



Mitteilungen der Fachgruppe

Umweltchemie und Ökotoxikologie

Gesellschaft Deutscher Chemiker

- Boden-Pflanze-Transfer von PFAS
- Mischungstoxizität in der Erft
- Mikroplastik in Lebensmitteln
- Mikroplastik = Sediment?
- Schnelle Bestimmung von Mikroplastik-Massegehalten
- Aussetzung Paul-Crutzen-Preis 2020
- Kurz vorgestellt:
 - Umweltbiologie am Zentrum für Biodiversitätsmonitoring (zbm)
 - Intrapore GmbH
- Kurznachrichten und Personalien



2/2020

26. Jahrgang, Juni 2020 ISSN 1618-3258

Impressum

Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie

Herausgegeben von der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker
www.gdch.de/umweltchemie

Redaktion:

Prof. Dr. Dr. Klaus Fischer
Analytische und Ökologische Chemie
FB VI –Raum- und Umweltwissenschaften–
Universität Trier
Campus II, Behringstr. 21, D-54296 Trier
Tel. und Fax: 0651/ 201-3617
Sekretariat: 0651/ 201-2243
E-Mail: fischerk@uni-trier.de

Abkürzung:

Mitt Umweltchem Ökotox

Design/ Technische Umsetzung:

Dr. Matthias Kudra, Universität Leipzig
E-Mail: kudra@uni-leipzig.de

ISSN: 1618-3258

Das vorliegende Heft der Mitteilungen wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Herausgeber, Autoren und Redakteure für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Titelbild:

TED-GC/MS-System zur Bestimmung von Mikroplastikpartikeln (K. Altmann, BAM)

Hinweis der Redaktion

Da aufgrund der Corona-Krise viele Veranstaltungen abgesagt wurden und die Durchführbarkeit der übrigen ungesichert ist, wurde auf die Aufnahme von Veranstaltungsankündigungen in dieses Heft verzichtet.

Editorial

34 Editorial

Originalbeiträge

- 35 **M. Scheurer et al.:** Transfer von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) von belasteten Böden in Pflanzen
- 40 **N. Markert et al.:** Mischungstoxizität in der Erft – Toxizitätstreiber und Non-Detects
- 44 **H. K. Imhof et al.:** Der Eintrag von Mikroplastik in Lebensmittel und die Aquatischen Umwelt und seine Folgen – aktuelle Fragen und Antworten
- 50 **K. Waldschläger:** Mikroplastik = Sediment?
- 55 **K. Altmann et al.:** TED-GC/MS: Schnelle Bestimmung von Mikroplastik-Massegehalten in verschiedenen Proben

Aus der Fachgruppe

58 Aussetzung Paul-Crutzen-Preis 2020

Kurz vorgestellt

- 58 Sektion Umweltbiologie am Zentrum für Biodiversitätsmonitoring (zbm)
- 60 Intrapore GmbH

Informationen

Kurznachrichten

- 62 Verzehrempfehlung für Fische hinsichtlich PFAS-Gehalte
- 63 Journal MethodsX: New Special Issue: Microplastics Analysis
- 63 EU Special Report 05/2020: Sustainable use of plant protection products
- 63 Pesticides impair baby bee brain development
- 64 Latest ECHA Committee for harmonised classification and labelling
- 64 Projektverbund BayÖkotox
- 65 VDI-TECHNISCHE REGEL 2020-03: Kritische Dosis-Kenngrößen für Ozon
- 66 Umweltradioaktivität: BfG veröffentlicht einzigartigen Datensatz
- 66 Corona- und Klimakrise in der EU sinnvoll zusammendenken
- 66 Aktuelle Texte und Informationen aus dem Umweltbundesamt

Personalia

- 68 Eintritte in die FG 10.02. - 28.05.2020
- 68 Geburtstage 3. Quartal 2020

Liebe Mitglieder der Fachgruppe „Umweltchemie und Ökotoxikologie“, im letzten Editorial haben wir Ihnen eine ganze Reihe von diesjährigen Veranstaltungen angekündigt. Die Tagung „Umwelt 2020“, deren wissenschaftlicher Teil wieder gemeinsam mit der SETAC GLB organisiert wird, sollte vom 9.-11. September 2020 am Standort Emden der Hochschule Emden/Leer stattfinden. Zusätzlich wollten sich die Arbeitskreise Anfang April in Schmallenberg treffen und im Juni war ein Workshop vom Arbeitskreis Boden geplant. Aber wie sagt man so schön: „Erstens kommt es anders, und zweitens als man denkt“. Die Ereignisse rund um COVID-19 wirken sich auch auf unsere Arbeit für die GDCh aus. Leider musste die Planung für die „Umwelt 2020“ unterbrochen und die Tagung wie auch die Treffen der Arbeitskreise und der Workshop verschoben werden. Aber aufgeschoben ist nicht aufgehoben. Weitere Informationen zur Tagung finden Sie in Kürze auf unserer Fachgruppen-Homepage. Danke an alle, die sich bereits für diese Veranstaltungen engagiert hatten, sich bereit erklärt hatten im wissenschaftlichen Komitee mitzuarbeiten, Session-Vorschläge einzubringen oder ihre Forschungsergebnisse zu präsentieren. Wir hoffen, dass Sie sich auch weiterhin engagieren. Leider fallen auch das geplante Forum Junger Umweltwissenschaftler, das im Vorfeld der Tagung in Emden angedacht war, sowie der Perspektiventag der Situation zum Opfer. Mit dem Schreiben vom 02.04.2020 wurde Ihnen schon mitgeteilt, dass der Preis der Fachgruppe, der Paul-Crutzen-Preis, für dieses Jahr ausgesetzt wird. Im Gegenzug soll für die Preisvergabe im Jahr 2021 die Regelung dahingehend erweitert werden, dass Publikationen aus dem Zeitraum 2018 bis 2021 eingereicht werden können. Damit können gerade all unsere Aktionen zur Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses nicht stattfinden, was wir sehr bedauern. Als Ersatz werden derzeit zusammen mit der SETAC GLB alternative Möglichkeiten diskutiert, um dem wissenschaftlichen Nachwuchs die Gelegenheit zu geben, zum Beispiel die Ergebnisse von Abschlussarbeiten noch in diesem Jahr virtuell vorzustellen und zu diskutieren. Weitere Infos folgen.

Die Umplanungen innerhalb der Fachgruppenarbeit sind aber natürlich nur ein kleiner Baustein in all den Veränderungen, die aktuell um uns herum passieren. COVID-19 zeigt uns, wie verwundbar unsere komplexe Gesellschaft ist und führt vermutlich bei vielen dazu, dass ihre Welt aus den Angeln gehoben wird – privat und/oder beruflich. Die Krise hat natürlich auch Auswirkungen auf unser tägliches Umfeld und unsere Arbeitsgewohnheiten. Viele von uns arbeiten nun ausschließlich aus dem Homeoffice, andere haben diese Möglichkeit nicht und sind deshalb auf Kurzarbeit oder ohne Arbeit und Bezahlung. Und man muss die Arbeit noch stärker als bislang mit der Familie in Einklang bringen. Dienstreisen sind zurzeit so gut wie gar nicht möglich. Tagungen werden verschoben (siehe oben) oder finden virtuell statt. Ebenfalls virtuell werden größtenteils Vorlesungen sowie Teambesprechungen organisiert. Vielleicht lässt sich dies auch auf unsere Arbeitskreissitzungen sowie die anstehende Mitgliederversammlung übertragen. Neue Ideen sind hier gefragt, wir müssen uns nur darauf einlassen.

Wie sich die Krise auf die Umwelt auswirkt und ob möglicherweise positive Effekte auch langfristige Auswirkungen haben werden, wird derzeit kontrovers diskutiert. In vielerlei Hinsicht verdeutlicht die Krise die mögliche Verursachung von Umweltbelastungen und Ökosystemstörungen durch den Menschen. Sie bietet aber auch die Chance, aus der Krise zu lernen und den wirtschaftlichen Wiedereinstieg nachhaltig zu organisieren. Obwohl, oder gerade weil, die ökonomischen

Folgen und das ganze Ausmaß noch nicht klar sind, will EU-Kommissionschefin Ursula von der Leyen an ihrem „Green Deal“ festhalten. Es gibt Stimmen, auch aus der chemischen Industrie, dass ein klimafreundlicher Umbau der Wirtschaft in Europa die Wiederbelebung von Industrie und Handel behindern könnte. Vielleicht eröffnen sich daraus aber auch andere neue Möglichkeiten. In der Roadmap der EU Kommission für die neue Chemikalienstrategie, die im Green Deal angekündigt wurde, ist die Rede davon, die Produktion von wichtigen Chemikalien nach Europa zurückzuverlagern. Dies bietet aus unserer Sicht auch eine Möglichkeit, die Umweltrisiken zu reduzieren und so zum globalen Umweltschutz beizutragen, da in der EU im Vergleich höhere Produktionsstandards gelten als derzeit bei den meisten außereuropäischen Produktionsstandorten. Auch Arbeitsplätze in der chemischen Industrie in Europa können so geschaffen werden. Die Roadmap kann übrigens hier bis zum 20. Juni 2020 kommentiert werden <https://ec.europa.eu/info/law/better-regulation/have-your-say/initiatives/12264-Chemicals-strategy-for-sustainability>.

Insgesamt zeigt sich in der aktuellen Diskussion zu COVID-19 mal wieder, dass leider nicht immer alle Faktoren berücksichtigt und daher vielfach falsche oder ungenaue Nachrichten verbreitet werden. Dazu passt, dass Ende letzten Jahres unter den Fachgruppenvorsitzenden diskutiert wurde, wie wir als GDCh zu Diskussionen von zukunftsrelevanten Themengebieten beitragen können. Auf Initiative der Vorstandschaft der GDCh in Zusammenarbeit mit allen Fachgruppen wurde nun ein neues Gremium installiert, um belastbare, nicht von Lobbyismus getriebene Fakten zusammenzutragen und diese zu veröffentlichen (https://www.gdch.de/publikationen/gdch-factsheets.html#_c38023). Erste ChemFacts for Future - aus aktuellem Anlass über Chemie gegen Viren - sind bereits online; weitere sind in Planung.

Erfahrungen mit dem ungewohnten Homeoffice zeigen aber auch nicht offensichtliche Probleme. Der Wegfall des Arbeitsweges, aber auch der Dienstreisen, sollte eigentlich zu einem Zugewinn an Arbeitszeit oder Freizeit führen. Leider ist dies nicht immer der Fall. Oft fehlen persönliche Kontakte und Gespräche, die mit einem Mehraufwand an virtuellen Meetings und Absprachen ausgeglichen werden müssen. Hier muss sich jeder an neue Konzepte gewöhnen, damit am Ende nicht das Gegenteil entsteht, nämlich weniger Zeit. Erfahrungen mit virtuellen Tagungen zeigen Möglichkeiten auf, wie man wissenschaftliche Ergebnisse und Ideen evtl. besser als bisher verbreiten und diskutieren könnte, und auch denjenigen Teilnehmern einen Zugang ermöglicht, die ansonsten aus unterschiedlichen Gründen die Reise dorthin nicht hätten auf sich nehmen können. Vielleicht lassen sich daraus zukünftig noch bessere Konzepte entwickeln – auch für unsere Jahrestagungen – indem wir die Möglichkeiten einer Präsenztagung mit einer virtuellen Tagung kombinieren.

Insgesamt führt die Krise vielleicht dazu, dass bisherige Arbeits- und Denkweisen auf den Prüfstand gestellt werden. Da in vielen Dingen ein „Weiter so!“ schlicht nicht mehr möglich ist, muss oft hinterfragt werden, welcher Sinn und welches Ziel hinter einem Verhalten stand und welche Alternativen es gäbe. Insofern sehen wir in der aktuellen Situation, die so viele soziale und ökonomische Schwierigkeiten mit sich bringt, auch eine Chance, viele Dinge in Zukunft besser zu machen. Wir hoffen, dass wir uns bei Gelegenheit gesund wiedersehen – ob nun virtuell oder real!

Ihr Fachgruppen-Vorstand
Stefan Hahn, Jan Schwarzbauer, Markus Telscher, Stefanie Wieck und Christiane Zarfl



Transfer von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) von belasteten Böden in Pflanzen

Marco Scheurer¹ (marco.scheurer@tzw.de), Lukas Lesmeister¹ (lukas.lesmeister@tzw.de),
Jörn Breuer² (joern.breuer@ltz.bwl.de), Maren Schultheiß² (Maren.Schultheiss@ltz.bwl.de)

¹ TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruher Str.84, 76139 Karlsruhe

² Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg (LTZ), Neßlerstraße 25, 76227 Karlsruhe

Die hohe Relevanz von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) ist nicht zuletzt aufgrund des Bekanntwerdens von Kontaminations-Hot-Spots in Nordrhein-Westfalen oder im Bereich Rastatt/Baden-Baden unstrittig. Im Zuge der Charakterisierung konkreter Schadensfälle durchgeführte Untersuchungen belegten eindeutig auch den Transfer verschiedener Vertreter dieser Stoffgruppe von Böden in Pflanzen und eine Belastung landwirtschaftlicher Produkte. Durch umfangreiche Gefäßversuche mit verschiedenen Testböden und Nutzpflanzen sollen u. a. die Fragen beantwortet werden, in welchem Ausmaß der Transfer von PFAS vom Boden in die Pflanze bzw. in bestimmte Pflanzenteile stattfindet und ob bisherige Erkenntnisse als fachliche Grundlage ausreichen, um Prüf- und Maßnahmenwerte abzuleiten.

1. Einleitung

Eine von der OECD zusammengetragene Liste von industriell hergestellten per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) umfasst 4730 Vertreter (OECD, 2018). Hinzu kommen ungewollte Nebenprodukte und Verunreinigungen sowie Transformationsprodukte, die in der abiotischen Umwelt (Ellis et al., 2003) wie auch durch biologischen Abbau (Dinglasan et al., 2004) entstehen können. Der Großteil dieser PFAS kann potentiell zu den extrem persistenten perfluorierten Alkylsäuren (PFAA) abgebaut werden.

Es liegen allerdings bislang keine bundeseinheitlichen Bewertungsmaßstäbe für die Ableitung von Prüf- und Maßnahmenwerten des Wirkungspfades Boden-Nutzpflanze gemäß BBodSchG und BBodSchV vor. In vorangegangenen Studien wurden sowohl auf Ebene der Pflanzenart als auch auf der des Pflanzenkompartimentes (z. B. Blatt vs. Korn) starke individuelle Belastungsunterschiede bei verschiedenen auf belastetem Boden kultivierten Pflanzen festgestellt (Sacher et al., 2019). Darüber hinaus wurden auch Vorläufer von PFAA in Pflanzenmaterial von belasteten Standorten nachgewiesen. Die bereits beobachteten Belastungsunterschiede sowie die Annahmen, dass höchstwahrscheinlich sowohl Standzeit der Pflanze als auch klimatische Bedingungen und Bewässerungsregime einen Einfluss auf die aufgenommene PFAS-Menge haben, verdeutlichen die Notwendigkeit der Entwicklung von repräsentativen Test- und Bewertungskonzepten. Dies ist auch aus Gründen des vorbeugenden Verbraucherschutzes geboten.

Das Ziel des vom Umweltbundesamtes geförderten Projekts FLUORTANSFER ist es, Grundlagen für die Bewertung von PFAS-Kontaminationen und für die Ableitung von Prüf- oder Maßnahmenwerten für PFAS im Pfad Boden-

Pflanze nach Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) zu erarbeiten.

2. Material und Methoden

2.1 Aufwuchsversuche

Als Testpflanzen wurden Weidelgras, Sommerweizen und Soja eingesetzt. Weidelgras ist ein typischer Vertreter für Grünlandaufwüchse und zeigte in bisherigen Versuchen eine deutliche Anreicherung von PFAA in oberirdischen Pflanzenteilen. Weizen besitzt als ackerbauliche Kultur einen großen Anbauumfang und zeigte bspw. im Vorernte-Monitoring des Landes Baden-Württemberg eine deutliche Anreicherung von PFAS im Korn. Soja weist einen stark zunehmenden Anbau in Süddeutschland auf und wird als Futtermittel und zur Lebensmittelherstellung (Tofu, Sojamilch usw.) eingesetzt. In bisherigen Versuchen des Projektpartners LTZ konnte gezeigt werden, dass Soja im Vergleich zu anderen Vertretern der Körnerleguminosen eine wesentlich stärkere Bioakkumulation von PFAA in den Bohnen aufweist. Die drei vorgeschlagenen Kulturen stellen nach derzeitigen Erkenntnissen „Risikokulturen“ hinsichtlich des Transfers von PFAA in Pflanzen dar und erschienen daher als besonders geeignet für Versuche, um ein später zu erarbeitendes Test- und Bewertungskonzept in Hinblick auf den Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze abzuleiten.



Abb.1: Versuchsansätze mit Weidelgras in der Vegetationshalle des LTZ Augustenberg (Foto: Schultheiß, LTZ)

Es wurden drei Testböden unterschiedlicher Bodenart eingesetzt: ein sandiger Lehm (Forchheim), ein schluffiger Lehm (Augustenberg) sowie ein schwerer toniger Lehm (Wendelsheim). Vor Ort wurde jeweils der Oberboden (Ap-Horizont) eines nicht mit PFAS belasteten Ackerstandorts bis auf etwa

15 cm Tiefe abgetragen. Die Dotierung der Böden erfolgte mit einem Gemisch aus acht kommerziell erhältlichen PFAA zu gleichen Anteilen (*Variante PFAA-Mischung*, 63 µg/kg je Einzelsubstanz entspricht 500 µg/kg in Summe). Es wurden die perfluorierten Carbonsäuren (PFCA) PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA sowie die perfluorierten Sulfonsäuren (PFSA), PFBS, PFHxS und PFOS eingesetzt, da in bisherigen Untersuchungen ein Pflanzentransfer hauptsächlich bei diesen Verbindungen nachgewiesen wurde. Als wichtige PFCA-Präkursoren wurde auch die Gruppe der polyfluorierten Alkylphosphatester (PAP) berücksichtigt (*Variante Präkursor*). Als Vertreter wurde 6:2 diPAP ausgewählt, da die Substanz bereits auf mit PFAS belasteten Flächen in Nord- und

Mittelbaden in vergleichsweise hohen Konzentrationen nachgewiesen wurde.

Da es sich bei Weidelgras um eine mehrjährige und eine schnell wachsende Kultur handelt, waren mehrere Ernten aus dem gleichen Gefäß möglich. Neben den oben erwähnten Varianten *PFAA-Mischung* und *Präkursor* wurden Kontrollen mit unbelastetem Boden mitgeführt. Für die Ackerkulturen Weizen und Soja wurde ein ähnliches Konzept verfolgt, das sowohl eine Zwischenernte während der Aufwuchsphase der Pflanzen vorsieht als auch die Ernte bei Vollreife, um unterschiedliche Pflanzenkompartimente untersuchen zu können. Die Ansätze wurden nie über die Feldkapazität hinaus gegossen, um einen Austrag der dotierten Substanzen mit dem Sickerwasser auszuschließen.

