden. 2020 war das Jahr mit dem bislang stärksten Ozonverlust in der Arktis. (Grafik: P. von der Gathen)

Analyse hat nun ergeben, dass dies auch das Resultat von Klimaveränderungen war. Unsere Arbeiten zeigen leider, dass trotz des weltweiten Verbots der ozonzerstörenden Substanzen bis zum Ende des 21. Jahrhunderts mit weiter zunehmenden Ozonverlusten über der Arktis zu rechnen ist, wenn der Klimawandel ungebremst weiter voranschreitet.“ Während MOSAiC waren im Höhenbereich des Ozonmaximums ca. 95 % des Ozons zerstört. Die Ozonschichtdicke wurde dadurch um mehr als die Hälfte reduziert, obwohl die Konzentration der ozonzerstörenden Substanzen seit der Jahrtausendwende sinkt – ein Erfolg internationaler Maßnahmen zum Schutz der Ozonschicht.

Ist die Ozonschicht – eine schützende Barriere gegen schädliche UV-Strahlung – über der Arktis also zunehmend bedroht? Um eine Antwort



Start einer Ozonsonde während der MOSAiC-Expedition (Foto: Alfred-Wegener-Institut)

zu finden, hat das Team um die AWI-Wissenschaftler Peter von der Gathen und Markus Rex sowie Ross Salawitch von der University of Maryland Daten von 53 Computermodellen ausgewertet, die im Rahmen der „Coupled Model Intercomparison Project Phasen 5 und 6“ (CMIP5, CMIP6) international zusammengestellt wurden. Darauf basierend haben die Forschenden den Ozonabbau im arktischen Polarwirbel bis zum Jahr 2100 abgeschätzt. Beim Polarwirbel handelt es sich um ein relativ abgeschlossenes Tiefdruckgebiet in der Stratosphäre in 15 bis 50 Kilometern Höhe, das sich in jedem Herbst über der Arktis bildet und unterschiedlich lange über den Winter bis in das Frühjahr hinein bestehen bleibt. „Damit es zu einem Abbau von Ozon in der Arktis kommt, muss sich die Stratosphäre im Bereich der Ozonschicht stark abkühlen“, sagt Peter von der Gathen, Erstautor der Studie. „Bei tiefen Temperaturen wird Chlor, das normalerweise in unschädlichen Substanzen gebunden ist, freigesetzt. In der Folge zerstört es zusammen mit Brom bei Sonneneinstrahlung Ozon. Das geschieht nur, wenn die Temperaturen im Winter tief genug fallen. Bei unserer Studie haben wir deshalb auf Basis der langfristigen Temperaturentwicklung im Polarwirbel und dem erwarteten Rückgang der Chlor- und Bromverbindungen auf die Ozonverluste der kommenden Jahrzehnte geschlossen.“

Substanzen wie etwa Fluorchlorkohlenwasserstoffe und Halone, welche die ozonzerstörenden Chlor- und Bromatome beinhalten, sind trotz des Produktionsbanns durch das Montrealer Protokoll von 1987 noch immer reichlich in der Atmosphäre vorhanden, weil sie nur langsam abgebaut werden. „Bis zum Jahr 2000 stiegen die Konzentrationen dieser Substanzen im Polarwirbel noch“, sagt Peter von der Gathen. „Seitdem fallen sie und liegen heute bei 90 Prozent des Maximums. Erst zum Ende des Jahrhunderts werden sie nach Einschätzung der World Meteorological Organization unter 50 Prozent gesunken sein. Da es unregelmäßig mal warme und mal kalte stratosphärische Winter im Polarwirbel gibt, ist der Ozonabbau entsprechend unterschiedlich stark ausgeprägt. Dem überlagert zeigt unsere Analyse meteorologischer Daten der letzten 56 Jahre jedoch einen signifikanten Trend hin zu tieferen Temperaturen in den kalten stratosphärischen Wintern und damit verbunden hin zu steigenden Ozonverlusten. Die Auswertung der Klimamodelle zeigt zudem klar, dass dieser Trend Teil des Klimawandels und damit das Ergebnis der globalen Treibhausgasemissionen ist.“

Der komplexe Mechanismus dahinter ist zumindest teilweise bekannt: Dieselben Gase, die an der Erdoberfläche zur globalen Erwärmung führen (wie CO₂), befördern eine Abkühlung der höheren Luftschichten in der Stratosphäre, wo die Ozonschicht liegt. „Darüber hinaus sehen wir aufgrund des Klimawandels Änderungen in den vorherrschenden Windsystemen. Wir nehmen an, dass diese Änderungen ebenfalls zu tieferen Temperaturen im Polarwirbel führen. Der Trend hin zu kälteren Wintern in der arktischen Stratosphäre war unter Wissenschaftlern bislang umstritten. Selbst mit einem Trend ging man jedoch immer davon aus, dass der Klimawandel den wiederkehrenden Ozonabbau über der Arktis im ungünstigsten Fall noch einige Jahre verlängert“, erklärt Peter von der Gathen. „Spätestens danach – so dachten auch wir – sollten dann die sinkenden Konzentrationen der FCKWs so stark ins Gewicht fallen,

dass der Ozonverlust kontinuierlich geringer wird. Doch unseren Berechnungen nach kann es in der Arktis auch anders kommen.“

So zeigt die Auswertung des Forschungsteams, dass die künftigen chemischen Ozonverluste in der Arktis massiv von der Menge der bis zum Ende des Jahrhunderts ausgestoßenen Treibhausgase abhängen. Werden die Emissionen in den kommenden Jahrzehnten drastisch reduziert, sagt die Studie tatsächlich einen bald einsetzenden und danach beständigen Rückgang der Ozonverluste voraus. Für die ungünstigen Szenarien mit steigenden Treibhausgasemissionen ist dagegen das Gegenteil der Fall. „Wenn wir unsere Treibhausgasemissionen nicht schnell und umfassend reduzieren, könnte der arktische Ozonverlust trotz des großen Erfolgs des Montrealer Protokolls bis zum Ende des laufenden Jahrhunderts immer schlimmer werden, statt der allgemein erwarteten Erholung zu folgen“, erklärt Markus Rex. „Dies stellt einen fundamentalen Paradigmenwechsel in unserer Beurteilung der Zukunft der arktischen Ozonschicht dar. Und das betrifft auch unser Leben in Europa, Nordamerika und Asien. Denn der arktische Polarwirbel driftet immer mal wieder auch über Mitteleuropa, so dass es auch in Deutschland jeweils im Frühjahr zu einigen Tagen reduzierter Ozonschicht kommen kann, was dann in diesen Perioden zu erhöhter UV-Strahlung und letztlich zu Sonnenbränden und größerer Hautkrebsgefahr führen kann.“

Für Markus Rex ist die Botschaft aus der Arktis klar: „Es gibt viele gute Gründe, die Treibhausgasemissionen schnell und umfassend zu reduzieren. Eine drohende Verschärfung des Ozonabbaus über der Arktis kommt jetzt noch dazu.“

Quelle:
Alfred-Wegener-Institut
für Polar- und Meeresforschung

Originalpublikation

P. von der Gathen, R. Kivi, I. Wohltmann, R. J. Salawitch, M. Rex, *Climate change favours large seasonal loss of Arctic ozone*, *Nature Communications* 2021.

DOI: 10.1038/s41467-021-24089-6

Medien

ABC in Kürze

Neuigkeiten rund um Analytical and Bioanalytical Chemistry

Neues von ABC ... in Zahlen

- Es war wieder einmal so weit: Ende Juni gab Clarivate Analytics den neuen Impact Factor bekannt. Somit können wir nun anhand vieler Indikatoren die positive Entwicklung von ABC in den vergangenen Jahren zeigen:
- Impact Factor 2020: 4,142 (3,637 im Jahr 2019)
- 5-Year Impact Factor 2020: 3,863 (3,444 im Jahr 2019)
- Cite Score 2020: 6,2 (wie 2019)
- H5-Index 2019: 58 (57 im Jahr 2018)
- Social Media Mentions 2020: 4,265 (3,837 im Jahr 2019)
- Downloads 2020: 1 989 015 (1 694 427 im Jahr 2019)

Neues ... aus den Rubriken

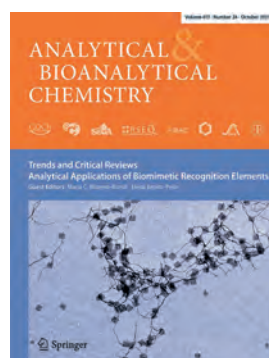
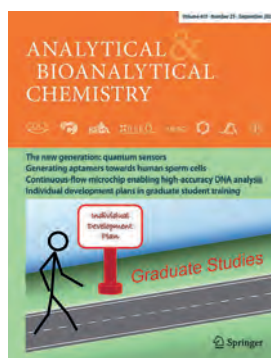
■ In der Rubrik „ABCs of Education and Professional Development in Analytical Science“ gibt es neue Artikel:

- A.H. Flood, S.E. Skrabalak, Y. Yu, „Individual development plans – experiences made in graduate student training“ (DOI 10.1007/s00216-021-03540-z)
- K. Esmonde-White, „Becoming better trainers for our learners“ (DOI 10.1007/s00216-021-03518-x)
- Der ausscheidende langjährige Rubrikherausgeber Tom Wenzel gibt in seinem für die Anniversary Issue vorgesehenen Beitrag persönliche Einblicke in die Vergangenheit und Zukunft der Rubrik: T.J. Wenzel, „Looking back, looking forward: reflections on my teaching career and the ABCs of education and professional development column“

(DOI 10.1007/s00216-021-03572-5)

Einen Überblick über alle Beiträge der Rubrik erhalten Sie unter bit.ly/ABC_Columns.

Im Oktober gibt es wieder ein neues Rätsel aus der Reihe der „Analytical Challenges“; Autoren sind der Rubrikherausgeber Juris Meija und



Links: Das Cover zu Heft 413/23 mit einer Abbildung aus dem Beitrag von Sara Skrabalak. Rechts: Das Cover von Heft 24 zeigt eine TEM-Abbildung von M13-Phagen mit einem Peptid auf der Oberfläche, welches das Verhalten des Mykotoxins Fumonisin B1 nachahmt. (Bild: R. Peltomaa und E. Benito-Peña)

sein Kollege Philip Dunn: „Isotope delta challenge“ (DOI 10.1007/s00216-021-03607-x). Viel Spaß beim Lösen des Rätsels!

Themenschwerpunkte im Sommer und Herbst

- „Recent Trends in (Bio)Analytical Chemistry“: Gastherausgeber sind die beiden ABC-Herausgeber Antje Bäumner und Günter Gauglitz, die Beiträge zu Vorträgen auf der letzten (virtuellen) Analytica präsentieren.¹⁾
- „Analytical Applications of Biomimetic Recognition Elements“, Gastherausgeberinnen sind die ABC-Herausgeberin Maria C. Moreno-Bondi und ihre Kollegin Elena Benito-Peña, die neue Entwicklungen und Einblicke zu ihrem Themenschwerpunkt aus dem Jahr 2016 bieten.²⁾

Anniversary Issue

■ Im Januar 2022 erscheint eine außergewöhnliche Collection anlässlich des 20. Geburtstags der Zeitschrift *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.³⁾ Bei Redaktionsschluss waren die ersten 46 Beiträge online, darunter der oben erwähnte Beitrag von Tom Wenzel. Darüber hinaus möch-

ten wir Ihnen besonders das Editorial der ABC-„Sensor“-Herausgeber:innen Antje Bäumner, Hua Cui, Günter Gauglitz, Maria C. Moreno-Bondi, Sabine Szunerits und Adam Woolley ans Herz legen: „Advancements in sensor technology with innovative and significant research publications: how to write that perfect paper?“ (DOI 10.1007/s00216-021-03417-1)

Alle kommenden Themenschwerpunkte finden Sie auf der Homepage von ABC unter „Journal updates“; alternativ folgen Sie dem Link bit.ly/ABC_upcoming, um direkt zu den „upcoming topical collections“ zu gelangen.

Auch im Herbst grüße ich Sie wieder herzlich aus der ABC-Redaktion!

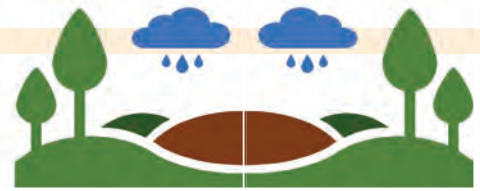
Nicola Oberbeckmann-Winter
Managing Editor ABC, Springer
(ORCID iD 0000-0001-9778-1920)

Literatur

- 1) https://link.springer.com/journal/216/topicalCollection/AC_ddb47b6bdee149fa03f9aa3ac46e433c/page/1
- 2) https://link.springer.com/journal/216/topicalCollection/AC_3e4110c949c148ab608ab75cfeb8ab32/page/1
- 3) https://link.springer.com/journal/216/topicalCollection/AC_c67e1617d020efd2ca60044b98a0ef0c/page/1

So lesen Sie ABC online

■ Alle ABC-Ausgaben und Topical Collections sind online unter: www.springer.com/abc. Der Klick in der rechten Spalte unter „Explore“ auf „Volumes and issues“ führt zur Übersicht über die ABC-Hefte („Volumes“), zu den noch keinem Heft zugeordneten Beiträgen („Online First“) und zu den Themenschwerpunkten („Collections“). Mitglieder der Fachgruppe Analytische Chemie greifen über den Mitgliederbereich MyGDCh auf den gesamten Online-Inhalt von ABC zu: www.gdch.de / MyGDCh / Fachgruppen exklusiv / FG Analytische Chemie



Umweltanalytik Spezial

Mit Hightech-Analytik auf den Spuren des Anthropozäns

Das Institut für Umweltchemie des Küstenraumes des Helmholtz-Zentrums Hereon beschäftigt sich seit den 1980er Jahren mit Schadstoffen in der aquatischen und marinen Umwelt sowie ihren Auswirkungen auf die Küstensysteme. Eine zentrale Rolle spielen dabei moderne, chemisch-analytische Verfahren.

■ Die globalen Küstenmeere bilden die Schnittstelle zwischen Land und Ozean. Die in sie mündenden Flusssysteme und ihre Ästuarie sind eine direkte Verbindung zu zum Teil großflächigen Einzugsgebieten im Landesinneren mit diversen Lebensräumen und reichhaltigen Ressourcen. Daneben spielen sie als vielschichtige Übergangszone eine essenzielle Rolle bei biogeochemischen Prozessen, die über Jahrtausende das Erdsystem geprägt und kontinuierlich verändert haben. Aufgrund des Ressourcenreichtums siedeln die Menschen bereits seit Jahrtausenden bevorzugt in Küstenräumen: Schätzungen nach leben etwa 80 % der Weltbevölkerung in einem 60-Meilen-Korridor entlang der Küstenzonen der Weltmeere.

Mit der Industrialisierung hat die anthropogene Nutzung und die damit

einhergehende Belastung der Küstenzonen stark zugenommen – beispielsweise durch mehr Schiffsverkehr, Fischerei oder die Gewinnung von Rohstoffen, aber auch durch eingetragene Schadstoffe. In der Anfangsphase der Industrialisierung gelangten vor allem toxikologisch relevante Schwermetalle oder Nährstoffe verstärkt in die Umwelt; mit der Entwicklung der chemischen Industrie sind bis heute hunderttausende neue organische Substanzen synthetisiert worden, die oftmals persistent, bioakkumulativ und toxisch für Menschen und die belebte Umwelt sind. Die Küstenmeere bilden oftmals die finale Senke für diesen sich ständig ändernden Stoffcocktail, der teilweise direkt oder über die Flusssysteme sowie über die Atmosphäre aus dem Landesinneren in die Küstenzonen gelangt. Dabei gilt es als gesichert, dass das Ausmaß der anthropogenen Nutzung in den kommenden Jahren weiter beträchtlich zunehmen und sich so der Druck auf die marine Umwelt noch erhöhen wird.

Vor diesem Hintergrund untersucht das Institut für Umweltchemie des Küstenraums die Herkunft, den Umsatz und den Verbleib von chemischen Substanzen im Übergangsbereich zwischen Land und Meer. Der Fokus liegt auf dem Wechselspiel von menschengemachten Einflüssen und natürlicher Variabilität im Stoffkreislauf der Küstenmeere. Neben dem reinen Erkenntnisgewinn sollen auch Daten und Informationen bereitgestellt werden, die ein wissenschaftlich fundiertes Verständnis des Wandels in den Küstenmeeren schaffen. Dies ermöglicht es, Entwicklungsmöglichkeiten und Gefährdungspotenziale menschlicher Aktivitäten realistisch abzuschätzen, insbesondere

re auch vor dem Hintergrund des Klimawandels, der sich bereits heute in den Küstenräumen und Flachmeeren manifestiert.

Die Komplexität des Stoffcocktails sowie der Umweltsysteme und Prozesse erfordern leistungsfähige, modernste analytische Verfahren, welche wir am Institut kontinuierlich weiterentwickeln. Sie bilden die Grundlage, um Luft-, Wasser- und Sedimentproben sowie Biota zu untersuchen.

Die analytischen Ergebnisse fließen in das marine Geoportal coastMap ein, das Daten zu den physikalischen, biogeochemischen und biologischen Eigenschaften der Meeresumwelt bündelt und somit eine frei zugängliche wissenschaftliche Grundlage bietet, um den Umweltzustand sowie Veränderungen zu bewerten. Zusätzlich bilden diese Daten die Grundlage für Chemietransportmodelle, die das Institut betreibt und entwickelt. All dies bildet die Basis der Coastal Pollution Toolbox, die in den kommenden Jahren in unserem Institut entwickelt und der Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt werden soll.

Anorganische Umweltchemie

■ Der Fokus der Abteilung Anorganische Umweltchemie liegt beim Vorkommen, Transport und Verbleib von anorganischen Schadstoffen. Diese belasten vor allem in dichtbesiedelten Einzugsgebieten trotz rückläufiger Einträge viele Küsten- und marine Ökosysteme dauerhaft, insbesondere durch ihre inhärente Toxizität, ihre Nichtabbaubarkeit sowie die vielen möglichen Quellen. Sich verändernde Produktionsprozesse sowie veränderte industrielle Produktportfolios führen aktuell dazu, dass neben den „traditionellen“ anorganischen Kontaminanten wie Hg, Cr, Cd oder Pb auch



Welchen Einfluss haben Offshore-Windfarmen, etwa dort eingesetzte Korrosionsschutzmaßnahmen, auf die Meeresumwelt? (Foto: A. Ebeling)

andere Metalle wie seltene Erden oder Platingruppenelemente und ihre Verbindungen (Spezies) vermehrt in die Umwelt gelangen. Diese sogenannten „Technologie-kritischen Elemente“ sind von essenzieller Bedeutung für Regenerative Energieerzeugung, Elektromobilität, Energiespeicherung oder die Informationstechnologie. Aktuelle Arbeiten beschäftigen sich vor allem damit, geeignete analytische Methoden zu entwickeln, um diese Elemente und ihr Verhalten in der Umwelt zu untersuchen oder um ihr Recycling im Rahmen einer Kreislaufwirtschaft zu verbessern.¹⁾

Insbesondere die Bioakkumulation von Schwermetallen in marinen Organismen sowie ihre Anreicherung in Organismen höherer trophischer Ebenen wirft immer noch Fragen auf: Wie beeinflussen sie die Ökosysteme, die Lebensmittelsicherheit und die Gesundheit der Menschen, die dort leben?

Analytische Werkzeuge

■ Zentrale Herausforderungen bei der Analyse von Umweltproben sind die Komplexität der Probenmatrix, zum Teil extrem geringe Analytkonzentrationen sowie die Blindwertproblematik.

In der elementspezifischen Analytik nutzen wir vor allem die ICP-MS und seit 2012 die ICP-MS/MS als hochempfindliches Detektionsverfahren, um einen Multielementfinger- print der Proben zu generieren oder um mit Kopplungstechniken einzelne Elementspezies mit hoher Empfindlichkeit zu quantifizieren. Hierfür stehen zum Teil selbst entwickelte Interfaces für die Speziationsanalytik durch Kopplungen mit LC, GC, CE oder Laserablation zur Verfügung.²⁻⁴⁾ Die Erfassung von nichttraditionellen stabilen Isotopensystemen mit MC-ICP-MS liefert weitere wichtige Informationen über die Herkunft anorganischer Schadstoffe oder über die Prozesse, die in den Umweltkompartimenten ablaufen. Für molekulspezifische Untersuchungen stofflicher Effekte stehen GC-MS, LC-MS/MS sowie MALDI-MS/MS zur Verfügung.

Das Thema Blindwerte spielt in der Umweltanalytik eine entscheidende



Die „Ludwig Prandtl“, das Forschungsschiff des Helmholtz-Zentrums Geesthacht, ist speziell für den Einsatz im flachen Wasser gebaut. (Foto: C. Schmid)

Rolle; viele Arbeiten werden daher in speziellen Reindräumen für die anorganische Ultrapurenanalyse durchgeführt.

Im analytischen Prozess spielt seit jeher die Probenahme eine besondere Rolle, um valide und vor allem vergleichbare Daten zu generieren. Vor diesem Hintergrund unterhält unser Institut mit der „Ludwig Prandtl“ ein eigenes Forschungsschiff, das regelmäßig Probennahmekampagnen unternimmt, beispielsweise in den großen deutschen Flusssystemen, in Ästuaren oder im küstennahen Bereich der Nord- und Ostsee.

Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkte

■ Die Abteilung Anorganische Umweltchemie untersucht beispielsweise, welche Stoffe bei Offshore-Konstruktionen frei werden. Durch die Energiewende und die limitierten Flächen im Landesinneren erfährt der Küstenraum durch den fortschreitenden Ausbau von Offshore-Windfarmen in der deutschen Nord- und Ostsee einen neuen Nutzungsdruck. Aus chemisch-analytischer Sicht gibt es kaum Informationen darüber, welchen Einfluss stoffliche Freisetzungen aus dem großflächigen Betrieb solcher Anlagen – zum Beispiel durch Betriebsmittel oder Korrosionsschutzmaßnahmen – auf die Meeresumwelt oder sogenannten „Multi-

ple Use“-Konzepte der marinen Umwelt haben. Daneben verändern solche Konstruktionen das Strömungsregime innerhalb der Wassersäule, wodurch belastete Sedimente remobilisiert und Schadstoffe frei werden können.⁵⁾

Das Thema Mikro- und Nanoplastik spielt in der Meeresumwelt aktuell eine zentrale Rolle: Die Partikel treten ubiquitär in allen Umweltkompartimenten auf, aber die Datenlage zu Effekten auf die belebte und unbelebte Umwelt ist immer noch unzureichend. Unsere Abteilung beschäftigt vor allem mit analytisch-methodischen Entwicklungen, um die Probenahme, Probenvorbereitung und das Untersuchen von Mikroplastik in aquatischen Systemen zu verbessern.⁶⁾ Ferner wird deren mögliche Rolle als Vektor für den Transport und die Anreicherung von anderen Schadstoffen wie Schwermetallen untersucht.⁷⁾ Dazu setzen wir moderne bildgebende Verfahren ein wie die Laserablation ICP-MS und QCL-basiertes IR-Imaging in Kombination mit leistungsstarken Tools zur automatisierten Datenauswertung und entwickeln die Methoden weiter.⁸⁾ Besonderes Augenmerk liegt auf der Implementierung von metrologischen Grundlagen bei Probenahme und Datenauswertung, um eine Vergleichbarkeit von Mikroplastikdaten dauerhaft zu gewährleisten.⁹⁾ →



Die Analytik im Labor spielt eine große Rolle in der Erforschung der Küstenräume.

(Foto: C. Schmid)

Automatisierung der Umweltanalytik

Die Komplexität der Umweltprozesse macht es oft nötig, hunderte Standorte innerhalb eines Untersuchungsgebiets zu beproben. Viele Prozesse zeigen saisonale Variabilitäten, was zur Folge hat, dass Beprobungen oft mehrfach durchgeführt werden müssen. Die sich dadurch ergebende Probenzahl erfordert automatisierte Verfahren, vor allem bei der Probenvorbereitung, um die Proben zeitnah und ressourcenschonend zu bearbeiten. So haben wir am Institut beispielsweise für die Meerwasseranalytik Verfahren optimiert, um vor der ICP-MS-Messung die Zielanalyten on-line von der Probenmatrix zu separieren und anzureichern, um sie analysierbar zu machen. Für die Isotopenanalyse, die normalerweise auf arbeitsintensive, nasschemische Verfahren zur Abtrennung der störenden Probenmatrix angewiesen ist, haben wir eine automatisierte Extraktion der umweltrelevanten Isotopensysteme Sr, Pb und Nd entwickelt.^{10,11} Dadurch ist es möglich, auch bei umfangreichen Probensätzen mit vertretbarem Aufwand Isotopendaten zu ermitteln.¹² Bei der Mikroplastikanalytik erlauben moderne QCL-basierte IR-Imaging-Systeme, vollautomatisiert in den Proben enthaltene Partikel zu identifizieren und zu vermessen. So lassen sich selbst komplexe Proben innerhalb von ein bis zwei Stunden analysieren, was mit klassischen FTIR-Imaging-Systemen teilweise einen ganzen Tag beansprucht.

Neben dem höheren Probendurchsatz und der breiteren Datenlage wirkt sich die Automatisierung in vielen Bereichen auch auf die Datenqualität positiv aus: Flüchtigkeitsfehler werden minimiert, auch sind Dosierfehler und Blindwerte deutlich geringer.

Digitalisierung

Moderne chemisch-analytische Verfahren wie die hochauflösende Massenspektrometrie und Techniken der chemischen Bildgebung liefern mittlerweile oft gigantische Mengen an Informationen, die mit klassischen Ansätzen wie der guten alten Excel-Tabelle nicht mehr handhabbar sind. Es kommen daher zunehmend automatisierte Skripte und Auswerteroutinen zum Einsatz, um die Daten schnell verfügbar und vergleichbar zu machen. Über neue Datenbanksätze, die das Institut entwickelt, können die Messdaten mit Metadaten verschnitten und visualisiert sowie dauerhaft verfügbar gemacht werden, um unterschiedlichste wissenschaftliche Fragen zu bearbeiten.

Ausbildung

Die Umweltanalytik wird auch in den kommenden Jahren eine zentrale Position einnehmen, wenn es darum geht, die chemisch-stofflichen Folgen des anthropogenen Einflusses auf die Küstenumwelt zu erfassen und Lösungsansätze zu entwickeln, um die Umwelt zu schützen.

Dies erfordert auch in Zukunft einen gut ausgebildeten wissenschaftli-

chen Nachwuchs, der mit allen Facetten des analytischen Prozesses vertraut ist. Angesichts der schwindenden Zahl von analytischen Lehrstühlen an den deutschen Hochschulen wird es jedoch immer schwieriger, gut ausgebildeten Nachwuchs zu finden und für die anstehenden Aufgaben zu qualifizieren.

Daher liegt ein besonderer Schwerpunkt an unserem Institut bei der Ausbildung. In Kooperation mit Hochschulen führen wir Promotionen sowie Master-, Bachelor- und Diplomarbeiten durch, die in die laufenden Forschungsarbeiten eingebettet sind.

Ausblick

Der anhaltende anthropogene Druck auf die Umwelt sowie die Folgen des Klimawandels werden auch in den kommenden Jahren vielfältige Fragen aufwerfen. Die Vergangenheit hat gezeigt, dass die analytische Chemie eine essenzielle, wissenschaftliche Rolle einnimmt, um chemische und biogeochemische Prozesse in der Umwelt aufzuklären oder um die Umweltqualität zu verbessern. Hier wird die Analytik auch zukünftig eine zentrale Position als Quelle für Daten, Information und korreliertes Wissen sowie als Problemlöser für umweltchemische Fragen einnehmen und damit maßgeblich zur Lösung kommender Herausforderungen des Anthropozäns beitragen.

Daniel Pröfrock

Institut für Umweltchemie im Küstenmeer,
Abteilung Anorganische Umweltchemie
Helmholtz-Zentrum Hereon, Geesthacht
daniel.proefrock@hereon.de

Literatur

- 1) O. Klein, T. Zimmermann, D. Pröfrock, Improved Determination of Technologically Critical Elements in Sediment digests by ICP-MS/MS using N₂O as Reaction gas, *J. Anal. At. Spectrom.* 2021. DOI:10.1039/D1JA00088H
- 2) D. Pröfrock, A. Prange, D. Schaumlöffel, W. Ruck, Species analysis of metallothionein like proteins in liver tissues from Elbe Bream and Roe Deer by capillary electrophoresis – inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* 2003, 58B, 1403–1415.
- 3) D. Pröfrock, P. Leonhard, S. Wilbur, A. Prange, Determination of heteroelement containing pesticides in environmental samples by GC



hyphenated with collision cell ICP-MS as alternative sensitive element specific detector, *JAAS* 2004, 19, 623–631.

- 4) D. Pröfrock, P. Leonhard, W. Ruck, A. Prange, Development and characterisation of a new interface for coupling capillary LC with collision-cell ICP-MS and its application for phosphorylation profiling of tryptic protein digests, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2005, 381, 194–204.
DOI: 10.1007/s00216-004-2930-5
- 5) A. Reese, N. Voigt, T. Zimmermann, J. Irrgeher, D. Pröfrock, Characterization of alloying components in galvanic anodes as potential environmental tracers for heavy metal emissions from offshore wind structures, *Chemosphere* 2020, 257, 127182.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127182
- 6) L. Hildebrandt, N. Voigt, T. Zimmermann, A. Reese, D. Proefrock, Evaluation of continuous flow centrifugation as an alternative technique to sample microplastic from water bodies, *Marine Environmental Research* 2019, 104768.
DOI: 10.1016/j.marenvres.2019.104768
- 7) L. Hildebrandt, F.L. Nack, T. Zimmermann, D. Pröfrock, Microplastics as a Trojan horse for trace metals, *Journal of Hazardous Materials Letters* 2021, 100035.
DOI: 10.1016/j.hazl.2021.100035
- 8) L. Hildebrandt, F. El Gareb, T. Zimmermann, O. Klein, K.-C. Emeis, D. Proefrock, A. Kerstan, Fast, Automated Microplastics Analysis Using Laser Direct Chemical Imaging. Application Note, Agilent Technologies, 2020. <https://www.agilent.com/cs/library/applications/application-marine-microplastics-8700-ldir-5994-2421en-agilent.pdf>
- 9) L. Hildebrandt, T. Zimmermann, S. Primpke, D. Fischer, G. Gerdt, D. Pröfrock, Comparison and uncertainty evaluation of two centrifugal separators for microplastic sampling. *Journal of Hazardous Materials* 2021, 414, 125482.
DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125482
- 10) A. Retzmann, T. Zimmermann, D. Pröfrock, T. Prohaska, J. Irrgeher, A fully automated simultaneous single-stage separation of Sr, Pb, and Nd using DGA Resin for the isotopic analysis of marine sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2017, 1–18.
DOI: 10.1007/s00216-017-0468-6
- 11) T. Zimmermann, A. Retzmann, M. Schober, D. Pröfrock, T. Prohaska, J. Irrgeher. Matrix separation of Sr and Pb for isotopic ratio analysis of Ca-rich samples via an automated simultaneous separation procedure. *Spectrochim. Acta B* 2018.
DOI: 10.1016/j.sab.2018.11.009
- 12) F. Deng, S. Hellmann, T. Zimmermann, D. Pröfrock, Using Sr-Nd-Pb isotope systems to trace sources of sediment and trace metals to the Weser River system (Germany) and assessment of input to the North Sea. *Science of The Total Environment* 2021, 791, 148127. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148127

Elementar, komplexiert oder methyliert?

Bei der Quecksilberanalytik in Gewässerproben unterscheidet man zwischen der Speziationsanalyse, der Bestimmung von Gesamtquecksilber und anderen Summenparametern. Dabei stört stets die Allgegenwärtigkeit des Elements.

■ Quecksilber ist in vielerlei Hinsicht ein besonderes chemisches Element: Es ist als einziges metallisches Element bei Raumtemperatur flüssig und verflüchtigt sich als atomarer Dampf (Hg^0). Aufgrund seiner besonderen Eigenschaften wurde es in der Vergangenheit breit genutzt in industriellen Prozessen und technischen Produkten, etwa beim Amalgam-Verfahren in der Chlor-Alkali-Elektrolyse, in elektrischen Schaltern, Thermometern und anderen Geräten. Das steigende Wissen um die Toxizität für den Menschen und die Persistenz von Quecksilberverbindungen in der Umwelt führte dazu, dass sich in vielen Bereichen alternative, quecksilberfreie Prozesse und Produkte etabliert haben. Trotzdem stark gestiegen ist hingegen der Einsatz von Quecksilber bei der nicht-industriellen Goldgewinnung, die mittlerweile fast 38 % der anthropogenen Quecksilberemissionen ausmacht. Auch hat die Freisetzung von Quecksilber aufgrund der Verbrennung fossiler Brennstoffe zugenommen (Abbildung 1).

Insgesamt liegt der anthropogene Eintrag von Quecksilber in die Umwelt bei über 3000 Tonnen jährlich; natürliche Quellen wie Vulkanausbrüche spielen dagegen eine untergeordnete Rolle (ca. 500 T).¹⁾ Schätzungen zufolge haben menschliche Aktivitäten die atmosphärische Quecksilberkonzentration bereits um etwa 450 % und die Quecksilberkonzentration des Meerwassers um 230 % über das natürliche Niveau erhöht.¹⁾ In Zukunft könnte zudem verstärkt Quecksilber, welches in Böden und Sedimenten über Jahrzehnte immobilisiert wurde, durch den Klimawandel und eine veränderte Landnutzung frei werden.

Das hauptsächlich als Hg^0 emittierte Quecksilber bindet kaum an Partikel in der Luft und kann daher Monate bis Jahre stabil in der Atmosphäre verbleiben. Daraus folgt eine weltweite Verteilung von lokal emittiertem Quecksilber. Außerdem erschwert das dem Spurenanalytiker, im Labor eine kontaminationsfreie Umgebung zu schaffen: Ansonsten

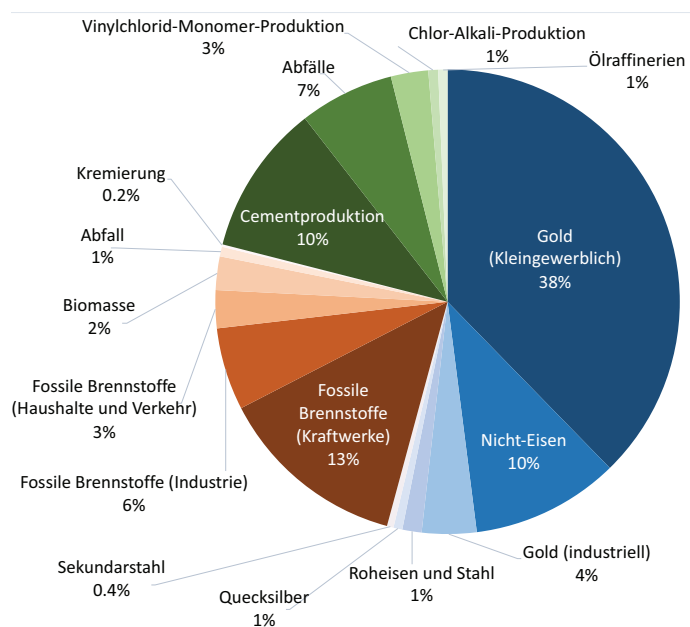


Abb. 1. Quecksilbermengen, die im Jahr 2015 aus anthropogenen Quellen in die Luft emittiert wurden¹⁾



hocheffiziente Partikelfilter (HEPA) sind quasi unwirksam.

Die Oxidation von Hg^0 führt in der Regel zu divalenten Quecksilberspezies, welche durch nasse und trockene Deposition in Gewässer eingetragen werden und dort weiteren Transformationsreaktionen unterliegen. Je nach Gewässertyp bildet Hg^{2+} Komplexe mit anorganischen und organischen Liganden, z.B. mit gelösten Huminstoffen, was bei der Analyse von Gewässerproben unbedingt zu beachten ist. Es adsorbiert aber auch an Schwebstoffe, was zur Sedimentation und dann Biomethylierung durch Bakterien führt. Das so entstehende Methylquecksilber ist nicht nur deutlich toxischer für den Menschen, sondern wird auch verstärkt in der aquatischen Nahrungskette bioakkumuliert (Abbildung 2). Während der Anteil an Methylquecksilber im Wasser selten 5 % übersteigt, beträgt er in Fischen 70 bis 95 % des Gesamtquecksilbergehalts. Der Bioakkumulationsfaktor kann bis zu 10^6 betragen, weshalb insbesondere große (alte) Raubfische den in Deutschland gültigen Grenzwert von 1 mg/kg übersteigen können. Bei der Umsetzung zu giftigem Methylquecksilber, der Bioakkumulation sowie der Re-Emission von Quecksilber spielen aquatische Ökosysteme eine wichtige Rolle,

weshalb eine europäische Wasserrahmenrichtlinie deren Überwachung regelt.²⁾ Auch außerhalb Europas führen dank des 2017 in Kraft getretenen Minamata-Übereinkommens immer mehr Länder Analysenprogramme ein, um die Quecksilberemission zu kontrollieren und zu überwachen.³⁾

Typische Konzentrationsbereiche für Gesamtquecksilber in natürlichen, unbelasteten Gewässern variieren zwischen sub- und wenigen ng/L. Diese Quecksilberspuren zuverlässig zu bestimmen ist aufgrund der Allgegenwart von Hg und seiner außergewöhnlichen Eigenschaften eine besondere Herausforderung der Elementspurenanalytik. Zwar stehen verschiedene hochempfindliche und selektive Analysetechniken zur Verfügung, in der Regel wird die effektive Bestimmungsgrenze aber durch die Blindwerte limitiert, die sich bei der Probenvorbereitung summieren. Daher sind für die Spurenbestimmung spezielle Reinigungsmethoden für Gefäße, Reagenzien und Umgebungsluft erforderlich, die sich klar von denen anderer Spurenelemente unterscheiden: Klassische Prozeduren wie Subboiling-Destillation von Säuren, Luftreinigung mit HEPA-Filtern oder Ausdämpfen von Glasgeräten sind hier nicht erfolgreich. Stattdessen wird Quecksilber aus flüssi-

gen Reagenzien mit einem Gasstrom ausgetrieben, zusätzlich zu Partikelfiltern kommen mit Silber oder Gold imprägnierte Filtergewebe zum Einsatz, und Kontaminationen von Gefäßen werden in mehrstufigen Reinigungsbädern minimiert.⁴⁾

Bei der Quecksilberanalytik in Gewässern ist zwischen der Speziationsanalyse, der Bestimmung von Gesamtquecksilber und anderen Summenparametern zu unterscheiden. Die wichtigsten Hg-Spezies in natürlichen Gewässern sind:

- elementares Quecksilber (Hg^0 , Anteil 3 – 50 %), das als gelöstes Gas im Wasser vorliegt
- anorganisches zweiwertiges Quecksilber (Hg^{2+} , 30 – 90 %), das von anorganischen oder organischen Anionen komplexiert wird
- die methylierten Spezies Mono- und Dimethylquecksilber (MeHg^+ , < 1 – 40 %; Me_2Hg , < 2 %): Monomethylquecksilber bildet ebenfalls mit vorhandenen Anionen stabile Verbindungen, während Dimethylquecksilber ein im Wasser gelöstes hochflüchtiges Gas ist.⁵⁾

Die Speziationsanalyse im Wasser kommt bei verschiedenen Forschungsfragen zum Einsatz und ist z.B. für das Verständnis des Hg-Kreislaufs sehr wichtig. Typischerweise werden hierzu chromatographische Techniken gekoppelt an die Atom-spektrometrie. Bei Fragen der Bioverfügbarkeit oder der Veränderung von Gleichgewichten kann es auch sinnvoll sein, Summenparameter zu erfassen wie gelöstes gasförmiges Quecksilber (Me_2Hg und Hg^0), anorganisches Hg (Hg^0 und Hg^{2+}) oder organisches Hg (MeHg^+ und Me_2Hg). Monitoringprogramme hingegen bestimmen typischerweise den Gesamtquecksilbergehalt, wobei in filtrierten Proben entsprechend gelöstes Gesamtquecksilber ermittelt wird. Dazu nutzt man standardmäßig – z.B. nach DIN EN ISO 12846 oder 17852 – die chemische Kaldampferzeugung (cold vapour generation, CV), um das Quecksilber von der Wassermatrix zu trennen. Zunächst muss der Wasserprobe dabei ein Oxidationsreagenz zugegeben werden, um vorhandene Queck-

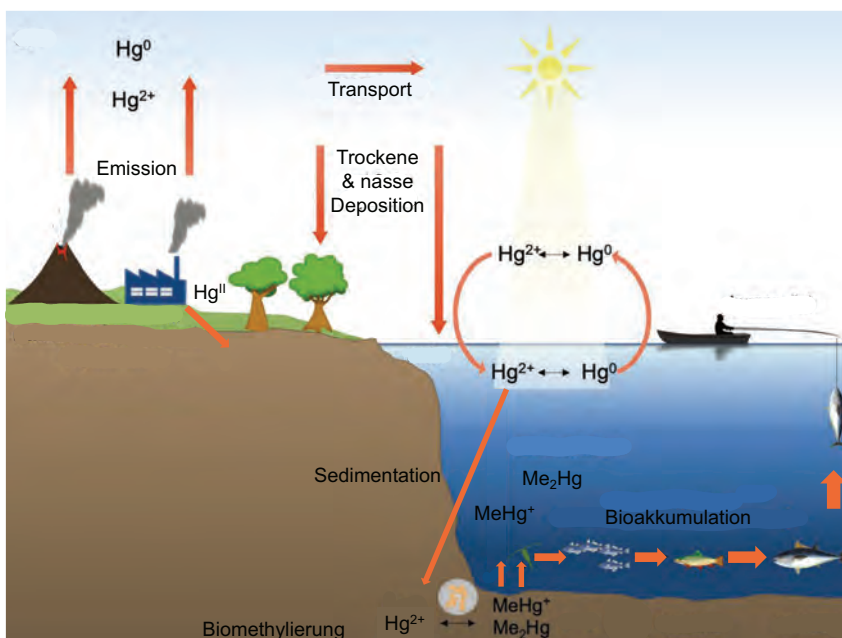


Abb. 2. Biogeochemischer Kreislauf von Quecksilber, vereinfacht dargestellt



silberspezies in reduzierbares, freies Quecksilber umzusetzen. Anschließend erfolgt die chemische Reduktion zu Hg^0 und dessen Austreiben aus der Flüssigkeit in die Gasphase. Hg^0 lässt sich dann mittels Amalgamierungstechnik (AT) an kommerziell erhältlichen Kollektoren aus silber- oder goldbeschichteter Quarzwolle oder aus feinen Gold- oder Platinnetzen anreichern. Mit Thermodesorption wird Quecksilber wieder freigesetzt und störungsfrei hochempfindlich mittels Atomfluoreszenz- oder Atomabsorptionsspektrometrie (AFS, AAS) detektiert. Kommerzielle Geräte zur Quecksilberspurenanalyse in Wasserproben bieten häufig eine automatisierte CV-AT in einem Fließinjektionssystem gekoppelt an AFS oder AAS und erreichen Nachweisgrenzen im unteren bis Sub-Nanogramm-pro-Liter-Bereich. Dennoch hat ein solcher Ansatz einige Nachteile, darunter hoher Zeit- und Reagenzienbedarf, mehrstufige Probenvorbereitung und die Verwendung zum Teil toxischer Reagenzien (Abbildung 3). Dies erhöht nicht nur das Kontaminationsrisiko, was zu hohen Blindwerten und folglich schlechteren Nachweisgrenzen führen kann; es fällt auch eine Menge toxischer und wassergefährdender Abfall an. Darüber hinaus erschweren die aufwendige Probenvorbereitung und die notwendige instrumentelle Ausstattung die Anwendung vor Ort.