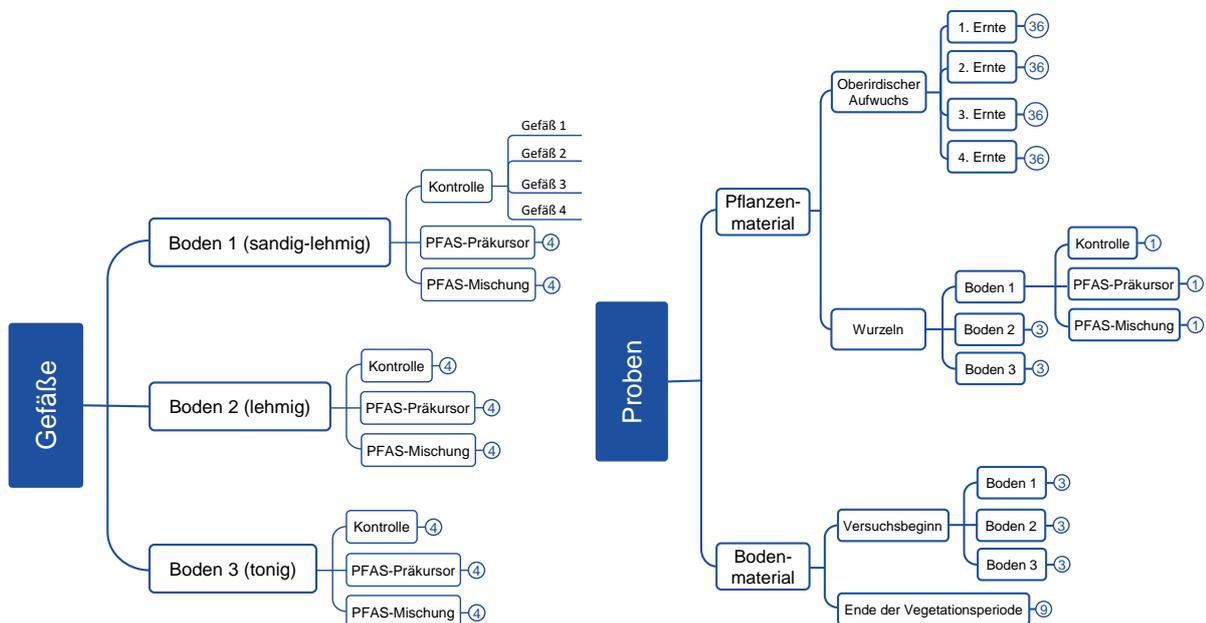


Abb. 2: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs und der Probenahmestrategie für Weidelgras für die Vegetationsperiode 2019.

2.2 Analyseverfahren

Zur Bestimmung der PFAS-Einzelstoffkonzentrationen Böden und Pflanzen kam die klassische Einzelstoffanalytik per- und polyfluorierte Verbindungen gemäß den DIN-Normen DIN 38407-42:2011-03 und DIN 38414-14:2011-08 zum Einsatz. Die Extraktion der oben genannten Verbindungen aus Feststoffproben erfolgte mittels methanolischer Extraktion im Ultraschallbad und anschließender Aufreinigung mittels Festphasenextraktion. Die Messung wurde mittels Flüssigkeitschromatographie - Tandemmassenspektrometer (LC-MS/MS) durchgeführt. Zur rechnerischen Kompensation von Verlusten bei der Probenvorbereitung und von Matrixeffekten bei der Messung wurden für alle Zielsubstanzen entsprechende isotope markierte interne Standards eingesetzt.

3. Ergebnisse

Bei den bisher vorliegenden Ergebnissen zu Weidelgras (vier Schnitte, Abbildung 3) wird deutlich, dass der Transfer eine starke Abhängigkeit von der PFAS-Kettenlänge aufweist. Hierbei ist insbesondere das Verhalten von PFAS in Böden zu

berücksichtigen. Im Boden wirkt sich die unterschiedliche Adsorptionsneigung der Verbindungen unmittelbar auf ihren Transport aus und beeinflusst folglich deren Pflanzenverfügbarkeit. Krippner (2012) postulierte, dass die vermehrte Aufnahme von kurzkettigen PFCA in Pflanzen in deren guter Wasserlöslichkeit und in ihrer geringen Sorptionsneigung an Bodenpartikel begründet ist. Ihre verstärkte Aufnahme ist die Folge eines Konzentrationsgefälles hin zur Wurzel, das durch die Transpiration der Pflanze entsteht.

Die Verfügbarkeit wird aber auch deutlich von der Bodenart beeinflusst. Über alle Kulturen hinweg zeigte sich, dass die Aufnahme aus Ansätzen mit sandigem sowie schluffigem Lehm stets vergleichbar war und deutlich über der aus dem schweren tonigen Lehm aus Wendelsheim lag.

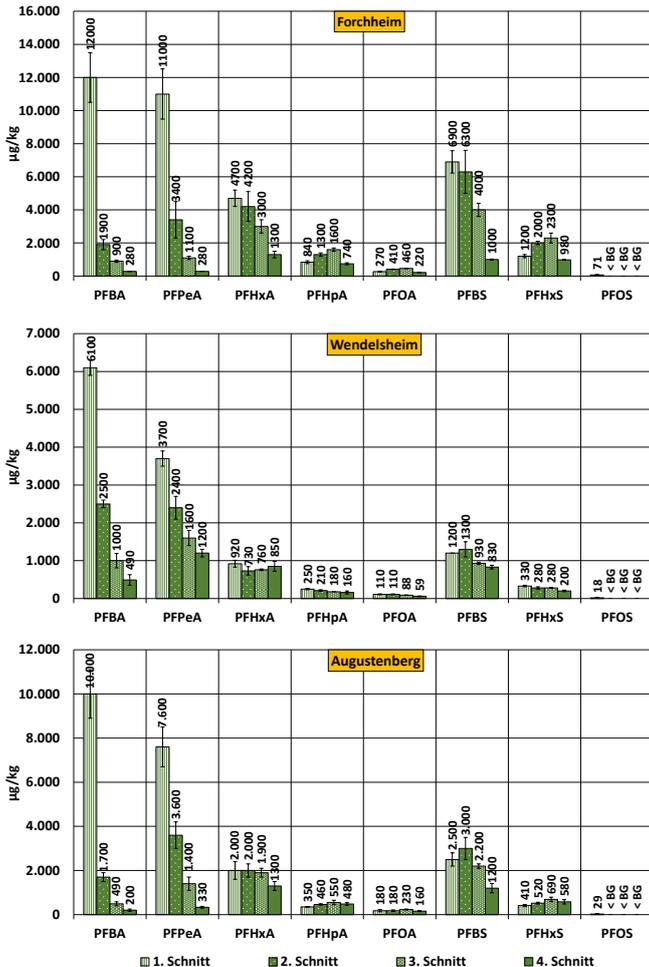


Abb. 3: PFAS-Konzentrationen in Weidelgrass, das in drei unterschiedlichen Böden kultiviert wurde. Die vier Schnitte wurden alle während der Vegetationsperiode 2019 getätigt und entstammen jeweils demselben Ansatz. Mittelwert einer Doppelbestimmung aus zwei Versuchsansätzen.

Aus Abbildung 4 wird deutlich, dass die gewählte Strategie, bei Vollreife unterschiedliche Pflanzenteile zu analysieren, im Hinblick auf die weitere Verwertung von Ackerkulturen wichtige Erkenntnisse liefert. In Sommerweizen, kultiviert in Böden des Standorts Augustenberg, wurden die unterschiedlichen PFAS in um Faktor 10^1 bis 10^3 (für PFBS) höheren Konzentrationen im Stroh nachgewiesen als in den korrespondierenden Körnern. Auch in den wenigen Literaturstellen, die zum Transfer in Fortpflanzungs- und Speicherorgane von Weizen vorliegen, war dieser überall vergleichsweise gering (z.B. Stahl et al. 2009; Lechner und Knapp 2011; Blaine et al. 2013; Stahl et al. 2013; Liu et al. 2019). Der verstärkte Transfer in vegetative Kompartimente wurde generell vor allem für Futterpflanzen als problematisch betrachtet und als möglicher Haupteintragspfad für PFAS in die Nahrungskette identifiziert (Lechner und Knapp 2011).

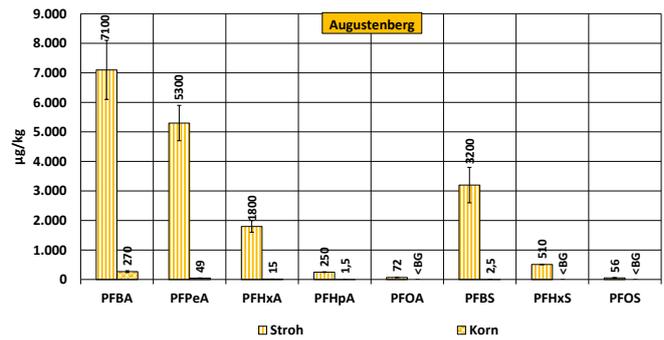


Abb. 4: PFAS-Konzentrationen in Stroh und Körnern von Sommerweizen zum Zeitpunkt der Vollreife. Dargestellt sind die Ergebnisse für die Versuchsansätze mit einem schluffigen Lehm der ausschließlich mit den acht aufgeführten PFAA dotiert wurde.

In Abbildung 5 sind die Konzentrationen der gemessenen PFCA der mit 6:2 diPAP dotierten Ansätze für Sommerweizen für den Ansatz mit schluffigem Lehm sowohl für die vegetativen Pflanzenkompartimente zum Zeitpunkt der Zwischenernte als auch für das Stroh zur Vollreife dargestellt. Das dotierte 6:2 diPAP wurde nur in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen. Auch für andere Böden bzw. bei anderen Kulturen lagen nachgewiesene Befunde nahe der analytischen Bestimmungsgrenze oder sogar darunter. Der erste Schritt des Abbaus der Präkursoren aus der Stoffklasse der PAP ist die Hydrolyse zum entsprechenden Alkohol (x:2 FTOH). Der weitere mikrobielle Abbau verläuft über eine Reihe von Zwischenprodukten bis zu PFCA verschiedener Kettenlänge. Lee und Mabury (2014) führten aus, dass hierbei im Allgemeinen aus x:2 FTOH durch eine β -Oxidation die entsprechende C_x -PFCA gebildet wird; aus 6:2 FTOH (als Hydrolyseprodukt des 6:2 diPAP) würde folglich PFHxA entstehen. Als Nebenprodukte mit i. d. R. deutlich geringeren Ausbeuten können darüber C_{x+1} - und, durch eine Kettenlängenverkürzung, C_{x-1} - und C_{x-2} -PFCA entstehen.

Im hier vorliegenden Fall wurde 6:2 diPAP in allen eingesetzten Böden und Kulturen hauptsächlich zu PFPeA (gefolgt von PFHxA und PFBA) umgesetzt, das entsprechend auch in den höchsten Konzentrationen in den Testpflanzen nachgewiesen wurde (Abbildung 5). Ähnliche Beobachtungen wurden auch schon von Liu et al. (2010) berichtet, die beim Abbau von 6:2 FTOH in Böden ebenfalls PFPeA als Hauptmetaboliten identifizierten. Insgesamt ist die Anzahl der Studien zum Abbau von PAP in Böden allerdings noch zu gering, um Aussagen darüber treffen können, was die unterschiedlichen Metabolitenmuster erklären könnte.

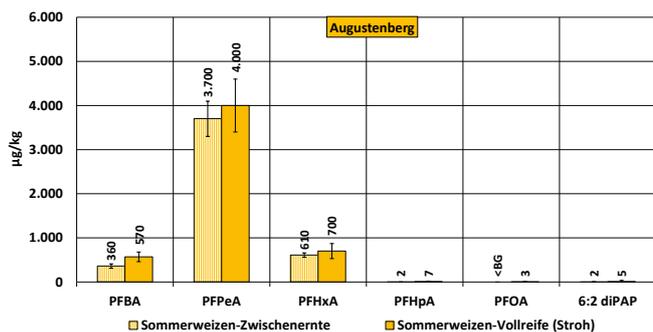


Abb 5: PFAS-Konzentrationen in Sommerweizen zum Zeitpunkt der Zwischenenernte sowie zur Vollreife der Pflanzen. Dargestellt sind die Ergebnisse für PFCA und 6:2 diPAP für die Versuchsansätze mit einem schluffigen Lehm, der ausschließlich mit der Vorläuferverbindung dotiert wurde.

In Abbildung 5 fällt auf, dass die Konzentration in Sommerweizen für PFBA, PFPeA, und PFHxA bei der Zwischenenernte und bei der Ernte zur Vollreife auf einem sehr ähnlichen Niveau liegen, mit durchweg leicht höheren Werten bei Vollreife. Dies erscheint im ersten Moment plausibel, wenn von einer konstanten Aufnahme, also einer positiven Korrelation mit dem Pflanzenwachstum, ausgegangen wird. Sowohl in Feldversuchen des LTZ als auch in den hier durchgeführten Versuchen, bei denen PFCA und PFSA direkt dotiert wurden, war die Konzentration der kurzkettigen PFAS bei der Zwischenenernte bis um den Faktor 2 höher als bei Vollreife. Allgemein kann davon ausgegangen werden, dass bei der initialen Wachstumsphase der Pflanzen eine verstärkte PFAS-Aufnahme stattfindet, die aufgenommen Verbindungen sich aber bei der Ernte auf mehr Pflanzenmasse verteilen und so „verdünnt“ werden. Im hier dargestellten Versuchsansatz kommt als weitere Variable die anfängliche „Nichtverfügbarkeit“ der PFCA hinzu, die erst durch den Abbau von 6:2 di-PAP und weiterer Intermediate verfügbar werden. Eine direkte Aufnahme der Vorläuferverbindung und deren Abbau innerhalb der Pflanze kann nicht ausgeschlossen werden, spielt nach bisherigem Kenntnisstand allerdings eine untergeordnete Rolle.

Um den Umfang dieses Beitrags zu begrenzen, muss an dieser Stelle leider auf die Darstellung zahlreicher weiterer Ergebnisse verzichtet werden und es wird auf zukünftige Publikationen, den Abschlussbericht sowie den Abschlussworkshop zum Projektende im Jahr 2021 verwiesen.

4. Ausblick

Im Jahr 2020 werden die Versuche mit Weidelgras fortgeführt, sodass am Projektende bis zu acht Schnitte vorliegen werden. Die Versuche mit der Vorläuferverbindung 6:2 di-PAP werden für alle Kulturen weitergeführt. Im zweiten Versuchsjahr wird außerdem ein Versuchsansatz mit Sommerweizen und drei Böden durchgeführt, der PFAA in fünf unterschiedlichen Summenkonzentrationen enthält. Hierdurch wird versucht, sich der Fragestellung anzunähern, ab welcher PFAS-Konzentration im Boden kein wesentlicher Transfer in das Korn mehr zu erwarten ist.

Die Ergebnisse des Vorhabens werden in einer offenen Abschlusspräsentation am UBA in Dessau zum Projektende (voraussichtlich Frühjahr 2021) vorgestellt.

Danksagung

Die Autoren danken dem Umweltbundesamt für die finanzielle Förderung des Projekts *Erarbeitung von fachlichen Grundlagen für die Ableitung von Bewertungsmaßstäben für weitere bodenrelevante, bisher nicht in der BBodSchV enthaltenen Schadstoffen und Schadstoffgruppen in Böden (Schwerpunkt PFAS) im Wirkungspfad Boden-Pflanze (FLUORTRANSFER)*; FKZ 3718 74 210 0.

Literaturverzeichnis

- Blaine, A.C.; Rich, C.D.; Hundal, L.S.; Lau, C.; Mills, M.A.; Harris, K.M.; Higgins, C.P. (2013): Uptake of perfluoroalkyl acids into edible crops via land applied biosolids: field and greenhouse studies. *Environ. Sci. Technol.* 47, 14062-14069.
- Ellis, D. A.; Martin, J. W.; Mabury, S. A.; Hurley, M. D.; Sulbaek Andersen, M. P.; Wallington, T. J. (2003) Atmospheric lifetime of fluorotelomer alcohols. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3816-3820.
- Dinglasan, M. J. A.; Yun, Y.; Edwards, E. A; Mabury, S. A. (2004) Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2857-2864.
- Krippner, J. (2012): Aufnahme und Verteilung von perfluorierten Chemikalien (PFC) in Mais (*Zea mays*) in Abhängigkeit von pH-Wert und Kettenlänge. Masterarbeit. Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen, Institut für Pflanzenernährung.
- Lechner, M.; Knapp, H. (2011): Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plant and distribution to the different plant compartments studied in cultures of carrots (*Daucus carota ssp. Sativus*), potatoes (*Solanum tuberosum*), and cucumbers (*Cucumis Sativus*). *J. Agr. Food Chem.* 59, 11011-11018.
- Lee, Holly; Mabury, Scott A. (2014): Global distribution of poly-fluoroalkyl and perfluoroalkyl substances and their transformation products in environmental solids. In: D. A. Lambropoulou and L. M. L. Nollet (eds.): Transformation Products of Emerging Contaminants in the Environment. Analysis, Processes, Occurrence, Effects and Risks. Chichester: Wiley, pp 797–825.
- Liu, J.; Wang, N.; Szostek, B.; Buck, R. C.; Panciroli, P. K.; Folsom, P. W. et al. (2010): 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture. *Chemosphere* 78, 437–444.

Liu, Z.; Lu, Y.; Song, X.; Jones, K.; Sweetman, A.J.; Johnson, A.C.; Zhang, M.; Lu, X.; Su, C. (2019): Multiple crop bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl substances around a mega fluorochemical industrial park, China: Implication for planting optimization and food safety. *Environ. Int.* 127, 671-684.

OECD (2018) Comprehensive Global Database of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) listing 4730 new PFAS. <http://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/>

Sacher, F.; Lange, F. T.; Nödler, K.; et al. (2019) Optimierung der EOF-Analytik unter Berücksichtigung der Beiträge verschiedener Stoffklassen poly- und perfluorierter Verbindungen. Forschungsbericht BWPLUS. Förderkennzeichen: L7517011 – 16

Stahl, T.; Heyn, J.; Thiele, H.; Hüther, J.; Failing, K.; Georgii, S.; Brunn, H. (2009): Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plants. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 57, 289-298.

Stahl, T.; Riebe, R.A.; Falk, S.; Failing, K.; Brunn, H. (2013): Long-term lysimeter experiment to investigate the leaching of perfluoroalkyl substances (PFASs) and the carry-over from soil to plants: results of a pilot study. *J. Agr. Food Chem.* 61, 1784-1793.

Korrespondenzadresse des Erstautors

Dr. Marco Scheurer
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Abteilung Wasserchemische Forschung
Karlsruher Straße 84 / 76139 Karlsruhe / Germany
Tel: +49 (0)721 9678-255 / F +49 (0)721 9678-104
marco.scheurer@tzw.de / www.tzw.de



Mischungstoxizität in der Erft – Toxizitätstreiber und Non-Detects

Nele Markert (nele.markert@lanuv.nrw.de), Stefan Rhiem (stefan.rhiem@lanuv.nrw.de), Michael Trimborn (michael.trimborn@erftverband.de), Barbara Guhl (barbara.guhl@lanuv.nrw.de)

Zusammenfassung

In Oberflächengewässern treten Substanzen in komplexen Stoffmischungen auf. Um zukünftig Mischungseffekte ergänzend in die Bewertung des Gewässerzustands einbeziehen zu können, hat das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) ein Projekt zur Erfassung von Stoffmischungen durchgeführt. In dem Beispielgewässer Erft wurden akute Mischungsrisiken für 32 % und chronische Mischungsrisiken für 90 % der Proben berechnet. Die betrachteten Organismengruppen waren dabei unterschiedlichen Mischungstoxikologischen Risiken ausgesetzt und wurden von verschiedenen stofflichen Treibern beeinflusst. Die chemische Belastung eines Gewässers kann durch Mischungstoxikologische Verfahren umfassender charakterisiert werden als durch einzelstoffbasierte Bewertungen. Bei günstiger Datenlage können auch mögliche Wirkungen von unterhalb der Nachweisgrenze vorliegenden Substanzen (Non-Detects) abgeschätzt werden.

Hintergrund

Zahlreiche chemische Substanzen gelangen täglich über Kläranlagen (KA) oder diffuse Einträge in unsere Gewässer, darunter Arzneimittel (AZM), Pflanzenschutzmittel (PSM) sowie Industrie- und Haushaltschemikalien. In den Gewässern bilden diese Spurenstoffe komplexe Stoffmischungen. Wissenschaftliche Untersuchungen zeigten, dass sich die Effekte der einzelnen Substanzen in der Mischung zu ausgeprägten Effekten summieren können (A lot from a little) (vgl. Kortenkamp et al. 2009; Thrupp et al. 2018). Dadurch können auch Mischungen, bei denen die Substanzen Konzentrationen unterhalb ökotoxikologischer Schwellenwerte aufweisen, negative Auswirkungen auf die aquatische Lebensgemeinschaft haben (Something from nothing) (Silva et al. 2002; Thrupp et al. 2018). Es wurden bereits verschiedene Studien zur Bedeutung von Mischungseffekten in der Umwelt durchgeführt und unterschiedliche Ansätze für die Risikobewertung dieser Stoffmischungen entwickelt (z.B. Backhaus und Faust 2012; Langer et al. 2017). Um Mischungseffekte in der Bewertung der stofflichen Belastung der Gewässer und der darauffolgenden Maßnahmenplanung zur Verbesserung der Gewässerqualität ergänzend zu berücksichtigen, hat das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz (MULNV) ein Projekt zur Bewertung der Mischungstoxizität in Gewässern durchgeführt. Die vorliegende Veröffentlichung befasst sich mit Teilergebnissen Mischungstoxikologischer Auswertungen für das Erfteinzugsgebiet, mit dem Fokus auf ermittelte Toxizitätstreiber, also

Substanzen mit einem hohen Anteil am berechneten Mischungsrisiko. Daneben werden sogenannte Non-Detects, d.h. im Gewässer aufgrund methodischer Restriktionen nicht erfasste Substanzen, dargestellt und diskutiert.

Methoden

Bewertung der Mischungstoxizität und Identifikation von Toxizitätstreibern

Verschiedene mathematische Konzepte wurden zur Bewertung ökotoxikologischer Effekte definierter Stoffmischungen entwickelt. Dabei hat sich die Konzentrations-Addition (Concentration Addition, CA) weitestgehend als pragmatischer und protektiver Ansatz zur ersten Abschätzung möglicher Mischungsrisiken etabliert (vgl. Kortenkamp et al. 2009). Daher wurden in dem LANUV-Projekt zwei auf der CA basierende Bewertungsansätze zur Bewertung der Mischungstoxizität angewendet. Diese Veröffentlichung befasst sich mit dem Bewertungsansatz RQmix, der anhand der Toxic Units (TU; Quotient der Umweltkonzentration und Effektkonzentration), berechnet wird (Berechnungsdetails in Markert et al. 2020). In Anlehnung an Backhaus und Faust 2012 wurden langfristige Mischungsrisiken auf Basis akuter Toxizitätsdaten (SF1000) ermittelt. Nach den Vorgaben des „Technical guidance for deriving environmental quality standards No. 27“ (TGD; European Commission 2018) wird bei der Verwendung ausschließlich akuter Toxizitätsdaten zur Abschätzung langfristiger Effekte ein Sicherheitsfaktor von 1000 verwendet. Zusätzlich wurden chronische Mischungsrisiken anhand chronischer Toxizitätsdaten (SF10) berücksichtigt. Bei vollständiger Datengrundlage chronischer Toxizitätsdaten kann der Sicherheitsfaktor dabei nach TGD aufgrund niedrigerer Unsicherheiten auf 10 abgesenkt werden. Als letztes wurden akute Mischungsrisiken auf Basis akuter Toxizitätsdaten (SF100) berechnet. Ebenso wie die Sicherheitsfaktoren wurden die Toxizitätsdaten dem TGD entsprechend ausgewählt.

Die Anzahl der Substanzen mit einem hohen prozentualen Anteil an der für eine Mischung berechneten Risiken wurden anhand des P90 Wertes bestimmt. Dieser Wert beschreibt die Mindestanzahl an Substanzen, die zusammen 90% der summierten TU ergeben (Ginebreda et al. 2014). Substanzen mit häufigen und hohen %TU werden als Treiber der Mischungstoxizität bezeichnet.

Spurenstoffagenda Erft

Zur Untersuchung der Spurenstoffbelastung in der Erft wurde von dem Erftverband eine umfassende Probenahmekampagne durchgeführt (Erftverband 2018). Von März 2016 bis März 2017 wurden an 39 Messstellen in der Erft und sieben Neben-

gewässern zu 13 Zeitpunkten Wasserproben entnommen. Vier Probenahmen wurden dabei während Regenwetterabflüssen durchgeführt, neun Probenahmen unter Trockenwetterbedingungen. Die Messstellen lagen ober-, und unterhalb von zehn Kläranlagen-Abläufen, ober- und unterhalb der Mündung der Nebengewässern sowie mündungsnah in den Nebengewässern selbst. Insgesamt wurden 153 verschiedene Spurenstoffe analysiert und 98 Stoffe in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze (Limit of Quantification, LOQ) nachgewiesen.

Non-Detects

Einige Substanzen, sogenannte Non-Detects, liegen im Gewässer in Konzentrationen unterhalb der technischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze vor. Insbesondere Substanzen mit sehr niedrigen Wirkschwellen, wie z.B. Antibiotika, können in diesen Konzentrationen bereits ein verstecktes Umweltrisiko darstellen (Gustavsson et al. 2017). Um Informationen über potentielle Non-Detects zu erhalten, wurden die vom Erftverband erhobenen Daten der Kläranlagen-Abläufe ausgewertet. Konzentrationen in den Kläranlagen-Abläufen wurden mit den Nachweisen in flussabwärts gelegenen Gewässerabschnitten jeweils für parallele Probenahmezeitpunkte verglichen. Um die Substanzen in die Bewertung der Mischungstoxizität aufzunehmen, wurden aus den Konzentrationen in den Kläranlagen-Abläufen (jeweils für die KA mit Befund) und dem zum Probenahme-Zeitpunkt am zugehörigen Pegel ermittelten Abfluss die Konzentrationen im Gewässer abgeschätzt. Darüber hinaus wurde das Umweltrisiko dieser Substanzen vereinfacht anhand des LOQ berechnet.

Ergebnisse

Mischungstoxizität

In der Erft wurden akute Mischungsrisiken für 32 % der Proben berechnet. Chronische Mischungsrisiken wurden auf Basis von akuten Toxizitätsdaten für 60% der Proben, auf Basis von chronischen Toxizitätsdaten für 90% der Proben ermittelt. Die betrachteten Organismengruppen Algen, Makrophyten, Makrozoobenthos und Fische waren dabei jeweils unterschiedlichen Mischungstoxikologischen Risiken ausgesetzt:

Der höchste akute toxische Stress wurde für die Gewässerflora ermittelt. Für ca. 25% der Proben wurden akute Mischungsrisiken berechnet, chronische Mischungsrisiken auf Basis akuter Toxizitätsdaten für bis zu 54% der Proben. Wichtige Treiber waren dabei entsprechend ihrer spezifischen Wirkung Herbizide, sowie Fungizide, Triclosan und die Antibiotika Clarithromycin und Sulfamethoxazol. Besonders in kleineren Nebengewässern führte der Eintrag von PSM zu einem deutlichen Anstieg des Mischungsrisikos.

Chronischer toxischer Stress wurde ganz überwiegend für die Fische registriert. Chronische Mischungsrisiken für diese Organismengruppe traten ganzjährig im gesamten Erftverlauf in insgesamt 90 % der Proben auf. Haupttreiber für dieses Risiko waren die Schmerzmittel Diclofenac und Ibuprofen.

Für das Makrozoobenthos wurden insgesamt seltener und geringere Mischungsrisiken berechnet. Treiber waren dabei v.a. Industriechemikalien (HHCB und Benzotriazol) sowie Insektizide. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass nur drei Substanzen der besonders relevanten Stoffgruppe der Insektizide gemessen wurden und Tests mit Standardorganismen die hohe Toxizität der Insektizide für Wasserinsekten nicht ausreichend abbilden (Wogram und Liess 2001).

Treiber der Mischungstoxizität

Im Erfteinzugsgebiet trugen im Mittel in 76 % bis 93 % der Proben nur ein bis drei Substanzen zum P90 Wert (90 % der summierten TU) bei (Abbildung 1). Welche Stoffe dabei jeweils als Treiber wirkten, variierte saisonal und regional jedoch stark.

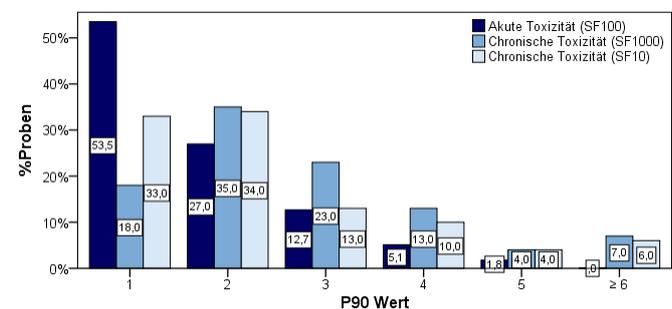


Abb. 1: Mittlere P90 Werte des RQmix berechnet für die akute und chronische Toxizität.

Unsicherheiten und Non-Detects

Mischungstoxikologische Auswertungen liefern nur dann belastbare Ergebnisse, wenn ein geeigneter ausreichend großer Datensatz chemischer und ökotoxikologischer Daten verwendet wird. Ansonsten besteht die Gefahr, die tatsächliche Mischungstoxizität zu unterschätzen. Insbesondere das Probenahmedesign, wie die Häufigkeit der Probenahmen, die Berücksichtigung der Wetterbedingungen und die Messanalytik, beeinflusst die Nachweishäufigkeit und Höhe der gemessenen Stoffkonzentrationen. Über Non-Detects können Daten der Kläranlagen-Abläufe weitere Informationen liefern.

In der Erft wurden während der Probenahmekampagne 50 Non-Detects ermittelt. Davon wurden 19 Substanzen - acht PSM, neun AZM und zwei Industrie- und Haushaltschemikalien - in mindestens drei KA zu verschiedenen Zeitpunkten gemessen. Die in Deutschland nicht mehr zugelassenen PSM Diuron und Terbutryn sowie Triclosan wurden besonders häufig gefunden. Diese Substanzen sind gleichzeitig durch niedrige Wirkschwellen gekennzeichnet. Aus der Gruppe der AZM wurden vor allem die Antibiotika Azithromycin, Erythromycin, Clarithromycin und Clindamycin sowie der Lipidsenker Gemfibrozil nachgewiesen, ebenfalls Substanzen mit niedrigen Wirkschwellen. Darüber hinaus traten in den Kläranlagen-Abläufen häufig die Betablocker Atenolol, Propranolol und Sotalol auf, die aufgrund höherer Wirkschwellen jedoch eine geringere ökotoxikologische Relevanz haben. Zehn Substanzen wurden während der gesamten Probenahmekampagne ausschließlich in den Kläranlagen-Abläufen nach-

gewiesen, davon allerdings nur zwei Substanzen - Azithromycin und Gemfibrozil - häufiger als einmal.

Azithromycin und Triclosan wurden exemplarisch näher betrachtet. Beide Stoffe zeichnen sich durch eine hohe Toxizität bei zugleich relativ hohen Bestimmungsgrenzen aus. Die TU dieser Substanzen wurden für Algen sowie für Cyanobakterien als sensitive Organismengruppe (bakterizide Wirkung) zum einen vereinfacht anhand des LOQs, zum anderen anhand der für das Gewässer abgeleitete Konzentrationen berechnet (Tabelle 1). Die Annahme der LOQs entspricht dabei einer Worst-Case Annahme, bei der für beide Stoffe die entsprechenden TUs - mit Ausnahme der chronischen Toxizität von Triclosan auf Cyanobakterien - bereits auf ein potenzielles Risiko hinweisen ($TU_{\text{akut}} \geq 0,01$ bzw. $TU_{\text{chr}} \geq 0,1$). Die anhand der Ablaufdaten berechneten Konzen-

trationen waren um einen Faktor 3 bis 100 kleiner als die LOQs der Substanzen. Trotzdem überschritten für Azithromycin die über diese Methode berechneten TUs für Cyanobakterien sowohl den akuten als auch den chronischen Schwellenwert von 0,01 bzw. 0,1. Das Antibiotikum kann in diesen Konzentrationen daher bereits negative Auswirkungen auf die Gewässerflora haben, die in Kombination mit weiteren in dem Gewässer vorkommenden Substanzen verstärkt werden können. Für Triclosan wurden nur für Einzelfälle akute Mischungsrisiken für Algen berechnet.

Die Möglichkeit der Auswertung der Non-Detects bietet sich bei allen Monitoringprogrammen, bei denen parallel zu chemischer Gewässeruntersuchungen Kläranlagen-Abläufe beprobt werden, und kann zusätzliche Informationen über die Gesamtbelastung in einem Gewässer liefern.

Tabelle 1: Berechnete Toxic Units für Azithromycin und Triclosan unter Verwendung der anhand der Ablaufdaten berechneten Konzentration im Gewässer (TU_{Konz}) bzw. des LOQs (TU_{LoQ}). Kritische TU ($TU \geq 0,01$ bzw. 0,1) wurden rot markiert.

Azithromycin	Akut		Chronisch	
	Algen	Cyanobakterien	Algen	Cyanobakterien
TU_{Konz}				
Kessenich (01.03.17)	6,4E-03	3,0E-02	3,0E-02	2,8E-01
Kenten (26.09.16)	8,8E-03	4,1E-02	4,1E-02	3,9E-01
Kenten (29.11.16)	8,8E-03	4,1E-02	4,1E-02	3,9E-01
Kaster (29.11.16)	7,0E-04	3,2E-03	3,2E-03	3,1E-02
$TU_{\text{LoQ}} (0,2 \mu\text{g/L})$	2,4E-02	1,1E-01	1,1E-01	1,1E+00
Triclosan	Akut		Chronisch	
	Algen	Cyanobakterien	Algen	Cyanobakterien
TU_{Konz}				
Kirspenich (26.09.16)*	1,5E-02	8,0E-03	3,9E-02	9,6E-03
Köttingen (26.09.16)*	1,1E-02	6,1E-03	3,0E-02	7,3E-03
Kaster (01.06.16)*	1,3E-03	7,2E-04	3,5E-03	8,7E-04
Wev.(22.03.16)*	5,5E-04	3,0E-04	1,5E-03	3,6E-04
$TU_{\text{LoQ}} (0,02 \mu\text{g/L})$	3,8E-02	2,1E-02	1,0E-01	2,5E-02
*Für Triclosan lagen in den KA weitere Nachweise vor. Die TU waren jeweils $< 0,01$ bzw. 0,1.				

Fazit

Die Gewässerorganismen im Erft Einzugsgebiet werden von einer Vielzahl sich verändernder Stoffmischungen beeinflusst. Dabei führte zum einen ein kontinuierlicher Eintrag einiger Arzneimittel, zum anderen eine anhaltende Belastung mit verschiedenen, im Jahresverlauf variierenden Pestiziden zu hohen akuten und chronischen Mischungsrisiken. Toxischer Stress wurde dabei insbesondere für die Gewässerflora und

die Fische identifiziert. Insgesamt trug jeweils nur eine begrenzte Anzahl an Substanzen maßgeblich zu den Mischungsrisiken jeder Probe bei. Diese Substanzen unterschieden sich jedoch saisonal und regional stark. Weitere Informationen über mögliche nicht erfasste Treiber kann die Auswertung von Kläranlagen-Ablaufdaten liefern, wenn diese zur Verfügung stehen. Auf diesem Weg können Non-Detects identifiziert und ihre Wirkung abgeschätzt werden. Die Analysen der Mischungs-

toxizität, insbesondere die Auswertung der Treiber, kann die Bewertung der Gewässerqualität und die Planung von Maßnahmen zur Verbesserung des ökologischen Zustands der Gewässer zielgerichtet unterstützen.

Weitere Ergebnisse der Mischungstoxikologischen Auswertungen der Beispielgewässer Erft und Wupper sind in Markert et al., 2020 dargestellt und werden im LANUV-Fachbericht 104 (in prep.) veröffentlicht.

Literatur

- Backhaus, T.; Faust, M. (2012): Predictive environmental risk assessment of chemical mixtures: a conceptual framework. In: Environ. Sci. Technol. 2012, 46 (5), p. 2564-2573.
- Erftverband (2018): ABSCHLUSSBERICHT Mikroschadstoffe in der Erft. Bilanzierung/Modellierung, Konzepte zur Reduzierung. Bergheim.
- European Commission (2018): Technical guidance for deriving environmental quality standards (Guidance Document No. 27, Updated version 2018). Brüssel.
- Ginebreda, A.; Kuzmanovic, M.; Guasch, H.; Alda, M. L. de; Lopez-Doval, J. C.; Munoz, I. et al. (2014): Assessment of multi-chemical pollution in aquatic ecosystems using toxic units: compound prioritization, mixture characterization and relationships with biological descriptors. In: Sci. Total Environ. 2014, 468-469, p. 715-723.
- Gustavsson, M.; Kreuger, J.; Bundschuh, M.; Backhaus, T. (2017): Pesticide mixtures in the Swedish streams: Environmental risks, contributions of individual compounds and consequences of single-substance oriented risk mitigation. In: Sci. Total Environ. 2017, 598, p. 973-983.
- Kortenkamp, A.; Backhaus, T.; Faust, M. (2009): State of the Art Report on Mixture Toxicity. Final Report. Executive Summary.
- Langer, M.; Junghans, M.; Spycher, S.; Koster, M.; Baumgartner, C.; Vermeissen, E.; Werner, I. (2017): Hohe ökotoxikologische Risiken in Bächen. In: Aqua & Gas 2017, 4, p. 58-68.
- Markert, N.; Rhiem, S.; Trimborn, M.; Guhl, B. (2020): Mixture toxicity in the Erft River: assessment of ecological risks and toxicity drivers. In: Environ. Sci. Eur. 2020, 32 (51).
- Silva, E.; Rajapakse, N.; Kortenkamp, A. (2002): Something from "nothing"- Eight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects. In: Environ. Sci. Technol. 2002, 36, p. 1751-1756.
- Thrupp, T. J.; Runnalls, T. J.; Scholze, M.; Kugathas, S.; Kortenkamp, A.; Sumpter, J. P. (2018): The consequences of exposure to mixtures of chemicals: Something from 'nothing' and 'a lot from a little' when fish are exposed to steroid hormones. In: Sci. Total Environ. 2018, 619-620, p. 1482-1492.
- Wogram, J.; Liess, M. (2001): Rank ordering of macro-invertebrate species sensitivity to toxic compounds by

comparison with that of *Daphnia magna*.