In Anbetracht großer Probenreihen zur Überwachung des Umweltschadstoffes ist es daher wichtig, neue und vor allem nachhaltige Verfahren zu entwickeln, die im Einklang mit den Prinzipien der „Grünen analytischen Chemie“ stehen.⁶⁾ Im Fokus stehen sowohl für die Speziationsanalyse als auch für die Gesamtquecksilberbestimmung oft Methoden mit Nanomaterialien für Separation, Anreicherung, und/oder Messung.^{7,8)} Bei der Bewertung dieser Analysemethoden muss man neben dem Nachweisvermögen – welches oft anhand freier bzw. nur schwach komplexierter anorganischer Quecksilberionen gezeigt wird – in Betracht ziehen, ob die Methoden in realen Süß- und Salzwassermatrizes anwendbar sind.

In meiner Gruppe an der Universität Ulm haben wir in den letzten Jahren unterschiedliche Analysensysteme für die Gesamtquecksilberbestimmung entwickelt, die auf nanostrukturierten Goldkollektoren basieren. Im Gegensatz zu kommerziell erhältlichen Goldkollektoren für die Hg^0 -Anreicherung akkumulieren diese auch oxidierte und alkylierte Hg-Spezies und machen es so möglich, das gelöste Gesamtquecksilber zu bestimmen. Dabei findet die Umsetzung der Hg-Spezies und die Anreicherung mittels Amalgambildung in einem dreistufigen katalytischen Prozess ohne Zugabe von Reagenzien statt.⁹⁾ Auch die thermische Desorption des Quecksilbers vom Kollektor erfolgt reagenzienfrei und für die Quantifizierung lässt sich ein beliebi-

ges atomspektrometrisches Verfahren heranziehen. Eine reagenzienfreie Analyse von Meer- und Flusswasserproben im Labor wird in einem vollautomatisierten Fließinjektionssystem durchgeführt, dessen Herzstück ein Nanogoldkollektor mit Silica als Trägermaterial ist.¹⁰⁾ Huminstofffreie Wasserproben werden mit gelöstem organischem Kohlenstoff (dissolved organic carbon, DOC) mittels UV-Bestrahlung vorbehandelt, um Hg aus Komplexen freizusetzen.¹¹⁾ In neueren Arbeiten entwickelten wir in Zusammenarbeit mit der Gruppe um Mika Lindén, Universität Ulm, einen für den Vor-Ort-Einsatz adaptierten Kollektor in Form eines Teststreifens („NanoDip“), der für einige Minuten in die Probe getaucht wird (Abbildung 4A).¹²⁾ Der Streifen besteht aus

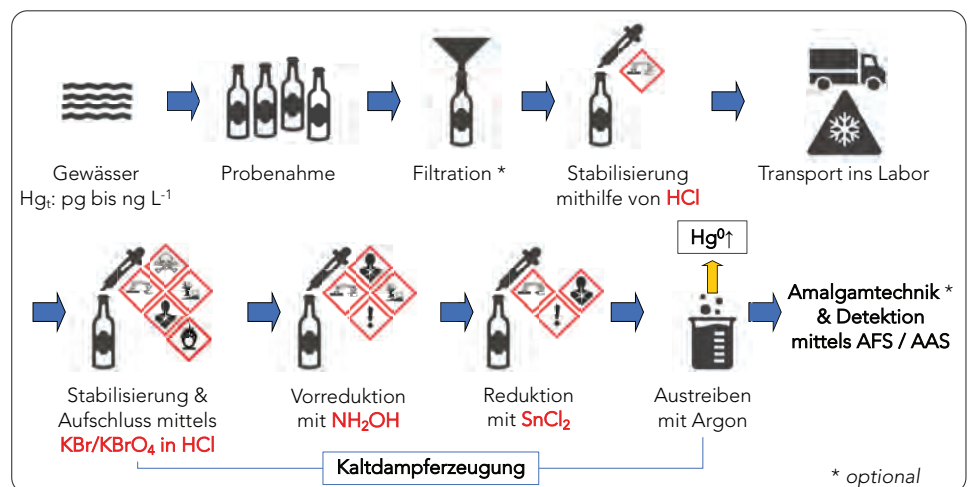


Abb. 3. Standardverfahren zur Bestimmung von Gesamtquecksilber

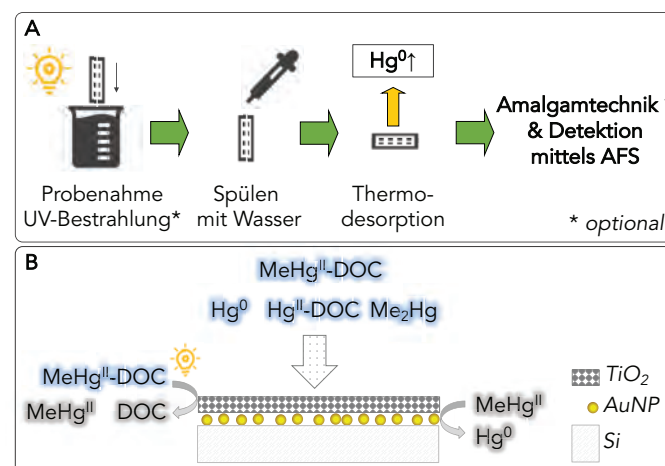


Abb. 4. A) Verfahren zur Bestimmung von Gesamtquecksilber mittels Teststreifen NanoDip¹²⁾
B) Aufbau des Teststreifens und Wirkweise



einem Siliciumwafer, auf dem Goldnanopartikel immobilisiert und mit einem mesoporösen Titandioxidfilm überschichtet sind. Dieser Film fungiert einerseits als mechanische Schutzschicht, um den Abrieb der Goldnanopartikel zu verhindern; gleichzeitig wirkt die Schicht auch photoaktiv und verbessert die Quecksilberwiederfindung in huminstoffreichen Süßwasserproben (Abbildung 4B, S. 17). Mit einer Nachweisgrenze von nur 0,137 ng/L und einem Arbeitsbereich bis 100 ng/L ist der Teststreifen in einem breiten Bereich für viele natürliche Gewässer einsetzbar. Ein weiterer Vorteil neben der reagenzienfreien Analyse ist die mehr als 60-fache Wiederverwendbarkeit der Streifen ohne Sensitivitätsverlust oder Verschleppungseffekte.

Kerstin Leopold
 Institut für Analytische und
 Bioanalytische Chemie
 Universität Ulm
 kerstin.leopold@uni-ulm.de

Literatur

- 1) UN Environment Programme, *Global Mercury Assessment 2018*, 2019.
- 2) Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, 2000.
- 3) "Minamata Convention on Mercury > Home," unter <https://www.mercuryconvention.org/>, 2021.
- 4) K. Leopold, M. Foulkes, P. Worsfold, *Analytica Chimica Acta* 2010, 663, 127–138.
- 5) W. F. Fitzgerald, C. H. Lamborg, C. R. Hammerschmidt, *Chemical reviews* 2007, 107, 641–662.
- 6) A. Gałuszka, Z. Migaszewski, J. Namienik, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2013, 50, 78–84.
- 7) J. Huber, K. Leopold, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2016, 80, 280–292.
- 8) F. Xu, J. Hu, J. Zhang, X. Hou, X. Jiang, *Applied Spectroscopy Reviews* 2018, 53, 333–348.
- 9) A. Zierhut, K. Leopold, L. Harwardt, P. Worsfold, M. Schuster, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2009, 24, 767–774.
- 10) K. Leopold, M. Foulkes, P. J. Worsfold, *Analytical Chemistry* 2009, 81, 3421–3428.
- 11) K. Leopold, A. Zierhut, J. Huber, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2012, 403, 2419–2428.
- 12) V. Stock, A. Mutschler, M. Lindén, K. Leopold, *Nanomaterials* 2021, 11, 512.

Viele Fragen, wenige Antworten: Neun Jahre PFAS-Belastung in Mittelbaden

1188 Hektar Fläche und 58 Quadratkilometer des oberflächennahen Grundwassers sind in Mittelbaden mit per- und polyfluorierten Alkylverbindungen belastet. Auf den Ackerböden zwischen Rastatt und Bühl liegt eine unsichtbare Mischung von Umweltgiften, die von dort aus unaufhaltsam in das Grundwasser sickern und sich ausbreiten. Der PFAS-Skandal in Mittelbaden ist eine Geschichte mit unklarem Beginn und einem noch immer offenen Ende.

■ Die großflächige PFAS-Belastung in Mittelbaden ist nach heutigen Erkenntnissen auf die Aufbringung von mutmaßlich PFAS-haltigen Papierschlamm-Kompost-Gemischen als Dünger auf die Felder zurückzuführen.^{1,2)} Ein Komposthändler aus der Region hatte, möglicherweise seit Anfang der 2000er Jahre, Papierschlämme aus 14 verschiedenen Papierfabriken angenommen, darunter waren auch Recyclingschlämme, was damals wie heute gegen die geltende Bioabfall- und Düngemittelverordnung verstieß.

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind fett-, wasser- und schmutzabweisend und haben deswegen ein breites Anwendungsspektrum, auch bei der Imprägnierung von Papier. Tapeten werden dadurch beispielsweise schmutzabweisend und Verpackungen von Nahrungsmitteln und Tierfutter fett dicht. Das Fraunhofer-Institut in Freising fand verschiedene PFAS in Butterwicklern, Backpapieren, Käseverpackungen, Butterbrotpapieren, Falt-schachtelkartons und Fastfood-Verpackungen. Was genau in „Papierschlamm-Form“ auf Mittelbadens Feldern landete, lässt sich nicht genau sagen.

Auf jeden Fall blieb diese brisante Mischung nicht nur auf den Äckern, sondern verteilte sich im Grund- und Trinkwasser. Im Jahr 2012 wiesen die Stadtwerke Rastatt PFAS im Trinkwasser nach, 2015 hatte man die Chemikalien bereits auf 240 Hektar gefunden. Heute sind es mit 1188 Hektar rund 12 Prozent der Ackerflächen in Mittelbaden und man geht von ungefähr 1000 bis 5000 Kilogramm PFAS im Boden aus.

Vor neun Jahren konnte man die Konsequenzen nicht abschätzen und musste viele Probleme gleichzeitig bewältigen: Was genau ist im Boden, wie sieht es mit dem Grund- und Trinkwasser aus und was heißt das alles für die Landwirtschaft und die Verbraucher? Im Juli 2014 glaubte man noch, dass die Lebensmittel, die auf den Böden produziert werden, bedenkenlos verzehrt werden konnten. Im November 2014 zeigten die ersten Ergebnisse, dass einige Pflanzen und Kulturen doch PFAS aufnahmen. Anfang 2015 wurden Beurteilungswerte für sechs PFAS in Feldfrüchten festgelegt und ein Vor-Ernte-Monitoring angeordnet; dafür werden vor der Ernte Proben der Feldfrüchte genommen und im Labor auf PFAS untersucht. Werden dabei die Beurteilungswerte überschritten, dürfen die Sachen nicht vermarktet werden. Im September

Bewirtschaftungs- Minimierungs-Konzept

Die PFAS-Flächen sind in den Datenbanken erfasst. Der Landwirt bekommt eine Karte, auf der seine Äcker je nach dem Grad der Belastung unterschiedlich farblich markiert sind. Anhand dieser Daten hat das Regierungspräsidium Karlsruhe eine Fruchtfolge und Anbauempfehlungen erarbeitet, um die Belastung der Ernteprodukte auszuschließen. Beides wird intensiv und regelmäßig vor Ort besprochen, ebenso die Beregnung und die Probennahme für das Vor-Ernte-Monitoring.



2016 wurden dann Anbauempfehlungen ausgesprochen. Heute hat man ein aufwendiges Bewirtschaftungs-Minimierungs-Konzept erarbeitet, das jeden Landwirt hinsichtlich PFAS-Belastung der Flächen, des Anbaus, der Beregnung sowie der Fruchtfolge individuell betreut, um die Sicherheit für Landwirte und Verbraucher zu gewährleisten (Kasten).

Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat im September 2020 die gesundheitlichen Risiken durch PFAS in Lebensmitteln neu bewertet und Tolerable-Weekly-Intake-Werte für die Summe der vier PFAS Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), Perfluorooctansäure (PFOA), Perfluorononansäure (PFNA) und Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) von 4,4 ng/kg/Woche festgelegt. Der baden-württembergische Landwirtschaftsminister Peter Hauk hat diese an die bestehenden Beurteilungswerte angepasst und eine lebensmittelrechtliche Beanstandungsgrenze für höher mit PFAS kontaminierte Einzellebensmittel eingeführt.

Mit diesem „Gesamtpaket“ regelt man nun die Vermarktung der Lebensmittel, solange es dafür keine bundesweiten PFAS-Grenzwerte gibt.

PFAS-Precursor-Moleküle

■ Die Anpassungen in der Landwirtschaft ergaben sich parallel zu den fortlaufenden Untersuchungen der Böden in der Region. „Bislang hat man an die 4500 Bodenproben genommen und 4500 PFAS-Analysen im wässrigen Extrakt und 2950 Analysen vom Boden selbst durchgeführt“, sagt Reiner Söhlmann von der eigens eingerichteten PFC-Geschäftsstelle im Landratsamt Rastatt. Zu Beginn im Jahr 2014 seien zehn PFAS-Einzelsubstanzen nach der DIN 38407-42 aus dem Jahre 2011 analysiert worden. Diese Norm gilt für Wasser, Abwasser und Schlamm. Die zehn Einzelsubstanzen seien ausgewählt worden, da es für diese auch Standards gab. Die Analysen führte das Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe durch, das laut Söhlmann zunächst als einziges Labor der Region dazu in der Lage war.

Die Untersuchungen in Anlehnung an die Norm DIN 38414-14-2011-08 konzentrierten sich zunächst auf den Feststoff Boden. Man fand darin langkettige PFAS, während die kurzkettigen häufig unter der Bestimmungsgrenze waren. Im Grundwasser war es aber genau anders herum. Deshalb ergänzte man die Untersuchungen um die Eluat-Analysen und fand dort die kurzkettigen PFAS in relevanten Konzentrationen.

Dieses Ergebnis war zunächst einigermassen überraschend: Man hatte nicht erwartet, dass die kurzkettigen Moleküle zehn Jahre nach der Aufbringung des Papierschlamm-Kompostes überhaupt noch nachweisbar waren. „Die Arbeiten von Xenia Trier und anderen³⁾ gaben Hinweise auf PFAS-Precursor-Moleküle wie polyfluorierte Alkylphosphatester als Ursache, die sich im Boden zu den messbaren PFAS abbauen und die auch zur Oberflächenbehandlung von Papier verwendet werden können“, sagt Söhlmann. Aber für diese Vorläufersubstanzen standen keine Standards zur Verfügung, deshalb finanzierte das Umweltministerium das EOF-Projekt zur Erfassung eines Summenparameters im Boden. EOF steht für extrahierbarer organischer Fluor. Es wurde klar, dass der Gesamtgehalt an PFAS deutlich höher liegt, als die Einzelstoffanalysen zeigten. Teilweise waren laut Söhlmann in den Proben bis zu 80 Prozent unbekannte Vorläuferverbindungen enthalten, die nach wie vor in den oberen 30 Zentimetern des Bodens vorliegen.⁴⁾ Quantifizierungen von polyfluorierten Alkylphosphatestern (PAP) und Perfluoroktansulfonamidoethanol-basierten Phosphatestern (SAMPAP) in den Bodenproben erhöhten den derzeit erklärbaren Anteil des extrahierbaren organisch gebundenen Fluors deutlich.

Laufende Forschungsprojekte wie das Projekt FluorTECH vergleichen nun fluorierte Verbindungen aus technischen Produkten der Papierindustrie unter anderem mit den gemessenen PFAS-Mustern im Boden. Bisherige Ergebnisse stützen die



PFAS-verseucht – ja oder nein? Das sieht man den Ackerflächen nicht an. (alle Fotos: P. Klatt)



Für Detailuntersuchungen werden im Bühler Raum ab Juli 2021 Grundwasserproben an 66 Messstellen entnommen und auf PFAS untersucht.

Hypothese, dass Papierschlämme eine wichtige Kontaminationsquelle darstellen könnten.⁵⁾ Allerdings sind trotz aller Analysen bislang noch keine Prognosen darüber möglich, ob und wann die Böden wieder PFAS-frei sein werden.

Auch im Grund- und Oberflächenwasser

■ Ein großes Netz aus Grundwassermessstellen überwacht die Entwicklung der PFAS-Gehalte im Grundwasser der Region. Es wurden dafür 750 Grundwasserbrunnen untersucht und 7200 PFAS-Analysen im Wasser vorgenommen. Die Stadtwerke Rastatt rechnen damit, dass eine Gesamtfläche von rund 58 Quadratkilometern des oberflächennah



belasteten Grundwasserkörpers betroffen sind, mit einem Gesamtvolumen von mindestens 180 Millionen Kubikmeter. Die Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) hat ein computerbasiertes Grundwassermodell entwickelt, mit dem der Transport, die flächenhafte Ausbreitung sowie die Tiefenausbreitung der PFAS-Verbindungen im Grundwasser nachvollzogen und Prognosen für die Zukunft berechnet werden können. Dieses Modell ist auf der Seite der LUBW freigeschaltet.

Auch beim Wasser unterschätzten die Analysen der Einzelsubstanzen den Gesamtgehalt signifikant, weswegen man die Messungen durch die Bestimmung des adsorbierbaren organisch gebundenen Fluors (AOF) ergänzte.^{6,7)} Ein genormtes Verfahren dafür gab es nicht, mittlerweile liegt der Normentwurf DIN 38409-59-2020-11 vor. Es wird erwartet, dass dieser noch im Jahr 2021 zur Norm verabschiedet und diese im nächsten Jahr veröffentlicht wird. Das wäre dann das erste genormte Verfahren zur summarischen Bestimmung von Organofluorverbindungen aus Wasser.

Zur Verfeinerung laufen seit Juli weitere Detailuntersuchungen in Teilbearbeitungsgebieten. „Man will die Schadstoffquellen vollständig erfassen, dazu zählen Tiefensondierungen, Analysen der PFAS sowie der Sickerwasserpfad“, erklärt Michael Reinhard von dem damit beauftragten Unternehmen Arcadis. Reinhard begleitet die regionale PFAS-Belastung schon mehrere Jahre und sieht das bisher Erreichte auch positiv. „Dafür, dass man es vor acht Jahren noch mit einer neu entdeckten Schadstoffgruppe zu tun hatte, weiß man heute doch schon viel darüber. Und mit den Ergebnissen der laufenden Untersuchungen kann man dann vielleicht auch zum ersten Mal über konkrete Maßnahmen entscheiden, um die Gesamtbelastungssituation zu verbessern.“ Eventuell wisse man dann auch, welche Äcker man dekontaminieren könne und an welchen Stellen es sinnvoll sei, das Grundwasser zu reinigen.



In Zehn-Zentimeter-Schritten wurden in Hügelsheim die Bodenschichten auf PFAS untersucht.

Konsequenzen und Managementkonzepte

■ Für diejenigen, die das Grundwasser nutzen, kommen solche Optionen zu spät.⁸⁾ Alle Trinkwasserversorger der Region mussten mittlerweile Gegenmaßnahmen ergreifen, um die PFAS aus dem Rohwasser zu entfernen, die Kosten dafür belaufen sich bislang auf rund 18 Millionen Euro.⁹⁾ Eigenwasserversorger haben Beschränkungen oder Verbote für ihre Trinkwasserbrunnen auferlegt bekommen, Landwirte müssen ihr Beregnungswasser für die Felder oder das Tränkewasser für die Tiere kontrollieren und die PFAS-Vorgaben berücksichtigen. Ebenso wie die privaten Gartenbesitzer, denen von der Verwendung ihrer Brunnen abgeraten wird.

Eine weitere konkrete Folge der PFAS-Belastung des Trinkwassers ist die daraus resultierende Blutbelastung der Menschen in Mittelbaden. In bisher zwei Untersuchungen wurde das Blut von ausgewählten Testgruppen von 30- bis 60-Jährigen untersucht. Die Ergebnisse waren eindeutig: Wer früher PFAS im Trinkwasser hatte, hat heute PFAS im Blut. Große Teile der Getesteten überschreiten signifikant die HBM-II-Werte, die das Umweltbundesamt für PFOA festgelegt hat. Der HBM-II-Wert entspricht der Konzentration eines Stoffes in einem Körpermedium, bei deren Überschreitung eine für die Betroffenen als relevant anzusehende gesundheitliche Beeinträchtigung



Ob die Seen der Umgebung mit PFAS belastet sind, wird regelmäßig untersucht und kontrolliert.

möglich ist. Zu konkreten gesundheitlichen Folgen kann man nichts sagen, aber immer mehr Krankheiten werden mit diversen PFAS in Zusammenhang gebracht.¹⁰⁾

Das PFAS-Problem in der Region Mittelbaden ist also sehr umfassend. „Viele erwarten, dass die Forschung ein Sanierungsverfahren entwickelt, welches dann die ganze Problematik schnell lösen wird“, sagt Reiner Söhlmann. „So optimistisch bin ich nicht. Das wird so nicht kommen, dafür ist der Schaden viel zu groß.“ Allerdings gibt es Managementkonzepte, die hier entwickelt wurden, um den Verbraucherschutz zu gewährleisten und dafür zu sorgen, dass bei der Nutzung von Boden, Grund- und Oberflächengewässern Menschen nicht gefährdet werden. Dies erfordert eine interdisziplinäre Zusammenarbeit und Abstimmung mit den zuständigen Ämtern und übergeordneten Behörden, die das Ganze rechtsverbindlich umsetzen müssen.

Auch die vielen begleitenden Forschungsprojekte haben praktische Konsequenzen. „Die Erkenntnis, dass wir es hier mit hohen Konzentrationen an Vorläuferverbindungen zu tun haben, hat unseren Analysenumfang entsprechend verändert“, betont Söhlmann. „Wir setzen jetzt bereits Methoden ein, die noch nicht genormt sind, aber uns das Gesamtpotenzial an organischen Fluorverbindungen aufzeigen.“ Die mit großem finanziellem



Aufwand ermittelten Daten würden an die anderen Behörden weitergegeben. „Sei es für Forschungsprojekte wie Fluortrans beim Umweltbundesamt, an die LUBW oder das Bundesinstitut für Risikobewertung – sie bilden eine grundlegende Datenbasis für die mögliche Ableitung von Prüf-, Beurteilungs- oder Grenzwerten.“

Nur ein kleiner Teil des Problems

■ Der PFAS-Skandal in Mittelbaden mag ein regionaler „Super-Gau“ sein, aber er ist nur ein kleiner Teil der globalen Bedrohung durch die fluorierten Chemikalien (siehe S. 7). Weltweit werden immer mehr PFAS-Belastungen bekannt, sei es durch Papierschlämme, Feuerlöschschäume oder Chemiefabriken – immer verbunden mit wachsenden Folgekosten für die Allgemeinheit, die in die Milliarden gehen.¹¹⁾ Die Stoffe sind in unserer modernen Welt weit verbreitet, stecken in Kosmetikartikeln, Teflonpfannen, Sonnendächern, Photovoltaikanlagen und sind wichtig für die Weltraumforschung.¹²⁾ Und es werden nach wie vor ständig neue PFAS entwickelt und produziert, die während der Produktion, Verwendung und Entsorgung in die Umwelt gelangen können. Dort bleiben sie aufgrund ihrer Persistenz. Einzelstoffregulierungen sind angesichts von rund 5000 verschiedenen PFAS nicht sinnvoll. Deshalb will man auf EU-Ebene die PFAS als eine Klasse nach dem Prinzip der wesentlichen Verwendung regulieren und es sollen nur diejenigen Verwendungen erlaubt bleiben, die heute noch nicht zu ersetzen sind.^{13,14)} Danach wäre beispielsweise PFAS-beschichtete Zahnseide überflüssig und PFAS-beschichtete Outdoor-Kleidung wäre nett, aber nicht notwendig, da es fluorfreie Alternativbeschichtungen gibt. Wesentlich bleiben danach noch Sachen wie professionelle Schutzbekleidungen, die gleichzeitig wasser-, öl- und schmutzabweisend sein müssen, was momentan nur durch PFAS erreicht werden kann.¹⁵⁾

Im Mai 2020 haben sich die nationalen Behörden Deutschlands, der Niederlande, Norwegens, Schwedens

und Dänemarks darauf verständigt, einen Reach-Beschränkungs-vorschlag auszuarbeiten mit dem Ziel, die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung aller PFAS in der EU einzuschränken. Mit ihrer Mitte Oktober 2020 veröffentlichten „Chemicals Strategy for Sustainability“ hat die EU auch einen „PFAS Action Plan“ vorgelegt, der die Regulierung von PFAS in mehreren Richtlinien und Verordnungen zum Ziel hat und die Verbreitung von per- und polyfluorierten Chemikalien stark eindämmen soll. Mitte März 2021 haben die Regierungen der Mitgliedsstaaten im Rat der Europäischen Union die „Chemicals Strategy for Sustainability“ einstimmig begrüßt und die Kommission gleichzeitig aufgefordert, sie möglichst schnell umzusetzen.

Die Zeit der „Ewigkeits-Chemikalien“ PFAS scheint in der EU also langsam, aber sicher abzulaufen. Die PFAS-Probleme in Mittelbaden werden diesen Zeitrahmen allerdings überdauern und auch für die kommenden Generationen ein komplexes Problem bleiben.

*Patricia Klatt ist Biologin und Wissenschaftsjournalistin und schreibt seit sechs Jahren regelmäßig über den PFAS-Skandal in Mittelbaden. In ihrer Online-Broschüre „PFAS / PFC in Mittelbaden – Globale Umweltgifte werden zum regionalen Problem“ hat sie die wichtigsten Fakten zusammengefasst.
pfaswelt@gmail.com
<https://pfas-dilemma.info>*

Literatur

- 1) A. Frey, P. Klatt, *Verseuchtes Grundwasser, wer trägt die Schuld? Frankfurter Allgemeine Sonntagszeitung*, Nr.6, Seite 57, 12.02.2017, www.faz.net/aktuell/wissen/umweltskandal-verseuchtes-grundwasser-in-baden-wuerttemberg-14872924.html
- 2) P. Klatt, M. Pöhlking, J. Weller, *PFC-Skandal in Mittelbaden – Das Gift in uns, Ein multimediales Dossier, Badische Neueste Nachrichten*, 26.09.2019, <https://pageflow.bnn.de/the-rastatt-case-der-pfc-skandal-in-mittelbaden#207328>
- 3) X. Trier, K. Granby, J.H. Christensen, *Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging, Environmental Science and Pollution Research* 2011, 18, 1108–1120. DOI: 10.1007/s11356-010-0439-3
- 4) R. Söhlmann, G. Striegel, F.T. Lange, *Die Anwendung der Summenparameter EOF und AOF bei der Untersuchung der Tiefenverlagerung von Perfluoralkyl- und Polyfluoralkylverbindungen (PFAS) in belasteten Böden in Mittelbaden, Mitt Umweltchem Ökotox* 2018, 24.
- 5) B. Bugsel, R. Bauer, F. Herrmann, M.E. Maier, C. Zwiener, *LC-HRMS screening of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in impregnated paper samples and contaminated soils, Anal Bioanal Chem* 2021. DOI: 10.1007/s00216-021-03463-9
- 6) E. Von Abercron, S. Falk, T. Stahl et al, *Determination of adsorbable organically bound fluorine (AOF) and adsorbable organically bound halogens as sum parameters in aqueous environmental samples using combustion ion chromatography (CIC), Science of Total Environment* 2019, 673, 384–391.
- 7) S. Willach, H.-J. Brauch, F.T. Lange, *Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater, Chemosphere* 2016, 145, 342–350. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.113
- 8) P. Klatt, *PFC im Beregnungsbrunnen: Iffzeheimer Landwirt in Sorge, Badische Neueste Nachrichten*, 25.03.2021. <https://bnn.de/mittelbaden/rastatt/pfc-im-beregnungsbrunnen-iffzeheimer-landwirt-in-sorge>
- 9) L. Rodriguez, O. Kasprzyk, *Per- und polyfluorierte Stoffe in der Forschung, Umweltmagazin BD* 2021, 51, 05–06.
- 10) S.E. Fenton, A. Ducatman, A. Boobis et al, *Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research, Environmental Toxicology and Chemistry* 2020. DOI: 10.1002/etc.4890
- 11) A. Corder, G. Goldenman, L.S. Birnbaum et al, *The True Cost of PFAS and the Benefits of Acting Now, Environ Sci Technol*. 2021, 55, 9630–9633. DOI: 10.1021/acs.est.1c03565
- 12) J. Glüge, M. Scheringer, I.T. Cousins et al., *An overview of the uses of per- and polyfluoroalkylsubstances (PFAS), Environ. Sci.: Processes Impacts* 2020, 22, 2345, DOI: 10.1039/DOEM00291G
- 13) C.F. Kwiatkowski, D.Q. Andrews, L.S. Birnbaum, *Scientific Basis for Managing PFAS as a Chemical Class, Environ. Sci. Technol. Lett.* 2020, 7, 8, 532–543. DOI: 10.1021/acs.estlett.0c00255
- 14) I. Cousins, G. Goldenman, D. Herzke et al., *The concept of essential use for determining when uses of PFASs can be phased out, Environ. Sci.: Processes Impacts* 2019, 21, 1803, DOI: 10.1039/c9em00163h
- 15) P. Klatt, *Die dunkle Seite der pflegeleichten Welt, Spektrum – Die Woche*, 14/2021, www.spektrum.de/news/textilien-das-problem-mit-den-pfas/1851181



Kontrastmittel auf Gadoliniumbasis: Vom Menschen in die Umwelt und zurück

■ Bildgebende Verfahren haben in den letzten Jahrzehnten die medizinische Diagnostik und Therapie wesentlich verbessert. Die kernmagnetische Resonanztomographie (MRT), auch als Kernspin-Tomographie bekannt, untersucht insbesondere Weichgewebe auf strukturelle und funktionelle Veränderungen. Mit Kontrastmitteln lassen sich noch bessere Ergebnisse erzielen, und dafür eignen sich paramagnetische Substanzen besonders gut. Im Periodensystem der Elemente nimmt das Gd^{3+} -Ion aufgrund seiner f^7 -Elektronenkonfiguration und sieben ungepaarten Außenelektronen einen Spitzenplatz an magnetischem Moment ein. Um die Toxizität des „freien“ Gd^{3+} zu vermeiden, wurden Kontrastmittel als Gd(III)-Komplexe mit offenkettigen (= linearen) oder makrozyklischen Liganden entwickelt (Abbildung 1).

Man ging lange davon aus, dass diese Verbindungen aufgrund ihrer großen thermodynamischen und kinetischen Stabilität rasch und quantitativ über die Nieren und die Harnwege ausgeschieden werden und damit in das Abwassersystem gelangen.^{1,2)} Seit 2006 ist jedoch bekannt, dass Kontrastmittel mit offenkettigen Liganden bei Dialysepatienten zu einer lebensbedrohlichen nephrogenen systemischen Fibrose (NSF) führen können, bei der sich die Haut und auch die Membranen der inneren Organe verhärteten. Nachdem eine umfangreiche Informationskampagne der Hersteller davor warnte, diese Kontrastmittel bei Dialysepatienten zu verwenden, traten keine weiteren NSF-Fälle mehr auf. Im Jahr 2014 stellte man jedoch fest, dass sich besonders bei den Kontrastmitteln mit offenkettigen Liganden Gadoliniumverbindungen im Gehirn abgelagert hatten. Auch wenn hiermit bisher keine gesundheitlichen Probleme bei den Patienten korreliert werden können, schätzten die europäischen Gesundheitsbehörden diese Befunde als

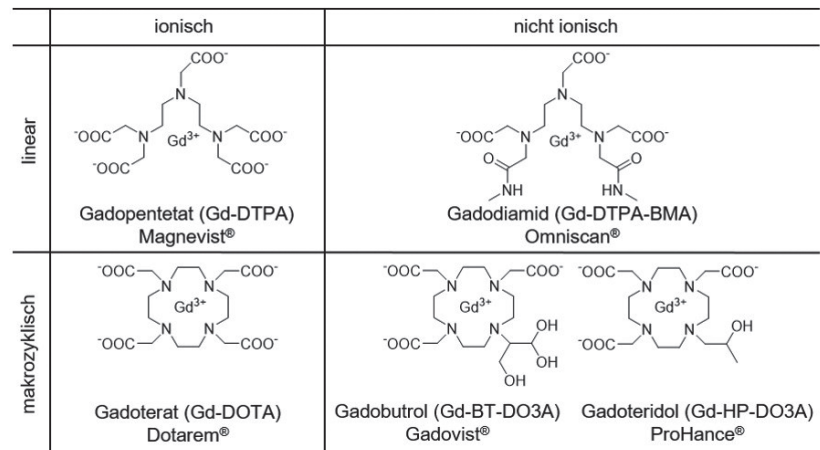


Abb. 1. Einige der bedeutendsten MRT-Kontrastmittel auf Gadoliniumbasis

besorgniserregend ein, so dass die Kontrastmittel mit offenkettigen Liganden für Standardanwendungen im Jahr 2017 vom Markt genommen wurden.³⁾ In der Öffentlichkeit und in Diskussionsforen von Patienten werden mögliche weitere gravierende Nebenwirkungen der Kontrastmittel postuliert, die jedoch nicht eindeutig belegt sind.

Die Frage, wo die Kontrastmittel nach ihrer Ausscheidung verbleiben, rückt erst langsam in den Fokus der Aufmerksamkeit. Über das Abwassersystem gelangen die Kontrastmittel auf Gadoliniumbasis in die Kläranlagen. Wie einige andere stark polare Pharmaka werden sie allerdings dort nicht aus dem Wasserkreislauf eliminiert; weit über 90 % der Kontrastmittel verlassen die Kläranlage unverändert. Damit gelangen sie zunächst in die Oberflächengewässer, aus denen oft Trinkwasser gewonnen wird. Aufgrund der teils ähnlichen Verfahren für Abwasserreinigung und Trinkwassergewinnung ist die Entfernung der Gadoliniumkomplexe auch hier eine große Herausforderung, daher werden die intakten Komplexe immer wieder auch in Trinkwässern nachgewiesen, wenn diese aus Oberflächengewässern gewonnen werden.^{1,4)}

Erste Arbeiten zum Nachweis anthropogenen Gadoliniums fanden bereits in den 1990er Jahren durch Bau

und Dulski statt.⁵⁾ Sie führten ICP-MS-Analysen der gesamten Reihe der Lanthanoide durch und leiteten daraus eine anthropogene Gadolinium-Anomalie ab. Um festzustellen, ob das Gadolinium in Oberflächenwässern noch in chelatisierter Form oder als „freies“ Gd^{3+} vorliegt, ist die Speziationsanalytik erforderlich. Bei den stark polaren Kontrastmitteln eignet sich eine Trennung mit der hydrophilen Interaktionsflüssigchromatographie (HILIC) und eine anschließende Detektion durch die induktiv gekoppelte Plasmamassenspektrometrie (ICP-MS) (Abbildung 2).

Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei der direkten ICP-MS-Analytik die Nachweisgrenzen wesentlich besser sind als bei der HILIC/ICP-MS. Dies liegt zum einen an der Peakverbreiterung durch Diffusionsprozesse bei der Chromatographie, zum anderen an der deutlich günstigeren Statistik bei der direkten ICP-MS-Analytik, da man die Probe über einen längeren Zeitraum injizieren kann. Aus diesem Grund ist die Speziationsanalytik von Gd in Abwässern, in denen die Kontrastmittel typischerweise im unteren nanomolaren Bereich vorkommen, und vor allem im Trinkwasser eine besondere Herausforderung: In Letzterem liegen die Konzentrationen zu meist nur im mittleren picomolaren Bereich. Helfen kann beispielsweise



ein effizienter Zerstäuber und ein Aerosoltrocknungssystem und/oder ein besonders nachweisstarkes Sektorfeld-ICP-MS-Gerät.

Quantifizieren lassen sich die Verbindungen mithilfe externer Standards, aber auch durch eine speziesunspezifische Isotopenverdünnungs-

analyse. Aufgrund der speziesunabhängigen Atomisierung im ICP-MS lassen sich durch kontinuierliche, nachsäulenseitige Zufuhr einer beliebigen, isotopenangereicherten Gd-Spezies und Messung des Verhältnisses zweier Gd-Isotope alle Gd-haltigen Peaks im Chromatogramm quantifizieren (Abbildung 3). Im Gegensatz zu vielen polaren organischen Spurenstoffen in Wasserproben eignet sich ein HILIC/ESI-MS-System hier nicht, da die ungünstigen Ionisationseigenschaften der Gd-Kontrastmittel zu unvorteilhaften Nachweisgrenzen führen.

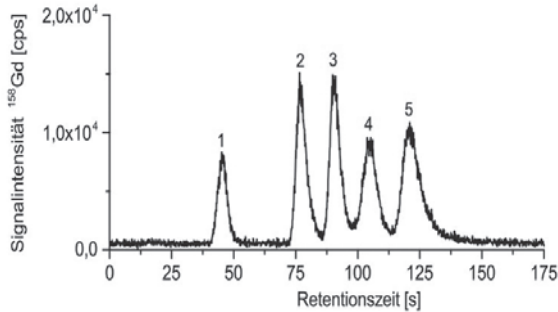


Abb. 2. Schnelle Trennung gadoliniumbasierter Kontrastmittel durch die HILIC/ICP-MS. 1: Gd-DTPA, 2: Gd-DOTA, 3: Gd-BT-DO3A, 4: Gd-DTPA-BMA, 5: Gd-HP-DO3A

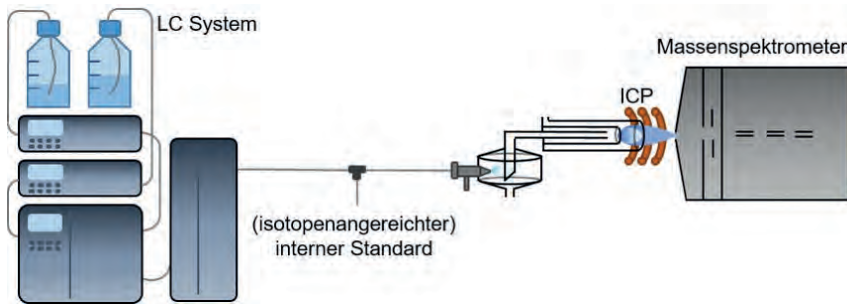


Abb. 3. Experimentelle Anordnung für die HPLC/ICP-MS mit speziesunspezifischer Isotopenverdünnungsanalyse

Die zwar niedrigen, aber durchaus messbaren Konzentrationen der Gd-Kontrastmittel führen natürlich zu der Frage, ob und in welchem Umfang der Körper diese aus dem Trinkwasser aufnimmt. Hierfür muss man den Weg der Kontrastmittel durch den Körper betrachten: Aufgrund des niedrigen pH-Werts im Magen können die Kontrastmittel dort in Zentral-Ion und freie Liganden zerfallen. Im Darm können sich dann schwerlösliche Gd-Spezies wie Gadoliniumphosphat bilden, die nicht mehr resorbiert werden können. Daher weist das Gadolinium bei diesem Aufnahmeweg nur eine geringe Bioverfügbarkeit auf. Das zeigt der Einsatz von Lanthancarboxylat als Dephosphatierungsmittel für Dialysepatienten: Selbst nach jahrelanger täglicher Gabe von Lanthancarboxylat sind im Körper der Patienten überraschend geringe Konzentrationen von Lanthan nachweisbar.⁷⁾ Dies wird in Abbildung 4 ersichtlich: Sie zeigt die Verteilung von Elementen im Nucleus dentatus, einem Bereich des Kleinhirns, bei einem Patienten, der langjährig mit Lanthancarboxylat behandelt wurde und von dem eine MRT-Aufnahme mit Gadolinium-Kontrastmittelgabe durchgeführt wurde.

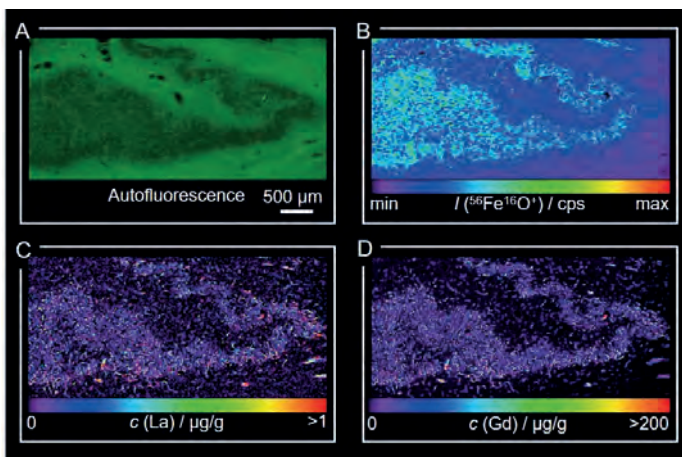


Abb. 4. Ergebnisse der LA-ICP-MS-Analyse des Nucleus dentatus eines Patienten, welcher sowohl mit gadoliniumhaltigen Kontrastmitteln als auch mit Lanthancarboxylat behandelt wurde: Fluoreszenzmikroskopisches Bild des Gewebes (A), qualitative Eisenverteilung im Gewebe (B), quantitative Verteilungen von Lanthan (C) und Gadolinium (D).⁷⁾

Diese Untersuchungen lassen sich besonders einfach mit der ICP-MS-Analytik bei aufgeschlossenen Gewebeproben durchführen. Noch aussagekräftiger ist allerdings die orts aufgelöste Elementanalytik mit Laserablations(LA)-ICP-MS, bei der Gewebedünnschnitte durch einen ultra-



violetten Laser linienweise ablatiert werden. Das entstehende Aerosol gelangt mit einem Heliumstrom ins ICP-MS, und die Quantifizierung erfolgt durch matrixangepasste Standards auf Basis von Gelatine.