In: Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2001, 67 (3), p. 360-367.

Korrespondenzadresse

Nele Markert

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW
Wallneyer Straße 6,

45133 Essen

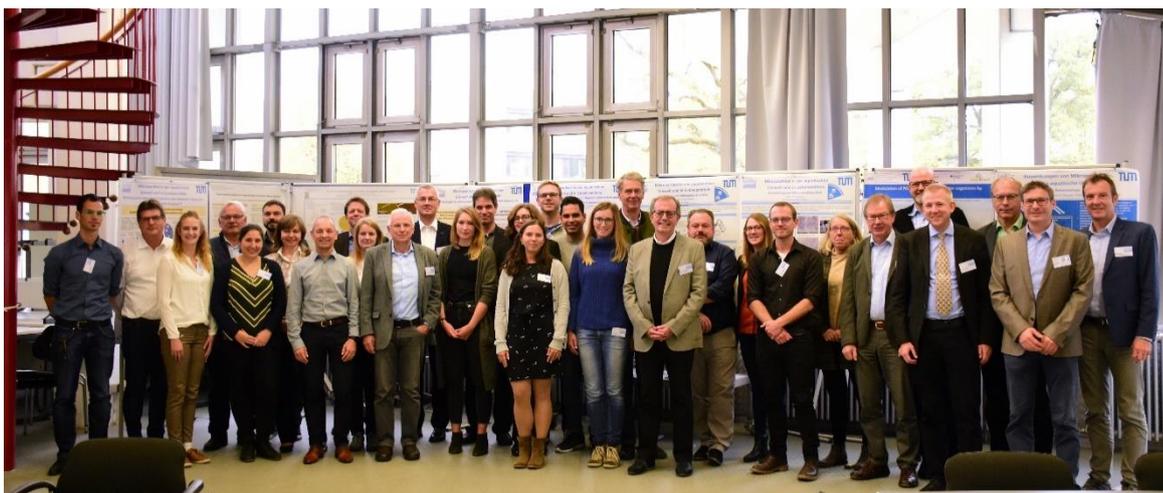
Telefon: +49 (0) 201 7995-1283

E-Mail: nele.markert@lanuv.nrw.de

<http://www.lanuv.nrw.de/umwelt/oekotoxikologie>

Der Eintrag von Mikroplastik in Lebensmittel und die Aquatischen Umwelt und seine Folgen – aktuelle Fragen und Antworten

Hannes K. Imhof (Hannes.Imhof@tum.de), Mohammed Al-Azzawi (mohammed.al-azzawi@tum.de), Astrid Bartonitz (Astrid.bartonitz@tum.de), Sebastian Beggel (sebastian.beggel@tum.de), Joerg E. Drewes (jdrewes@tum.de), Martin Elsner (m.elsner@tum.de), Elisabeth von der Esch (elisabeth.esch@tum.de), Karl Glas (k.glas@wzw.tum.de), Natalia P. Ivleva (natalia.ivleva@ch.tum.de), Simone Kefer (simone.kefer@tum.de), Oliver Knoop (oliver.knoop@tum.de), Horst-Christian Langowski (h-c.langowski@tum.de), Oliver Miesbauer (oliver.miesbauer@tum.de), Julia Reichel (julia.reichel@tum.de), Christian Schwaferts (christian.schwaferts@tum.de), Jana Weisser (jana.weisser@wzw.tum.de), Juergen P. Geist (geist@tum.de)



Abstract

Das Thema Mikroplastik erfährt große Aufmerksamkeit in der Bevölkerung, die nach Aufklärung zu den damit in Zusammenhang stehenden potenziellen Gefahren verlangt. Bedingt durch die komplexen und uneinheitlichen analytischen Nachweis- und Quantifizierungsverfahren fehlen jedoch bislang vergleichbare Daten zur Menge von Mikroplastik in der Umwelt oder in Lebensmitteln. Gleichzeitig ist eine fundierte Risikobewertung, aufgrund teils widersprüchlicher Ergebnisse, aktuell sehr schwierig. Beides steht im Fokus von „MiPAq“, einem Forschungsprojekt mit Industriebeteiligung an der Technischen Universität München. Für eine sachlich fundierte Information der Öffentlichkeit entstand im Rahmen von MiPAq ein Katalog mit Fragen und Antworten, den wir hier in gekürzter Form vorstellen möchten.

Einleitung

Das Thema Mikroplastik belegt seit zwei Jahren einen der ersten Plätze im Verbrauchermonitor des Bundesinstituts für Risikobewertung [1]. Durch die Aktualität dieser Thematik sieht sich vor allem die Verpackungs- und Lebensmittelindustrie oft dem Vorwurf ausgesetzt, ihre Produkte würden Mikroplastik enthalten und damit eine Gefahr für den Verbraucher darstellen. Die Diskussion um die etwaigen von Mikroplastik ausgehenden Gesundheitsgefahren wird meist sehr emotional geführt. Bedingt durch die sehr aufwendigen und noch nicht standardisierten analytischen Nachweisverfahren fehlen verlässliche Daten zur Menge von Mikroplastik in Lebensmitteln und

deren Eintragspfade. Gleichzeitig ist aufgrund der teils widersprüchlichen Ergebnisse aus der Forschung die Frage nach dem Risiko für eine Gesundheitsgefährdung oder den Auswirkungen auf Organismen aus der aquatischen oder terrestrischen Umwelt aktuell ungeklärt [2, 3].

Um dem entgegenzuwirken, steht der Eintrag von Mikroplastik in Lebensmittel und ob dies nach dem Verzehr ein Risiko darstellt im Fokus des Forschungsprojektes MiPAq an der Technischen Universität München. Weitere Fragestellungen sind die Eintragspfade in die aquatische Umwelt und die Auswirkungen auf die darin lebenden Organismen. Die Untersuchungen erfolgen unter Koordination des Lehrstuhls für Aquatische Systembiologie in enger Zusammenarbeit von fünf Lehrstühlen mit 15 Industriepartnern aus der Kunststoffbranche, der Lebensmittelindustrie, der Instrumentellen Analytik und der Abwasserbehandlung. Ermöglicht wird dieses transdisziplinäre Konzept durch die besondere Art der Förderung durch die Bayerische Forschungstiftung. Um die Öffentlichkeit sachlich fundiert zu informieren, haben wir im Rahmen von MiPAq einen Katalog mit Fragen und Antworten zum Thema Mikroplastik erstellt. Einen Auszug aus den Fragen und Antworten möchten wir an dieser Stelle vorstellen. Die vollständigen FAQs stehen online unter <https://www.wasser.tum.de/mipaq/startseite/> zur Verfügung

1. Was ist Mikroplastik und wie entsteht es?

Aktuell werden Partikel oder Fasern aus synthetischen Polymeren als Mikroplastik definiert, wenn sie kleiner als 1 mm sind [4-6]. Zum Teil werden Partikel zwischen 5 und 1 µm als großes Mikroplastik bezeichnet [5]. Eine einheitliche internationale anerkannte Definition gibt es derzeit jedoch noch nicht [6].

„Primäres“ Mikroplastik wird gezielt industriell hergestellt (Typ A). Dabei kann es sich um kugelförmige Microbeads handeln, oder um scharfkantige Partikel, die z.B. Haushaltsreinigern, Peelings oder Kosmetika zugesetzt werden. Ebenfalls unter primäres Mikroplastik Typ A fallen Pellets oder Granulate, die als Ausgangsmaterial für die industrielle Fertigung von Kunststoffteilen und -folien verwendet werden. Als Typ B werden freigesetzte Mikropartikel bezeichnet, die während der Nutzungsphase eines Produktes entstehen, z. B. Abrieb von Reifen, Bitumen im Asphalt, Sport- und Spielplätze, Schuhsohlen, Baustellen [7]. Auch Fasern aus Kleidungsstücken werden hierzu gezählt [8, 9].

Im Gegensatz dazu handelt es sich bei sekundärem Mikroplastik um Fragmente, die erst in der Umwelt aus größeren Kunststoffteilen entstehen. Dabei spielen neben der UV-Strahlung, die Kunststoffe spröde und damit brüchig macht, mechanische, chemische und biologische Prozesse eine große Rolle.

2. Wie werden Umwelt- und Lebensmittelproben untersucht?

Da mehr natürliche Partikel in der Umwelt vorkommen als künstliche ist der Nachweis von Mikroplastik aus Umwelt- oder Lebensmittelproben eine große Herausforderung. Vor allem, da die Proben oft eine komplexe Matrix darstellen.

Zur Probenahme von aufschwimmenden Partikeln oder Partikeln in der Wassersäule werden Netze unterschiedlicher Maschenweiten (oft 300 µm) oder Filtersysteme (bis in den unteren µm-Bereich oder darunter) verwendet. Sedimentproben mit abgesunkenen Partikeln oder Bodenproben werden mit Greifern, Schaufeln oder Stechrohren entnommen [8]. Lebensmittelproben können in der Regel direkt dem Produktionsprozess oder der Verpackung entnommen werden. In allen Fällen müssen Probenmenge und -anzahl repräsentativ für die beprobten Medien sein und eine ausreichende Menge Analyt beinhalten [5].

Für eine erfolgreiche Identifizierung von Mikroplastik müssen zuerst möglichst alle natürlichen Partikel abgetrennt werden. Für Sand- und Sedimentpartikel wird zum Beispiel auf die Dichtentrennung zurückgegriffen [8]. Organisches Material wie Pflanzenteile, Insekten u.a. werden mit chemischen Reinigungsschritten entfernt. Hierbei sind die verwendeten Chemikalien von großer Bedeutung, da bestimmte Kunststoffsorten stark angegriffen werden können. Eine Methode, die Kunststoffe nicht angreift und organisches Material gut abbaut, ist zum Beispiel der enzymatische Abbau [10] in Kombination mit der sogenannten Fenton Reaktion [11]. Diese Prozesse sind sehr aufwendig und müssen für jede Matrix speziell

angepasst werden, wodurch sie aktuell noch nicht routinetauglich sind.

Ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Probenahme, -vorbereitung und der Partikelidentifizierung ist, dass keine Verunreinigung durch externe Einflüsse stattfindet. So sollten zum Beispiel Kleidung und Geräte aus Kunststoff vermieden und letztere regelmäßig gespült werden. Zusätzlich sollte in Objektschutzwerkbanken gearbeitet werden, um eine Kontamination der Proben zu reduzieren. Blindproben müssen stets mitgeführt werden, um Ergebnisse unter Berücksichtigung der nie komplett vermeidbaren Kontamination bewerten zu können.

3. Wie kann man Mikroplastik sicher identifizieren?

Eine rein mikroskopische und damit visuelle Identifizierung ist für die zum Teil sehr kleinen Fasern und Partikel aufgrund der Verwechslungsgefahr mit anderen natürlich vorkommenden Materialien nicht geeignet [9, 12]. Auch Färbemethoden oder die Schmelzprobe erlauben keine eindeutige Unterscheidbarkeit und können nur als Hilfestellung bei einer optischen Vorsortierung dienen [12, 13].

Umwelt- und Lebensmittelproben müssen vielmehr spektroskopisch und/oder massenspektrometrisch untersucht werden. Nur so kann festgestellt werden, ob es sich tatsächlich um Mikroplastik handelt und Polymerart, Anzahl, Form und Größe der Partikel bestimmt werden [5]. Für die zerstörungsfreie spektroskopische Untersuchung von Einzelpartikeln oder mehrerer Partikel auf einem Probenfilter werden häufig die Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR) Mikrospektroskopie oder die Raman-Mikrospektroskopie (RM) angewendet [8, 9, 12].

Ein Nachteil beider Methoden ist der zum Teil große Aufwand, um die auf Filtern aufgelagerten Partikel sicher zu identifizieren. Im Falle der FTIR-Mikrospektroskopie können Partikel bis zu einer unteren Größengrenze von 10 - 20 µm mittels sogenannter focal plane array (FPA) Detektoren analysiert werden, die eine größere Fläche abstrahieren können. Die Identifizierung erfolgt dann anhand der Spektralinformationen mittels Datenbankabgleich [14] oder Random Decision Forest Klassifizierungen [15].

Bei der Raman Mikrospektroskopie (RM), die für Partikel oder Fasern bis zu 1 µm angewendet werden kann, werden die Partikel auf den Probenfiltern durch die Software TUM-ParticleTyper [16] zuerst optisch lokalisiert und morphologisch charakterisiert. Die anschließende Identifizierung erfolgt anhand einer reduzierten Anzahl von Partikeln, die durch statistische Methoden aus der Gesamtheit ausgewählt werden [4], wodurch eine korrekte Extrapolation mit bekannter Messunsicherheit für Partikel zwischen 10 und 500 µm gewährleistet wird. Dieses beschleunigte Verfahren wurde mittels gealterter Referenzpartikeln validiert [17] und bereits erfolgreich angewendet.

Eine vielversprechende Methode für die Analyse von Plastikpartikeln im sub-Mikron-Bereich ist die Kombination von Feld-Fluss-Fraktionierung und RM, die neben der Größenverteilung auch chemische Informationen liefert [18].

Daneben gibt es weitere Methoden, die mit Hilfe thermischer Zersetzung und nachgeschalteter Gas- bzw. Massen-

spektrometrie die Analyse von Mikroplastik ermöglichen. Dazu gehören die Thermogravimetrie, die oft mit der Gaschromatographie-Massenspektrometrie gekoppelt wird, oder die Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie, die über Zerfallsprodukte die Polymerarten von Partikeln identifiziert. Wird vor dem Pyrolyseprozess noch eine Thermodesorption durchgeführt, können auch Additive (z.B. Weichmacher wie Phthalate oder Bisphenol A) oder zusätzliche adsorbierte Stoffe identifiziert und quantifiziert und damit die Schadstoffbelastung der Partikel beurteilt werden [8, 19]. Je nach Art und Ausstattung der Geräte liegt die untere Nachweisgrenze bei den massenspektroskopischen Verfahren bei 0,5 µg. Das entspricht z.B. einem PE-LD-Partikel mit 10 µm Durchmesser [5].

Aufgrund der vielen verschiedenen Prozesse zur Probenvorbereitung und -analyse ist es nicht immer möglich, die Ergebnisse unterschiedlicher Studien sinnvoll miteinander zu vergleichen. Daher finden auf nationaler und internationaler Ebene Initiativen zur Methodenharmonisierung statt [20]. Außerdem gibt es bereits drei Ausschüsse beim Deutschen Institut für Normung (DIN), in denen auch Beteiligte aus dem Projekt MiPAq aktiv sind.

4. Wo in der Umwelt gibt es Mikroplastik und wie gelangt es dahin?

In den letzten Jahren wurde Mikroplastik weltweit in immer mehr Gewässern nachgewiesen. Ebenfalls mehren sich die Hinweise, dass auch in terrestrischen Ökosystemen Mikroplastik ubiquitär vorhanden ist [21, 22].

Aufgrund der vielfältigen Eintragspfade und der methodischen Schwierigkeiten (siehe Fragen 1 - 3) ist eine gezielte Quantifizierung sowie die Unterscheidung, ob vorgefundene Partikel dem primären oder sekundären Mikroplastik zuzuordnen sind, kaum möglich. Betrachtet man bisher in der Umwelt nachgewiesenes Mikroplastik, scheint sekundäres Mikroplastik aus Kunststoffabfällen, die unter anderem durch fehlerhafte Entsorgung in die Umwelt gelangen, eine große Rolle zu spielen [7, 8].

Bei Betrachtung der Produktions- und Verkaufszahlen von Produkten, aus denen Mikroplastik in die Umwelt gelangen kann, werden jedoch auch andere Eintragspfade deutlich. Zum Beispiel enthalten Kosmetika teilweise primäres Mikroplastik; dieser Trend ist jedoch rückläufig. Abrieb, der während der Lebensphase von Kunststoffprodukten entsteht (siehe Frage 3), gelangt zum Teil direkt in die Umwelt oder, wie synthetische Fasern, die beim Waschen von Kleidung entstehen, durch kommunale Abwässer und Mischwasserentlastungen [7-9].

Weitere potenzielle Eintragspfade in die terrestrische Umwelt sind z.B. organische Düngemittel aus der Bioabfallvergärung, Kompostierung und Klärschlamm [23-25], landwirtschaftliche Verwendung von Kunststoffen [v.a. Folien, 26] oder auch Partikel und Fasern, die in der Atmosphäre transportiert werden [27].

5. Was passiert mit Kunststoffmüll und Mikroplastik in der Umwelt und in Abwässern?

Mikroplastik akkumuliert aufgrund der sehr guten chemischen Beständigkeit in der Umwelt. Die Abbauprozesse hängen stark von der Kunststoffsorte ab und ob die Fragmente starkem Sonnenlicht oder mechanischen Auswirkungen ausgesetzt sind. Außerdem kommt es, je nach Kunststoffsorte, zu unterschiedlich starker Biodegradation, u.a. durch anhaftenden Biofilm.

Ist Mikroplastik einmal in die Umwelt gelangt, ist es nach aktuellem Stand des Wissens, nahezu unmöglich dieses wieder zu entfernen. Kläranlagen sind, je nach Ausbaustufe, ein wertvolles Werkzeug, um Mikroplastik zumindest aus Abwässern zu entfernen [z.B., durch die Einbindung von Partikeln in Belebtschlammflocken, mittels finaler Sandfiltration oder durch physische Abtrennung in Membran-Bioreaktoren, 29, 30]. Zum Teil gelingt dies bei über 98% der eingetragenen Partikel [$> 10\mu\text{m}$, 29, 31]. Der verbleibende, wenn auch geringe Anteil in Kläranlagenabläufen führt dennoch zu einem stetigen Eintrag von Mikroplastik in die Gewässer. Ein ebenso großer Anteil kann aus Mischwasserentlastungen, die bei Starkregenereignissen anspringen, in die aufnehmenden Gewässer gelangen [32].

6. Wird Mikroplastik von Tieren aufgenommen? Welche Auswirkungen kann das haben?

Eine Vielzahl unterschiedlicher Lebewesen mit unterschiedlichen Ernährungsstrategien nehmen Mikroplastik mit der Nahrung auf. Über diesen Weg kann Mikroplastik auch im Nahrungsnetz weitergegeben und angereichert werden [z.B., 33, 34].