Gadoliniumhaltige Kontrastmittel stellen somit eine interessante Substanzgruppe dar, an der man den Transfer eines Pharmazeutikums vom menschlichen Körper in die aquatische Umwelt und zurück in den Körper eindrucksvoll mit analytischen Methoden verfolgen kann. Das Metallatom ist hierbei als Marker und in Kombination mit der ICP-MS in der Lage, diese Substanzen selektiv und nachweisstark in verschiedenen Proben nachzuweisen.

Karolin Sommer, Patrick Bücken
und Uwe Karst
Universität Münster

Literatur

- 1) L. Telgmann, C.A. Wehe, M. Birka, *Speciation and Isotope Dilution Analysis of Gadolinium-Based Contrast Agents in Wastewater*, *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 11929–11936. DOI: 10.1021/es301981z
- 2) M. Rogosnitzky, S. Branch, *Gadolinium-Based Contrast Agent Toxicity: A Review of Known and Proposed Mechanisms*, *BioMetals* 2016, 29, 365–376. DOI: 10.1007/s10534-016-9931-7
- 3) V.M. Runge, *Dechelation (Transmetalation): Consequences and Safety Concerns with the Linear Gadolinium-Based Contrast Agents, in View of Recent Health Care Rulings by the EMA (Europe), FDA (United States), and PMDA (Japan)*. *Invest. Radiol.* 2018, 53, 571–578. DOI: 10.1097/RLI.0000000000000507
- 4) M. Birka, C.A. Wehe, O. Hachmöller, M. Sperling, U. Karst, *Tracing Gadolinium-Based Contrast Agents from Surface Water to Drinking Water by Means of Speciation Analysis*, *J. Chromatogr. A* 2016, 1440, 105–111. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.02.050
- 5) M. Bau, P. Dulski, *Anthropogenic Origin of Positive Gadolinium Anomalies in River Waters*, *Earth Planet. Sci. Lett.* 1996, 143, 245–255. DOI: 10.1016/0012-821x(96)00127-6
- 6) A.-S. Lemmes, *Master Thesis*, University of Münster, 2017.
- 7) P. Bücken, H. Richter, A. Radbruch et al., *Deposition Patterns of Iatrogenic Lanthanum and Gadolinium in the Human Body Depend on Delivered Chemical Binding Forms*, *J. Trace Elem. Med. Biol.* 2021, 63, 126665. DOI: 10.1016/j.jtemb.2020.126665

Von Mikro bis Nano

Plastikpartikel in der Umwelt identifizieren

■ Mikroplastik ist ubiquitär und persistent – man betrachte nur die vielen Studien, in denen Mikroplastik an den verschiedensten Orten und in allen Kompartimenten gefunden wird (Abbildung 1). Zumeist bilden sich die kleinen Partikel, Fasern und Fragmente aus größerem Makroplastik, beispielsweise durch Verwitterung. Die teils sehr komplexen Wege, die Mikroplastik in der Umwelt zurücklegt, sind nicht vollständig ergründet. Es zeigt sich jedoch, dass ein großer Anteil über unsere Fließgewässer in die Ozeane gespült wird. Die Gefahr von Mikroplastik in der Umwelt lässt sich im Allgemeinen auf zwei Faktoren zurückführen. Zum einen besteht der Verdacht, dass die Mikropartikel andere Schadstoffe aufnehmen, transportieren und wieder freisetzen können. Zum anderen wurde bereits gezeigt, dass Lebewesen Mikroplastik aufnehmen und im schlimmsten Fall nicht mehr ausscheiden können.

Mikroplastik ist seit Jahren ein dominierendes Thema der Umweltschutzanalytik und wird nicht nur in der Wissenschaft, sondern auch in der breiten Gesellschaft – speziell in den Auswirkungen und Konsequenzen – immer wieder diskutiert. Das Forschungsfeld Mikroplastik erstreckt sich dabei neben der Umweltschutzanalytik über viele Fachdisziplinen wie Medizin, Toxikologie, Verfahrenstechnik, Polymerchemie und Mikrobiologie.

Was ist Mikroplastik?

■ Noch vor zehn Jahren hat man Mikroplastikpartikel aus Umweltproben größtenteils rein visuell identifiziert und charakterisiert. Allerdings wurden dabei zumeist größere Partikel und Fragmente im Bereich > 1 mm untersucht. Der Leitfaden „Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas“ (2013) der Europäischen Kommission schlägt für solche Klassifizierungen entsprechende Kriterien wie Typ, Form, Alterungs-



Abb. 1. Plastikpartikel sind in der Umwelt allgegenwärtig.
(Foto: S. Glinka / BUND)

zustand und Farbe vor und unterlegt sie mit Beispielen. Diese Methode der visuellen Kategorisierung ist sehr zeitintensiv und daher nur für eine kleine Zahl Partikel praktikabel. Die Ergebnisse bzw. die Antwort auf die Frage: „Handelt es sich bei einem Partikel um Mikroplastik?“ sind darüber hinaus sehr stark vom Know-how des Analytikers oder der Analytikerin abhängig und oftmals nicht eindeutig, was u.a. Teresa Rocha-Santos und Armando Costa Duarte ansprechen.¹⁾ Um welche Polymere es sich bei den beprobten Materialien handelt, lässt sich überdies oftmals nicht aufklären.

In diesem Zusammenhang spielen besonders spektroskopische Methoden wie Infrarot- und Raman-Spektroskopie eine wichtige Rolle. Mit ihnen lässt sich das Material einzelner Mikropartikel identifizieren. Jedes Material besitzt ein charakteristisches Infrarot- bzw. Raman-Spektrum, welches sich mithilfe einer Spektren-Bibliothek abgleichen lässt (Abbildung 2).

Allerdings sind beide Verfahren anfällig für Verunreinigungen oder Modifikationen der Partikeloberflächen durch Alterungsprozesse. Dies können z.B. Oxidationen, Biofilme oder Ablagerungen anderer natürlicher organischer Materialien sein, die unter Umständen zu einer signifikanten Veränderung der Messdaten führen. Dies erschwert die Interpretation



der Spektren erheblich. Aus diesem Grund werden die Mikroplastikproben für gewöhnlich z.B. mit Kalilauge, speziellen Enzymlösungen und/oder Wasserstoffperoxid behandelt, um die Partikeloberflächen zu reinigen.²⁾ Eine solche Behandlung ist allerdings zeit- und ressourcenintensiv und beansprucht besonders sehr kleine Mikroplastikpartikel oder -fasern stark, was sie verändern und zerstören kann.³⁾

Integrale und bildgebende Messmethoden

■ Für die Umweltschutzanalytik werden zunehmend größere Probenmengen untersucht, die immer kleinere und immer mehr Partikel enthalten. Für gewöhnlich steigt dadurch der Messaufwand signifikant; aufbereitete Proben können mehrere tausend Partikel enthalten, sodass eine Einzelpartikeluntersuchung nicht zweckdienlich ist. Bei solchen Fragen bieten sich bildgebende oder integrale instrumental-analytische Messverfahren an; etabliert haben sich vor allem Infrarot- und Raman-Mikrospektrophotometrie (μ FTIR, μ Raman) sowie Thermoextraktion-Desorption- und Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TED-GC-MS, py-GC-MS).

Bei den beiden bildgebenden schwingungsspektroskopischen Verfahren werden die Mikroplastik zunächst auf einem feinen Filter nach Abtrennung störender Nicht-Mikroplastik-Fragmente angereichert. Dazu eignen sich Ansätze der dichte-basierten Trennung oder der hydrophobizitätsbasierten Flotationsverfahren (Abbildung 3).^{4,5)}

Die Filter lassen sich dann automatisiert entweder vollständig oder stichprobenartig untersuchen.^{6,7)} Nach wie vor sind solche Untersuchungen aber sehr zeitintensiv und benötigen je nach Methode mehrere Stunden bis Tage. Während μ FTIR aufgrund der hohen Wellenlänge physikalisch auf Mikroplastik $> 10 \mu\text{m}$ beschränkt ist, lassen sich mit μ Raman auch kleinere Partikel bis $1 \mu\text{m}$ und teils darunter analysieren.

Die chromatographischen Verfahren TED-GC-MS und py-GC-MS sind zumeist deutlich schneller und benötigen in der Regel nur ca. 30 Minuten. Hier lässt sich eine kleine Menge der Probe von wenigen Milligramm bis zu einem Gramm weitestgehend ohne Probenvorbereitung direkt untersuchen. Mit hoher thermischer Energie entstehen in beiden Verfahren aus den Mikroplastikpartikeln charakteristische Molekülfragmente, die anschließend im GC aufgetrennt und im MS analysiert werden. Die Nachweisgrenzen der TED-GC-MS liegen für die gängigen Kunststoffe bei zwischen $0,2 \mu\text{g}$ und $2,0 \mu\text{g}$.⁸⁾ Zum Vergleich: Das entspricht in etwa einem sphärischen

Polyethylenpartikel mit einem Durchmesser von $80 \mu\text{m}$. Allerdings spielt die Partikelgröße bei TED- und py-GC-MS keine Rolle, sodass sich theoretisch auch Nanoplastik untersuchen lässt, sofern eine ausreichend große Masse in der Probe vorhanden ist. Ein besonderer Vorteil ist, dass sich auch Autoreifenabrieb erfassen lässt, was aufgrund des hohen Rußanteils bei FTIR und Raman oft ein Problem darstellt. Autoreifenabrieb gilt als vermutlich größte Fracht von Mikroplastik in der Umwelt; allein in Deutschland werden nach Berechnung des Reifenverbrauchs schätzungsweise 100 000 Tonnen pro Jahr emittiert. →

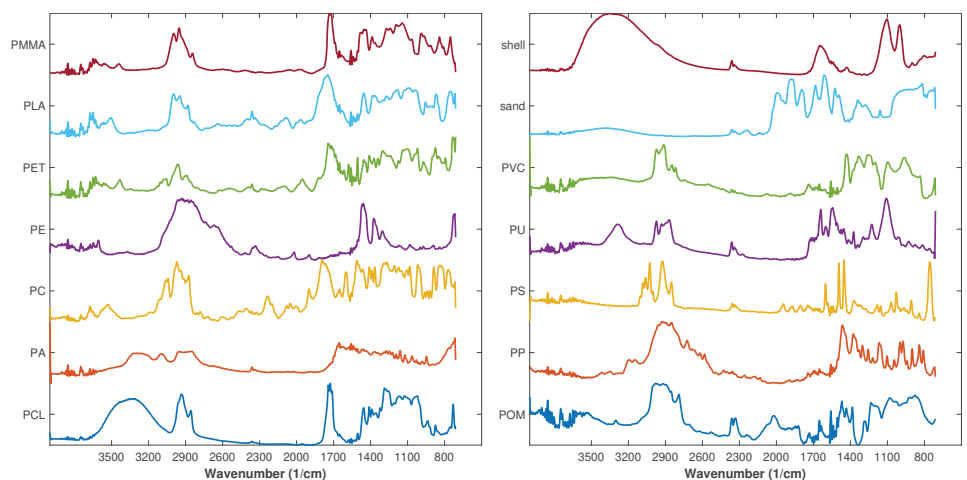


Abb. 2. Referenzspektren (FTIR) von Kunststoffen und Matrixbestandteilen

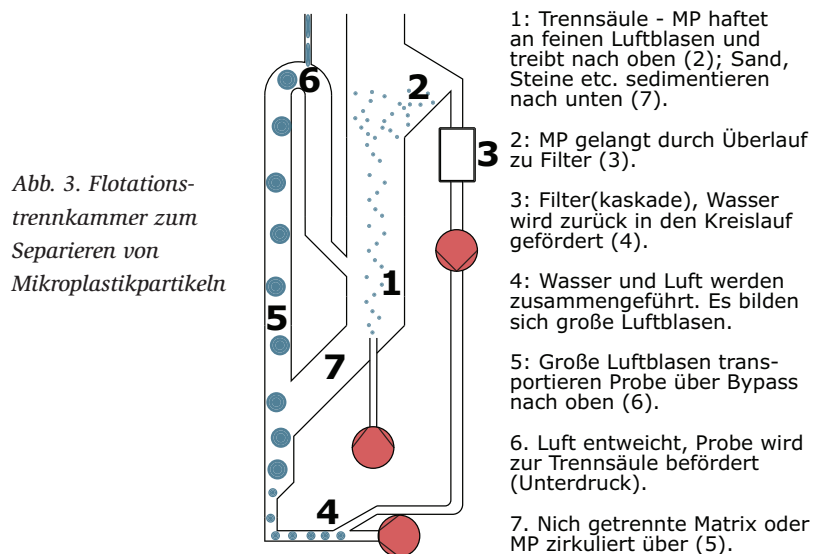


Abb. 3. Flotations-trennkammer zum Separieren von Mikroplastikpartikeln



Problemkind Datenauswertung

Die letzten Jahre haben deutlich gezeigt, dass bei Fragen rund um Mikroplastik in der Umweltschutzanalytik immer größere und komplexere Datenmengen aufgenommen werden. Diese lassen sich verständlicherweise immer weniger rein manuell auswerten und erfordern neue Auswertungsmethoden, die sich voll- oder zumindest teilautomatisieren lassen – ein Trend, der nicht auf dieses Themenfeld begrenzt ist, sondern ein natürlicher Begleiter der Digitalisierung und Technisierung. Eine besonders große Herausforderung für die Umweltschutzanalytik besteht aber darin, Auswertungsmethoden höchster Robustheit zu entwickeln, da konventionelle Datenbank- bzw. Spektrenbibliotheksabgleiche bei den hoch variablen, verunreinigten und teils stark gealterten Proben schnell an ihre Grenzen stoßen (Abbildung 4).

Neueste Ansätze des Autors sowie von Benedikt Hufnagel et al. entfernen sich von der konventionellen Berechnung eines Hit-Quality-Index durch Korrelationskoeffizient, Euklidischer Distanz oder Cauchy-Schwarz-Ungleichung und entwickeln neue multivariate Verfahren, die robuste Mustererkennung oder Random Forest einbeziehen.^{9,10)} Anhand vieler Realproben zeigen sie, dass konventionelle Auswertungsverfahren besonders bei stark gealtertem Mikroplastik nur eingeschränkt verwendet werden sollten,

neue robustere Methoden aber durchaus gut funktionieren. Die Entwicklung, aber auch Anwendung solcher komplexeren Auswertungen erfordert jedoch viel Erfahrung und Zeit, was unglücklicherweise viele unterschätzen. Passend dazu schrieb Richard G. Brereton: „Many laboratory scientists view data analysis as a hobby – the last thing performed when writing up a paper or report on a Friday afternoon. They often spend months or years acquiring data and at the very last minute produce some sort of statistical analysis to include in their paper to please referees and editors.“¹¹⁾

Nanoplastik und zukünftige Herausforderungen

Nanoplastik zu identifizieren und zu charakterisieren ist messtechnisch schwierig: Zwar kann die Gesamtmasse der Polymere mit TED-GC-MS untersucht werden, toxikologische Informationen wie Partikelgröße lassen sich so aber nicht ermitteln. Hinzu kommt, dass die Nachweisgrenze für kleine Mengen Nanoplastik kaum ausreichen dürfte. Christian Schwaferts et al. haben in einem Pilotprojekt eine Kopplung von Feldflussfraktionierung und online- μ Raman entwickelt, welche Nanoplastik der Größe nach auf trennt und mit der Technik der optischen Pinzette analysiert.¹²⁾

Eine immer noch große Herausforderung ist die oft geforderte Harmonisierung und Nachvollziehbarkeit

von Methoden und Messergebnissen, was sicherlich nicht nur für das Thema Mikroplastik eine Rolle spielt. Besonders bei der Datenbehandlung und -auswertung sind viele Publikationen noch immer sehr zurückhaltend, wenn es darum geht, Vorgehensweisen und Einstellungsparameter detailliert zu beschreiben. Dadurch ist es teilweise schwer, Studien zu vergleichen, was die Notwendigkeit unterstreicht, Leitfäden in diesen Punkten gegebenenfalls nachzuschärfen.

Gerrit Renner

Instrumentelle Analytische Chemie

Universität Duisburg-Essen

gerrit.renner@uni-due.de

Literatur

- 1) T. Rocha-Santos, A. C. Duarte, *Trac-Trend Anal Chem* 2015, 65, 47–53.
- 2) J. C. Prata, J. P. da Costa, A. C. Duarte, T. Rocha-Santos, *Trac-Trend Anal Chem* 2019, 110, 150–159.
- 3) A. Dehaut, A. L. Cassone, L. Frere, L. Hermabessiere, C. Himber, E. Rinnert, G. Riviere, C. Lambert, P. Soudant, A. Huvet, G. Duflos, I. Paul-Pont, *Environ Pollut* 2016, 215, 223–233.
- 4) H. K. Imhof, J. Schmid, R. Niessner, N. P. Ivleva, C. Laforsch, *Limnol Oceanogr-Meth* 2012, 10, 524–537.
- 5) G. Renner, A. Nellessen, A. Schwiers, M. Wenzel, T. C. Schmidt, J. Schram, *Methods* 2020, 7.
- 6) S. Pimpke, C. Lorenz, R. Rascher-Friesenhausen, G. Gerdt, *Anal Methods-Uk* 2017, 9, 1499–1511.
- 7) C. Schwaferts, P. Schwaferts, E. von der Esch, M. Elsner, N. P. Ivleva, *Anal Bioanal Chem* 2021, 413, 3625–3641.
- 8) U. Braun, P. Eisentraut, K. Altmann, M. Kittner, E. Dümichen, K. Thaxton, E. Kleine-Benne, T. Anumol, 2020.
- 9) G. Renner, P. Sauerbier, T. C. Schmidt, J. Schram, *Anal Chem* 2019, 91, 9656–9664.
- 10) B. Hufnagel, D. Steiner, E. Renner, M. G. Löder, C. Laforsch, H. Lohninger, *Anal Methods-Uk* 2019, 11, 2277–2285.
- 11) R. G. Brereton, *Journal of Chemometrics* 2014, 28, 749–760.
- 12) C. Schwaferts, V. Sogne, R. Welz, F. Meier, T. Klein, R. Niessner, M. Elsner, N. P. Ivleva, *Anal Chem* 2020, 92, 5813–5820.

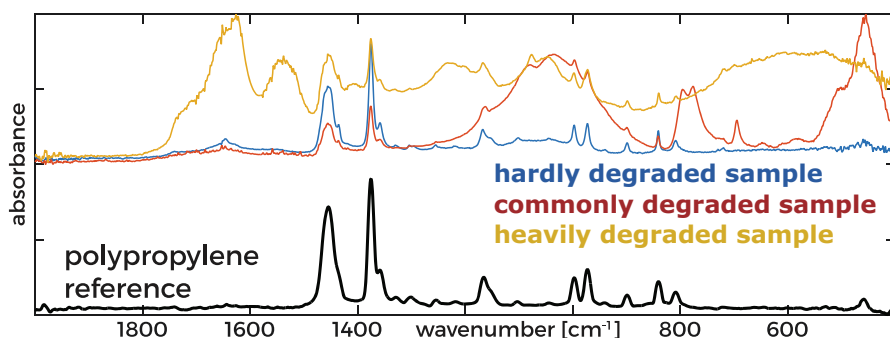


Abb. 4. Der Vergleich von FTIR-Spektren eines gealterten und neuartigen Polypropylenpartikels zeigt, wie stark sich Messdaten durch Verwitterungseffekte ändern können.



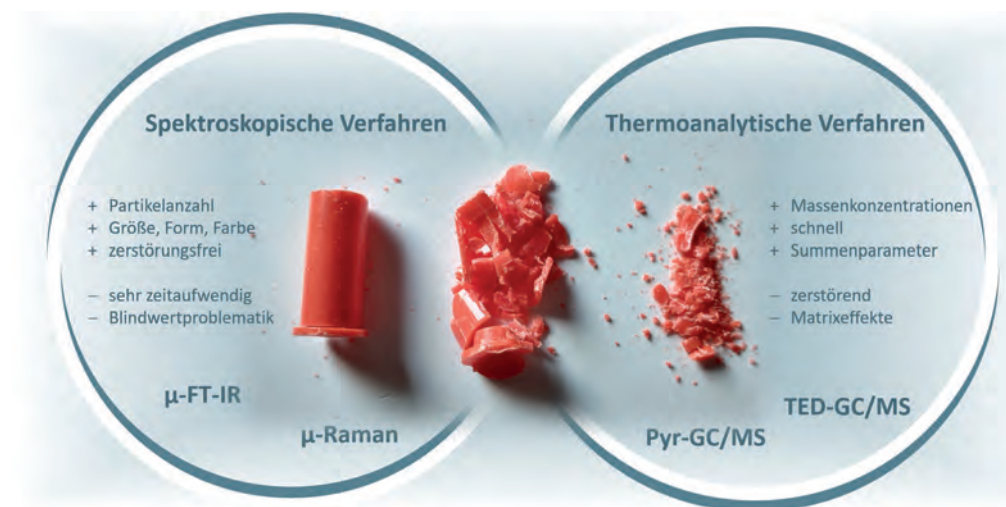
Analyse von Mikroplastik: Methoden und Herausforderungen

■ Die Verschmutzung der Umwelt mit Kunststoffen hat sich zu einem globalen Problem entwickelt. Im Fokus der Umweltwissenschaften stehen hierbei vor allem kleine Kunststoffobjekte (< 5 mm) – Mikroplastik. Dieses wird entweder direkt in die Umwelt eingetragen oder entsteht durch die Fragmentierung größerer Kunststoffobjekte. Es besteht zum größten Teil aus den Massenkunststoffen Polyethylen, Polypropylen und Polystyrol. Aber auch Elastomere aus Reifen und Farbpartikel werden vermehrt in der Umwelt nachgewiesen.

Um Fragen zu Vorkommen, Transport und (öko)toxikologischer Wirkung von Mikroplastik zu beantworten, bedarf es verlässlicher Analysemethoden, um Mikroplastik quantitativ in Umweltproben nachzuweisen. Allerdings erfordern die physikochemischen Eigenschaften von Kunststoffen (z.B. extrem hohe Molekulargewichte, schlechte Löslichkeiten in vielen Lösungsmitteln) eine gänzlich andere Herangehensweise als bei niedermolekularen Kontaminanten. Zum Nachweis von Mikroplastik wurden in den letzten Jahren primär zwei Ansätze verfolgt: mikroskopische bildgebende Verfahren gekoppelt mit spektroskopischen Methoden sowie thermoanalytische Verfahren.^{1, 2)}

Spektroskopische Methoden

■ Kunststoffproben lassen sich mit aus den Materialwissenschaften bekannten Verfahren schnell und zuverlässig identifizieren: mit Infrarotspektroskopie oder Raman-Spektroskopie. Große Herausforderung ist die immense Zahl von natürlichen Partikeln in Umweltproben, die um mehrere Größenordnungen höher liegt als die Zahl der Kunststoffpartikel. Eine Anreicherung der Kunststoffpartikel oder eine Abreicherung der natürlichen Partikel lässt sich durch eine Dichteseparation erreichen: Durch Trennmedien, die auf eine spezifische Dichte eingestellt sind (z.B. gesättigte NaCl- oder ZnCl₂-



Methoden zur Untersuchung von Umweltproben auf Mikroplastik
(Graphik: Bundesanstalt für Gewässerkunde)

Lösungen) lassen sich Kunststoffpartikel von natürlichen Partikeln hoher Dichte abtrennen. Durch eine chemische/enzymatische Behandlung werden dann in einem zweiten Schritt die organischen Bestandteile abgebaut. Dies ist notwendig, um Verunreinigungen auf den Partikeloberflächen zu entfernen, eindeutige IR-Spektren zu erhalten oder störende Fluoreszenzen in der Raman-Spektroskopie zu vermeiden.

Nach diesen aufwendigen Probenvorbereitungsschritten liegen die Probenrückstände auf Filtermaterialien vor, auf denen die Mikroplastikpartikel einzeln identifiziert, vermessen und gezählt werden müssen. Durch eine Kombination von Mikroskopie und einer automatischen Partikelerkennung ist es in den letzten Jahren gelungen, Detektionsverfahren mit akzeptablen Analysenzeiten zu etablieren, welche die gesamte Filteroberfläche berücksichtigen. So lässt sich die Zahl an Mikroplastikpartikeln aufgeschlüsselt nach Polymerart, Größe und Form in einer Probe bestimmen.

Entscheidend für die Verlässlichkeit der Ergebnisse ist neben der Qualität der Spektren der Umfang der verwendeten Spektrendatenbanken. Für eine korrekte Identifizierung

sollten diese neben den Kunststoffen auch natürliche Substanzen und gealterte Kunststoffe enthalten. Durch einen längeren Aufenthalt in der Umwelt kann es zu chemischen Veränderungen an den Partikeloberflächen kommen, die zu abweichenden Spektren führen. Des Weiteren können Kunststoffinhaltsstoffe wie Additive, Füllstoffe und Farbstoffe die Identifizierung erschweren. Vor allem stark fluoreszierende oder schwarz eingefärbte Kunststoffe bereiten Probleme. Letzteres limitiert beispielsweise die Identifizierung von Reifenabriebpartikeln erheblich.

Thermoanalytische Verfahren

■ Synthetische Polymere verhalten sich beim Erhitzen anders als natürliche Substanzen, so dass sich Phasenübergangs- oder Zersetzungstemperaturen für eine Identifizierung heranziehen lassen. Dieser Ansatz funktioniert allerdings nur in gut definierten Matrices und bei hohen Polymerkonzentrationen. Ein spezifischer und empfindlicherer Ansatz ist es, die Zersetzungsprodukte zu analysieren. Werden synthetische Polymere unter Inertgasatmosphäre auf hohe Temperaturen (ca. 600 °C) erhitzt, werden durch Kettenbrüche, Eliminierungs- und Umlagerungs-



reaktionen leichtflüchtige Verbindungen frei. Diese lassen sich über gaschromatographische Verfahren erfassen. Über das Muster der freigesetzten Verbindungen ist eine Identifizierung der Polymere möglich. Als wichtigste Methoden haben sich die TED-GC/MS und Pyr-GC/MS etabliert. Durch ausgewählte sogenannte Markerverbindungen lassen sich sogar Kunststoffgemische in komplexen Umweltmatrizes quantitativ bestimmen. Die jeweiligen Markerverbindungen werden nach einer thermischen Behandlung der Proben quantitativ erfasst, und über Kalibrierungen wird dann die Menge der vorliegenden Ausgangspolymere berechnet. Auf diese Weise lassen sich für die einzelnen Polymere Massenkonzentrationen beispielsweise im Mikrogramm pro Gramm ermitteln.

Voraussetzung für eine störungsfreie Quantifizierung ist allerdings, dass sich die ausgewählten Markerverbindungen spezifisch nur aus einem Polymer bilden, und nicht oder nur zu verschwindend geringen Anteilen aus anderen Polymeren oder natürlichen Substanzen. Zudem sollten die Bildungs- und Freisetzungsraten während der thermischen Behandlung weitgehend konstant sein. In komplexen Umweltproben sind beide Bedingungen nur bedingt gegeben. Viele thermische Zersetzungsprodukte von synthetischen Polymeren bilden sich auch aus natürlichen organischen Substanzen wie Zellulose, Lignin, Proteinen oder Fetten, was zu Überbefunden in Proben mit hohen Organikgehalten führen kann. Des Weiteren können anorganische Probenbestandteile die komplexen Vorgänge bei der thermischen Bildung der Zersetzungsprodukte beeinflussen. An katalytisch aktiven Oberflächen kann es zu Isomerisierungsreaktionen oder zur Bildung völlig anderer Produkte kommen. Diese Matrixeffekte lassen sich auch durch eine aufwendige Standardaddition nur bedingt kompensieren.

Aus diesen Gründen ist es erforderlich, die Polymere aus der Umweltmatrix zu isolieren und in eine

definierte Messmatrix einzubetten, um quantitative Ergebnisse zu erzielen. Dies lässt sich mit den bereits beschriebenen Verfahren oder schneller und effizienter über eine Lösungsmittelextraktion ermöglichen. Ein Teil der störenden organischen Matrix lässt sich mittels einer Extraktion mit Methanol bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck entfernen. Die zurückbleibenden Kunststoffpartikel können in einem zweiten Schritt mit Tetrahydrofuran aus der unlöslichen organischen und anorganischen Matrix extrahiert und an eine definierte Kieselgelmatrix gebunden werden. Bedingt durch die sehr unterschiedlichen Löslichkeiten der Polymere ist dieses Verfahren allerdings nicht für alle Kunststoffarten gleichermaßen geeignet. Insbesondere die aus Reifen freigesetzten Elastomere lassen sich kaum lösen.

Herausforderungen

■ Mikroplastik in komplexen Umweltproben zu identifizieren und zu quantifizieren stellt die Analytik vor große Herausforderungen. Spektroskopische und thermoanalytische Verfahren liefern komplementäre Ergebnisse. Mit den spektroskopischen Verfahren lassen sich Partikelzahlen bestimmen, während die thermoanalytischen Methoden Massenkonzentrationen liefern. Ein direkter Vergleich oder gar eine Umrechnung ist in den meisten Fällen nicht möglich, da die mit den spektroskopischen Methoden bestimmten Volumina der Partikel sehr ungenau sind und die exakte Dichte der einzelnen Partikel nicht bekannt ist. Auf der anderen Seite liefern die thermoanalytischen Methoden lediglich Massenkonzentrationen für die einzelnen Polymerarten. Diese können aufgrund von hohen Massenanteilen an Additiven und Füllstoffen in den Partikeln von der tatsächlichen Masse an Mikroplastik stark abweichen. Des Weiteren ist nur eine sehr grobe Einteilung in Größenfraktionen über Siebverfahren möglich.

Die neu entwickelten Methoden weisen noch zahlreiche Schwach-

stellen auf, die in zukünftigen Forschungsprojekten zu beheben sind: Im Fall der spektroskopischen Methoden unter anderen die Frage nach Probenkontaminationen. Da im Prinzip jeder einzelne Partikel erfasst wird, besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit von Überbefunden durch Kontamination der Proben mit Partikeln aus der Umgebungsluft, Labormaterialien oder Kleidung. Da sich aufgrund der immensen Partikelzahlen zumeist nur sehr kleine Aliquote der Gesamtproben analysieren lassen, können schon geringe Verunreinigungen der gemessenen Teilproben zu starken Überbefunden führen. Ein weiteres Problem ist, dass sich Polyolefine wie Polyethylen und Pflanzenbestandteile wie Wachse oder mikrobiell gebildete langkettige Kohlenwasserstoffe über ihre Spektren nur schwer unterscheiden lassen. Bei den thermoanalytischen Verfahren bedarf es weiterer umfangreicher Validierungen der Markerverbindungen und eine systematische Untersuchung von Matrixeffekten.

In den letzten Jahren wurden enorme Fortschritte gemacht, dennoch sind die aktuellen Analysenergebnisse noch mit Vorsicht zu betrachten. Gute Analytiker:innen hinterfragen stets ihre Analyseergebnisse und geben sich mit dem Erreichten nie ganz zufrieden: Es kann nie ganz ausgeschlossen werden, dass zumindest bei der Analytik im Spurenbereich doch etwas Fundamentales übersehen wurde.

*Georg Dierkes und Thomas Ternes,
Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG)
Dierkes@bafg.de*

Literatur

1. S. Pimpke, S.H. Christiansen, W. Cowger et al., *Applied Spectroscopy* 2020, 74, 1012.
2. G. Dierkes, T. Lauschke, C. Földi, *Analytical Methods for Plastic (Microplastic) Determination in Environmental Samples*. In: „The Handbook of Environmental Chemistry“ 2021, Springer, Berlin, Heidelberg.
DOI: 10.1007/698_2021_744



Die Umweltanalytik als Vorreiterin bei der hochauflösenden Massenspektrometrie

■ In der Massenspektrometrie gibt es unterschiedliche Massenanalysatoren – mit dem jeweils dazugehörigen Trennprinzip –, welche die Ionen voneinander trennen, bevor ein Detektor diese erfasst. Sind Ionen durch die Analysatoren extrem gut voneinander trennbar und sind die Ionenmassen so akkurat bestimmbar, dass man eine Summenformel bestimmen kann, dann bezeichnet man die Geräte als akkurate und hochauflösende Massenspektrometer (High-Resolution Mass Spectrometry, HRMS). Der Begriff und die Technik sind mittlerweile aus der analytischen Welt nicht mehr wegzudenken.

Man unterscheidet das Sektorfeld-Massenspektrometer, das Fourier-Transform-Ionenzyklotron-Resonanz-Massenspektrometer (FTICR), das Flugzeit-Massenspektrometer (ToF) sowie das Orbitrap-Massenspektrometer (Abbildung 1).¹⁾ Allen HRMS-Geräten ist gemein, dass sie die Ionenmassen akkurat messen (mit Abweichungen von weniger als 1–5 ppm) und eine hohe Auflösung besitzen (über 50 000). Somit lässt sich mit diesen Geräten für kleinere Moleküle (m/z bis zu 1000 Da) die jeweilige Summenformel erfassen.

Alle Geräte mit Ausnahme des Flugzeit-Massenspektrometers sind sogenannte Tandem-Massenspektrometer (MS^2), die zuvor voneinander separierte Ionen in einer Kollisionszelle fragmentieren und deren Fragmente dann ebenfalls akkurat und hochaufgelöst vermessen. Letzteres liefert neben der Summenformel der Molekül-Ionen auch die Summenformeln der Fragment-Ionen und macht es so möglich, Strukturinformationen zu erhalten. Die ToF-Systeme können in ihrer Kopplung als QToF ebenfalls zu einem MS^2 werden und Strukturinformationen liefern.

Die Entwicklung

■ Es mag Zufall sein, aber das erste HRMS, das Sektorfeld, wurde erstmals im Zeitraum um 1970 – meinem Geburtsjahr – mehrfach in der Literatur

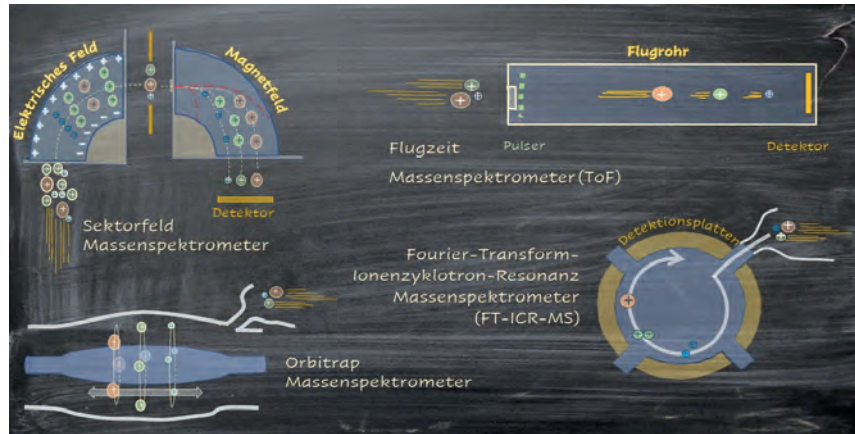


Abb. 1. Massenanalysatoren für die HRMS (Alle Illustrationen: S. Moser, Stefan Moser Process Optimization, Nußdorf am Inn)

erwähnt und in den folgenden Jahren vielfach wissenschaftlich publiziert und zitiert. Abbildung 2 zeigt die Entwicklung dieser Zitate in der wissenschaftlichen Literaturplattform Scopus, sowohl für die Massenspektrometrie im Allgemeinen als auch für das Sektorfeld, das FTICR (bzw. FT-ICR), das ToF (sowie in ihrer MS^2 -Version, dem QToF bzw. Q-ToF) und dem Orbitrap im Speziellen.

Demnach wird über den Einsatz des Sektorfelds sowie des FTICR (bzw. FT-ICR) seit etwa 20 Jahren auf einem niedrigen, aber stetigen Niveau publiziert. Dies liegt an seinem doch recht hohen Preis, dem notwendigen Know-how zum kontinuierlichen Betrieb des

Geräts und der oftmals nur für Spezial-einsätze entwickelten Anwendungen. Für das ToF (sowie seiner MS^2 -Version) und das Orbitrap hingegen sind die Publikationszahlen ab den 1990er Jahren fast exponentiell gestiegen. Dies liegt trotz des recht hohen Preises vor allem an dem generell „einfachen“ kontinuierlichen Betrieb der Geräte und ihrer breiten Nutzbarkeit. Zudem werden für diese Gerätetypen die Auswertestrategien für die immer größer werdenden Datensätze stetig weiterentwickelt, letztlich, um aussagekräftigere Ergebnisse zu erhalten. Es mag ein weiterer Zufall sein, dass die Entwicklung seit den 1990er Jahren mit einer stark steigenden Nutzung in der

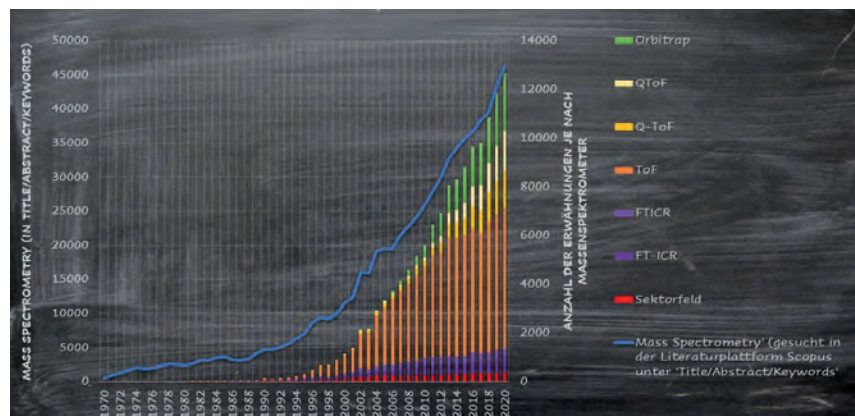


Abb. 2. Publikationen mit massenspektrometrischer Zitierung (Literatursuche in der wissenschaftlichen Literaturplattform Scopus)



Umweltanalytik einhergeht. (In dieser Zeit begann auch mein Forschungsinteresse an dieser Disziplin und nahm danach stetig zu).

HRMS wird in der Forschung stark eingesetzt – wie allerdings ein Vergleich der beiden y-Achsen in Abbil-

dung 2 zeigt, macht die HRMS-Nutzung nur etwa ein Viertel des gesamten Massenspektrometrieinsatzes in der Forschung aus. Der Großteil der Forschungsergebnisse wird vermutlich mit anderen massenspektrometrischen Techniken gewonnen oder

wurde nicht in Keyword, Titel oder Abstract in den Artikeln der Literatursuche erwähnt. (Letzteres ist übrigens ein gängiges Problem bei den Interpretationen in großen Literaturstudien).

Die Qualitätssicherung

Die korrekte Nutzung von HRMS (in MS und MS²) hängt sehr stark von der analytischen Güte der gemessenen Werte ab. Zwei wesentliche Parameter sind die Genauigkeit und die Auflösung. Eine in der Analytik oft zur Molekültrennung vorgeschaltete Chromatographie erfüllt die hohen Standards meist ebenso, etwa die Gaschromatographie (GC), Flüssigphasenchromatographie (HPLC), Ionenchromatographie (IC) oder superkritische Fluidchromatographie (SFC).

Abbildung 3 zeigt für die drei Bereiche Chromatographie, MS und MS² die analytischen Parameter, deren Qualitätssicherung und Übersetzung (oder besser Transfer) in die physikochemischen Parameter. In einer robusten Analytik ist es immens wichtig, diese Parameter in ihrer Gesamtheit wiederzugeben, etwa in einem analytischen Bericht, um diese Techniken professionell und auch akkreditiert nutzen zu können.

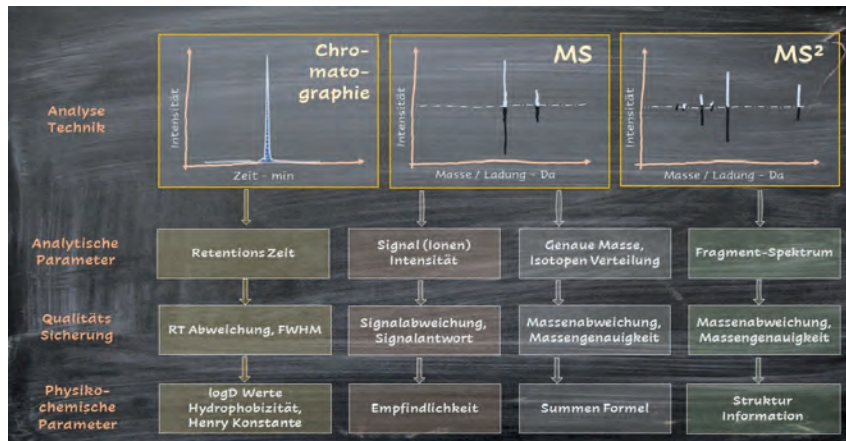


Abb. 3. Einordnung von analytischen Parametern, Qualitätssicherung und physikochemische Parametern für Chromatographie, MS und MS²

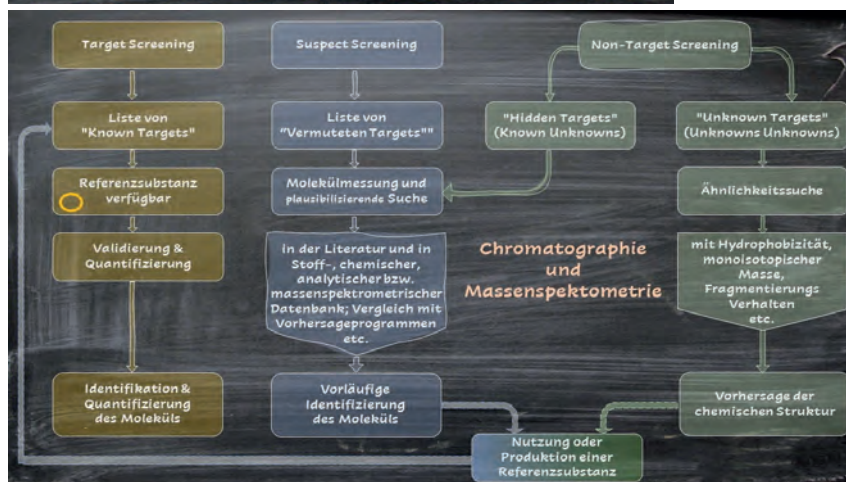
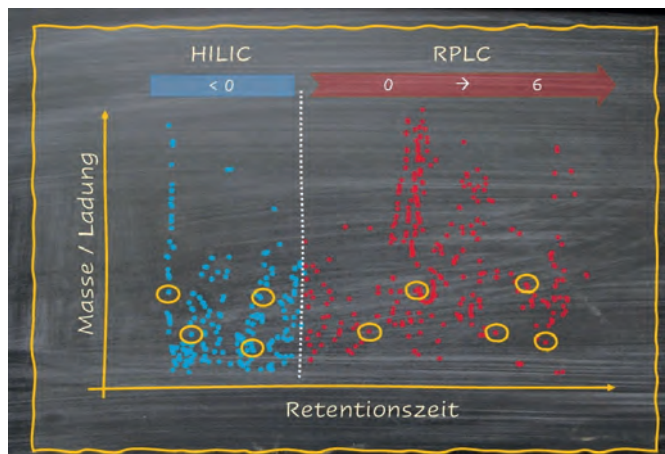


Abb.4. Oben: RT/Masse-Plot mit Unten: Einordnung des Target-Screenings, des Suspect-Screenings und des Non-Target-Screenings

Die Sichtweise

Massenspektrometer kann man so betreiben, dass sie zu bestimmten chromatographischen Zeitabschnitten bestimmte Ionenmassen und Spektren von bekannten Molekülen erfassen. Solche Moleküle lassen sich zuvor oder nach Messung von Realproben mit Referenzsubstanzen validieren; ihre Konzentration lässt sich in der Realprobe bestimmen und evaluieren. Dieses Vorgehen erfasst bekannte Substanzen somit quantitativ und wird heutzutage auch als Target-Screening bezeichnet.