Als potenzielle Risikofaktoren werden mechanische Einflüsse der Partikel und Fasern diskutiert, da sie sich im Magen-Darm-Trakt anreichern und schlecht ausgeschieden werden können. Dabei können sie Schädigungen an empfindlichen Geweben hervorrufen [8]. Weitere Auswirkungen auf Organismen können durch die Kunststoffe an sich oder durch Zusatzstoffe (Additive) hervorgerufen werden, die sich aus dem Polymer lösen und direkt toxisch sein können oder hormonähnliche Wirkungen besitzen [z.B., 35, 36]. Zudem können Mikroplastikpartikel aufgrund ihrer chemischen Struktur andere organische Schadstoffe anreichern und damit als Vektor dienen. In wie fern dieser Transfer, im Vergleich zu anderen Quellen (z.B. natürlichen Partikeln, Kontamination von Futterorganismen) oder dem umgebenden Medium (Wasser, Sediment), zu einer tatsächlichen und anhaltenden Exposition beiträgt und somit von Bedeutung ist, wird aktuell diskutiert [z.B., 37, 38].

Zur Bewertung der möglichen Auswirkungen müssen die rein mechanischen/physikalischen Effekte der Partikel von der Toxizität der Polymerbestandteile, der beigefügten Additive und etwaiger angelagerter Substanzen unterschieden werden. Gängige Testsysteme zur Toxizitätsbewertung in Umweltkom-

partimenten erlauben diese Unterscheidung allerdings nicht und sind darüber hinaus für nicht lösliche Substanzen zum Teil ungeeignet. Aufgrund der hohen Komplexität der unterschiedlichen Kunststoffsorten und der möglichen Zusatzstoffen sind die aktuell vorliegenden Untersuchungsergebnisse noch sehr widersprüchlich [2]. Zudem können, je nach Substanzklasse und Umweltbedingungen, das Verhalten der Partikel und deren Auswirkungen sehr unterschiedlich ausfallen oder es können potentiell gefährliche Substanzen aus anderen Quellen einen stärkeren Einfluss haben [2, 38, 39]. Erschwerend kommt hinzu, dass in den ökotoxikologisch relevanten Größenklassen nur wenige zuverlässige und vergleichbare Daten über Mikroplastik vorliegen, die eine umweltrelevante Überprüfung ermöglichen [8, 39]. Über die möglichen Auswirkungen von Mikroplastik liegen daher noch keine abschließenden Ergebnisse vor.

7. Kommt Mikroplastik auch in Lebensmitteln oder im Trinkwasser vor?

Bei der Diskussion um die Relevanz und das Risiko, das durch Mikroplastik aus Nahrungsmitteln hervorgerufen wird, sollte beachtet werden, dass nach heutigem Stand der Technik eine Vielzahl von Studien durchgeführt wurden, die nicht miteinander vergleichbar sind (siehe Frage 3). Dennoch deutet vieles darauf hin, dass Mikroplastik in Lebensmitteln wie auch der Umwelt ubiquitär vorhanden ist, wenn auch zum Teil in geringen Mengen [40]. Vor allem, da Kunststoffe als maschinentechnischer Werkstoff bei der Produktion und bei der Verpackung vieler Lebensmittel verwendet wird.

Da Mikroplastik in allen Ozeanen vorkommt, ist es nicht überraschend, dass Mikroplastik in Nahrungsmitteln aus dem Meer nachgewiesen wurde. Zum jetzigen Zeitpunkt sind zweifelsfreie Nachweise bei Meeresfrüchten [z.B., 41], Fischen [z.B., 42] und Meersalz [z.B., 43] dokumentiert. Bei vielen Organismen, wie zum Beispiel bei den Fischen, befindet sich Mikroplastik häufig im Verdauungstrakt, der vor dem Verzehr jedoch entfernt wird [44].

Auch in Leitungswasser [45] und abgefülltem Mineralwasser [46, 47] konnte Mikroplastik durch Studien, die mit validen Methoden gearbeitet haben, nachgewiesen werden. Ein Grund ist der Abrieb beim wiederholten Öffnen und Schließen von PET-Flaschen. Andere mechanische Belastungen scheinen jedoch keine Auswirkungen auf die Partikelzahl im Getränk zu haben [48]. Auch beim Aufbrühen von Tee in reinen PET- und Nylonbeuteln (PA) zeigte sich, dass Partikel aus diesen Beuteln freigesetzt werden können [49]. Für die meisten handelsüblichen Teebeutel werden jedoch pflanzliche Fasern verwendet.

8. Was bedeutet das für den Menschen? Ist Mikroplastik gefährlich?

Grundsätzlich kann man inzwischen sagen, dass Mikroplastik allgegenwärtig vorhanden ist; auch in der Luft befinden sich neben natürlichen Teilchen wie Pollen, Pilzsporen und Saharastaub auch menschenverursachte Partikel wie Staub, Ruß und

Mikroplastik [3, 50-52]. Somit kommen wir unvermeidlich in den Kontakt mit Mikroplastik aus der Nahrung oder der Luft [3, 53].

Inwiefern Mikroplastik oder von Mikroplastik abgegebene Substanzen mit dem menschlichen Körper reagieren, ist derzeit unbekannt, vor allem, da Partikel von den Schleimhäuten der Atemwege zurückgehalten werden bzw. den Magen-Darm-Trakt passieren und wieder ausgeschieden werden [3, 40, 53-56]. Eine mögliche Gefährdung dürfte stark von der Mikroplastikkonzentration in den Nahrungsmitteln, der Größe der Partikel, sowie der Ernährungsweise und sonstigen Lebensbedingungen abhängen [3, 40, 41].

Damit ist derzeit trotz ersten Erkenntnissen eine Risikobewertung zu Mikropartikeln in Lebensmitteln nur schwer möglich. Die bislang publizierten Daten liefern zum Teil widersprüchliche Ergebnisse [2, 3, 44]. Weiterhin sind Ergebnisse aus Tierversuchen nicht ohne weiteres auf den Menschen übertragbar. Nach aktuellem Wissensstand geht das Bundesinstitut für Risikobewertung davon aus, dass von Mikroplastik in Lebensmitteln keine gesundheitlichen Risiken ausgehen [54, 55].

Literatur

1. BfR, Verbrauchermonitor. 2019. 02.
2. Bucci et al., What is known and unknown about the effects of plastic pollution: A meta-analysis and systematic review. *Ecol. Appl.*, 2020. 30(2): p. e02044.
3. Verla et al., Microplastic-toxic chemical interaction: A review study on quantified levels, mechanism and implication. *Appl. Sci.*, 2019. 1(11): p. 1400.
4. Anger et al., Raman microspectroscopy as a tool for microplastic particle analysis. *TrAC*, 2018. 109: p. 214.
5. Braun et al., Diskussionspapier "Mikroplastik-Analytik" - Probenahme, Probenaufbereitung und Detektionsverfahren. 2018, BMBF Forschungsschwerpunkt "Plastik in der Umwelt", Querschnittsthema "Analytik und Referenzmaterialien".
6. Hartmann et al., Are we speaking the same language? Recommendations for a definition and categorization framework for plastic debris. *Environ. Sci. Technol.*, 2019. 53(3): p. 1039.
7. Bertling et al., Kunststoffe in der Umwelt: Mikro- und Makroplastik, Ursachen, Mengen, Umweltschicksale, Wirkungen, Lösungsansätze, Empfehlungen; Kurzfassung der Konsortialstudie. 2018, Fraunhofer UMSICHT Oberhausen.
8. Wendt-Potthoff et al., Mikroplastik in Binnengewässern, in Hupfer, Calmano, Fischer und Klapper [Hrsg.] *Handbuch Angewandte Limnologie: Grundlagen – Gewässerbelastung - Restaurierung - Aquatische Ökotoxikologie - Bewertung - Gewässerschutz*. 2017, Wiley-VCH, Weinheim.
9. Ivleva et al., Microplastic in aquatic ecosystems. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017. 56(7): p. 1720.
10. Löder et al., Enzymatic purification of microplastics in environmental samples. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, 51(24): p. 14283.

11. Hurley et al., Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices. *Environ. Sci. Technol.*, 2018. 52(13): p. 7409.
12. Löder & Gerdts, Methodology used for the detection and identification of microplastics - A critical appraisal, in Bergmann, Gutow, and Klages, [Eds.] *Marine Anthropogenic Litter*. 2015, Springer International Publishing. p. 201.
13. Lachenmeier et al., Microplastic identification in German beer – an artefact of laboratory contamination? *Deut. Lebensm.-Rundsch.*, 2015. 111: p. 437.
14. Primpke et al., Reference database design for the automated analysis of microplastic samples based on Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2018. 410(21): p. 5131.
15. Hufnagl et al., A methodology for the fast identification and monitoring of microplastics in environmental samples using random decision forest classifiers. *Anal. Methods*, 2019. 11(17): p. 2277.
16. von der Esch et al., TUM-ParticleTyper: A detection and quantification tool for automated analysis of (microplastic) particles and fibers. *PLOS ONE*, accepted.
17. von der Esch et al., Simple generation of suspensible secondary microplastic reference particles via ultrasound treatment. *Front. Chem.*, 2020. 8(169).
18. Schwaferts et al. Nanoplastic analysis by online coupling of Raman microscopy and field-flow fractionation enabled by optical tweezers. *Anal. Chem.*, 2020. 92(8): p. 5813.
19. Fischer & Scholz-Böttcher, Simultaneous trace identification and quantification of common types of microplastics in environmental samples by pyrolysis-gas chromatography–mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 2017. 51(9): p. 5052.
20. Schymanski et al., Analysis of microplastics in freshwater and drinking water: Minimum requirements and best practice guidelines. in preparation.
21. Liu et al., Plastic and microplastic pollution: From ocean smog to planetary boundary threats, in G. Jiang and X. Li [Eds.] *A New Paradigm for Environmental Chemistry and Toxicology: From Concepts to Insights*. 2020, Springer, Singapore. p. 229.
22. Hurley et al., Chapter 7 - Plastic waste in the terrestrial environment, in T.M. Letcher [Ed.] *Plastic Waste and Recycling*. 2020, Academic Press, London. p. 163.
23. Weithmann et al., Organic fertilizer as a vehicle for the entry of microplastic into the environment. *Sci Adv*, 2018. 4 (4).
24. Zhang et al., An overlooked entry pathway of microplastics into agricultural soils from application of sludge-based fertilizers. *Environ. Sci. Technol.*, 2020. 54(7): p. 4248.
25. Möller et al., Finding microplastics in soils: A review of analytical methods. *Environ. Sci. Technol.*, 2020. 54(4): p. 2078.
26. Huang et al., Agricultural plastic mulching as a source of microplastics in the terrestrial environment. *Environ. Pollut.*, 2020. 260: p. 114096.
27. Zhang et al., Importance of atmospheric transport for microplastics deposited in remote areas. *Environ. Pollut.*, 2019. 254: p. 112953.
28. Harrison et al., Biodegradability standards for carrier bags and plastic films in aquatic environments: A critical review. *R. Soc. Open Sci.*, 2018. 5(5).
29. Talvitie et al., Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Res.*, 2017. 123: p. 401.
30. Mintenig et al., Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-Transform Infrared imaging. *Water Res.*, 2017. 108: p. 365.
31. Simon et al., Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. *Water Res.*, 2018. 142: p. 1.
32. Baresel & Olshammar, On the importance of sanitary sewer overflow on the total discharge of microplastics from sewage water. *J. Environ. Prot.*, 2019(10): p. 14.
33. Elizalde-Velázquez et al., Translocation, trophic transfer, accumulation and depuration of polystyrene microplastics in *Daphnia magna* and *Pimephales promelas*. *Environ. Pollut.*, 2020. 259: p. 113937.
34. Carbery et al., Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health. *Environ. Int.*, 2018. 115: p. 400.
35. Schrank et al., Effects of microplastic particles and leaching additive on the life history and morphology of *Daphnia magna*. *Environ. Pollut.*, 2019. 255: p. 113233.
36. Zimmermann et al., Benchmarking the in vitro toxicity and chemical composition of plastic consumer products. *Environ. Sci. Technol.*, 2019. 53(19): p. 11467.
37. Bartonitz et al., Modulation of PAH toxicity on the freshwater organism *G. roeseli* by microparticles. *Environ. Pollut.*, 2020. 260: p. 113999.
38. Koelmans et al., Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: Critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies. *Environ. Sci. Technol.*, 2016. 50(7): p. 3315.
39. Triebkorn et al., Relevance of nano- and microplastics for freshwater ecosystems: A critical review. *TrAC*, 2019. 110: p. 375.
40. Welle & Franz, Microplastic in bottled natural mineral water – literature review and considerations on exposure and risk assessment. *Food Addit. Contam. A*, 2018. 35(12): p. 2482.
41. Catarino et al., Low levels of microplastics (MP) in wild mussels indicate that MP ingestion by humans is minimal compared to exposure via household fibres fallout during a meal. *Environ Pollut*, 2018. 237: p. 675.

42. Roch & Brinker, Rapid and efficient method for the detection of microplastic in the gastrointestinal tract of fishes. *Environ. Sci. Technol.*, 2017. 51(8): p. 4522.
43. Karami et al., The presence of microplastics in commercial salts from different countries. *Sci. Rep.*, 2017. 7(46173).
44. EFSA, Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood. *EFSA Journal*, 2016. 14(6): p. e04501.
45. Mintenig et al., Mikroplastik in Trinkwasser. Untersuchungen im Trinkwasserversorgungsgebiet des Oldenburgisch-Ostfriesischen Wasserverbandes (OOWV) in Niedersachsen. Probenanalyse mittels Mikro-FTIR Spektroskopie. 2014, Alfred-Wegener Institut, Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung (AWI): Helgoland.
46. Ossmann et al., Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water. *Water Res.*, 2018. 141: p. 307.
47. Schymanski et al., Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic particles from different packaging into mineral water. *Water Res.*, 2018. 129: p. 154.
48. Winkler et al., Does mechanical stress cause microplastic release from plastic water bottles? *Water Res.*, 2019. 166: p. 115082.
49. Hernandez et al., Plastic teabags release billions of microparticles and nanoparticles into tea. *Environ. Sci. Technol.*, 2019. 53(21): p. 12300.
50. Liu et al., Widespread distribution of PET and PC microplastics in dust in urban China and their estimated human exposure. *Environ. Int.*, 2019. 128: p. 116.
51. Abbasi et al., Distribution and potential health impacts of microplastics and microrubbers in air and street dusts from Asaluyeh County, Iran. *Environ. Pollut.*, 2019. 244: p. 153.
52. Klein & Fischer, Microplastic abundance in atmospheric deposition within the Metropolitan area of Hamburg, Germany. *Sci Total Environ*, 2019. 685: p. 96.
53. Vianello et al., Simulating human exposure to indoor airborne microplastics using a breathing thermal manikin. *Sci. Rep.*, 2019. 9(1): p. 8670.
54. BfR, Schwerpunkt: Mikroplastik in Lebensmitteln, "Kleine Teile - große Wirkung?", in BfR2GO. 2019.
55. BfR. Mikroplastik: Fakten, Forschung und offene Fragen. 2019; Available from: https://www.bfr.bund.de/de/mikroplastik_fakten_forschung_und_offene_fragen-192185.html.
56. Schwabl, et al., Detection of various microplastics in human stool: A prospective case series. *Ann. Intern. Med.*, 2019. 171(7): p. 453.

Korrespondenzadresse

Dr. Hannes Imhof
Wissenschaftliche Projektkoordination MiPAq
Lehrstuhl für Aquatische Systembiologie
Technische Universität München
Mühlenweg 22
85354 Freising
Tel.: 08161-714176
Email: Hannes.Imhof@tum.de
Homepage: www.fisch.wzw.tum.de/



Mikroplastik = Sediment?

Kryss Waldschläger (waldschlaeger@iww.rwth-aachen.de), Aachen

Abstract.

Mikroplastik in der Umwelt ist ein hochaktuelles und kontroverses Forschungsfeld, welches besonders mit seiner Interdisziplinarität hervorsteicht: Neben Ökotoxikologen forschen u.a. Hydrologen, Modellierer und Materialwissenschaftler gemeinsam, um die Thematik umfassend zu untersuchen. Bezüglich der Ausbreitung in der aquatischen Umwelt wird Mikroplastik dabei häufig vereinfacht mit natürlichem Sediment verglichen, ohne dass diese Übertragbarkeit grundlegend geprüft wurde. Daher wird in diesem Beitrag anhand von drei Faktoren – den Partikeleigenschaften, dem Transportverhalten und der Ökotoxikologie – die Vergleichbarkeit von Mikroplastik und natürlichem Sediment betrachtet und abschließend bewertet.

Einleitung

Die Umweltforschung ist geprägt von aktuellen Themen, welche zeitweise besonders viel Aufmerksamkeit erhalten: dies waren in den 1960er Jahren die Radioaktivität, in den 1980er Jahren persistente organische Schadstoffe, in den 1990er Jahren der Klimawandel und derzeit liegt ein besonderer Fokus auf dem anthropogenen Eintrag von Mikro- und Makroplastik in die Umwelt (Borja and Elliott, 2019). Wie bei allen Schwerpunktthemen stellt sich die Frage, ob die große Aufmerksamkeit gerechtfertigt ist. Ist Mikroplastik nicht einfach als eine Art „künstliches Sediment“ anzusehen, auf welches die theoretischen Grundlagen und das bisher erworbene Wissen zu natürlichen Sedimenten übertragen werden kann? Diese Frage wird im Folgenden anhand von mehreren Gesichtspunkten diskutiert.

Mikroplastik ist üblicherweise definiert als Plastikpartikel mit einem Durchmesser < 5 mm, welche sowohl primärer als auch sekundärer Herkunft sein können. Primäres Mikroplastik umfasst bereits in Dimensionen < 5 mm hergestellte Plastikpartikel, wie Präproduktionspellets, Microbeads aus Körperpflegeprodukten oder polymeres Strahlmittel, während sekundäres Mikroplastik in der Umwelt bei der Degradation oder Fragmentierung größerer Plastikpartikeln oder -produkte entsteht (Arthur *et al.*, 2009). Begründet in den unterschiedlichen Entstehungsarten kann Mikroplastik in der Umwelt außerdem in unterschiedlichen Partikelformen vorliegen, hervorzuheben sind hierbei Pellets, Bruchstücke, Fasern, Schäume und Folien. Besonders häufig werden Mikroplastikpartikel aus Polyethylen, Polypropylen und Polyvinylchlorid in der Umwelt nachgewiesen, was zum einen in den hohen Produktionsvolumina dieser Polymere, die gemeinsam über 80% der Gesamtproduktion ausmachen, und zum anderen in ihrer vorwiegenden Verwendung in der Verpackungsindustrie begründet liegt (PlasticsEurope, 2019). Grundsätzlich kann Mikroplastik jedoch aus allen Polymeren entstehen.