Abbildung 4 zeigt einen Plot aus Retentionszeit vs. Molekularmasse (RT/Masse) mit sogenannten Features (den blauen und roten Punkten). Als Features bezeichnet man die Retentionszeit, die akkurate Molekularmasse inklusive Intensität im Detektor und eventuelle MS²-Fragmente von



bekanntes oder unbekanntes Moleköl. Die mit gelben Kreisen versehenen Features zeigen die Referenzsubstanzen und können somit direkt quantitativ verwendet werden. Der RT/Masse-Plot zeigt allerdings noch weitere Features,

a) deren Identität erwartet wurde, sich aber nicht mit Referenzsubstanzen beweisen lässt,

b) deren Identität nicht erwartet wurde und

c) deren Identität sich mit der HRMS nicht bestimmen lässt.

Ersteres bezeichnet man als Suspect-Screening (a), Letzteres als Non-Target-Screening (mit den beiden Ausrichtungen „Known Unknowns“ oder Hidden-Target-Screening (b) und „Unknown Unknowns“ (c)) (Abbildung 4, unten).

Suspect-Screening sowie „Known Unknowns“ oder Hidden-Target-Screening (aus dem Non-Target-Screening) können teilweise den gleichen Weg gehen. Das Suspect-Screening wird dabei oftmals mit voreingestellten Parametern durchgeführt und lässt sich somit auch mit nicht akkuraten und nicht hochauflösenden Massenspektrometern messen. Das Hidden-Target-Screening ist allerdings ausschließlich mit HRMS-Geräten durchführbar, nämlich in einem für das Non-Target-Screening typischen „nicht zielgerichteten“ Modus. Mit diesen Daten erfolgt eine Identifizierung oder der Versuch einer Identifizierung mit analytischen und molekularen Datenbanken und weiteren Hilfsmitteln.

Einzig die Handhabung der „Unknown Unknowns“ im „nicht zielgerichteten“ Modus ist bis heute nicht abschließend entwickelt, da molekulare Ähnlichkeitsvergleiche und andere Hilfsmittel datenanalytisch bisher schwer zu erfassen sind. Allerdings bemühen sich derzeit viele Forschungsgruppen aus dem Sektor der Computational Mass Spectrometry um solche nachhaltigen Werkzeuge.

Diese Features zeigen oft aber schon allein in ihrem Vorkommen signifikante Unterschiede zwischen Proben und erfüllen ihre Aufgabe als Marker, auch wenn man ihre Identität nicht kennt.

In der Umweltanalytik

■ Typischerweise gliedert sich die Umweltanalytik in die Sparten Luft, Wasser und Boden, welche meistens sehr unterschiedliche analytisch-chemische Ansätze benötigen. So untersucht man in der Luft oft gasförmige Moleküle und Partikel sowie partikelgebundene Moleküle, im Wasser darin gelöste Substanzen und im Boden partikelgebundene und gelöste Stoffe.

Gemeinsam ist den drei Sparten allerdings, dass Atome und Moleküle gerne als Ionen mit HRMS erfasst werden, woraus sich auf ihre Molekularzusammensetzung oder Summenformel zurückschließen lässt. Da umweltanalytische Proben meist sehr komplexe Matrices enthalten, koppelt man das HRMS in vielen Fällen mit einer vorher trennenden chromatographischen Einheit (etwa GC, HPLC, IC und SFC).

Prominente Beispiele (der jüngeren Zeit), bei denen die HRMS in der Umweltanalytik eingesetzt wurde, sind Dioxine und leichtflüchtige Moleküle in der Luft, Pharmaka und weitere anthropogene Spurenstoffe sowie deren Abbauprodukte im Wasser und im Boden. In den letzten Jahren rückten auch immer mehr die Grenzphasen in den Vordergrund, da z.B. sehr mobile und schlecht adsorbierende Moleküle mit der wässrigen Phase schnell durch Böden und so bis ins Trinkwasser wandern können. Andererseits gelangen viele Moleküle, die auf Böden aufgebracht werden, in die Luft und verteilen sich so regional und sogar weltweit. Hier leistet die HRMS in allen drei Sparten mit allen drei Screening-Techniken einen wichtigen Beitrag und löst so manche Fragen – wirft dabei aber gleichzeitig wieder viele neue Fragen auf.

Das Fazit

■ Akkurate und hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) ist eine recht teure Messtechnik, die sehr qualifizierte Analytiker:innen und Statistiker:innen benötigt, eröffnet aber bei richtigem Einsatz und professioneller Datenauswertung einen komplett neuen Blick auf die molekulare Dimension unserer Umwelt. Die

Technik wird in der Umweltanalytik gegenwärtig zu einem großen Teil schon effizient und zukunftsweisend eingesetzt; die Branche ist somit eine Vorreiterin im HRMS-Einsatz. Die Gemeinschaft der analytischen Chemie legt hier zurzeit sehr stark vor, so dass schon bald neue Sichtweisen durch die HRMS entstehen werden. In den nächsten Jahren ist somit mit vielen neuen Erkenntnissen zu rechnen; es bleibt zu hoffen, dass diese eine ebenso konsequente Interpretation und umweltpolitische Nutzung zur Folge haben.

Thomas Letzel
Analytisches Forschungsinstitut
für Non-Target Screening GmbH
(AFIN-TS)
Augsburg

Literatur

- 1) <https://de.wikipedia.org/wiki/Massenspektrometrie>
Alle Massenspektrometertypen sind hier gut beschrieben und methodisch erklärt; die Funktionsweisen sind korrekt wiedergegeben, wenn auch der Begriff HRMS nicht im massenspektrometrischen Kontext auftaucht.

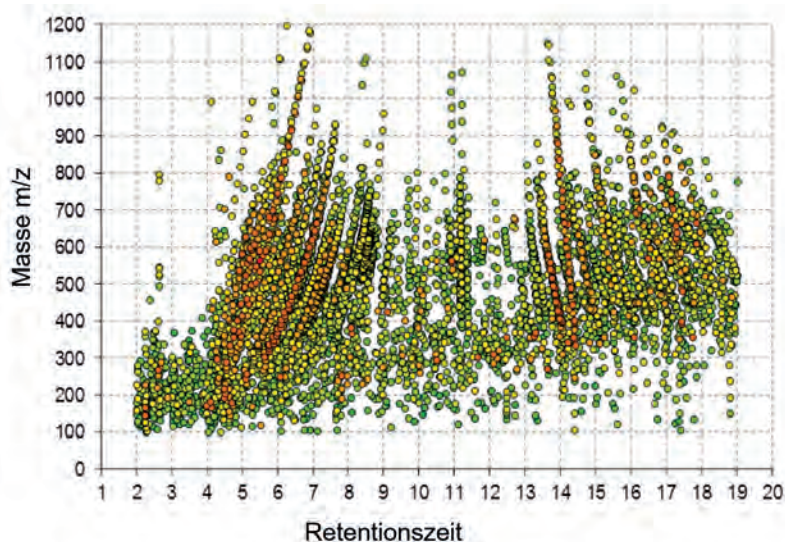


Der Siegeszug der hochauflösenden Massenspektrometrie in der Wasseranalytik

Die Massenspektrometrie ist heute aus der Analytik von Wasserproben nicht mehr wegzudenken. Entscheidend hierfür war die Kopplung des Massenspektrometers mit der Flüssigkeitschromatographie (HPLC-MS/MS) und der Verfügbarkeit von Geräten für den Routinebetrieb. Die Basis hierfür war eine stabile und robuste Ionisation wie in der Elektrospray-Ionenquelle. Dadurch eröffnete sich die Möglichkeit, polare Verbindungen, die bisher nur mit erheblichem Aufwand mit Gaschromatographie (GC-MS) analysierbar waren, direkt ohne Anreicherung in der Wasserprobe im ng/L-Bereich zu quantifizieren. Eine der ersten Normen zur anreicherungsfreien Analytik von Wasserproben mit HPLC-MS/MS war die Bestimmung von Pflanzenschutzmitteln (DIN 38407-36: 2014-09). Nach dieser Norm war auch die Anwendung der hochauflösenden Massenspektrometrie (HRMS) bereits möglich.

Technische Weiterentwicklungen bei den hochauflösenden Massenspektrometern waren neben dem Flugzeit-Massenspektrometer (TOF) insbesondere der Orbitrap, für den erste Geräte im Jahr 2005 auf den Markt kamen, und der hierfür notwendigen Softwareentwicklung. Dadurch ergaben sich neue Strategien für die Wasseranalytik: Neben der gezielten Analytik von organischen Spurenstoffen in der Wasserprobe (Target-Analytik) war es mit HRMS nun möglich, auch nicht-zielgerichtet nach Substanzen in der Wasserprobe zu suchen (Non-Target-Screening, NTS, siehe S. 30).¹⁾

Bereits 2008 präsentierte erstmals ein Vortrag bei der Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Fachgruppe in der GDCh, die Möglichkeiten des NTS mit LC-HRMS in der Wasseranalytik und die Bedeutung von Datenbanken. Als Folge gründete sich der Fachausschuss „Non-Target-Screening“ der Wasserchemischen Gesellschaft. Das anfängliche Ziel,



Punktswolke einer Abwasserprobe

eine Datenbank zur Identifizierung von Substanzen aufzubauen, hat sich hin zu den methodischen Aspekten verlagert. Dies lag auch darin begründet, dass zu Beginn nur zwei und einige Jahre später alle Fachausschussmitglieder ein LC-HRMS-System für die Analytik nutzten. Immer mehr Umweltlabore setzen das NTS routinemäßig ein. Der Fachausschuss hat im Jahr 2019 einen Leitfaden für das Non-Target-Screening in der Wasseranalytik zur Anwendung der LC-ESI-HRMS für Screening-Untersuchungen erstellt.²⁾ Dieser dient als Grundlage für die anstehende ISO-Normung der Non-Target-Analytik.

Die HRMS eröffnete die Möglichkeit, ein sehr detailliertes Bild über das Vorkommen und Verhalten organischer Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt und bei der Trinkwassergewinnung zu erhalten. Dem Traum der Analytik, eine Methode zu haben, die die Frage beantwortet, was in einer Wasserprobe enthalten ist, kommt die LC-HRMS einen großen Schritt näher. Je nach Frage oder Aufgabe sind unterschiedliche Herangehensweisen möglich.

Bei einem Suspect-Target-Screening wird aufgrund von Vorinformationen, den sogenannten Metadaten,

eine Liste relevanter Substanzen wie beispielsweise von Arzneimitteln, Pflanzenschutzmitteln oder toxischen Substanzen erstellt. Über die exakte Masse und das MS/MS-Spektrum lässt sich das LC-HRMS-Chromatogramm auf das Vorhandensein der Suspects prüfen.

Beim Non-Target-Screening müssen aus dem LC-HRMS-Datensatz der Wasserprobe mithilfe von Algorithmen chromatographische Peaks sicher erkannt werden. Diese sogenannten Features sind durch ihre akkurate Masse, Isotopenmuster, Retentionszeit und Intensität charakterisiert. Durch ausgeklügelte Messzyklen bei der HRMS-Messung kann das MS/MS-Spektrum des Features gleichzeitig in einem Chromatographielauf zusätzlich erhalten werden. Für ein Oberflächengewässer können dies mehrere tausend Features sein. Die Identifizierung erfolgt anhand von Spektrendatenbanken oder der Interpretation des Fragmentmusters. Für eine Verifizierung ist die Referenzsubstanz erforderlich. Häufig lässt sich der Großteil der detektierten Features derzeit nicht identifizieren. Zum einen sind die Verbindungen in den Spektrendatenbanken nicht vorhanden,



Referenzsubstanzen sind nicht verfügbar oder die Interpretation des MS/MS-Spektrums führt mit vertretbarem Aufwand nicht zum Ziel.

Der NTS-Ansatz mit LC-MRMS eröffnet für die Wasseranalytik neue Strategien, die darüber hinausgehen, Spurenstoffe und deren Transformationsprodukte zu identifizieren. Der Vergleich von Wasserproben, die beispielsweise hydrogeologisch, zeitlich oder prozesstechnisch korreliert sind, ermöglicht es, auch dann Informationen zu gewinnen, wenn die Features nicht identifiziert sind. Eine Stärke der NTS in der Wasseranalytik liegt in der Möglichkeit, in Probeninformationen sogenannte Metadaten bei der Datenauswertung mit einzubinden. So kann durch Vergleich der Features von Grundwasserproben entlang der Grundwasserfließrichtung festgestellt werden, welchen Einfluss beispielsweise eine Deponie, eine Altlast oder ein Schadensfall hat – auch ohne Kenntnis der Kontaminanten. Dadurch lassen sich die relevanten Features priorisieren und gezielt identifizieren.³⁾ Prozesse zur Abwasserreinigung oder Trinkwassergewinnung lassen sich mit LC-HRMS nicht nur für einzelne bekannte Substanzen im Zulauf, sondern auch für viele nicht-identifizierte Features beschreiben. Hierzu stellt man das Intensitätsverhältnis der Features zwischen Zu- und Ablauf eines Prozesses in Abhängigkeit von der Intensität dar, und teilt Features in die Kategorien „entfernt“, „nicht entfernt“ oder „neu gebildet“ ein.⁴⁾ Gerade bei der Trinkwasseraufbereitung mit Ozon gewinnt man so Hinweise auf Transformationsprodukte, die sich im Prozess bilden.

Bei der Untersuchung von Oberflächengewässern ermöglicht die LC-HRMS eine zeitnahe Überwachung auf polare Verbindungen. Ein derartiges Überwachungssystem entstand erstmals an der Rheinüberwachungsstation Weil. So werden sowohl bekannte als auch unbekannte Substanzen zeitabhängig detektiert, Auffälligkeiten erkannt

und mögliche Quellen aufgedeckt. Eine Überwachung mit LC-HRMS findet auch an der Rheinmessstation Bad Honnef durch das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW statt. Ferner gibt es eine Arbeitsgruppe bei der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) zum Einsatz der LC-HRMS in der Rheinüberwachung. Auch die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) befasst sich intensiv mit der NTS in der Gewässerüberwachung. Zudem stellen die LC-HRMS-Daten ein Archiv dar: Sobald neue Erkenntnisse vorliegen, beispielsweise neu identifizierte Features, kann man nachvollziehen, wann und wo sie in der Vergangenheit aufgetreten sind.

Mitentscheidend, um die LC-HRMS in der Wasseranalytik anzuwenden, ist neben der technischen Weiterentwicklung der Fortschritt bei der Software, etwa schnelle Algorithmen zur sicheren Peakerkennung, zum Alignment von unterschiedlichen Proben, zur Komponentisierung der Features und zur Anwendung statistischer multivariater Methoden. Um LC-HRMS-Daten laborübergreifend zu nutzen, ist es erforderlich, die Daten unterschiedlicher Herstellerplattformen auf ein gleiches Datenformat zu bringen.

Momentan ist es noch eine Herausforderung, die LC-HRMS für die Analytik hochpolarer Stoffe anzuwenden. Neben neuen Anreicherungstechniken ist die Kopplung der HRMS mit anderen Trenntechniken erforderlich, etwa HILIC, Ionenchromatographie, Kapillarzonen-elektrophorese oder überkritische Flüssigkeitschromatographie (SFC). Ein zukünftiger Schwerpunkt der Analytik ist es zudem, NTS-Daten mit Daten der Wirkungsbezogenen Analytik (WBA, siehe S. 34) zu verknüpfen, beispielsweise zur Priorisierung von Features.⁵⁾

Die HRMS ermöglicht es der Wasseranalytik, das Vorkommen und Verhalten unterschiedlicher organischer Spurenstoffe beispielsweise von Arzneimitteln, Haushaltschemi-

kalien und Pflanzenschutzmitteln sowie deren Transformationsprodukten in der Umwelt zu verfolgen. Aus den Daten ergaben sich bereits viele neue Erkenntnisse, aber auch noch bestehende Wissenslücken treten zutage. Nötig ist ein stärkerer LC-HRMS-Datenaustausch und die Vernetzung zwischen den Laboratorien, um die kollektive Intelligenz, auch Schwarmintelligenz genannt, zu nutzen und dadurch Wissenslücken zu verringern.

Wolfgang Schulz

Zweckverband Landeswasserversorgung,

Langenau

Leiter des Fachausschusses

„Non-Target-Screening“ in der
Wasserchemischen Gesellschaft

Literatur

- 1) M. Krauss, H. Singer, J. Hollender, *LC-high resolution MS in environmental analysis: from target screening to the identification of unknowns*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2010, 397, 943–951.
- 2) W. Schulz, T. Lucke et al., *Non-Target-Screening in der Wasseranalytik – Leitfaden zur Anwendung der LC-ESI-HRMS für Screening-Untersuchungen*, 2019, Download unter www.wasserchemische-gesellschaft.de
- 3) A. Müller, W. Schulz, W. K. L. Ruck, W. H. Weber, *A new approach to data evaluation in the non-target screening of organic trace substances in water analysis*, *Chemosphere* 2011, 85, 1211–1219.
- 4) T. Bader, W. Schulz, K. Kümmerer, R. Winzenbacher, *LC-HRMS data processing strategy for reliable sample comparison exemplified by the assessment of water treatment processes*, *Analytical Chemistry* 2017, 89, 13219–13226.
- 5) L. Stütz, W. Schulz, R. Winzenbacher, *Identification of acetylcholinesterase inhibitors in water by combining two-dimensional thin-layer chromatography and high-resolution mass spectrometry*, *Journal of Chromatography A* 2020, 1624, 461239.



Der Blick aufs Ganze

Mit der wirkungsbezogenen Analytik anthropogene Einträge in Oberflächengewässer bewerten

■ Die Verunreinigung von Gewässern mit Medikamenten und Chemikalien ist ein Problem für aquatische Ökosysteme und die menschliche Gesundheit. Da bekannte und unbekannte Schadstoffe in der Umwelt jedoch nicht isoliert vorkommen, sondern in komplexen Stoffgemischen, braucht es eine umfassende und sensitive Analytik, um das Risiko realistisch einzuschätzen.¹⁾ Um die Wasserqualität oder die Effizienz von Wasseraufbereitungsverfahren zu bewerten, muss man nicht nur einzelne Verbindungen und potenzielle Transformationsprodukte identifizieren sowie chemische Prozesse aufklären, sondern auch die biologischen Wirkungen der Substanzen oder einer gesamten Umweltprobe analysieren.²⁾ Die wirkungsbezogene Analytik (WBA) ermöglicht es, Effekte entlang verschiedener Endpunkte sowohl von einzelnen Spurenstoffen als auch von unbekanntem Gemischen zu bestimmen. Mit ihr lässt sich die Wasserqualität ganzheitlich betrachten, ohne dafür die für einen bestimmten Effekt verantwortliche Substanz zu identifizieren. Nichtsdestotrotz will man auch einzelne bekannte oder unbekannte Effektverursacher identifizieren, um deren Quellen und Einleiter zu benennen. Nur so lassen sich Oberflächengewässer und Abwasserbehandlungsverfahren umfassend charakterisieren und Maßnahmen treffen, um Schadstoffeinträge zu reduzieren. Vor diesem Hintergrund ist eine Kombination von effektbasierten bioanalytischen und instrumentellen Methoden sinnvoll, um Wirkungen zu bestimmen und dann zielgerichtet in biologisch aktiven Proben bekannte und unbekannte Substanzen mit Target- oder Non-Target-Analytik zu identifizieren.³⁾

Eine Schadstoffgruppe, die schon seit mehreren Jahren Gegenstand intensiver Diskussionen ist, sind endokrine Disruptoren (EDC, endo-

crine disrupting chemicals). Allgemein sind EDCs Chemikalien oder auch Mischungen von Chemikalien, die die natürliche Wirkweise des Hormonhaushalts stören und dadurch schädlich sein können. Aufgrund seiner Komplexität ist der Hormonhaushalt besonders störanfällig, und es ist schwierig, potenziell schädliche Effekte vorauszusagen.⁴⁾ Im Zuge der Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, EU2000/60; EU2008/105), die von der Europäischen Union mit dem Ziel aufgestellt wurde, bis 2027 einen „guten chemischen und ökologischen Zustand“ für alle Gewässer zu erreichen, wurde erstmals 2013 eine Beobachtungsliste (Watch-List, EU2015/495) von prioritären Stoffen erstellt, um Verbindungen und ihr potenzielles Risiko zu untersuchen. Mit Estron (E1), 17 β -Estradiol (E2) und 17 α -Ethinylestradiol (EE2) wurden auch drei hormonell aktive Substanzen aufgenommen (EU2013/39; EU2018/840). Diese Verbindungen können schon in sehr geringen Konzentrationen biologische Effekte induzieren: Für das synthetische Estrogen EE2 ermittelte man aus Fischreproduktionsstudien eine Predicted No Effect Concentration (PNEC) von 0,1 ng/L.⁵⁾ Abgeleitet wurde ein Vorschlag für eine Umweltqualitätsnorm (EQS, Environmental Quality Standard) von 0,035 ng/L.⁶⁾

Punktquellen und die vierte Reinigungsstufe

■ Kommunale Kläranlagen stellen eine maßgebliche Punktquelle für den Eintrag von Spurenstoffen dar: Da klassische mechanisch-biologische Kläranlagen nicht dafür ausgelegt sind, diese Substanzen gezielt zu eliminieren, gelangen unter Umständen ökotoxikologisch relevante Mengen in Oberflächengewässer. Will man Maßnahmen bewerten, die die Einträge vermindern, ist die erste große Herausforderung, rele-

vante Konzentrationen im Kläranlagenablauf oder im Oberflächengewässer zu detektieren. Ökotoxikologisch relevante Auswirkungen sind beispielsweise hormonelle Effekte und effektauslösende Einzelstoffe.⁷⁾

Androgene Wirkstoffe sind bislang nicht in der EU-WRRL aufgeführt. Eine Studie von Chang et al. zeigte jedoch, dass androgen aktive Verbindungen im Vergleich zu estrogenen Verbindungen einen signifikanten Anteil an der Gesamtfracht in Kläranlagenzuflüssen und sogar im behandelten Abwasser ausmachen und deshalb untersucht werden sollten.⁸⁾ Itzel et al. untersuchten genau diese estrogenen und androgenen Effekte mit WBA in einem Kläranlagenablauf einer kommunalen Kläranlage.⁹⁾ Um die hormonelle Aktivität zu bestimmen, wendeten sie Reporterassays mit den transgenen Hefezellen *Arxula adenivorans* an. Zusätzlich war das Ziel, eine weitergehende Reinigungsstufe zur Spurenstoffelimination in Form einer Ozonierung inklusive einer zusätzlichen biologischen Nachbehandlung zu bewerten. Die Kläranlage ist für 30 000 Einwohnergleichwerte ausgelegt. Tabelle 1 fasst die wichtigsten Parameter der zweistraßigen Ozonung zusammen.

Die Ergebnisse der estrogenen und androgenen Effekte zeigt Abbildung 1. Bereits nach der Ozonung werden estrogene Effekte zu über 80 % eliminiert. Eine weitere Elimination auf bis zu 90 % ist mit einer zusätzlichen biologischen Nachbehandlung möglich. Anders verhält es sich jedoch für androgene Effekte: Sie reduzierten sich bei Ozonung der gleichen Probenmatrix nicht signifikant. Ein Grund dafür könnte die 10- bis 100-fach höhere menschliche Ausscheidung von Androgenen im Vergleich zu Estrogenen sein. Die höhere Androgenkonzentration im Zulauf führt somit auch zu einer höheren Belastung des Ab-



wassers. Das zeigte auch schon die Studie von Chang et al.⁸⁾

Kombination mit chromatographischer Trennung

■ Besonders vielversprechend erscheint es, die WBA mit der Hochleistungsdünnschichtchromatographie (HPTLC) zu kombinieren, da

diese besonders gut komplexe Umweltproben in mehrere Teilproben auftrennt.¹⁰⁾ Die Proben werden zunächst beispielsweise über Festphasenextraktion angereichert und auf die Dünnschichtplatte (DC-Platte) aufgebracht. Das Lösemittel verdampft und führt somit nicht zu Störungen in nachfolgenden Tests.

Effekte lassen sich dann direkt auf der DC-Platte mit ökotoxikologischen In-vitro-Tests bestimmen. Darüber hinaus können die aktiven Bereiche von der DC-Platte extrahiert werden. Aufgrund der Matrix- und Stoffreduzierung in den extrahierten Teilproben im Vergleich zur Originalprobe steigt die Wahrscheinlichkeit, mit nachfolgenden massenspektrometrischen Methoden die Substanzen zu identifizieren, die für die vorher getesteten Wirkungen verantwortlich sind. Außerdem erhält man ein visuell gut darstellbares spezifisches Effektmuster jeder Probe auf der DC-Platte, über die sich verschiedene Probenahmestellen vergleichen lassen.

Am Institut für Energie- und Umwelttechnik kombinieren wir ein transgenes Reporterassay mit der HPTLC, um estrogenen, androgenen und gestagenen Wirkungen gleichzeitig zu bestimmen (Yeast Multi Endocrine-Effect Screen, YMEES).¹¹⁾ Dazu werden drei Stämme von *Arxula adenivorans* in einer gemeinsamen Suspension auf die Platte aufgetragen. Die Hefen produzieren, sobald ein hormonell aktiver Stoff an die entsprechenden Rezeptoren bindet, Fluoreszenzproteine. Deren Fluoreszenz lässt sich dann auf der DC-Platte bei verschiedenen

Parameter	Wert
Flussrate (maximum)	200 m ³ /h (je Straße)
Flussrate (Mittelwert bei Trockenwetter)	120 m ³ /h (je Straße)
pH (Zulauf Ozonung)	7,4 (Mittelwert)
Mittlere hydraulische Verweilzeit	30 Minuten
Ozoneintrag	Pumpe-Venture-Injektor-System
Ozondosis	3 mg/L (Durchflussproportional)
Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	8 ± 2 mg/L
z _{spec} (Ozondosis bezogen auf den DOC)	0,3 - 0,7 mgO ₃ /mgDOC

Tab. 1. Einstellungen und Parameter der Ozonnachbehandlung

Proben	Wirkung	R _F	Intensität (AU)	SA
Nach RÜB	Estrogen	0,47 ± 0,02	5300 ± 760	760
	Androgen	0,52 ± 0,02	1300 ± 95	95
	Gestagen	0,63 ± 0,01	1600 ± 500	500
Nach KA	Estrogen	0,41 ± 0,03	2700 ± 570	570

Tab. 2. Mit HPTLC-YMEES ermittelte endokrine Effekte in einem Fließgewässer nach Regenüberlaufbecken (RÜB) und nach Kläranlage (KA). Angegeben ist die jeweilige endokrine Wirkung, der mittlere Retardationsfaktor (RF) der entsprechenden Bande auf der DC-Platte und die mittlere Intensität der Effektpeaks (AU).

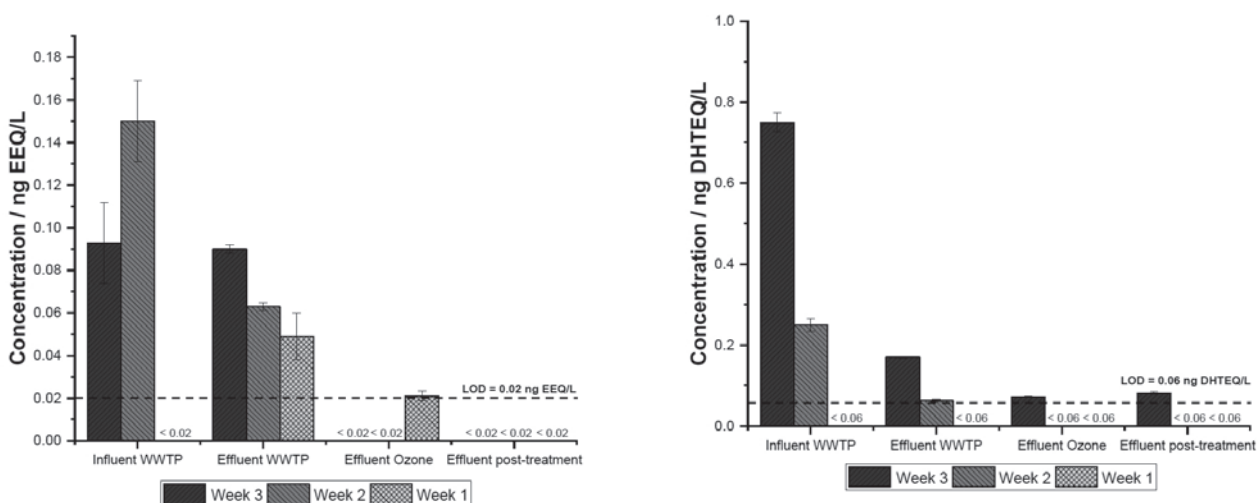


Abb. 1. Estrogene (A) / Androgene (B), Aktivität vor und nach den jeweiligen Behandlungsschritten. Ozone dose week 3: z_{spec} = 0,7 mg O₃/mg DOC, week 2: z_{spec} = 0,5 mg O₃/mg DOC, week 1: 0,3 mg O₃/mg DOC, WWTP = Wastewater Treatment Plant, LOD = Limit of Detection, EEQ = 17β-Estradiol Equivalent, DHTEQ = Dihydrotestosterone Equivalent.⁹⁾



Wellenlängen detektieren. Tabelle 2 zeigt, wie estrogene, androgene und gestagene Effekte in einem Fließgewässer flussabwärts eines Regenüberlaufbeckens (RÜB) und flussabwärts einer Kläranlage (KA) nachgewiesen und verglichen wurden: Das RÜB zeigt einen größeren Einfluss auf die hormonellen Wirkungen im Gewässer als die KA im Untersuchungsgebiet. Flussabwärts der KA wurde ein estrogener Effekt nachgewiesen. Flussabwärts des RÜB wurde ein estrogener Effekt mit vergleichbarem Retardationsfaktor, aber deutlich höherer Intensität gemessen, sowie auch eine androgene und gestagene Wirkung. Hier wird deutlich, wie Überlaufereignisse im Kanalnetz bei Regenwetter die Oberflächengewässer hormonell belasten können.¹²⁾

Nicolai Bätz, Fabian Itzel,
Michelle Klein, Jochen Türk
Institut für Energie- und
Umwelttechnik e.V. (IUTA), Duisburg
und
Torsten C. Schmidt, Instrumentelle
analytische Chemie, Fakultät für
Chemie, Universität Duisburg-Essen

Literatur

- 1) B. I. Escher, H. M. Stapleton, E. L. Schymanski, *Tracking complex mixtures of chemicals in our changing environment. Science* 2020, 367, 388–392.
- 2) R. Altenburger, S. Ait-Aissa, P. Antczak et al., *Future water quality monitoring-adapting tools to deal with mixtures of pollutants in water resource management. Science of the total Environment* 2015, 512–513:540–551.
- 3) E. Doyle, A. Biales, M. Focazio, D. Griffin, K. Loftin, V. Wilson, *Effect-Based Screening Methods for Water Quality Characterization will augment conventional Analyte-by-Analyte Chemical Methods in Research as well as Regulatory Monitoring. Environmental Science and Technology* 2015, 49, 13906–7.
- 4) O. J. Ojogoro, M. D. Scrimshaw, J. P. Sumpter, *Steroid hormones in the aquatic environment. Science of the Total Environment* 2021, 792, 148306.
- 5) D. J. Caldwell, F. Mastrocco, P. D. Anderson, R. Länge, J. P. Sumpter, *Predicted-no-effect concentrations for the steroid estrogens estrone, 17 β -estradiol, estriol, and 17 α -ethinylestradiol. Environmental Toxicology and Chemistry* 2012, 31, 1396–406.
- 6) P. Y. Kunz, C. Kienle, M. Carere, N. Homazava, R. Kase, *In vitro bioassays to screen for endocrine active pharmaceuticals in surface and waste waters. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 2015, 106, 107–15.
- 7) S. D. Richardson, S. Y. Kimura, *Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. Analytical Chemistry* 2020, 92, 473–505.
- 8) H. Chang, Y. Wan, S. Wu, Z. Fan, J. Hu, *Occurrence of androgens and progestogens in wastewater treatment plants and receiving river waters: comparison to estrogens. Water Research* 2011, 45, 732–40.
- 9) F. Itzel, N. Baetz, L. Hohrenk, L. Gehrman, D. Antakyali, T. C. Schmidt, J. Tuerk, *Evaluation of a biological post-treatment after full-scale ozonation at a municipal wastewater treatment plant. Water Research* 2020, 170, 115316.
- 10) G. E. Morlock, *High-performance thin-layer chromatography combined with effect-directed assays and high-resolution mass spectrometry as an emerging hyphenated technology: A tutorial review. Analytica Chimica Acta* 2021, 338644.
- 11) A. Chamas, H. T. M. Pham, M. Jähne, K. Hettwer, S. Uhlig, K. Simon, A. Einspanier, K. Baronian, G. Kunze, *Simultaneous detection of three sex steroid hormone classes using a novel yeast-based biosensor. Biotechnology and Bioengineering* 2017, 114, 1539–49.
- 12) N. Bätz, L. Rothe, V. Wirzberger, B. Sures, T. C. Schmidt, J. Tuerk, *High-performance thin-layer chromatography in combination with a yeast-based multi-effect bioassay to determine endocrine effects in environmental samples. Anal Bioanal Chem.* 2021, 413, 1321–35.

Danksagung

Wir danken dem Ministerium für Kultur und Wissenschaft (MKW NRW, Düsseldorf) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Graduiertenkollegs Future Water.

Hochpolar ist ein Problem

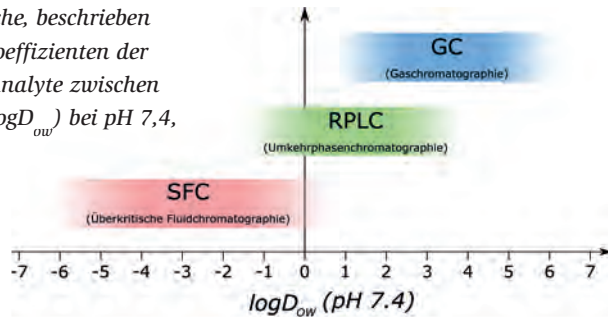
Persistente und mobile Spurenstoffe im Wasserkreislauf

Um eine hohe Wasserqualität sicherzustellen, untersuchen Länderbehörden, große Wasserversorger und Auftragslabore das Wasser auf viele organische Spurenstoffe. Hierbei werden vor allem Pestizide und deren Metabolite im Grundwasser sowie Arzneimittel in Kläranlagenabläufen und Oberflächenwasser analysiert. Neuerdings wird das Trinkwasser auch auf eine ganze Reihe perfluorierter Verbindungen, den PFAS, in ng/L-Konzentrationen untersucht. Das geschieht meist mit Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS) auf Umkehrphasen (RPLC). Allerdings sind in der RPLC hydrophobe Wechselwirkungen dominierend für die Retention – und bei hochpolaren und damit in Wasser sehr mobilen Stoffen sind diese Wechselwirkungen oft unzureichend für eine effektive chromatographische Trennung (Abbildung 1). In der Folge eluieren sie mit anderen polaren Probenbestandteilen, der sogenannten Matrix, im Totvolumen der chromatographischen Säule, was eine zuverlässige, sensitive Analyse unmöglich macht. Deshalb braucht es für den Nachweis sehr polarer Analyte aus Wasser Spezialmethoden, etwa für das Herbizid Glyphosat und sein Abbauprodukt Aminomethylphosphonsäure (AMPA) (siehe S. 39).

Unglücklicherweise sind gerade die mobilsten der langlebigen Umweltkontaminanten für die Wasserversorgung besonders kritisch, weil weder natürliche noch technische Prozesse in der Wasseraufbereitung sie wegen ihrer geringen Sorptionsneigung und hohen Stabilität zuverlässig entfernen können.¹⁾ Hier gilt also: Je schlechter analysierbar, desto schlechter entfernbar – oder umgekehrt. Eine sehr ungünstige Kombination von Eigenschaften, denn sie führt zu einer doppelten Lücke: Bestimmte organische Verunreinigen-



Abb. 1. Polaritätsbereiche, beschrieben durch die Verteilungskoeffizienten der chromatographierten Analyte zwischen Octanol und Wasser ($\log D_{ow}$) bei pH 7,4, in denen die GC, RPCL und SFC eine Analyse ermöglichen



gen werden mutmaßlich nicht zuverlässig entfernt und zudem auch nicht bemerkt, wenn sie präsent sind.

In den vergangenen Jahren hat man deshalb chromatographische Methoden verbessert, um auch möglichst polare Spurenstoffe der LC-MS-Analytik zugänglich zu machen.²⁾

Analyse hochpolarer Spurenstoffe

■ Vielversprechende Methoden sind die mixed-mode-Flüssigchromatographie (LC) (MMLC), hydrophile Interaktions-LC (HILIC), Superkritische LC (SFC), Ionenchromatographie (IC) und Kapillarelektrophorese (CE) in Kombination mit massenspektrometrischer Detektion.³⁻⁵⁾ All diesen Methoden ist gemein, dass die treibende Kraft für die Retardation nicht mehr (alleine) hydrophobe Wechselwirkungen des Analyten mit der stationären Phase sind. So wird in der IC und MMLC eine Retention der Analyte durch ionische Wechselwirkungen erreicht, während in der HILIC zusätzlich ein Verteilungsgleichgewicht der Analyte zwischen der mobilen und einer pseudostationären, wässrigen Phase besteht. Die SFC chromatographiert polare Analyte an stationären Phasen mit polaren Oberflächen. Als mobile Phase kommt oft CO_2 im sub- oder superkritischen Zustand unter Zusatz von polaren Co-Solvents wie Methanol oder Wasser zum Einsatz.

Allerdings erfordern SFC-, IC- und CE-MS spezielle Chromatographiegeräte, während sich MMLC- und HILIC-MS auf den geläufigen LC-Systemen durchführen lassen. Mit diesen Methoden, die speziell auch für die Analyse polarer Analyte geeignet sind, wurden neue Befunde zum

Auftreten organischer Spurenstoffe im Wasserkreislauf erzielt.⁴⁻⁶⁾ Eine noch zu lösende Aufgabe bleibt die Probenanreicherung, weil sich im Unterschied zur RPLC-MS bei diesen chromatographischen Verfahren meist nur geringe Volumina von wenigen Mikrolitern der Wasserprobe injizieren lassen.

Hochpolare Transformationsprodukte

■ Ein Beispiel für die im Vergleich zur RPLC verbesserte Retention polarer Substanzen durch SFC zeigt Abbildung 2: Zwei isobare Transformationsprodukte (TPs) mit identischer Summenformel, die aus Metformin bei der Ozonierung zum Beispiel von Abwasser entstehen, werden nur mithilfe der SFC nennenswert retardiert und eluieren in scharfen Peaks in einem Abstand von über 4,5 Minuten. Dagegen werden diese beiden polaren Stoffe in der RPLC nicht basisliniengetrennt und eluieren in vergleichsweise breiten Peaks nahe des Totvolumens der Säule, wo sie in einer Realprobe nicht mehr detektier-

bar sind. Hierbei zeigt sich eine im Vergleich zur RPLC umgekehrte Elutionsreihenfolge der beiden Isobaren nach der Trennung durch SFC. Mit der SFC lassen sich also viel polare Transformationsprodukte als mit der RPLC in der Umwelt nachweisen. Bisher bleiben solche hochpolaren Transformationsprodukte unseren Blicken weitgehend verborgen.⁸⁾

Durch Transformationsprozesse kann eine unüberschaubare Zahl von Transformationsprodukten entstehen, z.B. durch mikrobielle Aktivität in der Umwelt oder in Kläranlagen. Ein Beispiel dafür sind die TPs von Hexamethoxymethylmelamin: Die Substanz selbst, als Indikator von Straßenabflüssen eingesetzt, findet sich in Flüssen zusammen mit vielen daraus abgeleiteten Transformationsprodukten. Nach der Uferfiltration findet sich stattdessen das wesentlich polarere DMMM im Uferfiltrat.⁷⁾ Dieses Beispiel zeigt, dass allein die Analyse bekannter PM-Stoffe nicht ausreichend ist.

Non-Target- und Suspect-Screening

■ Um die Wissenslücke bezüglich des Vorhandenseins von PM-Stoffen im Wasserkreislauf zu verkleinern, wurde in einem Screening neben der SFC auch die HILIC und MMLC eingesetzt: Man fahndete nach 57 priorisierten PM-Stoffen in 14 europäischen Grund- und Oberflächenwasserproben. So wurden 43 – also zwei Drittel der gesuchten Chemikalien – in

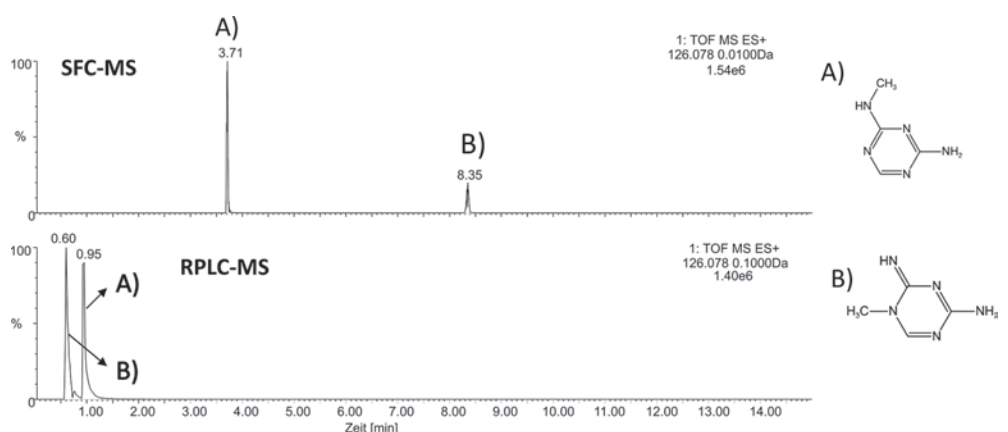
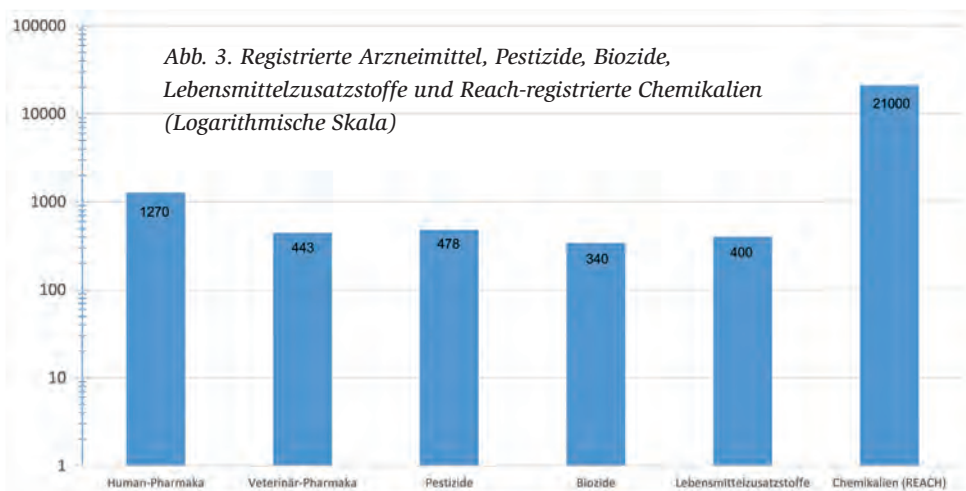


Abb. 2. Vergleich der Retention von zwei Transformationsprodukten mit m/z 126.078 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_5$), die durch Ozonierung aus Metformin entstehen; nachgewiesen mit SFC-MS (oben) und RPLC-MS (unten)



mindestens einer Probe gefunden. 23 PM-Stoffe wurden sogar erstmalig in der aquatischen Umwelt nachgewiesen, darunter Methylsulfat, 2-Acrylamino-2-methylpropan sulfonat, Benzyltrimethylammonium, Benzyl dimethylamin, Trifluoromethansulfonat, 6-Methyl-1,3,5-triazin-diamin und 1,3-Di-o-tolylguanidin.⁴⁾ Diese Stoffe fanden sich in über 50 % der Proben in Konzentrationen im unteren ng/L-Bereich bis hin zu µg/L. Es sind allesamt Industriechemikalien, also Stoffe, die unter Reach registriert sind. Die Zahl dieser Reach-Chemikalien ist ungleich größer als die der Arzneimittel oder Pestizide (Abbildung 3); damit wächst auch die analytische Herausforderung.

Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang auch die ionischen Flüssigkeiten: deren Umweltrelevanz wurde aufgrund ihrer hohen Polarität bisher kaum untersucht. So detektierte das Team um Thomas Knepper kürzlich mit HILIC-MS ein organisches Anion, das in ionischen Flüssigkeiten eingesetzt wird, erstmalig in Oberflächenwasser: Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat.⁶⁾

Suspect- und Non-Target-Screening-(NTS)-Methoden sind erforderlich, um auch bisher unbekannte Transformationsprodukte zu detektieren und zu identifizieren. Dank SFC-HRMS lassen sich diese Produkte auch detektieren, wenn sie extrem polar sind. Dies zeigen Untersuchungen zur Ozonung von Kläranlagenablauf: Mit SFC-MS ermittelte man 23 neue Ozonungsprodukte, welche

man mit RPLC-MS nicht detektierte.⁸⁾ Hier trägt die SFC-MS dazu bei, Umwandlungsprozesse und den Nutzen von Abwasserbehandlungsverfahren besser zu verstehen.

Ein Stoff kann auch verschiedene Quellen haben, sodass über verschiedene Eintragspfade additiv hohe Konzentrationen erreicht werden.⁹⁾ So hatte das Ethylsulfat, das man erst kürzlich in Abwasser durch Verwendung der SFC-HRMS in erheblichen Mengen (> 1 µg/L) aufgespürt hatte, möglicherweise diese Quellen:

- Ethylsulfat kann ein Gegenion in ionischen Flüssigkeiten sein und damit auf einen Eintrag aus einer industriellen Verwendung hinweisen.
- Es ist ein gängiges Gegenion in Pharmaka und gerade in der jetzigen Zeit auch ein Gegenion für ein Bakteriostatikum (Mecotroniumethylsulfat), welches in Desinfektionsmitteln Verwendung findet und damit eher über die Haushalte eingetragen wird.
- Darüber hinaus ist es ein Humanmetabolit von Ethanol und wird teilweise zum Monitoring des Alkoholkonsums in der „wastewater based epidemiology“ eingesetzt.

Ein Anstieg der Ethylsulfatkonzentration im Abwasser ist daher wahrscheinlich nicht nur auf den erhöhten Alkoholkonsum in Coronazeiten zurückzuführen.

Matthias Muschket, Bettina Seiwert,
Alina Seelig, Thorsten Reemtsma
Helmholtz-Zentrum für
Umweltforschung, Leipzig

Literatur

- 1) T. Reemtsma, U. Berger, H. P. H. Arp, H. Gallard, T. P. Knepper, M. Neumann, J. B. Quintana, P. de Voogt, Mind the Gap: Persistent and Mobile Organic Compounds - Water Contaminants That Slip Through, *Environ Sci Technol*, 2016, 50,19, 10308.
- 2) D. Zahn, I.J. Neuwald, T.P. Knepper, Analysis of mobile chemicals in the aquatic environment-current capabilities, limitations and future perspectives, *Anal Bioanal Chem* 2020, 412, 4763–4784.
- 3) R. Montes, J. Aguirre, X. Vidal, R. Rodil, R. Cela, J.B. Quintana, Screening for Polar Chemicals in Water by Trifunctional Mixed-Mode Liquid Chromatography–High Resolution Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 6250–6259.
- 4) S. Schulze, D. Zahn, R. Montes, R. Rodil, J. B. Quintana, T. P. Knepper, T. Reemtsma, U. Berger, Occurrence of emerging persistent and mobile organic contaminants in European water samples, *Water Research* 2019, 153, 80.
- 5) S. Schulze, H. Paschke, T. Meier, M. Muschket, T. Reemtsma, U. Berger, A rapid method for quantification of persistent and mobile organic substances in water using supercritical fluid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry, *Anal Bioanal Chem* 2020, 412, 4941.
- 6) I. J. Neuwald, D. Zahn, T. P. Knepper, Are (fluorinated) ionic liquids relevant environmental contaminants? High-resolution mass spectrometric screening for per- and polyfluoroalkyl substances in environmental water samples led to the detection of a fluorinated ionic liquid, *Anal. Bioanal. Chem.* 2020, 412, 4881–4892.
- 7) R. Alhelou, B. Seiwert, T. Reemtsma, Hexamethoxymethylmelamine – A precursor of persistent and mobile contaminants in municipal wastewater and the water cycle, *Water Research* 2019, 165, 114973.
- 8) B. Seiwert, M. Nihemaiti, C. Bauer, M. Muschket, D. Sauter, R. Gnirss, T. Reemtsma, Ozonation products from trace organic chemicals in municipal wastewater and from metformin: peering through the keyhole with supercritical fluid chromatography-mass spectrometry, *Water Research* 2021, 196, 117024.
- 9) K. Nödler, M. Scheurer, Substances from Multiple Sources (SMS): The Presence of Multiple Primary and Secondary Sources of Persistent and Mobile Organic Contaminants Is an Upcoming Challenge for the Drinking Water Sector and Regulatory Frameworks. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 11061–11062.



Glyphosat – die Diva unter den Spurenstoffen

■ Glyphosat war in Deutschland groß im Gespräch, als es um die Verlängerung der Zulassung ging. Das Breitbandherbizid wurde in den 1970er Jahren erstmals zugelassen, das Patent datiert aus dem Jahr 1974.¹⁾ Sehr bald trat es einen Siegeszug an und hat viele Herbizide zu Nischenprodukten gemacht. Als Breitbandherbizid hat es den großen Vorteil, dass es sich nach Aufnahme über grüne Pflanzenteile systemisch in der Pflanze verteilt, sodass sich auch sonst problematische mehrjährige Wurzelunkräuter erfolgreich bekämpfen lassen. Mit der Einführung von Glyphosat-resistenten Nutzpflanzen – die in der EU allerdings nicht zugelassen sind – explodierte die Anwendung weiter, und heute werden über 800 000 Tonnen jährlich eingesetzt – Tendenz steigend.²⁾ Mit dem Auslaufen des Patentschutzes gibt es heute fast hundert Produzenten weltweit, und hunderte Produkte sind zugelassen.

Glyphosat hemmt in Pflanzen ein Enzym im Shikimatzyklus, der an der Synthese aromatischer Aminosäuren beteiligt ist, und wirkt damit hochselektiv. Säugetiere, die aromatische Aminosäuren mit der Nahrung aufnehmen müssen, tragen das Enzym nicht in sich. Einige Bakterienarten werden aber von Glyphosat beeinflusst, so dass Monsanto 2003 sogar ein Patent auf Glyphosat als Humanantibiotikum erteilt bekam.³⁾

Sehr kontrovers diskutiert wurde eine mögliche kanzerogene Wirkung von Glyphosat bei Säugern inklusive des Menschen. Die Internationale Agentur für Krebsforschung (IARC) bewertete Glyphosat im Jahr 2017 mit der Kategorie 2A als „wahrscheinlich karzinogen“.⁴⁾ Dem entgegen steht die EU-Bewertung von 2015, basierend auf den Vorarbeiten des Instituts für Risikobewertung für den „Rapporteur Member State“ Deutschland (Renewal Assessment Report, RMS), nach der es unwahrscheinlich ist,



Chemiker bei der Entnahme von Bodenkerne (Foto: I. Lorenz)

dass Glyphosat für den Menschen krebserregend ist.⁵⁾ Eine ähnliche Einschätzung geben andere Behörden weltweit sowie das Joint Meeting on Pesticide Residues (JMPR), einem gemeinsamen Sachverständigenausschuss für die Bewertung von Pestizidrückständen der Ernährungs- und Landwirtschaftsorganisation der Vereinten Nationen und der Weltgesundheitsorganisation. Als mögliche Gründe für die entgegengesetzten Einschätzungen werden unterschiedliche statistische Bewertungen diskutiert, unterschiedliche Datengrundlagen (das IARC nutzt nur öffentliche unabhängige Publikationen, die Behörden auch die Dossiers der Hersteller) und Herangehensweisen (Behörden bewerten nur den Wirkstoff, das IARC auch Formulierungen). Interessant ist der Satz aus der Stellungnahme im Renewal Assessment Report von 2015 zu den unterschiedlichen Bewertungen: „The Rapporteur Member State (RMS) agrees with IARC that the other IARC categories are not suitable for the classification of the evidence from studies in humans“.⁵⁾ Es gab

übrigens auch für andere Wirkstoffe unterschiedliche Bewertungen durch EU und IARC. Weitgehend unbeachtet im öffentlichen Diskurs ist die Bewertung der europäischen Chemikalienagentur ECHA von Glyphosat als „toxic for aquatic life with longlasting effects“.⁶⁾

Die Wiederezulassung erfolgte auch dank der Zustimmung Deutschlands, was viel Wirbel unter den Kooperationspartnern verursachte, über 5 Jahre (statt der üblichen 15 Jahre). Eine mögliche Neuzulassung steht für 2023 an, acht Firmen haben ihre Dossiers bereits 2020 eingereicht, zusammengefasst in der „Glyphosate Renewal Group“. Am 15. Juni 2021 wurde eine Zusammenfassung des neuen Drafts des Renewal Assessment Reports publiziert – dabei teilen sich Ungarn, Frankreich, Schweden und die Niederlande die für Glyphosat ungleich größere Aufgabe des Berichts durch die extrem hohe Zahl an Studien zu Glyphosat: mehrere Tausend allein in den letzten zehn Jahren. Der gesamte vorläufige Bericht von 11 000 Seiten wurde Anfang September dieses Jahres für



eine öffentliche Konsultation publiziert. In den finalen Bericht fließen die Ergebnisse hieraus ein. Daraus erarbeitet die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) ihren Bericht („opinion“) und sendet ihn an die EU-Kommission, die daraus einen Abstimmungsvorschlag für die Mitgliedstaaten erstellt. Diese entscheiden mit qualifizierter Mehrheit über die Weiterzulassung und deren Dauer. Parallel erfolgt eine Klassifizierung durch die ECHA. EU und Firmen versuchen, eine hohe Transparenz in diesem Verfahren zu erreichen (und erstellen beispielsweise Webseiten mit Meetingprotokollen, Studieninformationen, etc).

Würde Glyphosat 2023 wieder zugelassen, ist die anschließende Autorisierung von glyphosathaltigen Pflanzenschutzmitteln Aufgabe der Mitgliedstaaten, die hierzu weitere Risikobewertungen machen können. Per Verordnung wurde in Deutschland der Glyphosat-Ausstieg bis Ende 2023 beschlossen – bis dahin gelten für den Einsatz bereits deutliche Einschränkungen. Dies ist der europarechtlich frühestmögliche Ausstieg, da bei einer Ablehnung einer Wiedergulassung durch die EU eine Übergangsfrist bis dahin gelten würde.

In einer schon publizierten Zusammenfassung des Drafts für den neuen Renewal Assessment Report steht u.a., dass Glyphosat nicht die relevanten Kriterien für eine Einstufung als Kanzerogen erfüllt.⁷⁾ Es wurden aber teilweise neue, geringere Grenzwerte für die Exposition mit Glyphosat vorgeschlagen. Zu Glyphosatrückständen in Erntegut müssen die Firmen weitere Daten vorlegen, ebenso einige zusätzliche zum Umweltverhalten, für das aber bereits viele Studien existieren. Glyphosat gilt weiterhin als toxisch für Wasserorganismen. Einflüsse auf die Biodiversität sollen während der Begutachtung weitergehend berücksichtigt werden. Auf Basis des aktuellen Stands erfüllt Glyphosat die Zulassungskriterien also.



Probe eines Bodenkerns; das Segment stammt aus 15 bis 20 cm Tiefe (Foto: B. Wimmer)

Welche Nachweisgrenzen sind für Glyphosat zu erreichen?

■ In der EU liegt der Grenzwert für Trink- und Grundwasser bei 0,1 µg/L, in den USA mit 700 µg/L dagegen deutlich höher. Bei Lebensmitteln gelten in der EU 0,1 mg/kg als Grenzwert für Obst und Gemüse, deutlich höhere Werte für Getreide, z.B. 20 mg/kg für Gerste, aber auch für Soja (jeweils aktuelle Werte nach European Pesticide Database). Die Grenzwerte wurden in den letzten Jahren zum Teil erhöht.

Das Monitoring in Umweltproben und gerade in Lebensmitteln ist komplex. Gängige Extraktionsmethoden für Pestizide aus Lebensmitteln wie QuEChERS lassen sich nicht nutzen, da der Stoff zu polar ist. Es ist also eine weitgehend eigenständige Methode notwendig, entsprechend aufwendig und teuer ist das Glyphosatomonitoring. Der aktuelle EU-Bericht zu Pestizidrückständen verzeichnet über 13 000 untersuchte Lebensmittelproben, davon etwa 10 % aus Deutschland. Die Rückstände sind in der EU insgesamt gering – in 97 % der Proben wurden keine Rückstände detektiert –, aber etwas ansteigend gegenüber den Vorjahren. Grenzwertüberschreitungen gab es kaum

(0,1 %), wie auch schon laut Bericht von 2018. Die meisten positiven Befunde hatten Leinsamen, Linsen, Gerste, Hafer, Bohnen und Weizen.⁸⁾

Die US Food and Drug Administration (FDA) begann trotz des enormen Einsatzes von Glyphosat durch Glyphosat-resistente Feldfrüchte erst spät damit, eine analytische Methode für Glyphosat zu entwickeln,⁹⁾ erste Monitoringergebnisse lagen sogar erst für das Berichtsjahr 2016 vor – mit verheerenden Ergebnissen von fast 50 % positiven Proben, bei Soja fast 70 % positiven Befunden, bei relativ kleinen Probenzahlen.¹⁰⁾ Auch für andere Länder, in denen Glyphosat-resistente Nutzpflanzen zugelassen sind und entsprechend Glyphosat intensiver eingesetzt wird, liegen die Positivraten deutlich über denen Europas. Ein Beispiel ist Kanada mit fast 50 % positiven Befunden für Hülsenfrüchte, leider auch 30 % in Säuglings- und Kindernahrung.¹¹⁾ Bei Linsen beispielsweise wird die sogenannte Sikkation eingesetzt, bei der Glyphosat zur gleichmäßigen Abreife kurz vor der Ernte gespritzt wird. In der EU sind keine gentechnisch veränderten Pflanzen zugelassen, die Sikkation wurde sehr stark eingeschränkt. Erhöhte Rückstände findet man in der EU in Ländern wie Irland, hier teilweise aufgrund der feuchten klimatischen Bedingungen (33 % positiv getestete Getreideprodukte).¹²⁾

In einer großen Monitoringstudie wurde Glyphosat in 21 % der über 3000 untersuchten europäischen Ackerböden nachgewiesen mit Rückständen von 20 bis 2050 µg/kg.¹¹⁾ Die Extraktion aus Boden erfordert mindestens stark basische Bedingungen, um die starken Wechselwirkungen mit Mineralien zu lösen. Es gibt kaum positive Befunde für Glyphosat im Grundwasser. Der Renewal Assessment Report von 2015 nennt 1 % bei 66 000 untersuchten Proben. 0,64 % der Proben waren dabei oberhalb des Grenzwertes von 0,1 µg/L.⁵⁾

Bei der Exposition gilt in der EU eine zulässige Tagesdosis von 0,5 mg/kg Körpergewicht pro Tag; In den USA wurden 1,75 mg/kg Körpergewicht pro Tag festgelegt. Urinanalysen zeigen



eine fast flächendeckende Belastung mit Glyphosat bei Urinkonzentrationen von 0,16 bis 7,6 µg/L.¹⁴⁾ Für Deutschland wurden Werte von im Mittel um die 1 µg/L (Höchstwerte 1,6 µg/L) angegeben, mit signifikant niedrigeren Werten bei Probanden, die sich von Biolebensmitteln ernähren.¹⁴⁾

Aus Sicht der Analytik

■ Glyphosat ist ein sehr kleines Molekül, das im Wesentlichen aus funktionellen Gruppen besteht: Phosphonat, sekundäres Amin und Carbonsäure, jeweils durch eine CH₂-Gruppe getrennt. Das macht die Analytik zu einer Herausforderung: sehr polar und über fast den gesamten (wässrigen) pH-Bereich geladen. Zusätzlich klebt es über seine Phosphonatgruppe intensiv auf Oberflächen, auf Mineralen im Boden sowie natürlich auch auf jeglichen Glasgeräten. Es bildet teilweise sehr stabile Chelatkomplexe mit zwei- und dreiwertigen Kationen, welche die Extraktion, die Derivatisierung und selbst nach der Derivatisierung auch noch die Trennung stören. Für die gängige LC-Analytik, für die auch eine DIN-Norm erarbeitet wurde, ist eine Derivatisierung notwendig, in der Regel mit FMOC. EDTA muss zugegeben werden, um die störenden Chelate zu dissoziieren. Insgesamt also keine schöne, da wenig effiziente Analytik.

Als wir mit der Glyphosatanalytik mit einem Fokus auf der Umweltanalytik starteten, dachten wir, für das stark saure Glyphosat mit der Kapillarelektrophorese-Massenspektrometrie das am besten geeignete Werkzeug für eine derivatisierungsfreie Analytik zu haben und damit eine schnelle und kostengünstige Methode für das Monitoring bereitstellen zu können. Aber es dauerte fast ein Jahr, bis die Methode robust genug war und wir einen hohen Probendurchsatz erreichten. Da Glyphosat sehr stark an Bodenmineralien sorbiert, tut es das leider auch an der Kapillaroberfläche. Unsere Untersuchungen direkt an Mineralien zeigen, dass wir teilweise trotz harscher Extraktionsbedingungen bei hohem pH mit Phosphatkonzurrenz um Bindungsplätze nicht

einmal 50 % Wiederfindung erreichen. Auch bei Bodenproben gelingt keine vollständige Extraktion, sodass Rückstandsanalysen in der Literatur sicherlich nochmal einen Aufschlag brauchen, um die tatsächlichen Konzentrationen wiederzugeben. Analytisch ist die Glyphosatbestimmung in allen Facetten herausfordernd und trotz intensiver Arbeit noch immer nicht vollständig gelöst.

Mit unserer Methode detektieren wir Glyphosat in den meisten (Acker-)Bodenproben, die wir bisher analysiert haben. Für Wasserproben aus der Umwelt reichen aktuell unsere Nachweisgrenzen noch nicht, wichtiger für Glyphosat ist aber ohnehin die Fracht über partikelgetragenen Transport. Wir finden in Fluss-Sedimenten hohe Konzentrationen für Glyphosat, vergleichbar mit denen auf Ackerböden. Die starke Sorption von Glyphosat hat den Vorteil, dass Glyphosat nur wenig mobil ist, allerdings auch zugleich den Nachteil, dass es nicht gut bioverfügbar ist für den mikrobiellen Abbau, der im Wesentlichen allein wichtig ist. Unsere Arbeiten deuten auf eine starke Limitierung des Abbaus durch langsame Desorptionsprozesse hin. Im sauerstoffarmen Milieu ist der Abbau zudem stark gehemmt. In Sedimentkernen finden wir auch in tieferen Schichten noch Glyphosat, was entweder auf vertikale Mobilität hindeutet oder auf eine sehr schlechte Abbaubarkeit.

Wie geht es weiter mit Glyphosat?

■ Wenn wir die Daten anschauen aus dem letzten Wiederzulassungsverfahren, wäre aufgrund des Austritts von Großbritannien als großem Glyphosatbefürworter aus der EU die qualifizierte Mehrheit für eine Zulassung verloren. Unabhängig davon steigen die Berichte, dass sich Glyphosatresistenzen in Wildpflanzen entwickeln. Sehr weit fortgeschritten ist dies bereits in den USA, aber auch in der EU sind Resistenzen beschrieben, gerade beim Ackerfuchschwanz, der Landwirten generell viele Probleme bereitet. International wurden bereits erste Nutzpflanzen

entwickelt, die nun gegen zwei Herbizide resistent sind. Die kritische Spirale von immer höherem Einsatz eines Pestizids und damit einhergehend zügiger Resistenzentwicklung kennen wir von Humanantibiotika. Wie dort auch gibt es bei Herbiziden zu wenige Nachfolgeentwicklungen, die Glyphosat ersetzen könnten.

Unseres Erachtens würden unabhängig von weiteren Zulassungen die Resistenzen in Wildpflanzen das Schicksal von Glyphosat besiegeln. Zunächst werden vermutlich andere Herbizide den Platz einnehmen, parallel werden sich aber alternative, pestizidreduzierte Bewirtschaftungsmethoden weiter etablieren. Die Pflugbewirtschaftung ist auch eine Alternative, allerdings mit starkem Einfluss auf die Bodenstruktur und den Gasaustausch. Außerhalb der Landwirtschaft wird Glyphosat nun weniger eingesetzt, in vielen Kommunen ist es verboten, die Deutsche Bahn als einer der größten Nutzer von Glyphosat für die Gleisreinigung hat nach eigenen Angaben den Einsatz im Jahr 2020 um 50 % verringert, zugunsten von „mechanisch-manuellen Verfahren“.¹⁵⁾

Und das „alte“ Glyphosat, das schon ausgebracht ist? Wir sehen in unserer Forschung Hinweise darauf, dass es, einmal in tiefere Schichten oder in Sedimentschichten eingetragen, recht persistent ist. Damit hätte es dann Zeit, über Sorptions-Desorptionsprozesse in tiefere Schichten einzudringen und langfristig betrachtet auch zum Grundwasser vordringen. Wir sind derzeit überzeugt, dass Glyphosat auch lange nach einem Ende seiner Zulassung noch in der Umwelt nachweisbar sein wird.

Dringend aber müssen schon jetzt die Monitoringstrategien erweitert werden – was auch impliziert, dass sich die Analytik weiterentwickeln muss. Für die Diva Glyphosat, die chemisch so wenig gemein hat mit anderen Herbiziden, bedeutet das einen enormen zusätzlichen Aufwand über einen langen Zeitraum.

*Benedikt Wimmer und Carolin Huhn,
Universität Tübingen*





Literatur

- 1) US3799758A, N-phosphonomethyl-glycine phytotoxicant compositions, 1974.
- 2) C.M. Benbrook, Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally, Environ. Sci. Eur. 2016, 28, 3
- 3) US7771736B2, Glyphosate formulations and their use for the inhibition of 5-enol-pyruvylshikimate-3-phosphate synthase, 2003
- 4) „Glyphosate is probably carcinogenic to humans (Group 2A)“; International Agency for Research on Cancer (2017), Some organophosphate insecticides and herbicides, IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Volume 112, Lyon, France.
- 5) Final Addendum to the Renewal Assessment Report – public version, Risk assessment provided by the rapporteur Member State Germany and co-rapporteur Member State Slovakia for the active substance glyphosate, Oktober 2015
- 6) Background document to the opinion proposing harmonised classification and labelling (CLH) at EU level of glyphosate (ISO); N-(phosphonomethyl)glycine. CLH report. Proposal for Harmonised Classification and Labelling, March 2017, originally finalized in May 2016
- 7) Assessment Group on Glyphosate, Procedure and outcome of the draft Renewal Assessment Report on glyphosate, Juni 2021; https://ec.europa.eu/food/system/files/2021-06/pesticides_aas_agg_report_202106.pdf
- 8) European Food Safety Authority (2021), The 2019 European Union Report on Pesticide Residues in Food. EFSA Journal 2021, 19, 6491.
- 9) <https://tinyurl.com/5984cjd>
- 10) U.S. Food and Drug Administration, Pesticide Residue Monitoring Program Fiscal Year 2016 Pesticide Report
- 11) <https://tinyurl.com/cpwn4vvb>
- 12) <https://tinyurl.com/vb95s8w3>
- 13) V. Silva, L. Montanarella, A. Jones, O. Fernandez-Ugalde, H.G.J. Mol, C.J. Ritsema, V. Geissen, Distribution of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in agricultural topsoils of the European Union. Sci. Total Environ. 2018, 621, 1352.
- 14) C. Gillezeau; M. van Gerwen, R.M. Shaffer, I. Rana, L. Zhang, L. Sheppard, E. Taioli, The evidence of human exposure to glyphosate: a review. Environ. Health 2019 18, 2. DOI: 10.1186/s12940-018-0435-5
- 15) <https://tinyurl.com/a8w4mmpk>

LC-MS/MS: Stolpersteine in der Methodenentwicklung

In der Methodenentwicklung stößt man in der Umweltanalytik und speziell in der Wasseranalytik, auf die sich Eurofins Institut Jäger spezialisiert hat, unwillkürlich auf größere und kleinere Probleme, die einem das Leben erschweren oder es – je nach Ansicht – interessanter machen. Ein Ratgeber mit Augenzwinkern.

■ Mit vollem Elan und Einsatzfreude geht es an die Methodenentwicklung: Man hat sich in der Theorie alles exakt überlegt, alle theoretischen Fehler ausgemerzt, alle Quellen gelesen, die Theorie genau hinterfragt und ist guter Dinge, in kurzer Zeit mit ein oder zwei Anpassungen eine neue Methode zu etablieren. Doch dann schlägt die Realität zu, und man erkennt, dass man – mal wieder – auf Probleme stößt, die man bei dieser Methodenentwicklung eigentlich vermeiden wollte. Vor allem bei der Entwicklung der großen Multiparametermethoden taucht so manches Problem auf, das einem den letzten Nerv rauben kann. Wenn dann die Methode endlich läuft und die Validierung abgeschlossen ist, kann es weiterhin zu Schwierigkeiten kommen, die sich erst während der Arbeit ergeben – so hören die Stolpersteine bei den LC-MS/MS-Multimethoden nie auf.

Die Blindwertproblematik

■ Blindwerte sind ein mannigfaltiges Problem in der Analytik von Spurenstoffen. Daher ist es der erste und wichtigste Schritt zu erkennen, dass es überhaupt eine Blindwertproblematik gibt. Hierfür ist es unerlässlich, dass man Blindwertkontrollen in seine Analytik integriert, zum Beispiel einen Geräteblindwert bei der HPLC-Messung und einen Verfahrensblindwert, der das Gesamtverfahren abdeckt, bei Proben, die eine Probenvorbereitung erfordern.

Stellt man fest, dass man in seiner Analytik einen Blindwert hat, muss man zuallererst beurteilen, ob er problematisch ist. Ist er so klein und konstant, dass er vernachlässigt werden kann, da er deutlich unter der Bestimmungsgrenze liegt, reicht es, ihn im Auge zu behalten. Ist der

Blindwert nicht konstant und hat Auswirkungen auf die Richtigkeit der Messergebnisse, so muss man seine Quelle identifizieren und beseitigen. Leider kann so eine Blindwertsuche sehr mühsam sein, insbesondere wenn der Blindwert sehr inkonstant ist oder nur sporadisch auftritt. Hier ein paar Beispiele aus dem Laboralltag:

- Ein Blindwert von Koffein ließ sich zur großen Erleichterung des Laborpersonals den HPLC-Messgläschen zuordnen und nicht dem Kaffeekonsum der Mitarbeitenden. Das Vorspülen der Gläschen beseitigte das Blindwertproblem, und die Mitarbeitenden durften weiterhin Kaffee trinken.
- Bei *p*-Toluolsulfonsäure war die Lösung ein Qualitätswechsel des organischen HPLC-Laufmittels von MS-grade auf das eigentlich „unreiner“ HPLC-grade.
- Bei der Analytik von perfluorierten Tensiden traten Blindwerte nach dem Wechsel der Pumpenkopfdichtungen auf, ließen sich aber durch intensives Spülen mit organischem Lösungsmittel beseitigen.

Zu den „Klassikern“ der Blindwerte gehören Verschleppungen / Kreuzkontaminationen aus anderen, hochbelasteten Proben, die sowohl bei der Probenvorbereitung als auch bei der Messung im Gerät auftreten können. Hier ist vor allem bei der Probenvorbereitung auf ein gründliches Reinigen der Gefäße und Geräte zu achten; zusätzlich sollte die Probenvorbereitung der hoch belasteten Proben räumlich oder zeitlich von der der weniger belasteten Proben getrennt werden.

Der bisher am schwersten zu identifizierende Blindwert war einer in der Trifluoressigsäure (TFA)-Probenvorbereitung. Innerhalb eines Vorbereitungs-tags war er stabil, aber die

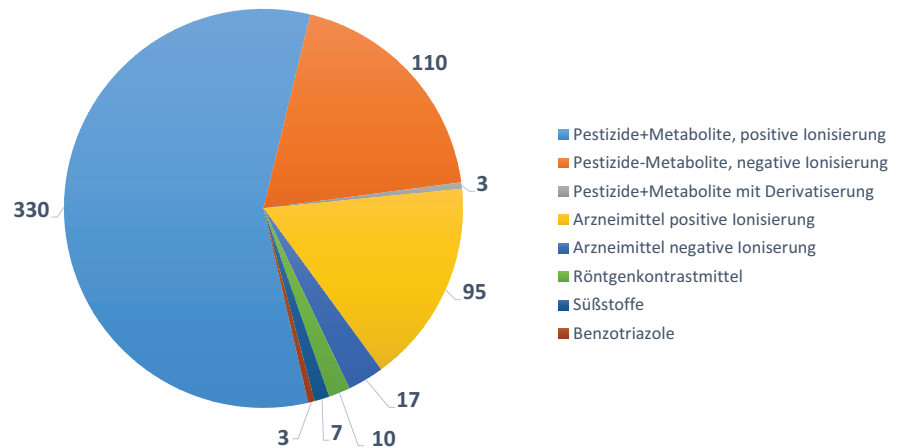


Intensität konnte so stark variieren, dass sich die angestrebte Bestimmungsgrenze nicht immer einhalten ließ. Nachdem durch intensives Testen und Spülen der Reagenzien und Gefäße diese Ursache ausgeschlossen werden konnten, entpuppte sich zuletzt der Kühler der Rotationsverdampfer als Quelle des Blindwerts. Hier gab es eine kleine Undichtigkeit des Kältemittelkreislaufs, und es bildete sich TFA als Abbauprodukt. Der Kühler wurde ausgetauscht – das Problem war behoben.

Blindwerte kommen aber nicht immer zwangsläufig aus dem Labor. Neben diversen Kontaminationen während der Probenahme ließen sich als Eintragsquelle auch schon die Probenahmegefäße identifizieren, die je nach Charge schwankende Mengen des Analyten enthielten. Um diese Eintragsquelle auszuschließen, muss, sobald andere Probengefäße verwendet werden, eine Messung auf Blindwertfreiheit erfolgen. Die Notwendigkeit, geeignete Probengefäße zu verwenden, ist auch dem Kunden der Auftragsanalytik nahezubringen, da es beispielsweise nicht sinnvoll ist, eine Probe auf Süßstoffe zu analysieren, die der Kunde in einer leeren Softdrink-Flasche abgefüllt hat.

Andere „Blindwerte“

■ HPLC- oder GC-MS/MS-Methoden weisen aufgrund der MS/MS-Detektion (Mutter-Ion + zwei verschiedene Produkt-Ionen) eine sehr hohe Substanzspezifität auf und eignen sich daher sehr gut, um viele verschiedene Analyten in einem Messlauf zu messen. Die Standards zur Kalibrierung kauft man gerne schon als Mischstandard, der viele Analyten zusammen enthält, um sich die Pipettierarbeit in der Routine zu ersparen. Insbesondere bei Multiparametermethoden, die Isomere oder strukturell ähnliche Verbindungen enthalten, ist es aber empfehlenswert, die einzelnen Signale chromatographisch zu trennen und mit einem Einzelstandard zweifelsfrei zu bestätigen. Bei Stereo- oder Konstitutionsisomeren, die oft zwei gleiche Massenübergänge (gleiche Masse der Mutter-Ionen und gleiche Masse der



Häufigkeit der Analyten in der LC-MS/MS-Analytik bei Eurofins Institut Jäger

Produkt-Ionen) haben können (z.B. Terbuthylazin und Sebuthylazin), ist diese Notwendigkeit meist jedem klar. Gemeiner wird es, wenn strukturell ähnliche Verbindungen in den Massenspuren der anderen Verbindungen Signale erzeugen, obwohl sie doch eigentlich eine andere Muttermasse haben sollten. Dies kann durch in-source fragmentation passieren, also einer ungewollten Fragmentierung des Analyten während der Ionisierung in der Quelle (z.B. Atrazin/Atrazin-desethyl/Atrazin-desisopropyl/Atrazin-desethyl-desisopropyl), und nicht immer muss das intensivste Signal der Massenspur auch das „richtige“ Signal sein.

Matrixstörungen

■ Die Matrix der Probe kann trotz der sehr selektiven MS/MS-Messtechnik die Messung stören: Dadurch werden unter Umständen die Basislinie oder das Grundrauschen des Chromatogramms angehoben. Auch Ionensuppression oder Ionen-Enhancement, also Über- und Unterbefunde des zu messenden Parameters sind möglich, wenn die Ionisierung beeinflusst wird. Über- und Unterbefunde sind denkbar durch chemische Prozesse wie Hydrolyse, Photolyse, Sorption oder Komplexbildung. Die Qualität der Messung wird hier routinemäßig unter anderem durch interne isotonenmarkierte Standards überprüft und/oder korrigiert. Weicht der gemessene Wert des internen Standards zu weit vom Erwartungswert ab, so ist die Probe zu verdünnen, um

Matrixeffekte zu minimieren. Die genannten Phänomene führen somit automatisch auch zu einer Veränderung der analytischen Bestimmungsgrenze in der Probe. Eine hohe Matrixbelastung kann auch zu einer steigenden Verschmutzung des Geräts führen. Daher sind Blindwerte und Kontrollstandards regelmäßig zu messen; eventuell ist eine Rekalibrierung nötig oder das Gerät muss gereinigt werden.

Nomenklatur

■ Neben analytischen Stolpersteinen sorgen auch unterschiedliche Bezeichnungen für denselben Parameter für Verwirrung. Gerade Metaboliten tragen oft noch Namen aus der Produktentwicklung, welche sich aber zwischen Firmen oder Zeitpunkten unterscheiden können. So wird derselbe Pestizidmetabolit Chlorthalonilsulfonsäure auch als Chlorthalonil-SA, Chlorthalonil R417888, Chlorthalonil M12 oder in selteneren Fällen auch mit den Zusätzen VIS01, R6, Compound 10, U6 oder CSCC890840 bezeichnet. Ähnliche Begriffsverwendungen sind ebenfalls Stolpersteine: So enthält das kommerzielle Pestizidprodukt mit dem Handelsnamen „Dirigent SX“ laut Datenbank des Bundesamts für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit die Wirkstoffe Metsulfuron und Tribenuron. Beide liegen in dem Produkt aber ausschließlich in der Darreichungsform als Methylester vor (ergo als Metsulfuronmethyl und Tribenuronmethyl).



Verwirrend ist hier, dass der Wirkstoff den gleichen Namen trägt wie der chemische Stoff Iodosulfuron (freie Säure), dieser aber im Produkt nicht vorliegt. Teils werden auch Handelsnamen statt Wirkstoffnamen verwendet, etwa Irgarol für den Wirkstoff Cybutryn.

Die in der Umweltanalytik gängige HPLC-Analytik kann keine Enantiomere trennen. So wird der Parameter Mecoprop immer auf das Racemat bezogen. Der Gehalt des (R)-(+)-Enantiomers, auch als Mecoprop-P bezeichnet, ist somit immer in der Summe Mecoprop enthalten.

Zusätzlich zu diesen hier etwas ausführlicher dargestellten Stolpersteinen kann es aufgrund des pH-Werts zu Problemen mit der Peakform einzelner Analyten kommen, welche nicht außer Acht gelassen werden dürfen. Zudem sind Löslichkeit und Stabilität des Parameters zu beachten. Diese können sich über die Zeit und je nach Lagerart ändern. Daher sind unbedingt Lagerungstest im Rahmen der Methodenentwicklung durchzuführen. Auf die Peakformen und Alterungserscheinungen der Säulen gehen wir in diesem Artikel nicht gesondert ein.

Nachdem man all diese Stolpersteine aus dem Weg geräumt hat, steht der Verifizierung oder Validierung der Multiparametermethode nichts mehr im Wege. Bei Eurofins Institut Jäger wurden so verschiedene Methoden erfolgreich etabliert (Abbildung, S. 43).

Wir hoffen, dass wir Ihnen mit diesem Artikel mit einem Augenzwinkern gezeigt haben, dass Sie mit den Stolpersteinen der LC-MS/MS-Entwicklung nicht alleine sind. Zudem sind wir zuversichtlich, dass wir in Zukunft bei der Etablierung weiterer Methoden genauso viel Spaß und Entdeckergeist haben werden wie bei den letzten Etablierungsarbeiten und dass die schon entwickelten Methoden unter unserer Obhut lange laufen werden und keine Alterserscheinungen bekommen.

Philipp Jetter, Jan-Niklas Fricke,

Judith Böhringer

Eurofins Institut Jäger GmbH, Tübingen

umwelt-tuebingen@eurofins.de

www.eurofins.de

Mit vielen Methoden zum Ziel: Nanoanalytik in Umweltmatrizes

■ Nanomaterialien sind mit ihren spannenden Eigenschaften seit Ende des 20. Jahrhunderts in allen Bereichen vertreten, und die Produktionsmengen haben stark zugenommen. Vor allem metallbasierte Nanomaterialien haben vorteilhafte Eigenschaften, die zum Beispiel bei Kosmetika, in der Textilindustrie (etwa Outdoorbekleidung) oder bei schmutzabweisenden Fassaden Anwendung finden.

Eine bis dato gängige Definition für Nanomaterialien ist, dass keine Raumrichtung des Materials größer als 100 nm sein darf. Die Europäische Kommission (EC) hat im Jahr 2011 die Definition weiter geschärft – vor allem mit Blick auf einheitliche Definitionen und um den Rahmen für eine einheitlich gesetzliche Regulierung zu schaffen. Die 2011 eingeführte Definition besagt, dass für eine Klassifizierung als Nano mindestens 50 Prozent der Materialien im Größenbereich 1–100 nm liegen müssen.¹⁾ Diese Definition ist mittlerweile in Teile der Regulierung/Gesetzgebung eingeflossen, etwa bei Medizin- und Kosmetikprodukten. Seit 2015 existiert zudem eine Norm zur Definition von Nanopartikeln.²⁾ Somit ist nun klar geregelt, was unter den Begriff Nanomaterialien fällt.

Die Definition der EC bedeutet, dass nun nicht mehr nur die Größe der Materialien zu bestimmen ist, sondern auch die Anzahl der jeweiligen Partikel – eine große Herausforderung an die Nanomaterialanalytik. In den vergangenen Jahren wurde daher intensiv an der Methodenentwicklung geforscht, und mittlerweile existieren validierte analytische Methoden. Um in der Nanoanalytik ein aussagekräftiges Ergebnis zu erhalten und die Vielfalt von Parametern analytisch abzubilden, sind jedoch meist mehrere Techniken komplementär zueinander zu nutzen (Abbildung). Eine weitere Herausforderung, vor allem bei komplexen Matrizes, sind Probennahme und

Vorbereitung der Proben. Währenddessen können sich die Eigenschaften der Nanomaterialien verändern – z.B. Auflösen, Agglomerieren, Aggregieren –, weshalb die Ergebnisse möglicherweise falsch interpretiert werden. Um valide Daten zu erhalten, sind die Anforderungen an den gesamten analytischen Prozess hoch. Als analytische Methoden herauskristallisiert haben sich vor allem die Mikroskopie (Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (SEM)), die Lichtstreuung (MALS, DLS) sowie die Elementanalytik (ICP-MS, ICP-OES).³⁻⁵⁾

Elektronenmikroskopie

■ Elektronenmikroskopie-basierte Verfahren bieten eine hohe Auflösung bis in den Subnanometerbereich. Hierüber lassen sich einzelne Partikel genau untersuchen und Aussagen zur Beschaffenheit der Oberfläche machen. Ausgestattet mit röntgenspektroskopischen Messverfahren (z.B. EDX) liefern sie zudem ortsaufgelöst Elementinformationen.