Eintrag, Verteilung und nachgewiesene Konzentrationen in der Umwelt

In die Umwelt eingetragen wird Mikroplastik über punktuelle Quellen - Einleitungen aus Fabriken und abwassertechnischen Anlagen - und über diffuse Quellen - Littering, Wind und Oberflächenabfluss. Von dort kann es über weite Strecken transportiert werden: so konnte großräumiger atmosphärischer Transport beispielsweise bereits über Mikroplastikfunde in einem abgelegenen See in der Mongolei nachgewiesen werden. In der aquatischen Umwelt sind besonders Flüsse für den Transport von Mikroplastik aus inländischen Quellen in die Ozeane bekannt, in denen Mikroplastik ebenfalls über weite Strecken transportiert werden kann. Abbildung 1 zeigt eine Übersicht der maximalen nachgewiesenen Mikroplastikkonzentrationen in den einzelnen Umweltbereichen, wobei im Wasser die fluviale, limnische und marine Belastung angegeben ist, im Sediment/Boden zusätzlich die Belastung in landwirtschaftlichem und privatem Boden und für atmosphärische Belastungen die Deposition aus städtischer sowie ländlicher Luft angegeben werden. Für eine umfangreichere Aufstellung und Analyse der nachgewiesenen Umweltkonzentrationen sei auf Waldschläger *et al.* (2020) verwiesen. Hervorzuheben ist hier jedoch die geringe Repräsentativität der nachgewiesenen Konzentrationen für die allgemeine Belastung der Umwelt mit Mikroplastik, da die Konzentrationswerte zeit- und ortabhängig sind und in der aquatischen Umwelt häufig ausschließlich die Wasseroberfläche beprobt wird (Waldschläger *et al.*, 2020). Aufgrund des geringen Verständnisses der Verbreitungsmechanismen von Mikroplastik in der aquatischen Umwelt konnte bisher kein umfassendes Monitoring über längere Zeiträume und unter Verwendung repräsentativer Messmethoden durchgeführt werden.

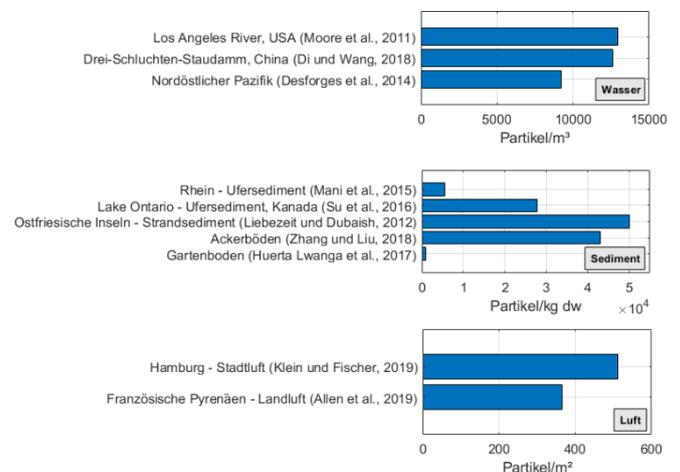


Abb. 1: Konzentrationsvergleich in unterschiedlichen Umweltbereichen

Vergleich mit natürlichem Sediment

Immer wieder wird ein Vergleich von Mikroplastik und natürlichem Sediment gezogen, besonders im Hinblick auf drei Betrachtungspunkte: Partikeleigenschaften, Transport und Umweltschädigungspotential. Es stellt sich daher die Frage: Können wir Mikroplastik als „künstliches Sediment“ ansehen oder ist es bei seiner Betrachtung in der aquatischen Umwelt klar von natürlichem Sediment abzugrenzen?

Partikeleigenschaften. Während Sedimentkörner grundsätzlich als granular angesehen werden und sich vorwiegend in ihrem Durchmesser unterscheiden (Chamley, 1990; Frings, 2004), sind Mikroplastikpartikel hoch variabel in all ihren Partikeleigenschaften (Rochman *et al.*, 2019; Kooi and Koelmans, 2019). Eine Polyamid-Fasern mit einem Durchmesser von 1 µm und ein Polyethylen-Pellet mit einem Durchmesser von 5 mm unterscheiden sich in ihren Oberflächeneigenschaften, ihrer chemischen Zusammensetzung sowie ihrer Dichte und werden trotzdem beide als Mikroplastik bezeichnet. Von „dem Mikroplastikpartikel“ zu sprechen ist daher unzureichend (Rochman *et al.*, 2019).

Eine Betrachtung der Partikeleigenschaften von Mikroplastik und von natürlichem Sediment in Tabelle 1 hebt die unterschiedlichen Eigenschaften und Charakteristika hervor.

Tabelle 1: Partikeleigenschaften von Mikroplastik und natürlichem Sediment im Vergleich.

	Natürliches Sediment	Mikroplastik
Partikeldurchmesser [mm]	Ton: < 0,004 Schluff: 0,004 – 0,063 Sand: 0,063– 2 Kies: 2 - 63	0,001 - 5
Dichte [g/cm³]	2,65 ¹	0,02 – 1,58
Partikelform	Granular ¹	Pellets, Bruchstücke, Fasern, Folien, Schäume, Microbeads
Entwicklung der Partikelgröße entlang des Flusslaufs	Abnehmend von Quelle bis zur Mündung	Kein Trend ²

¹ Vereinfachte Betrachtung, die jedoch allgemein üblich ist (Chamley, 1990). ² Klein et al. (2015)

Die hoch variablen Partikeleigenschaften von Mikroplastik sind dabei schwer zusammenzufassen. Zur wissenschaftlichen Beschreibung von Mikroplastik in seiner Gesamtheit schlagen Kooi and Koelmans (2019) daher die Verwendung einer dreidimensionalen Wahrscheinlichkeitsverteilung der Partikeleigenschaften Größe, Form und Dichte vor, welche auf bisherigen Umweltbeprobungen beruht. Bei einem Vergleich der Verteilung von Umweltpartikeln und von Organismen aufgenommenen Partikeln kann so eine Aussage über die Biover-

fügbarekeit der unterschiedlichen Mikroplastik-Partikel getroffen werden (Kooi and Koelmans, 2019).

Transportverhalten. Für das Transportverhalten von Mikroplastik im Gewässer ist die Partikeldichte besonders wichtig. Während Sediment mit einer durchschnittlichen Dichte von 2,65 g/cm³ immer schwerer als Wasser ist und damit vorzugsweise absinkt, ist etwa die Hälfte des in der Umwelt gefundenen Mikroplastiks leichter als Wasser (Waldschläger and Schüttrumpf, 2019b).

Um das Transportverhalten von Mikroplastik in Fließgewässern methodisch zu untersuchen und einen Vergleich zu natürlichem Sediment zu ziehen, wurden am Institut für Wasserbau und Wasserwirtschaft der RWTH Aachen University daher die Transportprozesse Erosion vom Gewässerboden, Partikelanstieg und Partikelsedimentation sowie die Infiltration von Mikroplastik in fluviale Gewässerböden mit physikalischen Modellversuchen untersucht (Waldschläger and Schüttrumpf, 2019a, 2019b). Ein besonderer Fokus lag dabei auf den Auswirkungen von Dichte, Durchmesser und Form der Mikroplastikpartikel auf ihr Transportverhalten.

Das Erosionsverhalten von Mikroplastik ist dabei besonders von der Partikelform und der Partikelgröße des Mikroplastiks und dem Korndurchmesser des natürlichen Sedimentbodens abhängig. Die kritische Schubspannung, welche zu einer Initiierung der Partikelbewegung benötigt wurde, lag in den Versuchen zwischen 0,002 und 0,233 N/m². Im Vergleich mit einer theoretischen Berechnung aus dem klassischen Sedimenttransport, dem Shields-Diagramm, wurde deutlich, dass das Mikroplastik in den Versuchen deutlich früher transportiert wurde als erwartet, sodass von einer höheren Mobilität der Mikroplastikpartikel in Fließgewässern ausgegangen werden kann als für vergleichbare Sedimentkörner (Waldschläger and Schüttrumpf, 2019b).

Die Sink- und Steiggeschwindigkeiten der Mikroplastikpartikel wurden ebenfalls für Partikel mit variierenden Partikeleigenschaften untersucht. Die Sinkgeschwindigkeiten lagen dabei zwischen 0,39 cm/s für Polyamid-Fasern und 18,4 cm/s für große Polyvinylchlorid-Pellets, die Aufstiegs- und Sinkgeschwindigkeiten zwischen 0,65 cm/s für Polyethylen-Bruchstücke und 31,4 cm/s für expandierte Polystyrol-Kugeln. Eine Übertragung der theoretischen Ansätze zur Berechnung von Sedimentationsgeschwindigkeiten aus dem klassischen Sedimenttransport, wie beispielsweise Stokes' oder Dietrichs Sedimentationsformeln, lieferte sehr ungenaue Ergebnisse, die um 40 bis 355% von den physikalischen Ergebnissen abwichen. Demnach ist auch das Absink- und Aufstiegsverhalten von Mikroplastik nicht mit dem von Sedimentkörnern vergleichbar. Hierbei spielte besonders die Partikelform eine wichtige Rolle, da die Widerstände und die sekundären Bewegungen im Absink- und Aufstiegsprozess der Partikel deutlich höher und ausgeprägter sind. Dies lässt sich allein durch die Vorstellung

vom Absinken einer Faser, einer Folie und einer Kugel im Wasser verdeutlichen (Waldschläger and Schüttrumpf, 2019a).

Die Infiltration von Mikroplastik in den Gewässerboden wurde mit der Infiltration von Feinsedimenten verglichen. Hierbei zeigte sich, dass besonders die Porosität des Bodens und das Verhältnis der Partikeldurchmesser von Bodensediment und Mikroplastik einen Einfluss auf die Infiltrationstiefe nehmen. Die Infiltrationstiefen waren grundlegend mit denen aus der Feinsedimentinfiltration vergleichbar. Es wurde deutlich, dass bei Probenahmen immer die Korngrößenverteilung des natürlichen Sedimentbodens mit betrachtet werden sollte, besonders in Kombination mit den Ergebnissen zur Partikelerosion. Nur so können fundierte Aussagen über Umweltbelastungen der aquatischen Sedimente getroffen werden.

Umweltschädlichkeit. Obwohl die Polymere aus denen Mikroplastik besteht grundsätzlich als inerte Materialien bezeichnet werden, weisen sie eine komplexe Zusammensetzung aus Monomeren, Oligomeren und Additiven auf. Letztere werden dabei gezielt in der Produktion und der Verarbeitung zugefügt, um die Produkteigenschaften zu verbessern und können bis zu 50% der Produktmasse ausmachen (Rochman *et al.*, 2019). Gelangt Mikroplastik nun in die Umwelt, können diese Chemikalien ausgewaschen werden. Zusätzlich können in der Umwelt vorhandene, häufig hydrophobe Schadstoffe an der Oberfläche des Mikroplastik akkumulieren und in andere Gebiete transportiert werden (Koelmans *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2019). Damit kann Mikroplastik sowohl als Primär- und Sekundärquelle, als Transportvektoren sowie als Senke so genannter persistenter und organischer Schadstoffe wie Bisphenol A oder von Schwermetallen angesehen werden (Liu *et al.*, 2019; Rochman *et al.*, 2019). Natürliches Sediment kann hingegen nur als Sekundärquelle von zuvor aus der Umgebung adsorbierten Schadstoffen, sowie als Transportmedium und als Senke dieser Schadstoffe fungieren.

Die Konzentrationen der Schadstoffe an der Partikeloberfläche des Mikroplastiks kann bis zu 6 Größenordnungen höher sein als im umgebenden Wasser (Mato *et al.*, 2001), variieren jedoch aufgrund der hoch variablen Oberflächeneigenschaften von Mikroplastik enorm. Chen *et al.* (2017) verglichen die Schadstoffkonzentrationen an Mikroplastikpartikeln aus dem Nordpazifikstrudel mit Grenzwerten für diese Schadstoffe, die für Sediment festgelegt wurden. Dabei wiesen 84% der beprobten Mikroplastikpartikel Schadstoffkonzentrationen auf, mit denen negative Effekte auf Biota verbunden werden (Canadian Council of Ministers of the Environment., 2001).

Die resultierende Schadstoffzusammensetzung am Mikroplastik ist hoch variabel, so dass eine einheitliche Aussage zur Ökotoxikologie von Mikroplastik nicht möglich ist (Besseling *et al.*, 2017; Campanale *et al.*, 2020; Koelmans *et al.*, 2017). Die Schadstoffe stehen jedoch im Verdacht krebserregend, die Fruchtbarkeit beeinträchtigend, Verhaltensstörungen verursachend und das Hormonsystem beeinflussend zu ein

(GESAMP, 2015). Wissenschaftliche Studien sind bei der Bewertung von Mikroplastik geteilter Meinung: Während einige Studien bisher keine negativen Auswirkungen von Mikroplastik auf Biota nachweisen konnten, insbesondere bei Beachtung umweltrelevanter Konzentrationen, fanden andere Studien negative Folgen auf die Genexpression, das Überleben und die Fortpflanzungsleistung eines Organismus (Koelmans *et al.*, 2017; Campanale *et al.*, 2020; Völker *et al.*, 2019; Foley *et al.*, 2018).

Offene Forschungsfragen

Viele Fragen sind trotz der intensiven Forschung und des bestehenden Forschungsfokus auf Mikroplastik noch offen. In Zukunft muss in allen Forschungsbereichen besonders auf die Diversität der Mikroplastik-Partikel hinsichtlich ihrer Partikeleigenschaften und der assoziierten Umweltschadstoffe geachtet werden. Die Vereinfachung, von „dem Mikroplastik“ zu sprechen, ist hierbei nicht weiter tragbar, sodass stattdessen von einer Kontaminantengruppe gesprochen werden sollte (Rochman *et al.*, 2019).

Hydro-numerische Simulationen, welche derzeit überwiegend die Grundlagen aus dem Sedimenttransport zur Beschreibung des Mikroplastiktransports verwenden (u.a. Cable *et al.*, 2017; Hardesty *et al.*, 2017; Siegfried *et al.*, 2017), sollten unter Beachtung der oben genannten Erkenntnisse zukünftig ihre Modellierungsgrundlagen anpassen oder die Ungenauigkeit ihrer Ergebnisse deutlicher hervorheben. In diesem Zusammenhang müssen außerdem weitere Untersuchungen hinsichtlich der Auswirkungen von Bewuchs und Degradation bzw. Fragmentierung der Mikroplastikpartikel auf das Transportverhalten durchgeführt werden.

Bei ökotoxikologischen Betrachtungen sollte zum einen auf umweltrelevante Konzentrationen eingegangen werden und zum anderen das Transportverhalten – und damit die Exposition einzelner Organismen mit bestimmten Mikroplastikpartikeln – beachtet werden. So kommen benthische Organismen vermutlich vorwiegend mit Mikroplastikpartikeln aus Polymerarten, die schwerer als Wasser sind, in Kontakt. In diesem Zusammenhang sollten Studien, die Umweltproben analysieren, zusätzlich eine Information zur Partikelgrößen-Verteilung und bei Sedimentproben zusätzlich zur Korngrößenverteilung des umgebenden Sediments geben.

Interessant wäre außerdem ein Vergleich der Schadstoffkonzentrationen am Mikroplastik mit Schadstoffkonzentrationen an natürlichem Sediment. In einigen Ländern gibt es für Sedimente bereits festgelegte Schadstoffgrenzwerte, wie beispielsweise die Canadian Environmental Quality Guidelines (Canadian Council of Ministers of the Environment., 2001). Diese wurden bereits von Chen *et al.* (2017) zur Einordnung der Belastung von marinem Mikroplastik im Vergleich zur Sedimentbelastung angewandt, wobei eine Schadstoffbelastung des Mikroplastiks aufgedeckt werden konnte, die für Sedimente mit negativen Folgen für Biota assoziiert wird. Auf

dieser Grundlage sollten zukünftig vergleichende Bilanzierungen von Sediment und Mikroplastik aufgestellt werden, um die zusätzliche Belastung der Umwelt durch Mikroplastik und die damit verbundenen Schadstoffe zu quantifizieren. In der deutschen Umsetzung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie werden bisher vorwiegend Grenzwerte für Schadstoffe im Wasser angegeben, bei Sedimenten sind in der Oberflächengewässerverordnung hingegen einzig für Schwermetalle (z.B. Kupfer, Arsen, Chrom) und für PCB Grenzwerte angegeben. Dies sollte zukünftig ergänzt und Mikroplastik grundsätzlich als Parameter des Monitorings aufgenommen werden.

Abschließend bleibt zu sagen, dass Mikroplastik aufgrund seiner hohen Diversität hinsichtlich der Partikeleigenschaften und, da es im Gegensatz zu natürlichem Sediment als Primärquelle von Schadstoffen in der aquatischen Umwelt dienen kann, eindeutig nicht als „künstliches Sediment“ bezeichnet werden kann. Daher ist bei Vergleichen zwischen natürlichem Sediment und Mikroplastik Vorsicht geboten.