Kaegi et al. untersuchen mit der TEM das Verhalten von Silbernanopartikeln in urbanen Wassersystemen. Mit TEM und EDX zeigten sie, dass sich eingeleitetes AgCl in Ag₂S-Nanopartikel umwandelt. Somit landen „versehentlich“ gebildete Ag₂S-Nanopartikel in Kläranlagen, im Klärschlamm und wohlmöglich auch in Oberflächengewässern.^{6,7)}

Die hohe Auflösung ist allerdings auch der größte Nachteil der Methode, da neben einer Größeninformation ja auch eine Anzahlinformation gefordert ist. Als „Partikelzähler“ eignet sich die Elektronenmikroskopie nur eingeschränkt, da sie immer nur einen kleinen Bildausschnitt der Probe betrachtet. Weiterhin ist bei der Probenvorbereitung (Auftragen auf den Probenhalter, Eintrocknen, ...) darauf zu achten, dass keine Artefakte, Agglomerate oder Aggregate von Nanopartikeln entstehen.



Lichtstreuung

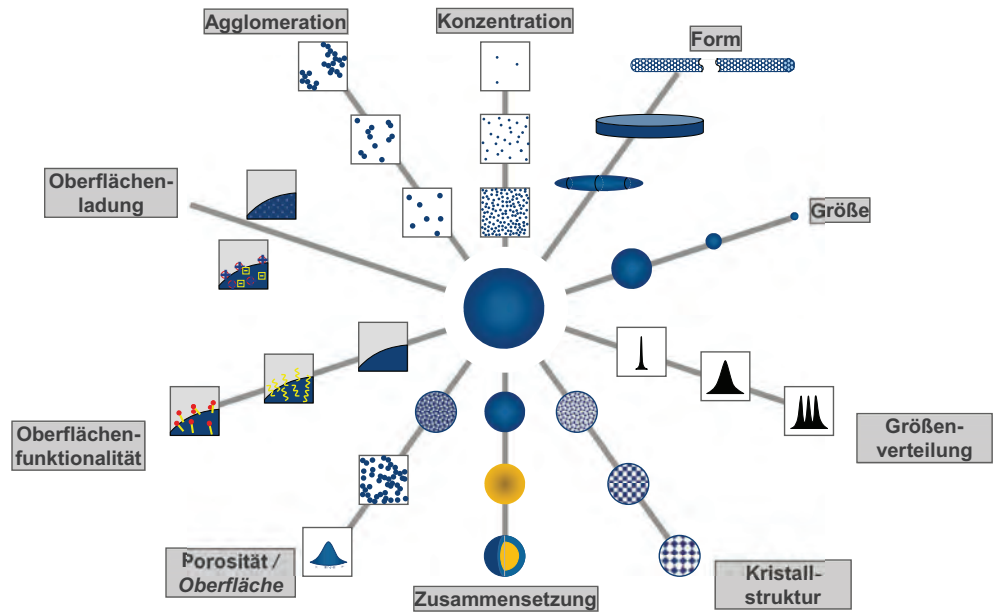
■ Gängige und schnelle Verfahren, um Nanopartikel zu detektieren, basieren auf Lichtstreuung, vornehmlich mit Lasern. Hiermit lassen sich unkompliziert Anzahl-Größen-Verteilungen bestimmen, wie in der EC-Definition gefordert. Eine weit verbreitete Technik zum schnellen Screening ist die dynamische Lichtstreuung (DLS): Einfache Systeme lassen sich hiermit gut charakterisieren. Bei komplexerer Matrix ist eine Vorfraktionierung nötig, zum Beispiel mit Feldflussfraktionierung (FFF). Hierbei kommen dann meist komplexere Lichtstreuverfahren (wie die Mehrwinkellichtstreuung, MALS) on-line zum Einsatz, da eine Trennung zeitintensiv ist; man erhält jedoch einen höheren Informationsgehalt.

Dutschke et al. analysierten mit der Kopplung von FFF und MALS stark matrixbelastete Umweltproben und bestimmten die Größe von TiO₂-Nanopartikel.⁸⁾ FFF-MALS eignet sich sehr gut als Screeningtool und ist nützlich in Kombination mit etwa elementanalytischen Detektoren (wie ICP-MS).

Elementanalytik

■ In unserer Arbeitsgruppe analysierten wir mit einer Kombination aus FFF/ICP-MS Eisennanopartikel in einer Oberflächenwassermatrix und erhielten hierüber quantitative Informationen.⁹⁾ Neben dem Einsatz als On-line-Detektor kommt die ICP-MS seit einigen Jahren auch als Methode im Einzelpartikelmodus (sp-ICP-MS) zum Einsatz: Partikel werden einzeln in das ICP-MS eingetragen, und pro Partikel wird eine Ionenwolke erzeugt. Das Messsignal ist bei sphärischen Partikeln proportional zum Partikeldurchmesser. Die Zahl der Messspikes entspricht der Zahl der ins ICP-MS eingetragenen Partikel. So erhält man Anzahl-Größen-Informationen, wie in der EC-Definition gefordert.^{10,11)}

Praetorius et al. weisen mit der Single-particle-ICP-MS CeO₂-Nanopartikel in Böden nach. Dafür kombinieren sie Multielementinformationen mit maschinellem Lernen und unterscheiden so zwischen künstli-



Bestimmbare Parameter bei Nanopartikeln, welche alle für die Charakteristika des Partikels verantwortlich sind (in Anlehnung an: Hassellöv und Kaegi, aus „Environmental and Human Health Impacts of Nanotechnology“, 2009, Wiley)

chen und natürlichen Partikeln.¹²⁾ Angewandt wurde hier auch die ICP-Flugzeit-MS (ICP-ToF-MS) – eine Technik, die immer mehr in den Fokus rückt und Multielementinformationen in kurzen transienten Messsignalen quasi simultan liefert.

Zusammengefasst

■ Das Spektrum an leistungsstarken analytischen Techniken bei der Nanomaterialanalytik hat sich in den vergangenen Jahren stark vergrößert. Zu nennen sind hier vor allem sp-ICP-MS-basierte Methoden, in Kombination mit Trennsystemen. Da Nanomaterialien so viele verschiedene Eigenschaften haben, reicht eine einzelne Methode meist nicht, um das Material vollständig zu charakterisieren. Dafür geht der Trend derzeit dahin, verschiedene Techniken komplementär zu nutzen – von Mikroskopie über Lichtstreuung hin zu elementanalytischen Verfahren. In den vergangenen Jahren ist jedoch ein deutlicher Übergang von reiner Nanomaterialcharakterisierung hin zu komplexen analytischen Fragen im Bereich Umwelt, Lebensmittel und Lebenswissenschaften zu verzeichnen. Eine große Herausforde-

rung sind dabei die anspruchsvollen Matrizes, die abgetrennt werden müssen, ohne dass sich die Eigenschaften der Nanomaterialien dabei verändern – dies macht derzeit den größten Forschungsbedarf aus.

Marcus von der Au arbeitet als Doktorand im Fachbereich 1.1 – Anorganische Spurenanalytik von Björn Meermann an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin. In seiner Promotion beschäftigt er sich mit single cell-ICP-ToF-MS-Methoden sowie der Bestimmung von organisch gebundenem Fluor in Umweltmatrizes mittels HR-CS-GFMS.

Nicole Langhammer ist Labortechnikerin im Fachbereich 1.1 – Anorganische Spurenanalytik von Björn Meermann an der BAM und verantwortlich für die Single-particle-ICP-MS zur Charakterisierung und Quantifizierung von Nanopartikeln. Weiterhin ist sie für die Elementaranalytik in anorganischen Matrizes verantwortlich. Björn Meermann leitet den Fachbereich 1.1 – Anorganische Spurenanalytik an der BAM. Seine Forschungsschwerpunkte liegen im Bereich der Grenzfläche zwischen Material und Umwelt sowie den Lebenswissenschaften. bjorn.meermann@bam.de →



Literatur

- 1) European Commission, Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU), OJ, 2011a, L 275, 38–40.
- 2) DIN CEN ISO/TS 80004–1:2015; Nanotechnologien Fachwörterverzeichnis.
- 3) R. Brydson, A. Brown, C. Hodges, P. Abellan, N. Hondow, *Journal of Microscopy* 2015, 260, 238–247.
- 4) S.K. Brar, M. Verma, *TRAC – Trend in Analytical Chemistry* 2011, 30, 4–17.
- 5) B. Meermann, V. Nischwitz, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2018, 33, 1432–1468.
- 6) R. Kaegi, A. Voegelin, C. Ort, B. Sinnet, B. Thalmann, J. Krismer, H. Hagendorfer, M. Elumelu, E. Mueller, *Water Research* 2013, 47, 3866–3877.
- 7) R. Kaegi, A. Voegelin, B. Sinnet, S. Zuleeg, H. Siegrist, M. Burkhardt, *Science of the Total Environment* 2015, 535, 20–27.
- 8) F. Dutschke, J. Irrgeher, D. Pröfrock, *Analytical Methods* 2017, 9, 3626–3635.
- 9) B. Meermann, K. Wichmann, F. Lauer, F. anhaecke, T. A. Ternes, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2016, 31, 890–901.
- 10) B. Meermann, V. Nischwitz, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2018, 33, 1432–1468.
- 11) E. Bolea, M. S. Jimenez, J. Perez-Arategui, J. C. Vidal, M. Bakir, K. Ben-Jeddou, A. C. Gimenez-Inglaturre, D. Ojeda, C. Trujillo, F. Laborda, *Analytical Methods* 2021, 13, 2742–2795.
- 12) A. Praetorius, A. Gundlach-Grham, E. Goldberg, W. Fabienke, J. Navratilova, A. Gondikas, R. Kaegi, D. Günther, T. Hofmann, F. von der Kammer, *Environmental Science Nano* 2017, 4, 307–314.
- 13) I. J. Buerge, T. Poiger, M. D. Müller, H.-R. Buser, *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 691–700.

Kernenergiekatastrophe in Fukushima: Zehn Jahre danach

■ Ein besonderer Wächter steht auf dem Berg Schauinsland bei Freiburg im Breisgau: Eine etwas versteckt gelegene Messstation vom Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) hält Ausschau nach Radionukliden in der Luft. Doch im Frühjahr 2011 ist kein Alarm nötig. Schon seit einigen Wochen wissen die Mitarbeitenden des BfS, dass Westwinde radioaktive Partikel des Super-Gaus im Kernkraftwerk Fukushima aus Japan nach Europa treiben. Sie haben sich vorbereitet und die Messintervalle verkürzt, berichtet der jetzige Leiter Andreas Bollhöfer. Eigentlich werden Proben nur einmal die Woche analysiert. Aber Mitte März schaltet man auf Tagesintervalle um. Und dann, am 24. März, detektiert das BfS auch im Schwarzwald die ersten, wenn auch geringen Spuren der Katastrophe im Pazifik, die sich auf der anderen Seite der Erdkugel ereignete. Der Strahlungswert in Becquerel von Jod-131 steigt um zwei bis drei Größenordnungen über den üblichen Wert an.

Was war passiert?

■ Am 11. März 2011 um 14:46 Uhr Ortszeit erschüttert ein gewaltiges Erdbeben mit der Stärke 9,0 auf der Richterskala die japanische Hauptinsel. Dank der erdbebensicheren Bauweise übersteht die Insel die heftigen Erdstöße gut. Doch kurz darauf rast ein Tsunami auf die nördliche Ostküste der Insel zu und erreicht das direkt am Meer gelegene Kernkraftwerk Fukushima Daiichi. Die 14 Meter hohe Flutwelle setzt die Maschinenhäuser unter Wasser und trennt das Kraftwerk von der Stromversorgung.

Eine Schnellabschaltung verhindert zwar zuerst noch in den Reaktorblöcken 1–3 die nukleare Kettenreaktion. Die Blöcke 4–6 waren zu dem Zeitpunkt nicht in Betrieb. Doch gleichzeitig fällt die gesamte Stromversorgung aus. Jetzt sollten eigentlich die Diesel-Notstromaggregate anlaufen. Doch die sind überflutet, und

so fällt für alle Blöcke die Kühlung der elektrischen Wasserpumpen aus. Die stark radioaktiven Brennelemente heizen sich jetzt so schnell auf, dass es in den Blöcken 1–3 zur Kernschmelze kommt. Es entsteht Knallgas, welches explodiert und auch noch das Abklingbecken von Block 4 beschädigt.

Zwar soll ein Austritt radioaktiver Partikel in die Atmosphäre durch das Containment verhindert werden. Doch der Druck im Innern der Reaktoren steigt so stark an, dass die Ingenieure die Anlage immer wieder entlüften müssen. Zu der Zeit bläst der Wind aus Westen und treibt die radioaktiven Stoffe weg von der Insel und weg von der 35-Millionenstadt Tokio. Er bläst sie in Richtung Pazifik, über Nordamerika und nach Europa – bis die Messstation des BfS auch hier in Deutschland drei Wochen nach der Reaktorkatastrophe radioaktive Partikel in der Luft detektiert.

In der Messstation im Schwarzwald messen verschiedene hochempfindliche Geräte an Luftstaub gebundene Radioaktivität wie die von Cäsium-137, aber auch radioaktive Xenon-Isotope. So ist der Wächter im Schwarzwald einer von zurzeit 72 weltweiten Radionuklidmessstationen der Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty Organization (CTBTO).¹⁾ Eigentlich soll mit ihnen überwacht werden, ob der Kernwaffenteststoppvertrag eingehalten wird oder unerlaubte Nukleartests stattfinden. Zu den Geräten gehört zudem ein großer Luftsammler zur Spurenanalyse.

Wie ein großer Staubsauer

■ Andreas Bollhöfer, der heute die Messstation auf dem Schauinsland leitet, bezeichnet seinen Probennehmer als „riesengroßen Staubsauger“, der eine Woche lang rund tausend Kubikmeter Luft pro Stunde ansaugt und durch ein rund DIN A2 großes Filterpapier drückt. Das Papier wird zuerst auf immer gleiche Weise gefaltet, dann untersucht er es im Gamma-

Der Karriereservice für Chemie und Life Sciences

Von Chemikern für Chemiker
Nutzen Sie das Netzwerk der GDCh:

- ▶ Stellenmarkt – Online und in den *Nachrichten aus der Chemie*
- ▶ CheMento – das Mentoring Programm der GDCh für chemische Nachwuchskräfte
- ▶ Publikationen rund um die Karriere
- ▶ Bewerbungseminare und –workshops
- ▶ Jobbörsen und Vorträge
- ▶ Gehaltsumfrage und Rechtsberatung

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
www.gdch.de/karriere · twitter.com/GDCh_Karriere



Die Messstation Schauinsland vom Bundesamt für Strahlenschutz misst kontinuierlich die natürlichen und künstlichen Radionuklide in der Atmosphäre. (alle Fotos: C. Horn, BfS)



Um auch geringste Spuren an radioaktiven Stoffen nachzuweisen, wird der Luftstaub auf Großflächenfiltern über sieben Tage gesammelt, gemessen und anschließend ausgewertet.

spektrometer. Jedes aufgefangene strahlende Radionuklid weist charakteristische Linien im Energiespektrum auf. Die von Cäsium-137 zeigt sich bei 662 keV. „Unsere Messmethode ist so sensitiv, da messen wir quasi den Zerfall eines einzigen Atomkerns pro Sekunde im Luftvolumen eines Fußballstadions“, erklärt Bollhöfer. Er leitet auch das Fachgebiet Atmosphärische Radioaktivität und Spurenanalyse im BfS. Aufgrund der großen Entfernung zum Super-Gau in Japan misst die Messstation des BfS nur geringe Spuren radioaktiver Substanzen in der Luft wie Isotope von Cäsium und Iod. Anfang Mai fallen die Aktivitätskonzentrationen der künstlichen Radionuklide in der Luft wieder unter die Nachweisgrenze. Die an kleine Staubteilchen gebundenen radioaktiven Elemente wurden inzwischen aus der Luft ausgewaschen und haben sich auf dem Boden abgelagert.

Was strahlt heute davon immer noch?

■ In Fukushima gelangten vor allem leichtflüchtige Elemente wie radioaktives Jod und Cäsium in die Umwelt, schwere Radionuklide wie Strontium und Plutonium nur in geringen Mengen.²⁾ Das meiste befindet sich noch in den geschmolzenen Reaktorkernen. Gefährlich für die Umwelt und die Menschen sind besonders die radioaktiven Elemente Tellur-132,

Jod-131 und Cäsium-134/137. Tellur zerfällt in wenigen Tagen in radioaktives Jod-132, das wiederum innerhalb von Stunden zur Hälfte zerfällt. Auch die Halbwertszeit von Jod-131 liegt bei nur knapp über einer Woche. Doch die Hälfte der Menge an Cäsium-137 ist erst nach rund 30 Jahren zerfallen und kontaminiert die Umwelt langfristig. So sorgt jetzt nach zehn Jahren im Wesentlichen noch Cäsium-137 für erhöhte Strahlungswerte.

Die geschmolzenen radioaktiven Brennstäbe sind noch nicht geborgen. Erst jetzt ist laut des Berichts der Internationalen Atomenergie-Organisation der UN (IAEO) ein Roboter entwickelt worden, der eine Probe aus dem geschmolzenen Bereich entnehmen kann.³⁾ Erst danach kann überlegt werden, wie und ob eine Bergung zu bewerkstelligen ist. Das derzeit aktuelle Problem ist aber das aufgefangene Kühlwasser. Die Mengen sind inzwischen immens. Jeden Tag werden rund 150 Tonnen kontaminiertes Kühl- und Grundwasser aus dem Kanalsystem in große Auffangtanks gepumpt. Und so lagern 1,23 Millionen Tonnen Wasser auf dem Gelände (Stand vom November 2020). Da stetig noch mehr dazu kommt, sind die Lagerkapazitäten bald erschöpft. Kurz nach den Olympischen Spielen hat die japanische Regierung endgültig bekannt gegeben, dass sie das kontaminierte

Wasser ab Frühjahr 2023 kontinuierlich über Jahrzehnte ins Meer verklappen wird.

Problem Tritium

■ Wasser, das an den geschmolzenen Brennelementen vorbeigeflossen ist, ist besonders hoch mit Cäsium-137 und Strontium-90 kontaminiert. Sie werden in halbdurchlässigen Membranen und Ionentauschern zusammen mit weiteren radioaktiven Isotopen aus dem Wasser herausgefiltert. Das klappt allerdings nicht mit Tritium, einem radioaktiven Betastrahler mit einer Halbwertszeit von zwölf Jahren. Es ist zwar nur in hohen Dosen ein Risiko, kann aber in organischem Material eingebaut werden. Vor der Verklappung in den Pazifik soll das Wasser hundertfach so verdünnt werden, dass die Aktivität von Tritium nur noch 1500 Becquerel je Liter beträgt und damit ein Siebtel des von der WHO angegebenen Grenzwertes für Trinkwasser. Allerdings wurden nie zuvor so große Mengen verklappt. Ziel ist es, dass die Tritiumkonzentration nur rund um die Einlassstelle von zwei Kilometern über dem der natürlichen Radioaktivität liegen soll.

Zwar zeigen in Japan inzwischen kaum noch Nahrungsmittel radioaktive Belastung an – außer Proben von Wildschwein, Wildpilzen und Süßwasserfischen. Letzteres ist aber die Haupterwerbsquelle der einheimischen Fischer, die gegen die



Verklappung protestieren. Der Nachweis von Tritium im Fisch ist dabei relativ schwer. Denn bei der Messung der Aktivitätskonzentration in Lebensmitteln werden die Produkte verascht, um sie dann im Szintillationszähler zu messen. Doch Tritium entweicht beim Veraschen.

Erkenntnisse in Deutschland

■ In Deutschland war der Super-Gau in Fukushima der Auslöser, die Kernenergienutzung zu beenden. Das BfS nutzt die Erkenntnisse, wie sich Radionuklide in der Luft verbreiten, und simuliert mit diesen Daten, wie sich nach einem Unfall in Deutschland radioaktive Elemente mit den hier herrschenden Winden ausbreiten würden. Diese Berechnungen sind eine wichtige Grundlage für Entscheidungen bei einem möglichen zukünftigen radiologischen Notfall.

Auch die Forschenden des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz überprüfen ihre Abschätzung für das Risiko eines Gaus noch einmal neu. Sie stellen jetzt fest, dass das nächste Fukushima oder Tschernobyl demnach einmal in 10 bis 20 Jahren auftritt und somit 200-mal wahrscheinlicher ist als in der Vergangenheit geschätzt.

Auch bei den geringen Konzentrationen radioaktiver Stoffe in der Luft hat die Messstation bewiesen, dass der Wächter funktioniert. Seit Kurzem hat das BfS, so Andreas Bollhöfer, ein neues Testsystem für radioaktives Xenon installiert. Es liefert jetzt alle sechs Stunden Daten, denn das Wetter kann sich auch schnell ändern. Und wenn sich der Wind plötzlich dreht, wird es schwierig für Rückschlüsse. Es muss ja nicht immer ein Super-Gau sein. Auch unterirdische Nukleartests kann er so besser aufspüren.

Katja Engel
Werkstoffwissenschaftlerin
und Wissenschaftsjournalistin

Literatur

- 1) www.bfs.de/DE/themen/ion/notfallschutz/notfall/fukushima/spurenanalyse-welt.html
- 2) www.bfs.de/DE/themen/ion/notfallschutz/notfall/fukushima/unfall.html
- 3) www.heise.de/downloads/18/3/1/5/9/3/7/0/review-report-270821.pdf

Was der isotopische Fußabdruck alles verrät

■ Substanzspezifische Stabilisotopenanalytik (Compound-specific Isotope Analysis, CSIA) misst die Verhältnisse stabiler Isotopen bei natürlicher Häufigkeit in organischen Verbindungen. Durch die Kopplung von Isotopenmassenspektrometern (IRMS) mit Gaschromatographie (GC) oder Flüssigchromatographie (LC) lassen sich Pharmazeutika, Pestizide oder industrielle Grundwasserschadstoffe in komplexen Substanzgemischen auftrennen und anschließend in Spurenkonzentrationen (Mikrogramm pro Liter) isotopisch charakterisieren.^{1,2)}

Als „isotopischer Fingerabdruck“ geben Isotopenverhältnisse wie $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ oder $^2\text{H}/^1\text{H}$ Auskunft über unterschiedliche Quellen der gleichen Chemikalie, und deren Änderungen dienen als „isotopischer Fußabdruck“ als Indiz für unterschiedliche Abbaureaktionen dieser Substanz in der Umwelt und in technischen Systemen.¹⁾ Der Ansatz ist gut etabliert in der Bewertung von Nitratbelastungen und Industriechemikalien in Altlasten.^{3,4)} In Anwendungen für Spurenschadstoffe wie Pestizide und Pharmazeutika befindet er sich in der Entwicklung.⁵⁾ Vier Beispiele zeigen im Folgenden, wie die Isotopenanalytik Erkenntnisse über die Herkunft und das Reaktionsverhalten von Chemikalien generieren kann.

Anthropogen oder natürlich?

■ Chloroform findet sich häufig im Grundwasser und wird typischerweise auf anthropogene Quellen zurückgeführt. Chloroform kann sich aber auch natürlicherweise bilden, insbesondere bei der Zersetzung von organischem Material durch Pilze in Waldböden unter Mitwirkung von Chloroperoxidasen. Um die Belastung zu beurteilen und Maßnahmen zu planen, muss man die Herkunft von Chloroform kennen. Anhand des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses lassen sich anthropogenes und natürliches Chloroform eindeutig voneinander unterscheiden.⁶⁾ Die unterschiedliche Iso-

topensignatur lässt sich auf verschiedene Kohlenstoffquellen als Ausgangsstoff der Chloroformbildung zurückführen: In der industriellen Produktion wird Chloroform aus Methan hergestellt, während es in Waldböden aus natürlichem organischem Material entsteht. Da Methan einen geringeren Anteil des schweren Kohlenstoffisotops ^{13}C enthält als natürliches organisches Material, zeigt sich dieser Unterschied auch im Chloroform.⁷⁾

Warum sind chlorierte Ethene so persistent?

■ An kontaminierten Standorten kann mikrobielle reduktive Dehalogenierung harmloses Ethen bilden – die Reaktion bleibt aber leider meistens auf der Stufe von toxischem *cis*-1,2-Dichlorethen (*cis*-DCE) oder Vinylchlorid (VC) stehen. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - und $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ -Isotopenanalytik offenbarte überraschend unterschiedliche Trends in Isotopeneffekten, wenn weniger chloriertes *cis*-DCE im Vergleich zu höher chloriertem PCE und TCE abgebaut wird.⁸⁾ Analoge Ergebnisse lieferten Experimente mit dem Cofaktor Vitamin B₁₂, welcher in den reduktiven Dehalogenasen praktisch aller Mikroorganismen vorkommt. Für das weniger chlorierte *cis*-DCE erhielten wir Hinweise auf eine Addition von Vitamin B₁₂, gefolgt von einer Protonierung, für die höher chlorierten Ethene dagegen auf eine Vitamin-B₁₂-Addition, gefolgt von einer Cl⁻-Elimination.⁹⁾ Diese unterschiedliche Reaktionschemie lässt sich damit direkt aus den Änderungen der Isotopenverhältnisse ableiten, wie sie auch in Feldstudien beobachtbar sind.¹⁰⁾ Durch substanzspezifische Chlorisotopenanalyse ließen sich somit überraschende mechanistische Unterschiede zwischen dem Abbau von Trichlorethen (TCE) und *cis*-Dichlorethen (*cis*-DCE) entdecken. Diese Unterschiede bieten eine mögliche Erklärung für die lange unbeantwortete Frage, warum sich beim natürlichen Abbau häufig weniger chlorierte Ethene anreichern.



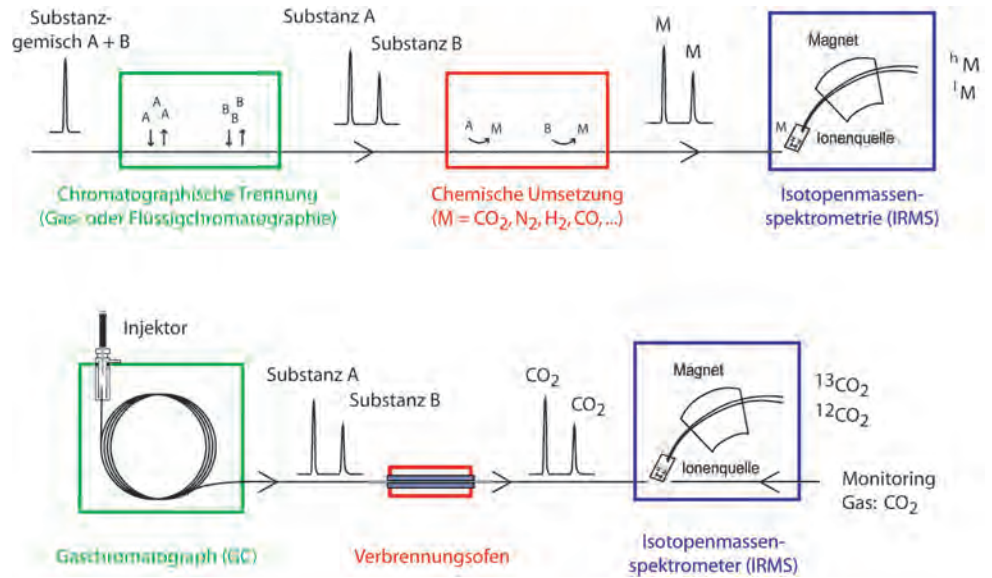
Wie sich Nitrosamine im Trinkwasser bilden

Desinfektionsprozesse führen bei der Trinkwasseraufbereitung nicht nur zur gewünschten Elimination von Pathogenen und Schadstoffen – oft bilden sich dabei auch potenziell toxische Desinfektionsnebenprodukte wie Nitrosamine, halogenierte Kohlenwasserstoffe und Dicarbonylverbindungen. Um solche Desinfektionsnebenprodukte zu vermeiden und Wasseraufbereitungsprozesse zu optimieren, müssen Vorläufersubstanzen und Reaktionen, aus denen Desinfektionsnebenprodukte hervorgehen, identifiziert werden. Die komplexe Wassermatrix und die vielen, oft unbekannteren Reaktionen machen diese Aufgabe zu einer großen Herausforderung.

Mit der Stabilisotopenanalytik lassen sich sowohl die Herkunft von Molekülfragmenten in Desinfektionsnebenprodukten untersuchen als auch die Reaktionsmechanismen, die zu diesen Substanzen führen. So zeigt beispielsweise die Analyse von $^2\text{H}/^1\text{H}$ -, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - und $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Isotopenverhältnissen in Vorläufersubstanzen und Desinfektionsmitteln, dass sich *N*-Nitrosodimethylamin, NDMA, mit besonders hoher Ausbeute aus tertiären Aminen bildet, welche über eine Methylengruppe mit aromatischen oder pyrrol- und thio-phenhaltigen Strukturen verbunden sind. Solche Strukturelemente kommen unter anderem in Mikroverunreinigungen wie Medikamenten vor. Andererseits weisen Veränderungen der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnisse in gelöstem Sauerstoff darauf hin, auf welchem Wege Reaktionen mit Stickstoffradikalen zu Nitrosogruppen führen.¹²⁾ Obwohl die Bildung von NDMA viele Reaktionsschritte beinhaltet, ist die Fraktionierung von Kohlenstoff- und Stickstoffisotopen in diesem Desinfektionsnebenprodukt ein Indikator, dass es einen gemeinsamen Bildungsmechanismus gibt.

Untersuchung von Oxidationsprozessen

Aufgrund von Mikroschadstoffen, die sich in der Nahrungskette anreichern und die Gewässerökologie



Oben: Prinzip der substanzspezifischen Isotopenverhältnisanalyse durch Chromatographie-IRMS. Substanzgemische werden durch Chromatographie getrennt. Der kontinuierliche Trägergasstrom mit den Basislinien-getrennten Analytenpeaks wird durch ein Interface zur chemischen Umsetzung geleitet. Die individuellen Analyten werden in ein Messgas M überführt. Die Peaks von M werden im Helium-Trägergasstrom in ein Isotopenmassenspektrometer geleitet.

Unten: Die Instrumentierung bei der Analytik von Kohlenstoffisotopenverhältnissen durch GC-IRMS. (adaptiert nach ¹⁾)

schädigen können, nahm in den letzten Jahren die Diskussion Fahrt auf, ob es sinnvoll ist, in Kläranlagen eine vierte Reinigungsstufe einzubauen. Vielfach ist die Ozonierung ein wirkungsvolles Verfahren zur weiteren Abwasserreinigung. Dabei wird Ozon als Oxidationsmittel zugesetzt, um etwaige Mikroschadstoffe zu eliminieren. Da die Ozonung in der Regel nicht zu einer Mineralisierung der Schadstoffe führt, muss die Bildung von Transformationsprodukten und ihr ökotoxikologisches Potenzial gut untersucht werden, um ein größeres umweltbelastendes Problem zu vermeiden.

Mit konventionellen analytischen Methoden wie der hochauflösenden Massenspektrometrie (HRMS, siehe S. 29ff) lassen sich nicht immer eindeutige Aussagen über mögliche Transformationsprodukte treffen. In diesen Fällen eignet sich eine zusätzliche substanzspezifische Stabilisotopenanalytik dazu, um anhand der Isotopenfraktionierung den primären Reaktionsort zu bestimmen. Zum Beispiel können mit HRMS

sechs Haupttransformationsprodukte bei der Oxidation von Sulfamethoxazol (SMX) mit Ozon ermittelt werden. Es wurde aber nicht klar, ob eine Hydroxylierung von SMX am aromatischen Ring oder am anilinschen Stickstoff stattfindet. Die substanzspezifische Stabilisotopenanalyse identifizierte Sulfamethoxazol-Hydroxylamin eindeutig als Transformationsprodukt der Reaktion. Es kann nun auf seine Toxizität hin getestet werden.¹³⁾

Martin Elsner
Analytische Chemie und Wasserchemie
Technische Universität München
Daniel Hunkeler
Hydrochemie und Schadstoffe
Universität Neuchatel, Schweiz
Thomas B. Hofstetter
Abteilung Umweltchemie
Eawag, Schweiz
Maik A. Jochmann
Instrumentelle Analytische Chemie
Universität Duisburg-Essen
Torsten C. Schmidt
Instrumentelle Analytische Chemie
Universität Duisburg-Essen





Literatur

- 1) M. Elsner et al., *Current challenges in compound-specific stable isotope analysis of environmental organic contaminants*, *Anal Bioanal Chem* 2012, 403, 2471–2491.
- 2) M. A. Jochmann, T. C. Schmidt, *Compound-specific Stable Isotope Analysis*, Royal Society of Chemistry Publishing, Cambridge, 2012.
- 3) C. M. Aelion et al., Eds., *Environmental Isotopes in Bioremediation and Biodegradation*, CRC Press, 2009.
- 4) C. Vogt et al., *Multi-element isotope fractionation concepts to characterize the biodegradation of hydrocarbons – from enzymes to the environment*, *Current Opinion in Biotechnology* 2016, 41, 90–98.
- 5) M. Elsner, G. Imfeld, *Compound-specific isotope analysis (CSIA) of micropollutants in the environment – current developments and future challenges*, *Current Opinion in Biotechnology* 2016, 41, 60–72.
- 6) D. Hunkeler et al., *Demonstrating a Natural Origin of Chloroform in Groundwater Using Stable Carbon Isotopes*, *Environmental Science & Technology* 2012, 46, 6096–6101.
- 7) F. Breider, D. Hunkeler, *Mechanistic insights into the formation of chloroform from natural organic matter using stable carbon isotope analysis*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2014, 125, 85–95.
- 8) C. Lihl et al., *Mechanistic Dichotomy in Bacterial Trichloroethene Dechlorination Revealed by Carbon and Chlorine Isotope Effects*, *Environmental Science & Technology* 2019, 53, 4245–4254.
- 9) B. Heckel et al., *Chlorinated ethene reactivity with vitamin B12 is governed by cobalamin chloroethylcarbanions as crossroads of competing pathways*, *ACS Catalysis* 2018, 8, 3054–3066.
- 10) A. Badin et al., *Identification of abiotic and biotic reductive dechlorination in a chlorinated ethene plume after thermal source remediation by means of isotopic and molecular biology tools*, *Journal of contaminant hydrology* 2016, 192, 1–19.
- 11) S. Spahr et al., *Formation of N-Nitrosodimethylamine during Chloramination of Secondary and Tertiary Amines: Role of Molecular Oxygen and Radical Intermediates*, *Environmental Science & Technology* 2017, 51, 280–290.
- 12) S. Spahr et al., *Carbon, Hydrogen, and Nitrogen Isotope Fractionation Trends in N-Nitrosodimethylamine Reflect the Formation Pathway during Chloramination of Tertiary Amines*, *Environmental Science & Technology* 2017, 51, 13170–13179.
- 13) S. Willach et al., *Degradation of sulfamethoxazole using ozone and chlorine dioxide – Compound-specific stable isotope analysis, transformation product analysis and mechanistic aspects*, *Water Research* 2017, 22 (Supplement C), 280–289.

Normiert und geprüft: NO_x-Messung behält ihre Referenz



Meteorologisches Observatorium Hohenpeißenberg des DWD: An diesem Reinluftstandort existieren größere Anteile höher oxidiertes Stickstoffverbindungen als an verkehrsnahen Standorten. (Foto: B. Lange, DWD)

■ Das Luftschadstoffgas Stickstoffdioxid (NO₂) ist ein Streitthema: Diskutiert wird über Gesundheitsgefahren, Grenzwerte, Verursacher, die Standorte der Messstationen und das Messprinzip selbst. Denn inzwischen gibt es Messsysteme, die Stickstoffdioxid selektiver erfassen können als das EU-weit gültige Referenzverfahren. Aber wären sie in den offiziellen Messstellen wirklich überlegen?

Erhöhte Werte

■ Die Gesundheitsdiskussion um Stickstoffoxide entbrannte in den späten 1980er Jahren, als Studien in den USA andeuteten, dass abgasbelastete Stadtluft besonders für Kinder und Asthmatiker schädlich sein kann und dass darin neben den Konzentrationen von Feinstaub, Ozon und Schwefeldioxid auch die von NO₂ erhöht ist. Stickstoffdioxid ist ein giftiges und ätzendes Gas, das zum Sommersmog beiträgt und bei der Verbrennung von organischem Material entsteht. Natürliche Quellen sind der Stoffwechsel von Mikroorganismen im Boden sowie Blitzschlag. Der Hintergrundwert liegt bei bis zu 15 µg pro Kubikmeter Luft. In den Städten gibt es hingegen nur menschliche Quellen: Heizöfen, Kraft-

werke und – mit dem größten Anteil – Verbrennungsmotoren.

Nach dem Luftqualitätsgesetz von 2010, das eine EU-Richtlinie von 2008 umsetzt, darf an einer Messstelle der Wert von 200 µg Stickstoffoxide NO₂ und NO (NO_x) pro Stunde nicht mehr als 18-mal im Kalenderjahr überschritten werden. Der Jahresgrenzwert ist auf 40 µg pro Kubikmeter festgelegt. Im Jahr 2010 überschritten jedoch über 70 Prozent der etwa 500 Messstationen in Deutschland die Grenzwerte. Unter anderem sauberere Motoren sollten es richten, aber der Fortschritt mit einem Wert von 58 Prozent fünf Jahre später war zu gering. Im Juni 2021 gab der Europäische Gerichtshof einer Vertragsverletzungsklage der EU-Kommission statt. Weil Deutschland zu wenig gegen die von 2010 bis 2016 zu hohen NO_x-Konzentrationen getan habe, drohen Vertragsstrafen, falls nichts weiter geschehe.

Seit den Diesel-Enthüllungen 2015 gehen die Werte schneller zurück. Im Jahr 2019 dokumentierten noch 20 Prozent der Messstationen in Deutschland eine Überschreitung an den verkehrsreichen Standorten, und für den städtischen Hintergrund blieben sie sämtlich im grünen Bereich.



Normiertes Messverfahren

■ Europaweit regelt die Norm EN 14211:2012 „Außenluft-Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Chemilumineszenz“ das Messverfahren durch Chemilumineszenz-Detektion (CLD). Gemessen wird die Intensität des strahlenden Übergangs von angeregtem NO_2 zurück in den Grundzustand. Zum angeregten NO_2 kommt man aber nur indirekt: Es wird im Messgerät durch Oxidation von NO mit Ozon produziert. Zum NO gelangt man wiederum durch Konversion (Reduktion) von NO_2 , zum Beispiel an einem Molybdänkatalysator. Die Differenz von konvertiertem NO zum NO im Hintergrund ergibt dann die NO_2 -Konzentration in der Luft.

Durch die chemische Konversion baut sich jedoch ein systematischer Fehler ein: Der in vielen Geräten verbaute Molybdän-Konverter erfasst auch höher oxidierte Stickstoffoxidverbindungen wie HNO_3 , HNO_2 und sogar organische Nitrate. Messen wir also ständig zu viel? Nein, erklärt Christian Plaf-Dülmer, Leiter des Meteorologischen Observatoriums Hohenpeißenberg des Deutschen Wetterdienstes (DWD). An den verkehrsreichen Standorten sei das kein Problem: „Typischerweise habe ich im städtischen Bereich, wo Stickoxide wegen Gesundheitsproblemen zu messen sind, 95 % NO_x . Salpetersäure und andere Stickstoffoxide spielen eigentlich keine Rolle.“ Die Messung sei demnach zuverlässig.

Reinluftsituation

■ Fernab von menschlichen Quellen ist das jedoch anders. Plaf-Dülmers Arbeitsstelle liegt südlich von München, 20 km vor dem Alpenrand auf fast 1000 Meter Höhe. Hier, in der Bergmesswarte Hohenpeißenberg, einer von 24 Globalstationen im Global Atmosphere Watch (GAW)-Verbund, dokumentieren die Mitarbeitenden die chemische Zusammensetzung der Luft – unabhängig vom aktuellen Verkehrsgeschehen. Die Luftchemie spielt hier eine größere Rolle. „In der Reinluft vom Hohenpeißenberg liegt NO_x typischerweise im Bereich von 50 bis 80 Prozent aller oxidierten Stickstoffverbindungen,

den NO_y “, erläutert Plaf-Dülmer. „Da bin ich sehr weit weg von der Emissionssituation im Verkehr.“ Entlang des Transports in diese Höhe habe die ganze Luftchemie „schon daran gearbeitet“ und NO_x in Salpetersäure und andere organische Stickstoffverbindungen umgewandelt. Hier müssen die Artefakte demnach berücksichtigt werden. Eine Lösung ist der Vergleich mit CLD-Systemen, die nicht mit chemischer Konversion arbeiten, wie die Blue-Light-Technologie. Auch die Cavity-assisted-phase-shift(CAPS)-Spektroskopie, ein direktes Messprinzip, testeten die Wissenschaftler und Wissenschaftlerinnen hier. Die Übereinstimmung mit der CLD-Technik sei mit unter 5 Prozent mittlerer Abweichung sehr gut, gibt der DWD Auskunft.

Direkte Verfahren

■ Die CAPS-Technologie, die Ende der 2000er Jahre auf den Markt kam, bestimmt die Konzentration von NO_2 durch die Wechselwirkung mit blauem Licht. LED-Licht läuft in einem optischen Resonator bei einer Pfadlänge von mehreren Kilometern hin und her. Durch die Absorption des Gases im Resonator verschiebt sich die Phase des austretenden Lichtsignals. Aus der Form der Abklingkurve lässt sich auf die Konzentration rückschließen.

Eine weitere Neuentwicklung ist das ICAD-Verfahren. ICAD steht für Iterative-cavity-DOAS und erfasst die differentielle optische Absorptionsstruktur (DOAS). ICAD-Geräte messen also nicht nur eine Wellenlänge, sondern nehmen den spektroskopischen Fingerabdruck des Gases auf. Wie Denis Pöhler, Mitbegründer und Geschäftsführer des Herstellers Airyx erklärt, setzen auf dieses System insbesondere Forschungsinstitute, Industriekunden und Behörden, die Wert auf ein mobiles, hochgenaues und kalibrierbares System legen. Für amtliche Luftschadstoffmessungen sei ICAD allerdings noch nicht lizenziert.

Kalibrierung am Standard

■ Ohne Lizenzierung kommt kein Gerät in eine offizielle Messstation. Wilma Travnicek, die als Leiterin des nationalen Referenzlabors für Luftqualitätsmessungen des Umweltbundes-

amts die Kalibrierstandards für Immissionsgase für Deutschland zur Verfügung stellt, weist darauf hin, dass gemäß EU-Gesetzgebung alle Messgeräte, die für die amtlichen, gerichtsfesten Messungen herangezogen werden, außerdem eine umfangreiche staatliche Eignungsprüfung durchlaufen müssen.

Somit könne man nicht so einfach auf direkte Verfahren wie CAPS oder ICAD umsteigen, selbst wenn man sie für besser oder genauer hält. „Wenn mir ein CAPS-Gerät für ein Prüfgas etwas anderes anzeigt, dann ist das nicht falsch, aber ich bin dann verpflichtet, dieses Gerät auf die Ergebnisse meines Referenzverfahrens zu kalibrieren“, erklärt Travnicek. „So ist der Gedankengang der EU und der EU-Gesetzgebung.“ Sie geht davon aus, dass CLD bis auf Weiteres das Referenzverfahren bleiben wird.

Eignungsgeprüfte CLD-Messgeräte kosten die Behörden ab 10000 Euro. Günstiger sind Passivsammler. Sie bestehen aus Röhrchen mit einer gasdurchlässigen Membran, die das Gas über einen Zeitraum von Tagen bis Wochen sammeln. Die Quantifizierung erfolgt dann in einem Labor durch ein nasschemisches Verfahren. Passivsammler haben den Vorteil, dass sie sich an viel mehr Orten aufstellen lassen als die kontinuierlichen Messstellen. Ihr Nachteil ist laut Travnicek die geringe zeitliche Auflösung. Sie werden seit vielen Jahren breit eingesetzt. Mittlerweile habe man eine sehr große Erfahrung, und die Messung sei einschließlich der Kalibrierung auf das Referenzverfahren sehr zuverlässig und genau, bekräftigt die Chemieingenieurin und Physikerin.

Die offiziellen Messungen in den Kommunen ergeben also EU-weit vergleichbare und verlässliche NO_x -Werte. Wenn sie zurückgehen, waren Maßnahmen erfolgreich. Der geringere Verkehr durch den Corona-bedingten Lockdown produzierte Ende März 2020 beispielsweise deutschlandweit laut DWD im Mittel 30 Prozent niedrigere NO_x -Werte als üblich.

*Roswitha Harrer, Otterberg
Übersetzung, Lektorat und Texte
rund um die Chemie
www.words4science.de*



Von Partikeln und Grenzflächen

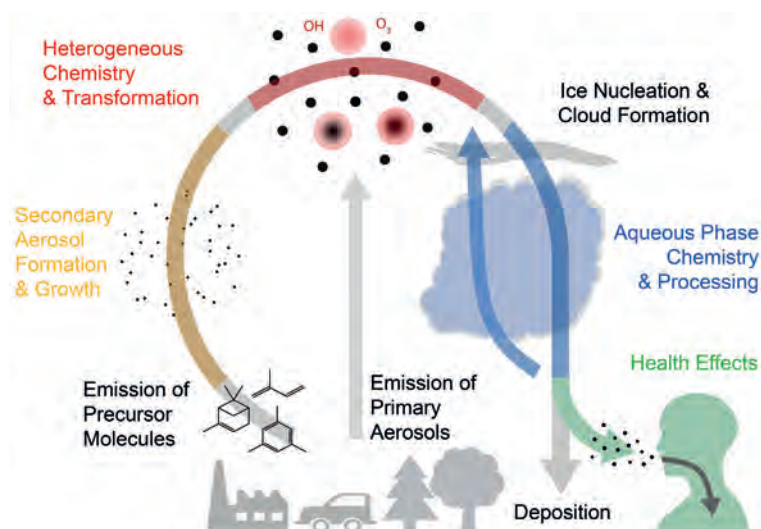
Umweltanalytik in der Multiphasenchemie

Die Multiphasenchemie beschäftigt sich mit chemischen Reaktionen, Transportvorgängen und Umwandlungen zwischen Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen. Multiphasensysteme finden sich überall in unserer Umwelt und haben immense Bedeutung für die Erdsystem- und Klimaforschung wie auch für die Lebens- und Gesundheitswissenschaften. Einen Forschungsschwerpunkt in der Abteilung für Multiphasenchemie am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz bilden dabei Aerosolpartikel.

Aerosolpartikel finden sich sowohl im Innenraum als auch in der Außenluft in großer Zahl. Selten sind diese Schwebeteilchen erwünscht oder mit positiven Auswirkungen verbunden. Mit einer Größe von wenigen Nanometern bis zu vielen Mikrometern sind sie zu klein, als dass das menschliche Auge sie erfassen kann, obwohl uns tausende Partikel pro Kubikzentimeter jederzeit umgeben. Diesem weiten Größenbereich liegen fundamentale physikalische Prinzipien zugrunde: Während Molekülverbände im Subnanometerbereich oft instabil sind, sedimentieren Partikel mit einer Größe von mehr als $100\ \mu\text{m}$ zu schnell, um sie als Schwebeteilchen zu charakterisieren.

In der Außenluft sind Aerosolpartikel vielen von uns ein Begriff: Beim Blick über eine Großstadt genügt die optische Dicke dieser Partikel, um sie als Bestandteil des urbanen Smogs sichtbar wahrzunehmen. Hier belasten diese Teilchen nicht nur die menschliche Gesundheit, sie ermöglichen auch viele chemische Prozesse in der Atmosphäre und tragen direkt und indirekt zum Klimawandel bei. Für Innenräume ist uns spätestens seit der Covid-19-Pandemie klar, welche große Bedeutung diese kleinen Teilchen beim Transport von Viren haben können.

Die chemische Analytik dieser Systeme muss sich vielen Herausforderungen stellen. In einem Kubikmeter



Chemische Multiphasenprozesse im Lebenszyklus von Aerosolpartikeln und Forschungsgegenstände in der Abteilung für Multiphasenchemie am Max-Planck-Institut für Chemie

typischer Stadtluft befinden sich beispielsweise etwa 10 Mikrogramm dieser Partikel. Viele Methoden nutzen daher das Abscheiden von Partikeln auf einem Luftfilter, welcher dann für chromatographische oder massenspektrometrische Analysemethoden wie LC-MS, ESI-MS oder CIMS zur Verfügung steht. Aufgrund der stark veränderlichen Zusammensetzung von Partikeln im Verlauf eines Tages sowie der Heterogenität von einzelnen Partikeln sind Echtzeit- und Einzelpartikelmethoden vorteilhaft, erfordern aber gleichzeitig einen ungleich höheren Aufwand und größere Sensitivität der Messung.

Partikelgröße, Zahl und Hygroskopizität

Ein wichtiges Maß für die Belastung mit Feinstaub sind die Anzahlkonzentration und die Größenverteilung der Partikel. Ein differenzieller Mobilitätsanalysator (DMA) lädt Partikel elektrisch und trennt sie im elektrischen Feld nach ihrer Größe. Die Konzentration der einzelnen Größenklassen lässt sich anschließend mit einem Kondensationspartikelzähler (CPC) bestimmen. Die Verbindung dieser Techniken hat sich als Stan-

dardmethode in der Aerosolanalytik durchgesetzt und ist kommerziell als Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) erhältlich. Dabei ist die Größe der Partikel eine Funktion der Feuchtigkeit der Außenluft und ihrer hygroskopischen Eigenschaften: Bei hoher Feuchte schwellen die Partikel um ein Vielfaches an – ein Phänomen, das wir aus dem Alltag bei „diebigem“ Wetter sehr gut kennen. Der gegenteilige Effekt spielt eine wichtige Rolle in der Transmission von Viren über respiratorisches Aerosol: Obwohl die Tröpfchen, die beim Atmen, Sprechen und Husten die Atemwege verlassen, oftmals größer sind, als dass sie als Schwebeteilchen in der Luft verweilen könnten, trocknen sie außerordentlich schnell aus und erreichen so ihren Trockendurchmesser, der ihnen eine längere Aufenthaltszeit in der Luft beschert.¹⁾ Die Fähigkeit, Wasser aufzunehmen, lässt die Partikel auch als Kondensationskeime für Wolken fungieren. Wässrige Aerosole, Nebel- und Wolkentröpfchen sind nicht nur meteorologisch bedeutsam, sondern auch Mediatoren für effiziente chemische Reaktionen, welche die Zusammensetzung unserer Atmosphäre beeinflussen.²⁾



Partikelzusammensetzung

Die Zusammensetzung von Aerosolpartikeln in Innen- und Außenluft ist äußerst komplex. Neben einigen anorganischen Verbindungen wie den Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalzen des Sulfats, Nitrats und Chlorids, Mineralstäuben, Ruß und biologischem Material wie Pollen findet sich meist ein Zoo organischer Verbindungen in stets veränderlichen Anteilen. Um die Zusammensetzung aufzuklären, verwendet man häufig hochauflösende Flugzeitaerosolmassenspektrometer (HR-ToF-AMS), welche Aerosolpartikel in Echtzeit verdampfen und ionisieren. Das sogenannte sekundäre organische Aerosol (SOA), einer der Hauptbestandteile der Partikelphase in der Außenluft, fasziniert dabei Aerosolforschende seit Jahrzehnten, da es sich auch außerordentlich komplex verhält.³⁾ Diese Partikel werden nicht direkt ausgestoßen, sondern bilden sich erst durch die Oxidation von Vorläufergasen in der Atmosphäre. Organische Substanzen bilden dabei häufig einen Film, der Salze oder mineralische Bestandteile umschließt, und geben Partikeln ihre charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Phasenzustand und -umwandlungen

Aufgrund der vielfältigen Partikelzusammensetzungen variiert auch der Phasenzustand atmosphärischer Aerosolpartikel stark. Insbesondere für die organischen Bestandteile spielen Temperatur und Feuchte eine große Rolle: Während bei feuchten und warmen Bedingungen in der Regel flüssige Phasenzustände vorherrschen, finden sich bei trockenen und kalten Bedingungen oftmals viskösflüssige oder glasartig-feste Phasenzustände.⁴⁾ Die Wasseraufnahme und -abgabe von Partikeln mit viskoser organischer Phase ist gehemmt und beeinflusst ihre Eigenschaften in der Wolkenbildung.⁵⁾ Das führt auch dazu, dass chemische Substanzen abgeschirmt werden, die in die tieferen Schichten der Partikel eingelagert sind. Beispielsweise lassen sich selbst in der Arktis noch Substanzen wie

polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) nachweisen, die eigentlich auf dem Weg dorthin längst durch heterogene atmosphärische Oxidation abreagieren sollten – ein Umstand, der sich nur durch Diffusionslimitierung der chemischen Reaktionen und mithilfe von Computermodellen erklären lässt.⁶⁻⁷⁾ Erst kürzlich wurde dies auch durch Rastertöntgenmikroskopie (STXM) anschaulich gezeigt.⁸⁾

Radikalspezies und Gesundheitsaspekte

Wir wissen aus epidemiologischen Studien, dass das Einatmen von Feinstaub negative Effekte auf die menschliche Gesundheit haben kann. Als Feinstaub bezeichnet man besonders kleine Aerosolpartikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von weniger als 2,5 µm (PM_{2.5}), welche tief in die Lunge eindringen können. Die Hintergründe und Mechanismen der Prozesse im menschlichen Körper sind weniger gut verstanden. Eine erstaunliche Beobachtung lässt sich mithilfe von elektronenparamagnetischer Resonanzspektroskopie (EPR) machen: Filterproben von Innen- und Außenluft zeigen stabile Signale im EPR-Spektrometer, denn sie enthalten Environmentally Persistent Free Radicals (EPFR). Diese langlebigen Radikalspezies gelangen beim Einatmen in die Lunge und können so zu oxidativem Stress im Körper beitragen.

EPFR sind allerdings nicht die einzigen Radikale, denen der Körper durch Einatmen von Feinstaub ausgesetzt ist. Die vielen redoxaktiven Verbindungen wie organische Peroxide, Chinone und Übergangsmetalle setzen in der Epithelflüssigkeit der Lunge chemische Kreisprozesse in Gang. Durch Wechselwirkung mit Luftsauerstoff und Antioxidanzien setzt eine Kaskade von Redoxreaktionen ein, darunter Fenton-Chemie, und es kommt zur Bildung und Umwandlung von reaktiven Sauerstoffspezies. Die Konzentrationen dieser eher kurzlebigen Radikalspezies lässt sich im EPR-Spektrometer mit Spinfallen und kinetischen Modellen quantifi-

zieren.⁹⁾ Je höher die Exposition desto stärker wird dabei die natürliche Radikalabwehr des Körpers überlagert, es kommt zu einem Dosis-Wirkungs-Prinzip der Gesundheitseffekte von atmosphärischem Aerosol.¹⁰⁾ Gesundheitseffekte von Aerosolpartikeln und ihren Bestandteilen abzuschätzen, was dann zur politischen Entscheidungsfindung genutzt werden könnte, wird die Forschung in der Abteilung für Multiphasenchemie am Max-Planck-Institut für Chemie noch weiter beschäftigen.

Thomas Berkemeier ist Gruppenleiter in der Abteilung für Multiphasenchemie am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz und interessiert sich für die chemischen, physikalischen und gesundheitlichen Eigenschaften von Aerosolpartikeln.

Literatur

- 1) M.L. Pöhlker, O.O. Krüger, J.D. Förster, T. Berkemeier, W. Elbert, J. Fröhlich-Nowoisky, U. Pöschl, C. Pöhlker, G. Bagheri, E. Bodenschatz, J.A. Huffman, *Medial Physics arXiv preprint 2021*, arXiv:2103.01188.
- 2) H. Herrmann, T. Schaefer, A. Tilgner, S.A. Styler, C. Weller, M. Teich, T. Otto, *Chem. Rev.* 2015, 115, 4259–4334.
- 3) M. Hallquist, J.C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N.M. Donahue, C. George, A.H. Goldstein, J.F. Hamilton, *Atmos. Chem. Phys.* 2009, 9, 5155–5236.
- 4) M. Shiraiwa, Y. Li, A.P. Tsipidi, V.A. Karydis, T. Berkemeier, S.N. Pandis, J. Lelieveld, T. Koop, U. Pöschl, *Nat. Commun* 2017, 8, 1–7.
- 5) T. Berkemeier, M. Shiraiwa, U. Pöschl, T. Koop, *Atmos. Chem. Phys.* 2014, 14, 12513–12531.
- 6) Q. Mu, M. Shiraiwa, M. Octaviani, N. Ma, A.J. Ding, H. Su, G. Lammel, U. Pöschl, Y.F. Cheng, *Sci. Adv.* 2018, 4, UNSPeap7314.
- 7) T. Berkemeier, S.S. Steimer, U. K. Krieger, T. Peter, U. Pöschl, M. Ammann, M. Shiraiwa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 12662–12674.
- 8) P.A. Alpert, P.C. Arroyo, J. Dou, U. K. Krieger, S. S. Steimer, J. D. Förster, F. Ditas, C. Pöhlker, S. Rossignol, M. Passananti, S. Perrier, C. George, M. Shiraiwa, T. Berkemeier, B. Watts, M. Ammann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, 21, 20613–20627.
- 9) H. Tong, A.M. Arangio, P.S. Lakey, T. Berkemeier, F. Liu, C.J. Kampf, W.H. Brune, U. Pöschl, M. Shiraiwa, M., *Atmos. Chem. Phys.* 2016, 16, 1761–1771.
- 10) P. Lakey, T. Berkemeier, H. Tong, A.M. Arangio, K. Lucas, U. Pöschl, M. Shiraiwa, *Sci. Rep.* 2016, 6, 32916.



Kleine Helfer mit enormem Potenzial

Sensoren können der Schlüssel für ein effizientes Umweltmonitoring sein, um dynamische Prozesse frühzeitig zu erkennen und zu steuern. Dabei wird die Vernetzung von Sensoren und die intelligente Auswertung der Daten zu einem Paradigmenwechsel in der Umweltanalytik führen: Die Sensoren werden selbstständig und sehr schnell Handlungsempfehlungen herausgeben, ohne dass eine Fachperson die Daten erst aufwendig auswerten muss.

■ Umweltanalytik mit Sensoren bietet die Möglichkeit, definierte Parameter einfach, kostengünstig, an jedem Ort in kürzester Zeit und autark zu erfassen. Ein Beispiel soll zeigen, welches Potenzial Sensoren haben, aber auch, welche Entwicklungen noch notwendig sind, um sie so großflächig einsetzen zu können, wie es in der digitalen Welt der kabellosen physikalischen Sensoren in Smartwatches, Smartphones und anderen Geräten heute schon gang und gäbe ist.

In Zeiten der Covid-19-Pandemie wird der Begriff Frühwarnsystem benutzt, um frühzeitig einen Sars-CoV-2-Ausbruch zu identifizieren. Im Abwasser ist regional die Information lokalisiert, ob Menschen sich mit dem Virus angesteckt haben. Diese Information könnte man von jeder Kläranlage innerhalb eines Tages erhalten und für ein Monitoring nutzen. Die Daten könnten schneller übermittelt werden, als es mit dem aktuellen Meldesystem des Robert-Koch-Instituts möglich ist. Die Umweltbioanalytik macht dies möglich, indem die RNA von Sars-CoV-2 aus dem Abwasser extrahiert und im Anschluss mit Nukleinsäureamplifikationstests (zum Beispiel qPCR-Analyseplattformen) der Anstieg an Sars-CoV-2-RNA bestimmt wird. Das Abwasser wird dafür täglich beprobt. Mehrere Forschungskonsortien haben die Anwendbarkeit dieser Technologie in Deutschland und anderswo in der Welt gezeigt. Für eine behördliche Akzeptanz eines bioanalytischen Frühwarnsystems sind jedoch viele Hürden zu nehmen.

Eine Vorstellung aus der Praxis ist, dass eine Messung samt Probenahme autark ablaufen soll oder es zumindest ein portables Hand-held-System für die Analyse sowie einen automati-

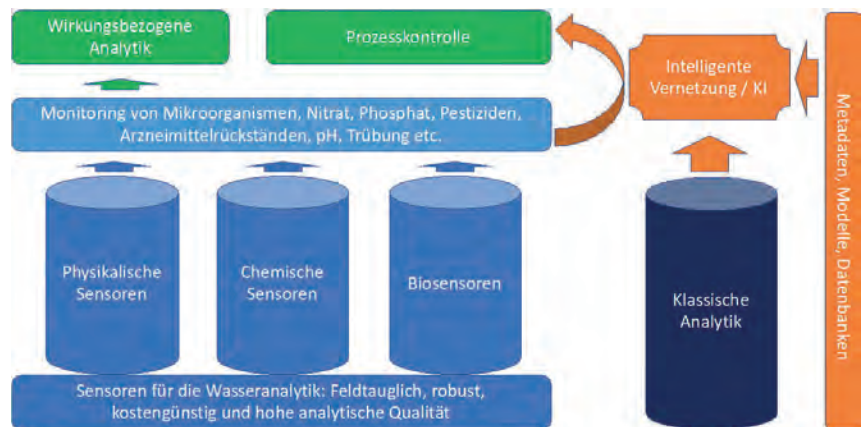


Abb. 1. Forschungsfelder der Sensorik in der wasserbezogenen Umweltanalytik (Graphik: erarbeitet zusammen mit Günther Proll, Universität Tübingen)

sierten Probennehmer gibt. Aktuell ist jedoch ein molekularbiologisch ausgerüstetes Testlabor notwendig, die repräsentative Probenahme ist nicht standardisiert, und es ist ausgebildetes Personal für eine akkurate Analyse vonnöten. An dieser Stelle kommt das Potenzial der Sensorik zu tragen. Die Analyse samt integrierter Datenauswertung kann aber nur autark ablaufen, wenn alle analytischen Laborprozesse miniaturisiert vorliegen, wir also ein Lab-on-the-Chip-Analysesystem verwenden, welches die Extraktion, Probenvorbereitung, biosensorische Nukleinsäureamplifikation und -detektion sowie die Datenauswertung integriert. Mit diesem Beispiel wird deutlich, wie komplex die Umweltsensorik werden kann, um den Ansprüchen der Endanwender gerecht zu werden.

Sensorik und Digitalisierung

■ Welches Potenzial die digitale Welt in Vernetzung mit Sensoren bietet, zeigt Jia Chen von der Technischen Universität München in einem Projekt, das über das Bayerische Staatsministerium für Umwelt und Verbrau-

cherschutz gefördert wird. Sie integriert 50 chemische und physikalische Sensorsysteme, um die Luftverschmutzung über ein Sensornetzwerk in Echtzeit zu erfassen. In einer kleinen Box sind elektrochemische und optische Sensoren verbaut, welche NO_2 , NO , CO , O_3 und Feinstaub automatisch messen.¹⁾ Alle Systeme sind über eine UMTS-Antenne mit dem Internet verbunden. Das Internet-of-Things macht es möglich, über einen Server in Echtzeit die Messdaten zu übertragen. Gleichzeitig analysiert ein Algorithmus die Daten, und die Ergebnisse werden in einer Karte angezeigt, die in Echtzeit die Luftverschmutzung sichtbar macht.

Das Sensorsystem zur autonomen Luftverschmutzungsüberwachung ist so kompakt gebaut, dass es mobil überall in der Stadt aufgestellt werden kann. Die Stromversorgung kommt über eine kleine Solaranlage. Werden viele Sensorsysteme in der Stadt aufgestellt, lässt sich die Luftverschmutzung in der Stadt mit einer viel höheren Auflösung erfassen. In Zukunft könnte mithilfe von Machine-Learning-Algorithmen zum Beispiel



auch der Verkehr über ein Stadtgebiet so gesteuert werden, dass wir mit dem Auto immer pünktlich zu unserem Zielpunkt kommen: Das Sensorsystem könnte den Verkehr so steuern, dass kein Stau in der Stadt entsteht.

Ein weiteres Beispiel sind tragbare Chemosensoren. Juliane Sempionatto stellte kürzlich in einem Review-Artikel dar, wie viele unterschiedliche Chemosensoren in den letzten Jahren entwickelt wurden, die sich auf der Haut an verschiedensten Stellen des Körpers tragen lassen und Parameter für den Gesundheitszustand oder das Wohlbefinden kontinuierlich messen.²⁾ Körperflüssigkeiten wie Schweiß, Tränen, Speichel oder interstitielle Flüssigkeit eignen sich für diese tragbaren Chemosensoren besonders, weil sich deren Analyte nicht-invasiv bestimmen lassen. Wir könnten damit beispielweise Krankheiten durch Echtzeitüberwachung von vernetzten Sensoren frühzeitig erkennen, chronische Krankheiten ließen sich individueller behandeln und für eine Langzeitbehandlung wäre eine präzise gesteuerte Medikation möglich, so dass die bestmögliche Wirkung eines Medikaments zu jedem Zeitpunkt über einen geschlossenen Kreislauf möglich wäre. Das würde nicht nur Nebenwirkungen minimieren, es könnte das aufwendige Einstellen einer Medikamentendosis beim Arzt unnötig machen. Ein anderes Beispiel ist ein bedarfsge rechteres Pflegemanagement für hilfsbedürftige Menschen, was die Kosten reduzieren könnte und vor allem das Leben dieser Menschen verbessern würde.

Sensorik in der Wasseranalytik

■ Physikalische Sensoren zeigen einfache Parameter wie Temperatur, Trübung, Leitfähigkeit oder Bewegungen im Wasser zeitaufgelöst an. Chemische Sensoren messen den pH-Wert, den Gehalt an gelöstem Sauerstoff, Phosphat, Nitrat oder Ammonium im Wasser. In der Abwassertechnik sind darüber hinaus Summenparameter wie SAK (spektraler Absorptionskoeffizient gelöster organischer Inhaltsstoffe), TOC (gesamter organi-

scher Kohlenstoff), BSB (biochemischer Sauerstoffbedarf) und CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) relevant. Diese Sensoren sind zwar industriell verfügbar, sie sind jedoch nicht miniaturisiert und auch nicht kostengünstig, so dass sie für eine vernetzte Sensorik nur begrenzt einsetzbar sind. Biosensoren sind viel komplexer aufgebaut, weil selektive Rezeptoren wie Antikörper an die Sensoroberfläche immobilisiert sind und oftmals Reagenzien über Fließinjektionssysteme in die Messzelle geleitet werden müssen. Biosensoren können Mikroschadstoffe wie Arzneimittelrückstände oder Pestizide, aber auch Mikroorganismen und Viren quantitativ erfassen. Messergebnisse sind innerhalb von Minuten bis Stunden möglich.

Für viele wasseranalytische Fragen existieren Sensorkonzepte. Sie müssen jedoch soweit verbessert werden, dass sie feldtauglich werden und robust in komplexen Matrices wie Trinkwasser, Oberflächenwasser, Prozesswasser oder Abwasser mit hoher Präzision quantitative Daten liefern. Außerdem müssen sie weiter miniaturisiert werden, damit kostengünstige, mobile und vernetzte Sensorsysteme entstehen, die eine dezentrale Echtzeitanalytik ermöglichen. Durch die intelligente Vernetzung von physikalischen und chemischen Sensoren sowie Biosensoren und das Zusammenführen der Daten auf einem Server lassen sich mithilfe des Internet-of-Things Monitoringsysteme aufbauen, welche die chemische und hygienische Wasserqualität verbessern. Wir könnten beispielsweise dynamische Prozesse wie bei Starkregenereignissen in Kläranlagen und in Trinkwasseraufbereitungsanlagen besser regeln und damit die Wasserqualität zu jedem Zeitpunkt sicherstellen.

Algenmonitoring im Oberflächenwasser

■ Zusammen mit dem kanadischen Unternehmen AUG Signals und der Hydroisotop GmbH, Laboratorium zur Bestimmung von Isotopen in Umwelt und Hydrologie, arbeiten wir an

einem Algen-Monitoringsystem zur Überwachung von Oberflächenwasser. Cyanobakterien besitzen ökophysiologische Strategien, um anthropogene Veränderungen wie Eutrophierung der Gewässer oder die Erderwärmung zu ihrem Vorteil zu nutzen: Höhere Wassertemperaturen, niedrigere pH-Werte und Überdüngung der Gewässer können sich positiv auf ihre Wachstumsrate auswirken und zu einer übermäßigen Vermehrung dieser Organismen führen. Dabei trüben sie das Wasser und haben neben dem negativen Einfluss auf den Badespaß eine schädliche Wirkung auf aquatische Makrophyten und Lebewesen.

Mit dem exponentiellen Wachstumsschub der Cyanobakterien steigt auch die Menge sekundärer Metabolite, die sie produzieren, etwa Cyanotoxine. Hunde sind nach dem Baden im Oberflächengewässern aufgrund von Cyanotoxinen gestorben. Ein Frühwarnsystem könnte in Echtzeit lokal Informationen über den Zustand eines Gewässers liefern und damit die Wasserqualität sichern.

Das TRITON-Wasser-Sensorsystem von AUG Signals besteht aus zwei Hauptkomponenten (Abbildung 2, S. 56). Ein optisches Sensor modul liefert eine kontinuierliche UV-VIS-Absorptionsspektralanalyse im Bereich von 200 bis 850 nm, um gelöstes Nitrat und Gesamtnitrat zu bestimmen. Die zweite Sonde misst pH, Temperatur, Leitfähigkeit, Gesamtgehalt gelöster Feststoffe (total dissolved solids, TDS) und Gesamtschwebstoff (total suspended solids, TSS), Trübung und gelösten Sauerstoff. Das Online-Monitoring-System erfasst diese Parameter parallel und in Echtzeit. Ein auf dem maschinellen Lernen beruhender Algorithmus entwickelt Vorhersagemodelle für ein übermäßiges Wachstum von Cyanobakterien. Dazu misst das Sensorsystem kontinuierlich die Zusammensetzung des Oberflächenwassers. Die Daten werden in ein Cloud-basiertes Datenmanagement-System übertragen und in Echtzeit ausgewertet. Das physikalische Sensorsystem wird mit einem Bio-

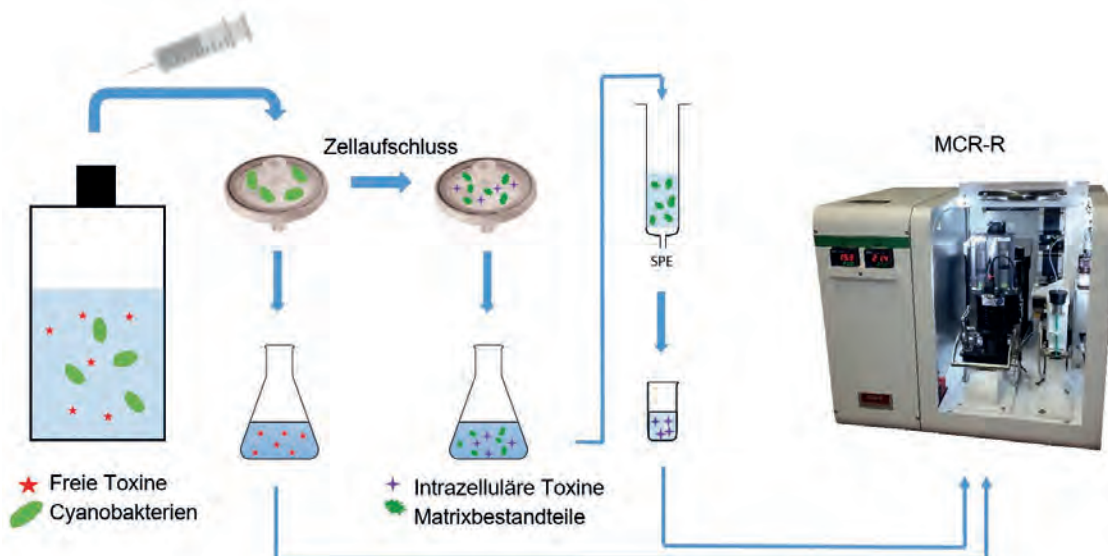
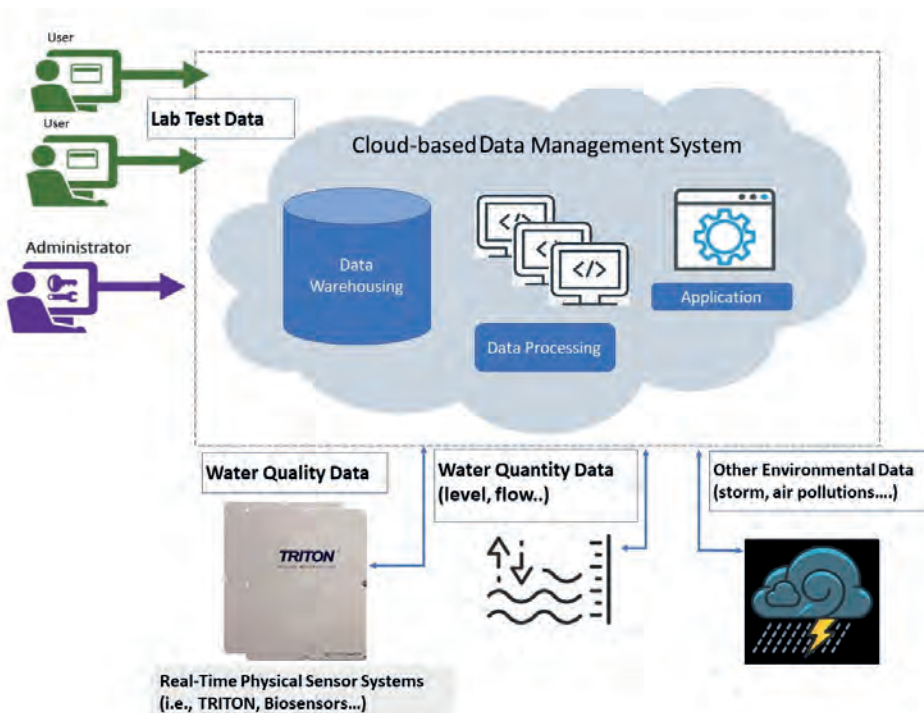


Abb. 2. Oben, Mitte: TRITON-Wasser-Sensor-system von AUG Signals mit Cloud-basiertem Datenmanagement-System; Unten: Monitoring von Cyanotoxinen mit einem vollautomatisierten Biosensorsystem (MCR-R)



sensoranalyzesystem kombiniert, welches automatisiert Cyanotoxine wie Microcystin, Anatoxin oder Saxitoxin vollautomatisch bestimmt (Abbildung 2, unten).

Das Analyseprinzip beruht auf einem flussbasierten Chemilumineszenz-Mikroarray-Immunoassay.³⁾ Für die Cyanotoxine wird ein indirekt kompetitiver regenerierbarer Mikroarray-Immunoassay angewendet, der gleichzeitig verschiedene Cyanotoxine innerhalb von sieben Minuten quantifizieren kann. Für das Cyanotoxin-Monitoring wird das Biosensor-Analysesystem mit automatisierten Probenvorbereitungs- und Anreicherungsschritten für freie und intrazelluläre Toxine kombiniert. Aus einfach messbaren Einflussgrößen entsteht ein Vorhersagemodell, das mit Lerndaten und selektiven Biosensordaten abgeglichen wird. Dies ist wichtig, damit das Vorhersagemodell sich stetig verbessert und schlussendlich die Zielgrößen Algenwachstum und Toxinbildung mit hoher Treffsicherheit vorhersagen kann. Damit erhielt man ein Frühwarnsystem, welches Behörden tagesaktuell eine Risikobewertung von Oberflächengewässern ermöglicht. Länder wie Singapur und Australien nutzen Frischwasser für die Trinkwassergewinnung, welche potenziell Cyanotoxine enthalten – das Sensorsystem ließe sich hier gut einsetzen.





Ausblick

■ Physikalische und chemische Sensoren stehen bereits zur Verfügung. Die Vernetzung dieser Sensorsysteme zusammen mit einer Echtzeitdatenübertragung und -auswertung hat ein enormes Potenzial im Rahmen der neuen kabellosen Übertragungswege im 5G-Netz, sodass wir das Internet-of-Things zukünftig für Frühwarnsysteme nutzen können. Biosensorsysteme lassen sich zur schnellen Verifizierung der Wasserqualität einsetzen, indem Spuren von Mikroschadstoffen, Pathogene oder Toxine quantitativ bestimmt werden. Anwendungsbeispiel ist das Hygienemonitoring, das pathogene Bakterien und Viren im Roh- und Trinkwasser oder Legionellen in Verdunstungskühlanlagen täglich erfasst. In Kläranlagen ließen sich Sensorsysteme für eine optimierte Prozesskontrolle einsetzen, damit schwer reduzierbare Mikroschadstoffe, antibiotikaresistente Bakterien oder Pathogene so reduziert werden, dass die Ökosysteme nachhaltig stabilisiert sind und sich eventuell geklärtes Abwasser für den Wiedergebrauch mit hoher Sicherheit nutzen lässt. Für all diese Anwendungen ist noch viel Forschung notwendig. Aber die Errungenschaften aus der digitalen Welt müssen auf alle Fälle jetzt mit unseren Sensorsystemen integriert werden.

*Michael Seidel
Lehrstuhl für Analytische Chemie
und Wasserchemie
Technische Universität München
Garching*

Literatur

- 1) A. Wenzel, J. Chen, F. Dietrich et al, *Stand-alone low-cost sensor network in the inner city of Munich for modeling urban air pollutants*, vEGU21, the 23rd EGU General Assembly, held online 19–30 April, 2021, id. EGU21–15182.
- 2) J.R. Sempionatto, I. Jeerepan, S. Krishnan, J. Wang, *Wearable Chemical Sensors: Emerging Systems for On-Body Analytical Chemistry*, *Analytical Chemistry* 2020, 92, 378–396.
- 3) A. Szkola, K. Campbell, C.P. Elliott, R. Niessner, M. Seidel, *Automated, high performance, flow-through chemiluminescence microarray for the multiplexed detection of photocotoxins*, *Analytica Chimica Acta* 2013, 797, 211–218. DOI: 10.1016/j.aca.2013.05.028

Ein Markt mit vielen Trends

■ Die Umweltanalytikbranche erholt sich wie die gesamte Analytikbranche langsam wieder von der Corona-Pandemie: Die Ergebnisse einer Umfrage des Deutschen Industrieverbandes Spectaris unter den Unternehmen der Analysen-, Bio- und Labortechnik zeichnen ein optimistisches Bild für das Jahr 2021. „Obwohl gerade die Laborbranche bei der medizinischen Bewältigung der Coronakrise stark gefordert war und ist, verzeichneten mehr als ein Drittel der Firmen im Coronajahr 2020 deutliche Einbußen“, heißt es in einer Pressemeldung von Spectaris aus dem April. „Für 2021 rechnen die Firmen nun aber mit einem Umsatzplus von rund acht Prozent, zum ersten Mal könnten die etwa 330 Hersteller in Deutschland sogar die Zehn-Milliarden-Umsatzschwelle überschreiten und einen Wert von 10,42 Milliarden Euro erwirtschaften.“

Umweltanalytik mit wertvollem Potenzial

■ Gerade in der heutigen Zeit ist die Umweltanalytik stark gefragt: Verschiedenste Umweltbelastungen bewirken schwerwiegende Klimaveränderungen und andere negative Folgen. Aufklärung und Klarheit verspricht laut digital durchgeführter Analytica 2020 die Umweltanalytik mit ihrer breiten Methodenvielfalt beim Auffinden schädlicher und umweltbelastender Stoffe – in Luft, Boden und Wasser. Die Analysen können sowohl einzelne Stoffe als auch Summenparameter umfassen, was die Disziplin zu einem wertvollen Potenzial für die Zukunft des Umweltschutzes werden lässt.

Im Blickpunkt steht vor allem die instrumentelle Umweltanalytik. Chromatographische Methoden wie GC, IC, GPC und HPLC gekoppelt mit hochauflösenden Massenspektrometern sind für die Umwelt- und Wasseranalytik weiterhin und zunehmend von großer Bedeutung. Denn erst diese Techniken ermöglichen den präzisen Nachweis flüchtiger und nichtflüchtiger Stoffe in immer klei-

neren Nachweisgrenzen. Darüber hinaus sind Fluoreszenzspektroskopie und Mikroskopie, Raman-Spektrometrie und IR, AAS und ICP, Elementanalytoren und insbesondere die TOC-Bestimmung – die Messung des Gehalts an organischem Kohlenstoff – unverzichtbar geworden, ebenso wie Biotests und Biomarker für die Detektion umweltrelevanter Stoffe. Bekannte Platzhirsche unter den Laborgeräteherstellern, aber auch kleinere Anbieter sowie Start-up-Ausgliederungen aus Hochschulen haben in den letzten Monaten neue Anwendungen, Geräte und umweltanalytische Methoden vorgestellt.

Immer kleiner und mobiler

■ An der Hochschule Karlsruhe wurde beispielsweise ein On-Chip-Laser-Absorptionsspektrometer entwickelt, das mit organischen Lasern arbeitet und kleine, mobile Analysegeräte ermöglicht. Die Absorptionsspektroskopie ist schon seit Jahrzehnten ein vertrautes Verfahren für Analysen in der Umwelttechnik. Je nach Anwendung sind die gängigen VIS/NIR-Spektrometer jedoch zu groß für eine mobile Anwendung. Für die Untersuchungen müssen die Proben immer zeitaufwendig ins Labor gebracht werden. Zwar gibt es tragbare Geräte, die jedoch nur für spezielle Untersuchungen und eingeschränkte Anwendungen einsetzbar sind. Das neuentwickelte optofluidische On-Chip-Absorptionsspektrometer nutzt die spezifischen Eigenschaften von organischen DFB-Lasern (Distributed feedback Laser, also Laser mit verteilter Rückkopplung). Da keine raumgreifenden Bauteile wie Strahlteiler, Lichtleiter oder optische Filterelemente eingesetzt werden, ist der Aufbau einfacher und kleiner. Mit dem Gerät lassen sich unterschiedlichste Parameter messen; neben Analysen in der Medizintechnik sind daher auch die Bereiche Umweltanalytik, Produktüberwachung oder Lebensmittelanalytik als Einsatzmöglichkeiten denkbar. →



Mikroplastiklabor: Überführung einer Probe zur Filtration (Foto: Wessling)



Eine Mikroemulsion mit Fluoreszenzfarbstoffen (Mitte) zum selektiven Markieren von Mikroplastik. (Foto: T. Gerhardt, GNF)

Non-Target-Ansätze und Online-Analytik

Die Umwelt- und Lebensmittelanalytikbranche nutzt mittlerweile verstärkt massenspektrometrische Techniken aus den Lebenswissenschaften. Dabei spüren Non-Target-Ansätze in komplexen Umwelt- und Lebensmittelproben unerwartete Schadstoffe auf oder erfassen Inhaltsstoffe erstmals systematisch (siehe S. 29ff). Non-Target-Analysen können dabei tausende Messsignale umfassen, die sich als chemische Verbindungen identifizieren und quantifizieren lassen. Dies stellt technisch hohe Ansprüche an die Geräte, welche im Wesentlichen nur die gekoppelten hochauflösenden MS (GC/LC-HRMS) erfüllen. Zu den Anforderungen an das Massenspektrometer zählen u. a. eine Massenauflösung $M/\Delta M$ über 50 000 und Scanraten größer als 20 Hz. Die Entwicklungen bei den Geräten erfordern neue Ansätze in Methodik und Datenverarbeitung. Voraussetzung für eine zuverlässige Identifizierung von emerging contaminants – also neuen Schadstoffe etwa in Wasser oder Lebensmitteln, für die es keine Grenzwerte gibt – sind Workflows und eine möglichst automatisierte Signalverarbeitung. So fasst eine Arbeitsgruppe um Carsten Jäger es in den *Nachrichten aus der Chemie* zusammen.¹⁾

Online-Analytik für TOC

Der Gehalt an organischem Kohlenstoff, TOC, lässt sich in der Off-line-Laboranalytik bestimmen. Schneller und ebenso einfach geht es on-line, etwa mit Analysatoren wie dem TOC-4200 von Shimadzu. Solche Geräte übernehmen die Probenvorbereitung mit Ansäuern und Ausgasen automatisch und analysieren regelmäßig den TOC-Gehalt der Probe.²⁾ Die Probe kann on-line zwar nicht so umfassend analysiert werden wie im Labor, jedoch überwacht die Online-Analytik einen Probenstrom engmaschig kontinuierlich und zeigt Konzentrationsänderungen schnell an. So lässt sich ein Probenstrom engmaschig kontrollieren. Sascha Hupach von Shimadzu sieht beispielsweise in Kläranlagen einen potenziellen Markt, etwa in Chemieparks. Denn hier sollen die Abwässer der Anlagen und Fabriken gereinigt und anschließend in ein Fließgewässer geleitet werden.