Literaturangaben

- Allen, S., Allen, D., Phoenix, V.R., Le Roux, G., Durántez Jiménez, P., Simonneau, A., Binet, S. and Galop, D. (2019), "Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment", *Nature Geoscience*, Vol. 71, p. 299.
- Arthur, C., Baker, J. and Bamford, H. (2009), *Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris*. Sept. 9-11, 2008.
- Besseling, E., Quik, J.T.K., Sun, M. and Koelmans, A.A. (2017), "Fate of nano- and microplastic in freshwater systems: A modeling study", *Environmental Pollution*, Vol. 220 No. Pt A, pp. 540–548.
- Borja, A. and Elliott, M. (2019), "So when will we have enough papers on microplastics and ocean litter?", *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 146, pp. 312–316.
- Cable, R.N., Beletsky, D., Beletsky, R., Wigginton, K., Locke, B.W. and Duhaime, M.B. (2017), "Distribution and modeled transport of plastic pollution in the Great Lakes, the world's largest freshwater resource", *Frontiers in Environmental Science*, Vol. 5, p. 10377.
- Campanale, C., Massarelli, C., Savino, I., Locaputo, V. and Uricchio, V.F. (2020), "A detailed review study on potential effects of microplastics and additives of concern on human health", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Vol. 17 No. 4.
- (2001), "Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Introduction", in *Canadian Environmental Quality Guidelines*.
- Chamley, H. (1990), *Sedimentology*, Springer, Berlin, Heidelberg.
- Chen, Q., Reisser, J., Cunsolo, S., Kwadijk, C., Kotterman, M., Proietti, M., Slat, B., Ferrari, F., Schwarz, A., Levivier, A., Yin, D., Hollert, H., Koelmans, A.A. and Ferrari, F.F. (2017), "Pollutants in plastics within the North Pacific subtropical gyre", *Environmental Science & Technology*, Vol. 52 No. 2, pp. 446–456.
- Desforges, J.-P.W., Galbraith, M., Dangerfield, N. and Ross, P.S. (2014), "Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean", *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 79 No. 1-2, pp. 94–99.
- Di, M. and Wang, J. (2018), "Microplastics in surface waters and sediments of the Three Gorges Reservoir, China", *The Science of the Total Environment*, 616-617, pp. 1620–1627.
- Foley, C.J., Feiner, Z.S., Malinich, T.D. and Höök, T.O. (2018), "A meta-analysis of the effects of exposure to microplastics on fish and aquatic invertebrates", *The Science of the Total Environment*, 631-632, pp. 550–559.
- Frings, R.M. (2004), *Downstream fining: A literature review*, ICG, 04/1, Departement Fysische Geografie, Faculteit der Geowetenschappen, Universiteit Utrecht; Interuniversitair Centrum voor Geo-ecologisch onderzoek, Utrecht, Amsterdam.
- GESAMP (2015), *Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: A global assessment*, Rep. Stud. GESAMP No. 90.
- Hardesty, B.D., Harari, J., Isobe, A., Lebreton, L., Maximenko, N., Potemra, J., van Sebille, E., Vethaak, A.D. and Wilcox, C. (2017), "Using numerical model simulations to improve the understanding of micro-plastic distribution and pathways in the marine environment", *Frontiers in Marine Science*, Vol. 4, p. 1985.
- Huerta Lwanga, E., Mendoza Vega, J., Ku Quej, V., Chi, J.d.L.A., Sanchez Del Cid, L., Chi, C., Escalona Segura, G., Gertsen, H., Salánki, T., van der Ploeg, M., Koelmans, A.A. and Geissen, V. (2017), "Field evidence for transfer of plastic debris along a terrestrial food chain", *Scientific Reports*, Vol. 7 No. 1, p. 14071.
- Klein, M. and Fischer, E.K. (2019), "Microplastic abundance in atmospheric deposition within the metropolitan area of Hamburg, Germany", *The Science of the Total Environment*, Vol. 685, pp. 96–103.
- Klein, S., Worch, E. and Knepper, T.P. (2015), "Occurrence and spatial distribution of microplastics in river shore sediments of the Rhine-Main Area in Germany", *Environmental Science & Technology*, Vol. 49 No. 10, pp. 6070–6076.
- Koelmans, A.A., Besseling, E., Foekema, E., Kooi, M., Mintenig, S., Ossendorp, B.C., Redondo-Hasselerharm, P.E., Verschoor, A., van Wezel, A.P. and Scheffer, M. (2017), "Risks of plastic debris. unravelling fact, opinion, perception, and belief", *Environmental Science & Technology*, Vol. 51 No. 20, pp. 11513–11519.
- Kooi, M. and Koelmans, A.A. (2019), "Simplifying microplastic via continuous probability distributions for size, shape, and density", *Environmental Science & Technology Letters*, Vol. 6 No. 9, pp. 551–557.
- Liebezeit, G. and Dubaish, F. (2012), "Microplastics in beaches of the East Frisian islands Spiekeroog and

- Kachelotplate", Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 89 No. 1, pp. 213–217.
- Liu, X., Shi, H., Xie, B., Dionysiou, D.D. and Zhao, Y. (2019), "Microplastics as both a sink and a source of Bisphenol A in the marine environment", Environmental Science & Technology, Vol. 53 No. 17, pp. 10188–10196.
- Mani, T., Hauk, A., Walter, U. and Burkhardt-Holm, P. (2015), "Microplastics profile along the Rhine River", Scientific Reports, 2015, p. 17988.
- Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kanehiro, H., Ohtake, C. and Kaminuma, T. (2001), "Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment", Environmental Science & Technology, Vol. 35 No. 2, pp. 318–324.
- Moore, C.J., Lattin, G.L. and Zellers, A.F. (2011), "Quantity and type of plastic debris flowing from two urban rivers to coastal waters and beaches of Southern California", Revista de Gestão Costeira Integrada, Vol. 11 No. 1, pp. 65–73.
- PlasticsEurope (2019), Plastics - the Facts 2018: An analysis of European plastics production, demand and waste data, available at:
https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf
(accessed 21 February 2019).
- Rochman, C.M., Brookson, C., Bikker, J., Djuric, N., Earn, A., Bucci, K., Athey, S., Huntington, A., McIlwraith, H., Munno, K., Frond, H. de, Kolomijeca, A., Erdle, L., Grbic, J., Bayoumi, M., Borrelle, S.B., Wu, T., Santoro, S., Werbowski, L.M., Zhu, X., Giles, R.K., Hamilton, B.M., Thaysen, C., Kaura, A., Klasios, N., Ead, L., Kim, J., Sherlock, C., Ho, A. and Hung, C. (2019), "Rethinking microplastics as a diverse contaminant suite", Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 38 No. 4, pp. 703–711.
- Siegfried, M., Koelmans, A.A., Besseling, E. and Kroeze, C. (2017), "Export of microplastics from land to sea. A modelling approach", Water Research, Vol. 127, pp. 249–257.
- Su, L., Xue, Y., Li, L., Yang, D., Kolandhasamy, P., Li, D. and Shi, H. (2016), "Microplastics in Taihu Lake, China", Environmental Pollution, Vol. 216, pp. 711–719.
- Völker, C., Kramm, J. and Wagner, M. (2019), "On the creation of risk: Framing of microplastics risks in science and media", Global Challenges, Vol. 50, p. 1900010.
- Waldschläger, K., Lechthaler, S., Stauch, G. and Schüttrumpf, H. (2020), "The way of microplastic through the environment – Application of the source-pathway-receptor model (review)", Science of the Total Environment, Vol. 713, p. 136584.
- Waldschläger, K. and Schüttrumpf, H. (2019a), "Effects of particle properties on the settling and rise velocities of microplastics in freshwater under laboratory conditions", Environmental Science & Technology, Vol. 53 No. 4, 1958 - 1066.
- Waldschläger, K. and Schüttrumpf, H. (2019b), "Erosion behavior of different microplastic particles in comparison to natural sediments", Environmental Science & Technology, Vol. 53 No. 22, pp. 13219–13227.
- Zhang, G.S. and Liu, Y.F. (2018), "The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China", The Science of the Total Environment, Vol. 642, pp. 12–20.

Korrespondenzadresse

Kryss Waldschläger, M.Sc. RWTH
Institut für Wasserbau und Wasserwirtschaft der RWTH
Aachen University
Mies-van-der-Rohe-Str. 17
52074 Aachen
E-Mail: waldschlaeger@iww.rwth-aachen.de
Tel.: 0241 80 25752



TED-GC/MS: Schnelle Bestimmung von Mikroplastik-Massegehalten in verschiedenen Proben

Korinna Altmann¹ (korinna.altmann@bam.de), Dominik Herper² (dominik.herper@gkd.de), Markus Knefel² (markus.knefel@gkd.de), Marius Bednarz³ (Marius.Bednarz@uba.de), Claus-Gerhard Bannick³ (claus-gerhard.bannick@uba.de), Ulrike Braun¹ (ulrike.braun@bam.de)

¹ Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Deutschland

² GKD - Gebr. Kufferath AG, Metallweberstrasse 46, 52353 Düren, Deutschland

³ Umweltbundesamt, Corrensplatz 1, 14195 Berlin, Deutschland

Abstract

Zur Ermittlung von Mikroplastik-Gehalten in verschiedenen Umweltmatrices ist ein schnelles Detektionsverfahren für die Routineanalytik notwendig. Ein solches Verfahren wird hier in Form der ThermoExtraktion/Desorption-GasChromatographie/MassenSpektroskopie (TED-GC/MS) vorgestellt. Neben grundlegenden verfahrensspezifischen Erläuterungen zur Identifizierung und Quantifizierung von Mikroplastik werden auch exemplarische Beispiele aus unterschiedlichen Umweltkompartimenten und Produkten dargestellt. Neu vorgestellt wird ein neues Verfahren zur Analytik von Flaschenwasser. Dazu wurde ein Messfiltertiegel entwickelt, der besonders für Proben mit geringen Gehalten an abfiltrierbaren Stoffen geeignet ist.

1. Einleitung

Mikroplastik (MP) Partikel sind Kunststoffpartikel, bzw. Partikel hauptsächlich basierend auf synthetischen Polymeren in der Größe von 1 bis 1.000 µm. Sie stammen zum größten Anteil aus fragmentierten Kunststoffprodukten, welche in der Umwelt durch chemische und physikalische Degradation oder durch mechanischen Verschleiß entstehen. MP wird inzwischen in fast allen Umweltkompartimenten beobachtet, das heißt, in sowohl marinen und als auch limnischen Gewässern, in Böden und subhydrischen Sedimenten, aber auch in der Luft, Biota, Lebensmitteln und Wasser in Kunststoffflaschen. Bislang werden mögliche Wirkungen, die von diesen Partikeln ausgehen, kontrovers diskutiert. Aus Gründen der Vorsorge sollten weitere Einträge in die Umwelt auf ein nur noch geringfügiges Maß reduziert werden. Unklar sind trotz einer Vielzahl von Forschungsprojekten auch immer noch die Haupteintragsquellen, der Transport der Partikel zwischen den Umweltmedien und der Verbleib der Partikel. Weitergehende Kenntnisse sind deshalb dringend notwendig, um effiziente und nachhaltige Vermeidungsstrategien abzuleiten und umzusetzen.

Bislang gibt es zahlreiche Studien, die aus Ergebnissen von wenigen, häufig nicht repräsentativen Stichproben die identifizierte Anzahl an MP Partikel auf die weltweite Dimension extrapolieren. Solche Extrapolationen sind aber aufgrund der wenigen real verfügbaren Daten nicht sehr valide und können nur unzureichend Auskunft über die tatsächliche Menge an MP in der Umwelt geben. Viele der heutzutage für die MP Analytik

angewandten Verfahren sind sehr zeitintensiv und benötigen zudem eine aufwendige Probenvorbereitung.

Daher haben wir uns in den letzten Jahren das Ziel gesetzt, eine schnelle Screening-Methode zu entwickeln, die in der Lage ist, MP Partikel medienübergreifend in Umweltproben zuverlässig zu identifizieren und Massengehalte über alle Größenfraktionen von 1 bis 1000 µm nachweisen zu können. Diese Methode heißt ThermoExtraktion/Desorption-Gas-Chromatographie/MassenSpektroskopie (TED-GC/MS) [1,2].

2. ThermoDesorption/Extraktion-GasChromatographie/MassenSpektrometrie

2.1 Methodik

Die TED-GC/MS ist eine Kopplung zwischen einer Thermo-gravimetrischen Analyse und einem GC/MS-System. Dabei wird die Probe, bestehend aus Umweltmatrix und MP Partikeln, unter einer inerten N₂-Atmosphäre von 25 auf 600 °C erhitzt. Die entstehenden Zersetzungsgase werden über einen Adsorber (Sorbstar aus Polydimethylsiloxan) geleitet und ein repräsentativer Anteil draus sorbiert. Der beladene Adsorber wird voll automatisch in die Thermoextraktionseinheit eines GC/MS Systems überführt, wo die am Sorbstar sorbierten Zersetzungsprodukte thermisch desorbiert, mit Hilfe eines Kaltaufgabesystems bei -100 °C kryo-fokussiert und anschließend mit der GC Säule getrennt und massenspektroskopisch detektiert werden. Typische Probeneinwaagen liegen bei 10 - 50 mg. Je nach Matrix können aber auch mehr als 100 mg eingewogen werden. Die Messzeit für den Routinebetrieb einer Probe liegt bei 2 h 30 min.

2.2. Identifizierung

Die Identifizierung der MP Partikel erfolgt über den Nachweis spezifischer Zersetzungsprodukte der polymeren Partikel. Die aufgenommenen Chromatogramme werden im Routinebetrieb zunächst systematisch nach diesen polymerspezifischen Zersetzungsprodukten, auch Polymermarker genannt, gescreent. Dabei wird der Fokus auf die in der Industrie mengenmäßig am häufigsten genutzten Polymere gelegt: Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyethylenterephthalat (PET), Polyamid (PA), Acrylate und Styrol Butadien-Kautschuk (SBR), ein Bestandteil von Reifenmaterialien. In Abbildung 1 ist ein Chromatogramm als Messergebnis der TED-GC/MS gezeigt. Bei verschiedenen Retentionszeiten sind verschiedene Polymermarker sichtbar, hier für PA, PP und PS. Da Umwelt-

proben sehr unspezifische Zusammensetzungen besitzen, sind ihre jeweiligen TIC Chromatogramme (total ion content) sehr komplex und es kommt häufig zu Überlagerungen von Peaks. Daher werden bei der Auswertung verschiedene Massenspuren des betrachteten Polymermarkers ausgewertet. Nur wenn mindestens drei charakteristische Massenspuren des gefundenen Polymermarkers nachgewiesen werden, gilt das Polymer als in der Probe enthalten. Die spezifischen Marker für die verschiedenen Polymere und ihre Nachweisgrenzen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Zur Qualitätskontrolle der Messung wird jeder Probe ein interner Standard als relative Bezugsgröße zugegeben, welcher hier ein Polystyrol 5-fach deuteriert am Benzolring (d5PS) ist. Vorteilhaft ist, dass PS sich gut in Toluol lösen lässt und somit geringe Mengen gut zudosiert werden können. Das spezifische Zersetzungsprodukt dieses zugesetzten Standards hat ein m/z Verhältnis von 96, was sich gut von dem spezifischen Zersetzungsprodukt von PS mit m/z von 91 unterscheiden lässt.

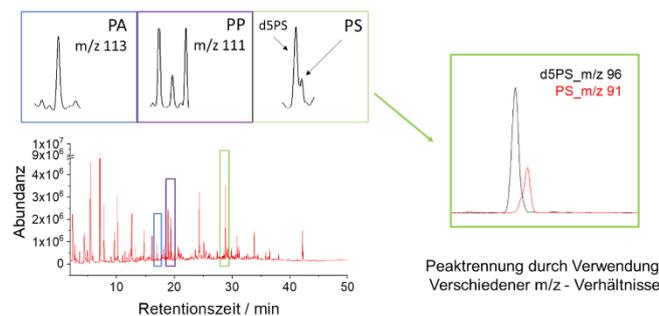


Abb.1: Exemplarisches Chromatogramm der TED-GC/MS Messung mit verschiedenen Polymermarkern (links) und Polystyrol-Peak mit verschiedenen m/z – Verhältnissen (rechts)

Tabelle 1: Spezifische Polymermarker und ihre Nachweisgrenzen

Polymer	Polymermarker	Massenspuren m/z	LOD / µg
Polyethylen	1,14-Pentadecadien	55 oder 81	2,2
Polypropylen	2,4,6,8-Tetramethylundec-10-en	111	0,14
Polystyrol	2,4-Diphenyl-1-buten	91 oder 208	0,08
Polyethylen-terephthalat	Ethylbenzoat	150	0,24
Styrol-Butadien-Kautschuk	Cyclohexenylbenzen	104	0,06
Polyamid 6	Caprolactam	113	0,24
Acrylate	Methylmethacrylat	69	0,12

2.3. Quantifizierung

Das Ziel der TED-GC/MS Messungen ist es, Massengehalte der Polymere in einer Probe zu ermitteln. Dafür werden die jeweiligen Peakflächen der identifizierten Polymermarker inte-

griert und können über verschiedene Kalibrierungsverfahren einen Massengehalt zugeordnet werden.

Für die Kalibrierung stehen verschiedenen Verfahren der Chromatographie zur Verfügung. Beim Standardadditionsverfahren wird der Probe in einer zweiten Messung eine definierte Menge an Polymer zugesetzt und aus der Signaldifferenz beider Messungen der Polymergehalt bestimmt. Bei der externen Kalibrierung wird eine repräsentative MP freie Matrix mit verschiedenen MP Gehalten ausgestattet und diese Kalibrierungsreihe zur Bestimmung des Polymergehaltes in der vorliegenden Probe genutzt. Letztlich kann durch die Verwendung von Responsefaktoren, das heißt, die Messung einer definierten Menge des reinen Polymers der Massengehalt in der Probe bestimmt werden.

Tabelle 2 präsentiert einen Vergleich aller drei genannten Methoden am Beispiel des PE und PS Signals einer exemplarischen Umweltprobe.

Tabelle 2: Vergleich bestimmter Massengehalte von Standardaddition, externer Kalibrierung und Ein-Punkt-Kalibrierung am Beispiel einer Klärwerksprobe

Polymer-sorte	Standard-addition	Externe Kalibrierung	Response-faktoren
	Massengehalt in µg/mg	Massengehalt in µg/mg	Massengehalt in µg/mg
PE	3,11	2,40	3,32
PS	1,36	0,50	0,14

Sowohl bei der Standardaddition als auch bei der externen Kalibrierung wird der Matrixeffekt der Probe berücksichtigt, was zu genaueren Ergebnissen führt. Allerdings sind beide Verfahren zeitaufwendig, da bei der Standardaddition jede einzelne Probe mehrfach gemessen wird und bei der externen Kalibrierung eine systematische Kalibrierungsreihe an einer angepassten Matrix vorliegen muss. Die Kalibrierung mittels Responsefaktoren berücksichtigt zwar nicht den Matrixeffekt, benötigt jedoch nur ein Minimum an Messungen. In Tabelle 2 wird gezeigt, dass die Verwendung von Responsefaktoren für PE zu einer leichten Überschätzung der Gehalte führt, bei PS gibt es einen Unterbefund. Insgesamt stellt die Quantifizierung der MP Gehalte durch Anwendung der Responsefaktoren jedoch einen guten Kompromiss zwischen Ergebnis und Anzahl der Messungen dar.

3. Messung von Umweltproben

Mit der TED-GC/MS können verschiedene Proben ohne zusätzliche Aufbereitung gemessen werden. Abbildung 2 zeigt Beispiele von exemplarischen Einzelproben, die aus dem Oberflächenwasser mittels fraktionierter Filtration [3], Fertigungskomposten [2] und Hausstaub durch direkte Einwaagen der Umweltproben gewonnen wurden. Zusätzlich ist das Ergebnis der Analyse eines Trinkwassers, abgefüllt in PET Flaschen, mittels eines neuen Filterverfahrenes dargestellt.

Alle Proben wurden nach den am häufigsten eingesetzten Polymeren gescreent (Tabelle 1) und mittels Responsefaktoren quantifiziert. Ein Polymeranteil von 19 µg/mg findet sich im Hausstaub und von 13 µg/mg im Fertigkompost, wobei in beiden Proben unterschiedliche Polymere gefunden wurden. Während im Hausstaub fasertypische Polymere dominieren (PET, PA, PP), ist im Fertigkompost hauptsächlich PE und PP zu identifizieren, typische Polymere in den Werkstoffen von Leichtverpackungen.



Abb. 3: Foto der Messfiltertiegel für die TED-GC/MS (Foto@GKD)

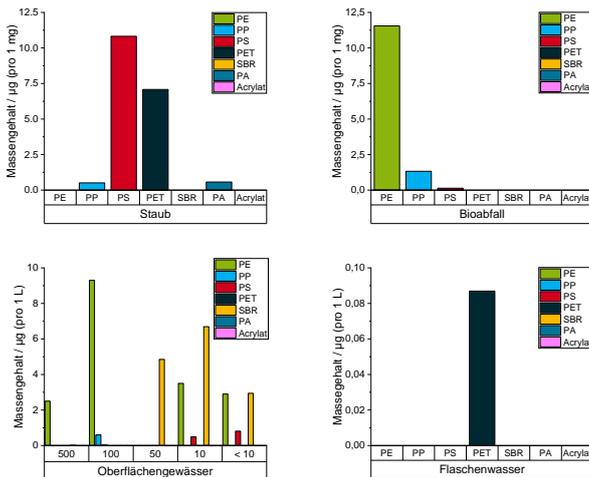


Abb. 2: Exemplarische Beispiele von MP Massengehalten in Hausstaub und Fertigkompost (µg/mg), sowie für Oberflächengewässer und ein Flaschenwasser (µg/L). Die Zahlenangaben unter den Wertebalken der Oberflächengewässeranalyse geben die jeweilige Partikelfraktion [µm] an.