Mikroplastikanalytik

Bei einem der meistdiskutierten Themen unserer Tage spielen speziell die Detektionstechniken eine immer wichtigere Rolle (siehe S. 24ff). Das reicht von der Detektion und Identifikation von Mikro- und Nanopartikeln mit modernster Partikel-Analysentechnik bis zur Bereitstellung von Informationen über Plastikmüll und

Polymeren mit traditioneller und moderner Polymeranalytik. Auch der Analytikspezialist Wessling hat sich auf die Analytik von Mikroplastik in der Umwelt spezialisiert und aufgrund der gestiegenen Nachfrage nach Beratungsleistungen auf diesem Gebiet im vergangenen Dezember ein neues Mikroplastiklabor am Unternehmensstandort in Bochum eröffnet. „Den Aufbau und die Einrichtung des Labors haben wir exakt auf die besonderen Anforderungen in der Mikroplastikanalytik abgestimmt“, erklärt Geschäftsfeldleiter Jens Reiber. „Dazu zählen unter anderem spezielle Laborschleusen und eine mehrstufig gefilterte Frischluftzufuhr sowie der Einsatz von Laminar-Flowboxen, um Kontaminationen durch Luftpartikel zu verhindern.“

Neue Färbetechniken können die Suche nach Mikroplastik erleichtern, schreibt Tobias Gerhardt, Chemiker bei der Berliner Gesellschaft zur Förderung der naturwissenschaftlich-technischen Forschung (GNF): „Um Studien zur Bewertung der Auswirkungen von Mikroplastik auf unser Ökosystem zu vergleichen, bedarf es standardisierter und schneller analytischer Methoden. Bisher erhobene Daten sind durch den Einsatz sehr unterschiedlicher Verfahren schwer vergleichbar und oftmals wenig aussagekräftig.“³⁾ Ein Problem sieht Gerhardt vor allem darin, dass biogene



(organische Polymere) und mineralische (anorganische Sedimente) Bestandteile der Probe es erschweren, Mikroplastik zu identifizieren und zu quantifizieren. Mikroplastikpartikel lassen sich aber durch Färben markieren und so unter dem Fluoreszenzmikroskop identifizieren. Mikroemulsionen mit Fluoreszenzfarbstoffen binden den Farbstoff stärker an das Plastik als an das biogene Material. Auf diese Weise lassen sich die komplexe und zeitintensive Probenaufbereitung und somit die Analysezeiten kürzen.

Wasser- und Abwasseranalytik

■ Die Wasser- und Abwasseranalytik gilt als ein zentrales Element der Umweltanalytik. Analytik Jena ist einer der führenden Anbieter in diesem Bereich. Sein Analysator multi X 2500 bestimmt gleich mehrere in der Wasseranalytik wichtige Parameter wie Adsorbierbare Organisch gebundene Halogene (AOX), Extrahierbare organisch gebundene Halogene (EOX), oder Chlorgehalte (TX/TOX), selbst in schwierigen Matrices wie Altöl, sowie den TOC-Gehalt im Abwasser. Das Unternehmen zeigt zudem in einem E-Book für Umweltlabore, wie man den Herausforderungen der Wasser- und Abwasseranalytik effektiver begegnen kann, denn die gesamte Umweltanalytik sieht sich heute mit einer stetig steigenden Probenzahl konfrontiert.

Jörg Wetterau
Labor für Kommunikation
www.labor-für-kommunikation.de

Literatur

- 1) C. Jäger et al, *Nachrichten aus der Chemie* 2021, 69, 64.
- 2) S. Hupach, *Nachrichten aus der Chemie* 2020, 68, 53.
- 3) T. Gerhardt, *Nachrichten aus der Chemie* 2021, 69, 28.

Einen Überblick über neueste produkt- und marktspezifische Entwicklungen bietet im November das 14. Langenauer Wasserforum. Den diesjährigen Schwerpunkt bildet ein Vortrags- und Diskussionsprogramm zu Screening-Methoden, Source-Tracking und Digitalisierung im Labor sowie zur neuen EU-Trinkwasserrichtlinie.

Überwachung der Wasserqualität – wie eine DIN-Norm entsteht

124 DIN-Normen, 70 DIN-EN-Normen, 133 DIN-EN-ISO-Normen und 17 DIN-ISO-Normen sind Bestandteil der gemeinschaftlich von der Wasserchemischen Gesellschaft und dem Normenausschuss Wasserwesen herausgegebenen Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung.

■ Standardisierte Analysenverfahren zur Wasseruntersuchung zu erarbeiten war eines der Gründungsziele der Wasserchemischen Gesellschaft (WG), Fachgruppe der GDCh, die dazu 1928 den Hauptausschuss „Analysenverfahren“ einsetzte. Seit den 1930er Jahren erscheint unter ihrer Herausgeberschaft mit kurzen Unterbrechungen die Sammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ (DEV).¹⁾ Seit dem Normenvertrag von 1975 erfolgt die Erarbeitung nach den Verfahrensregeln des Deutschen Instituts für Normung (DIN) und in der Infrastruktur des DIN-Arbeitsausschusses „Wasseruntersuchung“, in dem der Hauptausschuss „Analysenverfahren“ aufgegangen ist.²⁾ Die Lose-Blatt-Sammlung DEV wird seitdem gemeinschaftlich von der WG und dem Normenausschuss Wasserwesen herausgegeben und umfasst mittlerweile zehn Ordner mit 366 Verfahren, größtenteils im Format von Normen.

Ziel der Standardisierung von Verfahren ist es, vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, was für die Aussagekraft von großräumigen Monitoringprogrammen oder Trendermittlungen sehr wichtig ist. Wenn aufgrund von Analyseergebnissen Abgaben erhoben werden, beispielsweise beim Einleiten von Abwasser, erfordert die Gleichbehandlung der Einleiter Verfahren, die vergleichbare Ergebnisse liefern.

DIN, CEN, ISO

■ Normen im engeren Sinne werden von Normungsorganisationen ausgegeben, die sich als Dienstleister verstehen: Sie bieten eine Geschäftsordnung für den Normungsprozess, ein Textformat für die Normen, Sekre-

tariatsunterstützung, eine Sitzungsinfrastruktur und den Vertrieb der Normen. Die technischen Inhalte erarbeiten externe Fachleute, dabei sollen möglichst alle interessierten Kreise vertreten sein. Die Entwurfsstadien von Normen durchlaufen einen Abstimmungsprozess, wobei die Öffentlichkeit die Möglichkeit hat zu kommentieren. Der Normungsprozess wird protokolliert. So sind beispielsweise die Ergebnisse der Einspruchsberatungen zu Entwürfen von DIN-Normen gerichtsfest zu dokumentieren.

In Deutschland hat die Bundesregierung im Jahr 1975 das 1917 gegründete DIN im Normenvertrag als nationale Normungsorganisation (National Standards Body, NSB) und als technischen Regelsetzer für die Auskleidung von Rechtsvorschriften anerkannt.

International koordiniert die Normung die 1947 gegründete International Organization for Standardization (ISO). Die Länder entscheiden sich nach ihrer fachlichen oder sonstigen Interessenlage für die Mitgliedschaft in technischen Leitungsgremien (Technical Committee, TC; Subcommittee, SC) und werden durch ihre nationalen Normungsorganisationen dort vertreten. Es gibt den Status des abstimmungsberechtigten Vollmitglieds und einen Beobachtungsstatus, der nur zur Kommentierung der Dokumente berechtigt. Bei Abstimmungen wird die Stimme jedes Vollmitglieds gleich gewichtet. Eine Übernahmepflicht von ISO-Normen ins nationale Normenwerk der Mitglieder besteht nicht.

Europäische ISO-Mitglieder gründeten 1960 das Comité Européen de Normalisation (CEN) mit dem Ziel, den europäischen Einigungsprozess



Dokumentation der Sitzungswoche des CEN/TC 230 (Brüssel, Juni 2018): Mitglieder der CEN/TC 230/WG 2 halten die Beschlüsse zur Normung der Probenahme von eDNA fest. (Foto: B. Gordalla)

durch Normung zu unterstützen. CEN ist von der EU und der EFTA als Regelsetzer anerkannt. Dem CEN gehören in Gestalt der NSB die 27 Mitgliedsländer der EU an, die EFTA-Staaten sowie das Vereinigte Königreich, Nordmazedonien, Serbien und die Türkei. Die Mitgliedschaft in CEN erstreckt sich auf alle Technical Committees.

Abstimmungen werden nach einem gemischten Schlüssel ausgewertet, in den die Zahl der Länder und die von ihnen vertretene Einwohnerzahl eingehen. CEN-Normen müssen von den NSBs der Mitgliedsländer übernommen werden und ersetzen nationale Normen gleichen Inhalts. Nach der Wiener Vereinbarung kann das CEN ISO-Normen als Europäische Normen übernehmen, wenn die CEN-Mitglieder dem zustimmen.³⁾ Die Übernahme erfolgt dann entweder nach dem Erscheinen der ISO-Norm oder schon während der Erarbeitung der ISO-Norm, indem Entwurfsstadien der Norm nicht nur an die Mitglieder des zuständigen ISO-Komitees gehen, sondern gleichzeitig schon an die CEN-Mitglieder zur Abstimmung und Kommentierung verteilt werden.

Wasseruntersuchung

■ Mit der Verfahrensnormung zur Wasseruntersuchung befassen sich Normungsgremien. Für das deutsche Normenwerk auf diesem Gebiet verantwortlich ist der Arbeitsausschuss

DIN NA 1190103 AA „Wasseruntersuchung“. Ihm gehören zurzeit 26 Fachleute an, entsandt von der Wasserchemischen Gesellschaft, dem Umweltbundesamt, von Landeslaboren, der Deutsche Akkreditierungsstelle, Wasserversorgern, Geräteherstellern, Hochschulen, Forschungsinstituten, Prüflaboren und der chemischen Industrie. Bei der nationalen Normung, das heißt, bei der Erstellung von Normen der Serie DIN 38400, hat der Ausschuss folgende Aufgaben:

- Entscheidung über den Normungsantrag
- Verabschiedung der Vorlage für den Norm-Entwurf
- Beratung der Einsprüche zum Norm-Entwurf
- Prüfung der Ergebnisse des Validierungsringversuchs
- Verabschiedung der Norm

Die Detailarbeit an den einzelnen Normen erfolgt in projekt- oder methodenbezogenen Arbeitskreisen.

Des Weiteren erarbeitet der Arbeitsausschuss für das DIN als Träger des deutschen Stimmrechts die deutsche Position zu den im ISO/TC 147 und im CEN/TC 230 laufenden Normungsprojekten, auch hier unterstützt von seinen Unterausschüssen und Arbeitskreisen. Diese fungieren bei Normungsprojekten aus anderen Ländern als Spiegelgremien, insbesondere durch die Kommentierung von Entwurfsstadien. Sie

erarbeiten aber auch selbst Normungsvorschläge für die internationale oder europäische Normung, die das DIN als nationale Normungsorganisation einreicht, nachdem der Arbeitsausschuss zugestimmt hat. Die in die Gremien des ISO/TC 147 und des CEN/TC 230 entsandten deutschen Fachleute wählt der Arbeitsausschuss „Wasseruntersuchung“ aus; das DIN benennt sie offiziell.

Verfahren zur physikalischen und chemischen Analytik

■ Die meisten chemisch-analytischen Normen der Deutschen Einheitsverfahren werden mittlerweile in den Arbeitsgremien des ISO/TC 147/SC 2 erstellt und gelangen über die Wiener Vereinbarung als DIN-EN-ISO-Normen ins deutsche Normenwerk. Zum Teil beruhen sie auf vorher national erarbeiteten Normen der Serie DIN 38400, die dann von Deutschland als Normungsvorschlag im ISO/TC 147/SC 2 eingereicht wurden. Dem ISO/TC 147/SC 2 gehören zurzeit 19 europäische und 11 nicht-europäische Länder als abstimmungsberechtigte Mitglieder an, weitere 25 Länder verfolgen die Aktivitäten im Beobachtungsstatus.

In der WG 1 des CEN/TC 230 werden Normungsprojekte zur chemischen Analytik in der Regel nur dann verortet, wenn Verfahren direkt auf ein Mandat der EU-Kommission hin erarbeitet werden.

Validierung

■ In den Komitees zur Wasseruntersuchung auf nationaler, CEN- und ISO-Ebene gilt, dass analytische Verfahren durch einen Ringversuch nach ISO 5725-2 validiert werden müssen. Hierbei untersuchen mindestens etwa zehn bis zwölf Labore identisches Probenmaterial. Mit ihren Ergebnissen werden der Wiederholvariationskoeffizient, der Laborvergleichvariationskoeffizient und bei Vorliegen eines Referenzwertes die Wiederfindungsrate ermittelt. Damit das Verfahren als Norm erscheinen kann, müssen diese Verfahrenskenndaten, die in der Norm dann in einem informativen Anhang angegeben sind, festgesetzten Quali-



tätskriterien genügen. Für nationale Normen wird der Validierungsprozess zusätzlich in Validierungsdokumenten protokolliert, die auf der Webseite der WG verfügbar sind.⁴⁾

Referenzierung von Normen in Rechtsvorschriften

■ Werden Normen in Rechtsvorschriften ohne Ausgabedatum zitiert, gilt immer die aktuellste Ausgabe der Norm. Bei einer datierten Verweisung ist die genannte Fassung der Norm anzuwenden, auch wenn eine neuere, überarbeitete Fassung vorliegt.

Anlage 1 der Abwasserverordnung gibt die Messverfahren für 80 Parameter durch datierte Verweisungen auf Normen aus dem Portfolio des Arbeitsausschusses „Wasseruntersuchung“ vor, zusätzlich sind die DEV-Systemnummern genannt. Ebenfalls als datierte Verweisungen führt die Richtlinie 2014/101/EU, die das Monitoring zur biologischen und hydromorphologischen Gewässertypisierung nach Anhang V der Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG festlegt, die anzuwendenden Normen auf.

In Form undatierter normativer Verweisungen nennen die Badegewässerrichtlinie 2006/7/EG und die Trinkwasserrichtlinie (EU) 2020/2184 die genormten Verfahren, die bei der

Erhebung mikrobiologischer Parameter anzuwenden sind. Alternative Verfahren können angewandt werden, wenn die Gleichwertigkeit gezeigt wird.

Für die Überwachung chemischer Stoffe gibt es in der Trinkwasserrichtlinie (EU) 2020/2184 und in der Richtlinie 2009/90/EG zur Festlegung technischer Spezifikationen für die chemische Analyse zur Überwachung des Gewässerzustands gemäß der Wasserrahmenrichtlinie für die meisten Parameter keine konkreten Verweisungen auf Normen. Es werden allgemeinere Festlegungen getroffen, die die Anwendung von Normen nahelegen. Beide Richtlinien fordern, dass die Labore validierte und dokumentierte Verfahren anwenden und beziehen sich dabei auf die Norm EN ISO/IEC 17025. Die Richtlinien legen darüber hinaus fest, dass die Bestimmungsgrenze des Verfahrens höchstens 30 % des zu überwachenden Wertes betragen darf, und begrenzen die Messunsicherheit, die auf dem Niveau des zu überwachenden Werts zulässig ist. Da die chemisch-analytischen Normen bereits validiert sind, müssen die Anwender das Verfahren nur noch verifizieren. Die Messunsicherheit lässt sich zudem aus den in der Norm angegebenen Validierungsdaten abschätzen.

Die Normung von Verfahren zur Wasseruntersuchung in den Gremien von DIN, CEN und ISO wird durch das Umweltbundesamt und das Bundesumweltministerium sowie durch die Wasserchemische Gesellschaft gefördert.

Birgit Gordalla

Obfrau des DIN-NA-119-01-03-Arbeitsausschusses „Wasseruntersuchung“, des ISO/TC 147 „Water quality“ und des ISO/TC 147/SC 2 „Physical, chemical and biochemical methods“. Birgit Gordalla ist promovierte Chemikerin und wurde von der Wasserchemischen Gesellschaft für die Normung autorisiert.

Literatur

- 1) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Herausgegeben von der Wasserchemischen Gesellschaft – Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, in Gemeinschaft mit dem Normenausschuss Wasserwesen im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Lieferung 1 – 116 (Stand August 2021). Wiley-VCH Weinheim und Beuth Verlag Berlin.
- 2) Vertrag zwischen der Bundesrepublik Deutschland und dem DIN Deutsches Institut für Normung e. V. vom 5. Juni 1975.
- 3) ISO, CEN: Vienna Agreement, Guidelines for the implementation of the Agreement on Technical Cooperation between ISO and CEN, 7th Edition 2016
- 4) www.wasserchemische-gesellschaft.de/dev/validierungsdokumente

Keine halben Sachen.

Die Welt ist voll von Halbwissen. Besonders im sensiblen Umfeld der Chemie ist dies jedoch fehl am Platz. Deshalb arbeiten wir seit 1947 mit Leidenschaft und Liebe zum Detail daran, dass evaluierte Daten und Fakten rund um das Themenfeld Chemie zur Verfügung stehen. Immer. Und ohne Ausnahme. So wurde „Der RÖMPP“ Synonym für inzwischen über 65 000 Stichwörter und über 240 000 Querverweise, auf die man sich verlassen kann. Das sollten Sie sich am besten selbst anschauen.

Sonderpreis
für GDCh-Mitglieder 139,- €
für stud. Mitglieder 69,- € www.gdch.de

GDCh



Nur 100% sind 100%.
www.roempp.com

 Thieme

Preise & Stipendien

Ausschreibung

Clemens-Winkler-Medaille 2022

Die Fachgruppe Analytische Chemie der GDCh verleiht die Clemens-Winkler-Medaille an Einzelpersonlichkeiten, die sich durch ihren jahrelangen Einsatz um die wissenschaftliche Entwicklung und um die Förderung und Anerkennung der analytischen Chemie verdient gemacht haben. Die Auszeichnung umfasst eine Verleihungsurkunde und eine geprägte Goldmedaille.

Über die Preisvergabe entscheidet der Fachgruppenvorstand.

Vorschlagsberechtigt sind alle Mitglieder der Fachgruppe Analytische Chemie; Eigennominierungen sind nicht möglich. Jede Nominierung basiert auf einem Schreiben, das die besonderen Leistungen und Verdienste der vorgeschlagenen Person darlegt und den Vorschlag begründet.

Einreichungsfrist ist der **31. Oktober 2021**.

Bitte schicken Sie Ihr Nominierungsschreiben per E-Mail an die GDCh-Geschäftsstelle zu Händen Maike Fries.

Maike Fries
GDCh-Geschäftsstelle
Frankfurt am Main
m.fries@gdch.de

Ausschreibung

Gerhard-Hesse-Preis 2021

Der Arbeitskreis Separation Science der GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie verleiht in der Regel in ungeraden Jahren den Gerhard-Hesse-Preis an Wissenschaftler:innen, die herausragende Leistungen auf dem Gebiet der analytischen Trenntechniken erbracht, sich besondere Verdienste um diese Wissenschaftsdisziplin erworben und das 50. Lebensjahr nicht überschritten

haben. Der Preis wird im Gedenken an den Gründungsvorsitzenden des ehemaligen Arbeitskreises Chromatographie vergeben.

Die Auszeichnung ist verbunden mit einer Verleihungsurkunde und einem Preisgeld in Höhe von 3000 Euro. Über die Preisvergabe entscheidet der erweiterte Vorstand des Arbeitskreises.

Vorschlagsberechtigt sind alle Mitglieder des Arbeitskreises. Bewerbungen sind nicht möglich. Nominiert werden können Wissenschaftler:innen, die herausragende Leistungen auf dem Gebiet der analytischen Trenntechniken erbracht haben; sie sollten das 50. Lebensjahr nicht überschritten haben. Alle Nominierungen bestehen aus einer formlosen Würdigung der Leistungen und dem Lebenslauf der Nominierten (inklusive Kontaktdaten).

Einreichungsfrist: **1. Dezember 2021**

Bitte senden Sie Ihren Vorschlag elektronisch und zusammengefasst in einer PDF-Datei (maximale Dateigröße 10 MB) an Dr. Martin Vogel, den Vorsitzenden des Arbeitskreises Separation Science.

Dr. Martin Vogel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität
Münster
martin.vogel@wwu.de

Ausschreibung

Fachgruppenpreis Analytische Chemie 2022

Die Fachgruppe Analytische Chemie der GDCh verleiht in der Regel alle zwei Jahre im Rahmen der Anakon den Fachgruppenpreis Analytische Chemie, um den wissenschaftlichen Nachwuchs zu fördern und zu motivieren. Ausgezeichnet werden hervorragende und selbstständige Leistungen engagierter und begabter junger Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler – nachzuweisen

durch Veröffentlichungen und Auszeichnungen.

Die Auszeichnung ist verbunden mit einer Verleihungsurkunde und einem Preisgeld in Höhe von 2000 Euro. Über die Preisvergabe entscheidet der Fachgruppenvorstand.

Kriterien für die Auswahl sind herausragende wissenschaftliche Leistungen während der Promotion und in weiterführender Forschung (Postdoc-Tätigkeit in Hochschule, Forschungseinrichtung oder Industrie) und ein zügiger Studienabschluss. Positiv bewertet werden zudem Wechsel des Forschungsthemas und des Arbeitsumfelds (z.B. Auslandsaufenthalt). Vorschlagsberechtigt sind alle Mitglieder der GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie, aber auch Eigennominierungen sind möglich.

Alle Vorschläge enthalten die folgenden Unterlagen:

- Würdigung/Begründung (max. 2 Seiten)
- kurzer Lebenslauf (inklusive Mailingadresse)
- Kopien des Master- und Promotionszeugnisses (inkl. Noten)
- Publikationsliste (Publikationen/Patente)
- Liste etwaiger Auszeichnungen, Preise und Drittmittelerwerbungen

Einreichungsfrist: **31. Oktober 2021**

Bitte schicken Sie alle Unterlagen per E-Mail und zusammengefasst in einer PDF-Datei an die GDCh-Geschäftsstelle zu Händen Maike Fries.

Maike Fries
GDCh-Geschäftsstelle
Frankfurt am Main
m.fries@gdch.de



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

Ein Stipendium der GDCh...



Studierende der Bergischen Universität Wuppertal fotografiert von Axel Wascher, Wuppertal.

...bewirb dich auch!

Es locken 300 Euro im Monat!

**Bewerbungsschluss für Studierende:
1. Februar 2022**

www.gdch.de/hofmannstiftung

Ein Stipendium der August-Wilhelm-von-Hofmann-Stiftung der GDCh

benannt nach August Wilhelm von Hofmann (1818-1892), dem Gründungspräsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, der Vorgängerorganisation der GDCh.

Bedingungen:

- Studium der Chemie oder angrenzender Wissenschaften im Bachelor-, Diplom- oder Examensstudiengang.
- Sehr gute Studienleistungen, Begabung, Engagement und finanzielle Bedürftigkeit.

Weitere Informationen, Ausschreibung und Online-Bewerbungsformular unter www.gdch.de/hofmannstiftung.

Laufzeit des Stipendiums:

Förderung in den Semestern vier, fünf und sechs für 12 bzw. 18 Monate ab April 2022.

Die Bewerbung erfolgt im dritten bzw. vierten Semester.



Personalia

Geburtstage

Zum 60. Geburtstag

Uwe Zscherpel, Berlin
 Michael Rässler, Jena
 Klaus Sporreiter, München
 Ralf Heyner, Niederdorf
 Hans-Hermann Johannes, Braunschweig
 Michael Rückert, Langelsheim
 Uwe Ruschewitz, Köln
 Thorsten Reemtsma, Leipzig
 Ralf Dümpelmann, Sisseln, Schweiz
 Klaus Greiwe, Stolberg
 Uwe Nachstedt, Düren
 Lutz Lehmann, Leverkusen

Zum 65. Geburtstag

Gerhard Scriba, Jena
 Wolfgang Gorek, Spergau
 Wolfgang Schuhmann, Bochum
 Michael Busch, Darmstadt
 Samuel Wunderli, Schlatt, Schweiz
 Arnold Adam, Clausthal-Zellerfeld

Wir gratulieren unseren Mitgliedern, die im vierten Quartal 2021 einen runden Geburtstag feiern und wünschen alles Gute:

Dietger Leyendecker, Grüningen, Schweiz
 Klaus Jost, Ummendorf
 Klaus Moehnle, Leverkusen
 Winfried Vonau, Waldheim
 Ralph Derra, Aschaffenburg

Zum 70. Geburtstag

Hilmar Bökens, Düsseldorf
 Rainer Kryschi, Kaarst
 Christine Votteler, Wannweil

Zum 75. Geburtstag

Lothar Matter, Dinslaken
 Helmut Reinke, Helsinki, Finnland
 Wolfgang Balzer, Bremen
 Jürgen Flad, Stuttgart

Zum 80. Geburtstag

Renate Sterzel, Frankfurt am Main
 Jörg Bonnekessel, Limburgerhof
 Fritz H. Frimmel, Waldbronn

Heiner Ludwig, Denzlingen
 Dieter Wolfram Zachmann, Schöppenstein
 Wolf Görner, Dresden
 Hansgeorg Sengewein, Bonn

Zum 85. Geburtstag

Tilmann O. Kleine, Marburg
 Friedrich Kriegeskorte, Hagen

Zum 90. Geburtstag

Rolf Borsdorf, Leipzig

Aus datenschutzrechtlichen Gründen weisen wir Sie darauf hin, dass Sie sich beim GDCh-Mitgliederservice unter ms@gdch.de melden können, wenn Sie nicht wünschen, dass Ihr Name im Rahmen der Geburtstagsliste veröffentlicht wird.

Zum Tode von Professor Wolfgang Voelter

(1936–2021)

Am 22. Januar verstarb der Biochemiker Wolfgang Voelter mit 84 Jahren an den Folgen einer Verletzung, die er in Zusammenhang mit seiner Dialyse erlitten hatte, welche viele Jahre seines Lebens bestimmt hatte. Trotz der regelmäßigen Aufenthalte in der Klinik publizierte er und betreute er Doktoranden und Doktorandinnen bis zuletzt. Er führte seine Arbeiten sogar während der Dialyse wie in einem Büro weiter.

Wolfgang Voelter studierte in Tübingen und Erlangen Chemie und Medizin und arbeitete an der Stanford-Universität unter anderem im Labor des weltberühmten Entwicklers der Anti-Baby-Pille, Carl Djerassi. Seit 1973 hatte er eine Professur für physikalische Biochemie an der Universität Tübingen inne. Er war weltweit in Kooperationen aktiv und regte die Gründung eines chemischen Instituts in Karatschi, Pakistan, an, an dem heute mehrere Hundert Wissenschaftler:innen arbeiten. Deswegen erhielt er auch die höchste Auszeichnung Pakistans, den

Sitara Award. Außerdem wurde ein Institut nach ihm benannt. Er beschäftigte sich mit der Isolierung von Naturstoffen, die in Heilmitteln eingesetzt werden können und erforschte zusammen mit der bulgarischen Kollegin Pavlina Dolashka den blauen Blutfarbstoff der Rapana-Schnecke, das Hämo-cyanin, welches in der Krebstherapie verwendet wird. Wolfgang Voelter setzte viele bioanalytischen Methoden ein, beispielsweise Kopplungsmethoden der Massenspektrometrie, chromatographische Ansätze, MALDI-TOF, nano-ESI-MS, nicht zuletzt frühzeitig die CD-Spektroskopie, Bioassays und auch Bioimpedanz-Spektroskopie. Dieser breite Einsatz bioanalytischer Methoden ergab sich durch seine weltweiten Kooperationen und führte zu nahezu tausend Publikationen.

Neben seinen Würdigungen in Pakistan erhielt er die Goldmedaille der Universität Jordanien, die Ehrenplakette der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften und 1997 das



Wolfgang Voelter

Bundesverdienstkreuz für sein Lebenswerk. Professor Voelter war nicht nur Wissenschaftler, sondern auch Kunstfreund. Er sammelte Druckgrafiken und blieb der Universität Tübingen bis zuletzt als Kunstmäzen verbunden – so überließ er 2011 zusammen mit seiner Frau Heide Voelter seine Privatsammlung mit ungefähr 150 Druckgrafiken der 1970er und 1980er Jahre der Graphischen Sammlung am Kunsthistorischen Institut der Universität Tübingen. 2015 erhielt er den Universitätspreis der Universität Tübingen. Wissenschaftlich tätig bis zuletzt blieb er besonders verbunden mit einem der weltweit führenden Forschungsinstitute für Naturstoffchemie in Pakistan.

Günter Gauglitz

Tagungen und Fortbildungen

Ankündigung

Ausfall der ANAKON 2022

Liebe Mitglieder der Fachgruppe Analytische Chemie,

die Anakon, die für den 7. bis 10. März 2022 in Leipzig geplant war, muss leider ausfallen. Die Universitäten können aufgrund der unklaren Pandemieentwicklung keine Raumzusagen machen, da die Räume eventuell für den Studienbetrieb gebraucht werden. Alternativen sind kaum möglich und auch für die Fachgruppe zu unsicher, da das Maximum der vierten Welle für den Januar/Februar 2022 erwartet wird.

Als Alternative soll es eine digitale Veranstaltung geben mit dem Fokus auf dem Austausch und der Vernetzung: weniger Vorträge, dafür mehr Poster und Diskussionsrunden. Zielgruppe sind Doktoranden, denen wir zu Pandemiezeiten einen Raum bieten wollen, ihre Ergebnisse vorzustellen und zu diskutieren. Firmen sind herzlich eingeladen, aktiv zu werden und neueste Entwicklungen mit dem wissenschaftlichen Nachwuchs zu diskutieren sowie sich selbst vorzustellen. Workshops zum Thema Bewerbung sollen das Programm abrunden.

Die nächste Anakon als Präsenzveranstaltung findet (hoffentlich) im März 2023 in Salzburg statt.

Ihr wissenschaftliches und Organisationskomitee der Anakon 2021/2022

Ankündigung

3. TRC-Forum

November 2021 – Januar 2022, online

■ Um während der Corona-Pandemie nicht auf gute Vorträge verzichten zu müssen, lädt das Teaching and Research Center for Separation (TRC) – gegründet 2018 von der Universität Duisburg-Essen und Agilent Technologies – exzellente nationale und internationale Redner aus der

analytischen Chemie zum TRC-Forum ein und bietet diese digitalen Vorträge für jeden Interessierten kostenlos via Zoom an.

- 2. November 2021, 10:00 Uhr: Zheng-Jiang Zhu, Shanghai Institute of Organic Chemistry (SIOC), China – „Multidimensional untargeted metabolomics and lipidomics empowered by ion mobility-mass spectrometry“
<https://tinyurl.com/2n5k545a>
- 9. November 2021, 10:00 Uhr: Giorgia Purcaro, University of Liège, Belgien – „Multidimensional comprehensive GC in food analysis“
<https://tinyurl.com/4a4v4f5v>
- 30. November 2021, 10:00 Uhr: Michal Holcapek, University of Pardubice, Tschechische Republik – „High-throughput lipidomic quantitation of biological samples based on mass spectrometry workflows“
<https://tinyurl.com/25x2hkdf>
- 14. Dezember 2021, 10:00 Uhr: Ian Wilson, Imperial College London, Großbritannien – „Doing more with less – smaller, better faster“
<https://tinyurl.com/5c5kn5zp>
- 25. Januar 2022, 10:00 Uhr: Philip Marriott, Monash University, Australien – „Separation multidimensionality and sample characterisation – Is it worth the effort?“
<https://tinyurl.com/z7hxddj4>

Eine weitere Aktivität des TRC ist das Angebot dreitägiger Lehrgänge, bestehend aus einem Theorieteil (Vorlesung, Übungen) und einem Praxisteil. Die Theorie wird von Professor Oliver J. Schmitz vermittelt; die praktischen Arbeiten finden an den neuesten Analysengeräten der Firma Agilent Technologies in den Laboren der Angewandten Analytischen Chemie der Universität Duisburg-Essen (Campus Essen) statt.

www.trc-separation.com

Ankündigung

EuroFAST2022

19. – 22. April 2022

■ Our world's global challenges with respect to access to good health and food, clean water and air, climate-resilient and secure societies require major efforts with respect to circularity and sustainability. However, they all have one crucial prerequisite in common: the availability of reliable analytical data, obtained by reliable and robust sensors, based on new fundamental knowledge obtained using high-tech analytical equipment. No meaningful future without meaningful data from analytical chemistry.

Within that context, it is our great pleasure to invite you to EuroFAST2022, to be held from 19 – 22 April 2022 in the historic city center of Nijmegen, the Netherlands.

This EuroFAST2022 is hosted by the Section Analytical Chemistry (SAC) of the Royal Dutch Chemical Society (KNCV) and COAST, the Dutch Community of Innovation for Analytical Science and Technology.

EuroFAST stands for European Forum on Analytical Sciences and Technology. The Netherlands comprises several major roots of analytical chemistry and technology that dates back to the pioneering research by Izaak Kolthoff in innovative analytical methods in the early 1900's. Following this spirit, our philosophy for EuroFAST2022 is to enable the EU's Societal Challenges with Analytical Chemistry Solutions. We believe that revolutions in resolution, analysis of intact systems, bringing the lab to the sample, and assuring the availability of well-trained analytical chemists are all needed in order to combat the challenges ahead. We hope you will share this mission with us and are looking forward to an inspiring EuroFAST2022 event in the Netherlands.

www.eurofast2022.eu

GDCh-Fortbildungen

Buchungsinformation: Buchen Sie auch weiterhin GDCh-Fortbildungskurse: **Wir garantieren Ihnen die Durchführung** (lokal oder digital) **oder einen Alternativtermin**. Aktuelle und ausführliche Informationen finden Sie auf www.gdch.de/fortbildung. Zögern Sie nicht, uns bei Fragen zu kontaktieren: fb@gdch.de, Tel.: 069 7917–364.

25. – 27. Oktober 2021, Magdeburg

Präsenzkurs: Chemometrik – Werkzeug in der analytischen Chemie, Grundlagen und Anwendungen (Kurs 142/21)

Leitung: Prof. Dr. Jürgen W. Einax

27. – 28. Oktober 2021, online

Online-Kurs: SOP-Intensivtraining und QS-Dokumentation, Für den Durchblick im QM-Dschungel (Kurs 529/21)

Leitung: Dr. Stephan Walch

1. – 30. November 2021, online

E-Learning: Regulatory Affairs: Grundlagen der Chemikalien-, Pflanzenschutzmittel-, Biozid- und Pharmazeutikazulassung in der EU (Kurs 944/21)

Leitung: Dr. Thorben Bonarius

8. – 9. November 2021, online

Online-Kurs: Organisation, Personal- und Projektmanagement, Kursmodul zum Geprüften Wirtschaftskemiker (GDCh) (Kurs 880/21)

Leitung: Prof. Dr. Uwe Kehrel

11. – 12. November 2021, Leipzig

Präsenzkurs: Theorie und Praxis der UHPLC (Kurs 355/21)

Leitung: Prof. Dr. Thomas Welsch

11. – 12. November 2021, online

Online-Kurs: Strategisches Technologiemanagement (Kurs 971/21)

Leitung: Prof. Dr. Stefanie Bröring

22. November 2021, Frankfurt am Main und online

Hybrid: Die Qualitätssysteme GMP (Gute Herstellungspraxis) und GLP (Gute Laborpraxis) im Überblick – Ein Leitfaden der Guten Praxis, Kursmodul zum Geprüften Qualitätsexperten GxP (GDCh) (Kurs 511/21)

Leitung: Dr.-Ing. Barbara Pohl

23. – 26. November 2021 (je vormittags), online

Online-Kurs: Qualitätsmanagement im analytischen Labor, Richtlinienkonformität und Kompetenzerhalt: Technische Grundlagen qualitätsgerechter Laborarbeit (gemeinsam veranstaltet mit EUROLAB/Deutschland) (Kurs 517/21)

Leitung: Dr. Michael Koch

24. – 25. November 2021, online

Online-Kurs: GMP-Intensivtraining: Hintergründe und Essentials der GMP (Gute Herstellungspraxis) auf deutscher, europäischer und amerikanischer Ebene – mit Praxisteil, Kursmodul zum Geprüften Qualitätsexperten GxP (GDCh) (Kurs 535/21)

Leitung: Dipl.-Ing. Jürgen Ortlepp

29. November 2021, Frankfurt am Main und online

Hybrid: Methodvalidierungen in der analytischen Chemie unter Berücksichtigung verschiedener QS-Systeme, Kursmodul zum Geprüften Qualitätsexperten GxP (GDCh) (Kurs 533/21)

Leitung: Dr.-Ing. Barbara Pohl

29. November 2021, online

Online-Kurs: Datenmanagement und regulatorische Anforderungen zur Erstellung und Pflege von Sicherheitsdatenblättern, Am Beispiel von Software-Lösungen (Kurs 588/21)

Leitung: Dr. Thorben Bonarius

Impressum

Herausgeber:

Vorstand der Fachgruppe Analytische Chemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker

PO-Box 900440,

60444 Frankfurt/Main

c.kniep@gdch.de,

Telefon: 069 7917– 499

www.gdch.de/analytischechemie

Redaktion:

Brigitte Osterath, Am Kalkofen 2, 53347 Alfter
mitteilungsblatt@gmx.net

Grafik: Jürgen Bugler

Druck: Seltersdruck & Verlag Lehn GmbH & Co. KG, Selters

Bezugspreis im Mitgliedsbeitrag
enthalten

Erscheinungsweise: 4 x jährlich

ISSN 0939–0065

Redaktionsschluss Heft 04/2021: 05.11.2021

Beiträge bitte an die Redaktion



JCF Online Team
Chancengleichheit

Diversity Talks

November 2021



Invisible Women in Chemistry

 04. November | 17 Uhr

- Begrüßung durch das JCF Aachen
- Dr. Susanne Rehn-Taube: *"Invisible Women in Chemistry"*
- Fragerunde



LGBTQ+ Support & Gender Consulting

 11. November | 17 Uhr

- Dr. Jovan Dragelj: *"LGBTQ+ STEM Berlin"*
- Dr. Ruth Kamm, Uni Kiel: *"Mentoring Women in Science"*
- Fragerunde



Workshop Chancengleichheit

 18. November | 17 Uhr

- Begrüßung durch das Team Chancengleichheit und Dr. Pauline Rust, VAA
- Dr. Pauline Rust, Workshop: *"Chancengleichheit in Bewerbungsverfahren"*



BiPoC in Science

 25. November | 17 Uhr

- Dr. Binuraj Menon, University of Warwick: *"The missing Colours of Chemistry"*
- DiSenSu, Darmstadt: *"Diversity-sensible MINT-Berufsorientierung für Schülerinnen"*
- Diskussionsrunde



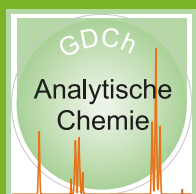
Kostenlose Registrierung unter
www.gdch.de/diversitytalks



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

Fachgruppe Analytische Chemie

Die Stimme der analytischen Chemie



Die GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie hat 2400 Mitglieder und ist seit ihrer Gründung im Jahr 1951 die Vertretung der analytischen Chemie in Deutschland. Sie vernetzt Hochschulen, Ausbildungseinrichtungen, Behörden, Industrie, Gerätehersteller und selbstständige Laboratorien sowie Medien. Sie gibt der

analytischen Chemie in Wissenschaft, Wirtschaft, Politik und Öffentlichkeit eine starke Stimme und fördert die Ausbildung in analytischer Chemie. Intensive sachbezogene Arbeit wird in den neun Arbeitskreisen und im Industrieforum Analytik geleistet.

AUSTAUSCH & INFORMATION

- **Mitteilungsblatt.** Die vier Ausgaben pro Jahr werden in gedruckter Form an alle Mitglieder versandt; die elektronische Form ist über die Webseite zugänglich. Ein Sonderheft pro Jahr behandelt gesellschaftlich relevante Themen wie Analytik um Corona (2020) und Umweltanalytik (2021).
- **LinkedIn-Gruppe.** Analytik-News, Veranstaltungsankündigungen und vieles mehr.
- **Analytical & Bioanalytical Chemistry (ABC).** Besondere Unterstützung und Einsatz für den Erfolg der Zeitschrift, an dem die Fachgruppe finanziell beteiligt ist. Mitglieder haben kostenlosen Zugang zur Online-Version.

PREISE & EHRUNGEN

- **Studienpreise** (jahrgangsbeste BSc- und MSc-Arbeiten)
- **Fachgruppenpreis** (wissenschaftlicher Nachwuchs)
- **Fresenius Lectureship** (renommierte Hochschullehrer:innen)
- **Clemens-Winkler-Medaille** (Lebenswerk)
- **Fresenius-Preis** (GDCh-Preis; besondere Verdienste um die analytische Chemie; die Fachgruppe ist in der Auswahlkommission vertreten)
- **Preise der Arbeitskreise**

STIPENDIENPROGRAMM & MEHR

- **Allgemeine Tagungsstipendien**
- **Publikationsstipendium ABC**
- **Spezialstipendien**
- **Exkursionen**

GDCh-Geschäftsstelle

Dr. Carina S. Kniep

Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.

Varrentrappstraße 40-42
60486 Frankfurt am Main

Telefon: +49 (0)69 7917-499

E-Mail: c.kniep@gdch.de

TAGUNGEN & VERANSTALTUNGEN

- **ANAKON.** Die zentrale wissenschaftliche Tagung der Fachgruppe, ausgerichtet alle zwei Jahre gemeinsam mit den österreichischen und schweizerischen Partnergesellschaften.
- **analytica conference.** Mitorganisation der in geraden Jahren im Rahmen der Messe analytica stattfindenden Fachkonferenz.
- **Junganalytiker:innen-Treffen.** Jährliche Vernetzungstreffen.
- **Frühjahrsschule Industrielle Analytische Chemie.** Blockveranstaltung für MSc-Studierende, veranstaltet durch das Industrieforum Analytik gemeinsam mit Hochschulen.
- **Doktorandenseminare.** In der Regel vier Seminare pro Jahr, ausgerichtet durch die Arbeitskreise
 - DAAS
 - Elektrochemische Analysenmethoden
 - Prozessanalytik, Chemometrik & Qualitätssicherung, Chemo- & Biosensoren
 - Separation Science

KOOPERATIONEN

- Benachbarte GDCh-Fachgruppen
- Nationale chemische Gesellschaften in Europa
- Division of Analytical Chemistry (DAC) der European Chemical Society (EuChemS)

MITGLIEDSCHAFT

- Die Mitgliedschaft in der Fachgruppe setzt eine gültige GDCh-Mitgliedschaft voraus.
- Der Jahresbeitrag für die Mitgliedschaft in der Fachgruppe beträgt für GDCh-Mitglieder 15 Euro. **Die Mitgliedschaft für Studierende (bis Abschluss der Promotion) ist kostenlos!**
- Alle Fachgruppen-Mitglieder sind herzlich eingeladen zur Mitarbeit in den Arbeitskreisen. **Die Mitgliedschaft ist kostenlos.**
- Informationen zur Mitgliedschaft und Online-Formulare: www.gdch.de/mitgliedschaft

VORSTAND DER FACHGRUPPE

Prof. Dr. Carolin Huhn (Vorsitz), Eberhard Karls Universität Tübingen

Dr. Michael Arlt (stellv. Vorsitz), Merck KGaA, Darmstadt

Dr. Martin Wende (stellv. Vorsitz), BASF SE, Ludwigshafen

Dr. Jens Fangmeyer, Currenta GmbH & Co. OHG, Leverkusen

Prof. Dr. Uwe Karst, Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Prof. Dr. Tom van de Goor, Agilent Technologies, Waldbrunn/
Philipps-Universität Marburg

Dr. Maria Viehoff, Merck KGaA, Darmstadt

Prof. Dr. Carla Vogt, TU Bergakademie Freiberg

www.gdch.de/analytischechemie