Für die Proben des Oberflächengewässers wurden 1- 2 m³ Wasser fraktioniert filtriert. Nur so kann bei dem bestehenden abfiltrierbaren Feststoffgehalt eine Filtration ohne Ausbildung eines Filterkuchens gewährleistet werden. Es wurden überwiegend PE und SBR sowie geringe Mengen an PP und PS gefunden. Auffällig ist, dass SBR, als Reifenkomponente, nur in den Fraktionen < 100 µm zu identifizieren ist. Insgesamt wurden in der Probe des Oberflächengewässers ca. 20 µg/L Polymer bestimmt.

Herausfordernd waren bisher Proben, bei denen die MP Gehalte sehr gering sind, z.B. in Flaschen- oder Leitungswasser. Daher wurde für die TED-GC/MS im Rahmen des Projektes RUSEKU ein spezieller Minifiltertiegel entwickelt. Dieser Messfiltertiegel ist in Abbildung 3 dargestellt. Er enthält ein Filtergewebe mit einer Porengröße von 5 µm. Über diese Tiegel kann direkt das Flaschen- oder Leitungswasser mit einer labortypischen Vakuumfiltrationsapparatur gefiltert und der Tiegel anschließend direkt - nach Trocknung in der TED-GC/MS - analysiert werden. Diese Filtration ist nicht nur verlustfrei, sondern auch sehr kontaminationsarm. Mit dem Filtrieren von weniger als 10 L Flaschenwasser über die Messtiegel kann eine Messung mittels TED-GC/MS durchgeführt werden. Ein Gehalt von 0,087 µg/L PET wurde bestimmt.

Zusammenfassung

In diesem Beitrag wurde die TED-GC/MS als analytisches Verfahren für die Bestimmung von MP Massengehalten in Umweltproben präsentiert. Dabei werden polymerspezifische Zersetzungsprodukte als Hauptbestandteil der MP Partikel für die Identifizierung nachgewiesen und der MP Gehalt mittels verschiedener Kalibrierungsmethoden quantifiziert.

Die TED-GC/MS kann für Proben aller Kompartimente aber auch für Proben von Produkten, wie z. B. Kompost, angewendet werden. Durch die Neuentwicklung eines Messfiltertiegels können auch Messungen an flüssigen Proben mit sehr geringen Partikelgehalten, wie z. B. Flaschenwasser, beprobt werden.

Die TED-GC/MS ist somit ein schnelles und medienübergreifendes Analysenverfahren für die Bestimmung von Mikroplastik.

Referenzen

- Dümichen E., (2019), Automated thermal extraction-desorption gas chromatography mass spectrometry: A multifunctional tool for comprehensive characterization of polymers and their degradation products, *J. Chrom. A.*, 1592, 133-142
- Eisentraut P., Dümichen E., Ruhl A. S., Jekel M., Albrecht M., Gehde M., Braun U., (2018), Two birds with one stone - fast and simultaneous analysis of microplastics: Microplastic derived from thermoplastics and tire wear, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 5, 608-613
- Bannick C.G., Szewzyk R., Ricking M., Schniegler S., Obermaier N., Barthel A.K., Altmann K., Eisentraut P., Braun U., (2019), Development and testing of a fractionated filtration for sampling of microplastics in water, *Water Research*, 149, 650-658
- BMBF Forschungsschwerpunkt „Plastik in der Umwelt“ <https://bmbf-plastik.de/de/publikation/diskussionspapier-mikroplastik-analytik> 14.05.2020

Korrespondenzadresse

Dr. Korinna Altmann
 Unter den Eichen 87
 12205 Berlin
 Tel: 030 8104 4305
 E-Mail: korinna.altmann@bam.de

Aussetzung Paul-Crutzen-Preis 2020

Wegen der Corona-Krise (und den damit verbundenen finanziellen Unsicherheiten) verzichtet die GDCh-Fachgruppe „Umweltchemie und Ökotoxikologie“ dieses Jahr darauf, den Paul-Crutzen-Preis zu verleihen.

Im Gegenzug soll für die Preisvergabe im Jahr 2021 die Regelung dahingehend erweitert werden, dass Publikationen aus dem Zeitraum 2018-2021 eingereicht werden können, so dass bereits erfolgte Vorarbeiten für die Bewerbung im nächsten Jahr in jedem Fall genutzt werden können. Wir hoffen, alle Mitglieder und insbesondere unser hoffnungsvoller Nachwuchs zeigen hierfür Verständnis.

Der Fachgruppenvorstand

Sektion Umweltbiologie am Zentrum für Biodiversitätsmonitoring (zbm)

Mit unserer im Januar 2020 am **Zentrum für Biodiversitätsmonitoring (zbm)** etablierten Sektion Umweltbiologie erweitern wir das Profil des Zoologischen Forschungsmuseums Alexander Koenig (ZFMK) um Arten-basierte Forschung zur Erfassung des Biodiversitätswandels vor dem Hintergrund anthropogener Einflüsse.

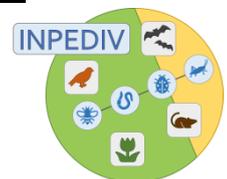
Mit modernen ökologischen, molekularen und bioinformatischen Methoden untersuchen wir den **Wandel der Biologischen Vielfalt** auf der Ebene von Populationen und ökologischen Gemeinschaften und gewinnen so wichtige Erkenntnisse über die **Ursachen und Konsequenzen des Biodiversitätsrückgangs**. Unsere Hypothesen-basierte Forschung wird die Entwicklung wissenschaftlich fundierter Lösungsansätze für einen besseren Schutz der Artenvielfalt ermöglichen. Neben Evidenz-basierter Politikberatung werden unsere Forschungsergebnisse auch die Arbeit der Ressortforschung ergänzen und die zuständigen Behörden bei der Erfüllung ihrer Berichtspflichten unterstützen.

Die anwendungsorientierte Forschung in der zbm Sektion Umweltbiologie erfolgt in enger Zusammenarbeit mit den beiden zbm Sektionen Metabarcoding und Umweltgenomik. Darüber hinaus arbeiten wir am zbm eng mit dem Zentrum für Molekulare Biodiversitätsforschung (zmb) und dem Zentrum für Taxonomie und Evolutionsforschung (zte) zusammen und entwickeln am ZFMK etablierte Infrastrukturen weiter, wie z.B. unsere Biobank oder die German Barcode of Life Datenbank (GBOL).

Im Folgenden möchten wir zwei Verbundforschungsprojekte vorstellen, die auch ökotoxikologische Untersuchungen beinhalten.

Integrative Analysis of the influence of pesticides and land use on biodiversity in Germany (INPEDIV)

Mit einem interdisziplinären Konsortium untersuchen wir im Verbundforschungsprojekt INPEDIV die Auswirkungen biologischer und konventioneller Landwirtschaft auf die Biodiversität in geschützten Offenlandhabitaten. Hierfür werden Schutzgebieten ausgewählt, die unmittelbar an eine landwirtschaftliche Nutzfläche grenzen. Die Artenvielfalt und Verbreitung von Pflanzen, Bodenorganismen, Fluginsekten, Kleinsäugetern und Vögeln wird im Verlauf der Vegetationsperiode vom Acker in Schutzgebiete hineinreichend erfasst. Resultierende Daten zu den Artvorkommen auf mehreren trophischen Ebenen werden in Bezug zu möglichen Einflussfaktoren gesetzt. So untersuchen wir die historische und derzeitige Landnutzung, landschaftliche Strukturen in der Umgebung, den Nährstoffgehalt der Böden sowie Pestizidrückstände in Böden und Pflanzen.



Neben traditionellen Monitoring-Methoden kommen auch moderne Technologien zum Einsatz (z. B. Metabarcoding und bioakustische Verfahren).

INPEDIV Projektleitung: Zoologisches Forschungsmuseum Alexander Koenig (ZFMK)

INPEDIV Projektpartner: Museum für Naturkunde Berlin (MfN), Senckenberg Museum für Naturkunde Görlitz (SMNG), Leibniz Zentrum für Agrarlandschaftsforschung (ZALF), Entomologischer Verein Krefeld (EVK), Universität Koblenz-Landau, Universität Bonn

INPEDIV wird von 2019 bis 2023 im Rahmen der Förderlinie „Kooperative Exzellenz“ mit 975.000 EUR durch die **Leibniz-Gemeinschaft** gefördert.



INPEDIV Malaise-Fallen Transekt in der Eifel

Diversität von Insekten in Naturschutz-Arealen (DINA)

Im Projekt DINA untersucht ein multidisziplinäres Konsortium Auswirkungen landwirtschaftlicher Flächennutzung auf Fluginsekten in 21 deutschen Schutzgebieten, um die Wirksamkeit des Naturschutzes zu beurteilen und Empfehlungen für eine verbesserte Raumplanung und effektiveres Management auszuarbeiten.



Der methodische Schwerpunkt am zbm liegt auf der vollständigen Erfassung des Artenspektrums fliegender Insekten mittels Metabarcoding. Hochdurchsatzsequenzierung erlaubt die Amplifizierung eines charakteristischen DNA-Bereichs bei einer großen Anzahl von Individuen aus Sammelproben und deren taxonomische Zuordnung durch den Abgleich mit einer Referenzdatenbank. Die molekulare Erfassung der Gesamtdiversität von Fluginsekten und der von ihnen in Malaise-Fallen eingetragenen Pollen wird eine genauere Beurteilung der Vorkommen geschützter und charakteristischer Arten der untersuchten Lebensraumtypen ermöglichen. In Zusammen-

hang mit Daten zur Pestizidbelastung, Vegetation und dem Landschaftskontext lassen sich der naturschutzfachliche Zustand der betreffenden Gebiete und die Einflüsse aus der Landwirtschaft bewerten. Besonderes Merkmal ist der interaktive Ansatz zur Integration wissenschaftlicher Ergebnisse mit sozio-ökonomischen Aspekten und der Perspektive von relevanten Teilhabern.

DINA Projektleitung: Naturschutzbund Deutschland (NABU)

DINA Projektpartner: Leibniz-Institut für ökologische Raumentwicklung (IÖR), Entomologischer Verein Krefeld (EVK), Zoologisches Forschungsmuseum Alexander Koenig (ZFMK), Justus-Liebig-Universität Gießen (JLU), Universität Koblenz-Landau, TIEM Integrierte Umweltüberwachung, Institut für Sozial-ökologische Forschung (ISOE), Internationales Zentrum für Nachhaltige Entwicklung (IZNE)

DINA wird vom **BMBF** mit einer Gesamtsumme von 4.200.000 EUR gefördert. Die anteilige Förderung der zbm Sektionen beträgt 640.000 EUR.



Weitere Informationen unter:

<https://www.zfmk.de/de/forschung/forschungszentren-und-gruppen/umweltbiologie>

Dr. Livia Schäffler (Sektionsleitung)

Dr. Vera Zizka (Postdoc DINA)

Niklas Noll (Doktorand INPEDIV)

Zoologisches Forschungsmuseum Alexander Koenig

– Leibniz-Institut für Biodiversität der Tiere –

Adenauerallee 160

53113 Bonn

Tel: 0228-9122 352

Email: l.schaeffler@leibniz-zfmk.de



Intrapore GmbH

Advanced in situ Groundwater Remediation

Historie

Gegründet wurde unser Unternehmen 2015 von Dr. Johannes Bruns und Dr. Julian Bosch in Essen als Ausgründung aus dem erfolgreichen EU-Projekt „NanoRem“ und ab 2016 gefördert vom EXIST-Forschungstransferprogramm des Bundeswirtschaftsministeriums. Schon als Start-up wurden wir als „herausragendes forschungsbasiertes Gründungsvorhaben“ ausgezeichnet und vom Bundesministerium für Wirtschaft als innovatives Unternehmen klassifiziert. Nach dem Einstieg der Gelsenwasser AG in 2018 konnten wir unser Unternehmen weiter ausbauen und arbeiten heute an Standorten in Essen, Leipzig, Jena und Mailand mit rund 15 Mitarbeitern an der Sanierung kontaminierter Grundwasservorräte.

Arbeitsfelder

Kern unserer Aktivitäten ist die partikelbasierte in situ Sanierung. Dabei werden kolloidal stabilisierte Suspensionen aus patentierten Nano- und Mikrokompositpartikel in kontaminierte Grundwasseraquifere injiziert. Die Partikel reagieren mit den Schadstoffen vor Ort, tief im Boden, und bauen sie dadurch ab (Abb. 1).

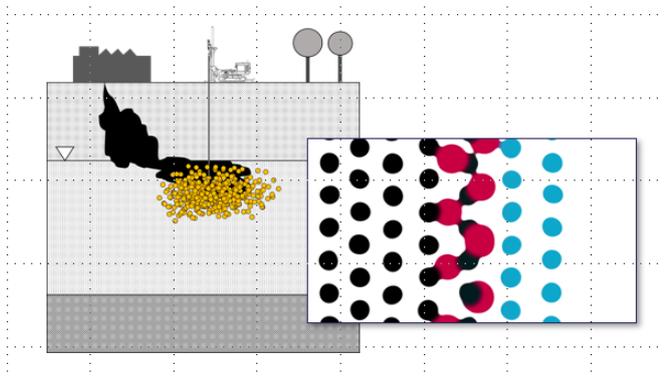


Abb. 1. Schema der partikelbasierten in situ Grundwasseranreicherung der Intrapore GmbH.

Dazu verfügen wir inzwischen über fünf Partikelklassen, mit denen wir alle relevanten Schadstoffe angehen können:

- IntraBlue® ist eine Suspension aus Eisenoxiden und Ferraten, eingebettet in Aktivkohlekomposite. Hiermit können oxidativ die typischen Mineralöl-Schadstoffe wie BTEX und PAK eliminiert werden.
- IntraBlack® ist eine vielfältige Klasse aus Suspensionen aus nano- und mikroskaligen Eisen(0)-Verbindungen. Besonders hervorzuheben ist davon das Carbo-Iron®, ein Eisen(0)-Aktivkohle Mikrokomposit, das vom Helmholtz-Umweltforschungszentrum in Leipzig entwickelt wurde und bei Intrapore in exklusiver Lizenz und mit wissenschaftlichem Support angewendet wird. Zielschadstoffe von IntraBlack® und Carbo-Iron® sind die chlorierten Kohlenwasserstoffe, die reaktiv dehalogeniert werden – mit

Carbo-Iron® vollständig zu Ethan und Ethen, ohne die Bildung toxischer Zwischenprodukte wie Vinylchlorid.

- IntraGreen® ist die Klasse an rein adsorptiven Partikel-suspensionen. Über Nanogoethit-Partikel können Schwermetalle effektiv aus dem Grundwasserabstrom entfernt werden. Dieses Verfahren haben wir erfolgreich von der Grundlagenforschung in die Anwendung überführt. Mit unseren Spezial-Aktivkohlen, die über eine spezifische adsorptive Oberfläche von 1.800 m²/g verfügen, können wir Schadstoffphasen aus organischen Kontaminanten immobilisieren.
- IntraRed® sind Magnetit-basierte Mikropartikel für die redoxaktive Fällung von Chrom⁶⁺ zu Chrom³⁺, das in dieser Form wasserunlöslich ist und damit nicht weiter verfrachtet werden kann.
- IntraWhite® ist eine Zeolith-basierte Suspension, mit der wir Schadstoffe wie bestimmte Herbizide oder MTBE erst anreichern können, um sie dann im oxidativen und auch regenerierbaren Kern der Partikel zu eliminieren.



Zusätzlich arbeiten wir an Suspensionen zur Immobilisierung und auch Oxidation der Per- und Polyfluorierten Tenside z.B. aus Feuerlösch-Schäumen, und an zahlreichen weiteren, neuartigen Materialien.

Um die sichere, zielgenaue und minimal-invasive Anwendung der Suspensionen sicherstellen zu können, haben wir unterstützende Services entwickelt.

- Das IntraSense® System besteht aus einem integrierten, aufeinander abgestimmten Paket von Messverfahren zur Erfassung aller relevanten Grundwasserdaten. Die Ergebnisse liefern alle Informationen, die für die physikochemische und hydrogeologische Charakterisierung des Grundwassers und der lokalen Hydrodynamik benötigt werden – und damit für die Planung und Konfiguration der individuell optimalen NMP-Anwendung. Wesentliche Elemente von IntraSense® sind z.B. die Erfassung der horizontalen und vertikalen Grundwasser-Strömungs-

Kurznachrichten

Verzehrempfehlung für Fisch aus Flüssen in Niedersachsen im Hinblick auf perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

Im Rahmen eines Flussfischmonitorings werden unter Federführung des Instituts für Fische und Fischereierzeugnisse Fische aus niedersächsischen Flussabschnitten seit Oktober 2018 u.a. die Gehalte verschiedener Kontaminanten ermittelt. Die letzten Proben gingen im Dezember 2019 ein. Untersucht werden Fische aus den Flüssen Elbe, Ems, Weser, Aller und Oste auf perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS), Dioxine und dioxinähnliche PCB, Pestizide und Industriechemikalien aus dem Spektrum der chlorierten Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle. Darüber hinaus bildet die Untersuchung der Fische auf die Anwesenheit antibiotikaresistenter Keime einen weiteren Untersuchungsschwerpunkt. Im Rahmen des Flussfischmonitorings werden Brassen, Aale und Zander untersucht. Die Brasse ist als Vertreter der Weißfische ein beliebter Anglerfisch, der Aal kommt in nahezu allen Flüssen Deutschlands vor.

Die im Institut für Fische und Fischereierzeugnisse (IFF) des Niedersächsischen Landesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit in Cuxhaven durchgeführten PFAS-Untersuchungen umfassten die Substanzen PFOS und PFOA als die Leitsubstanzen der PFAS-Verbindungsklasse sowie neun weitere PFAS-Substanzen.

Aus den Ergebnissen zu den einzelnen PFAS-Substanzen können folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden: In allen untersuchten Fischproben wurde PFOS nachgewiesen. Der Median der PFOS Konzentrationen im Muskelgewebe der Fische beträgt 7,8 µg/kg. Der Maximalwert war in einer Aalprobe aus der Ems mit einem PFOS-Gehalt von 128,5 µg/kg zu finden. Der höchste PFOA-Gehalt wurde mit 0,55 µg/kg in einem Aal aus der Oste gemessen. Der Median aller Messungen für PFOA lag bei 0,04 µg/kg.

Durch die Europäische Lebensmittelsicherheitsbehörde (EFSA) erfolgte im Dezember 2018 die vorläufige Neubewertung der toxikologischen Referenzwerte für PFOS und PFOA durch die Festlegung eines sogenannten TWI-Wertes (Tolerable Weekly Intake). Der TWI-Wert gibt die maximal tolerierbare wöchentliche Menge einer Substanz pro kg Körpergewicht an, unterhalb der bei lebenslanger Aufnahme keine nachteiligen, gesundheitlichen Auswirkungen erwartet werden. Der für PFOS empfohlene tolerierbare Wert einer täglichen Aufnahmemenge liegt bei 1,8 ng/kg Körpergewicht, was einem TWI-Wert von 13 ng/kg Körpergewicht entspricht. Für PFOA wurden in der vorläufigen Neubewertung eine tägliche Aufnahmemenge von 0,8 ng/kg Körpergewicht und ein TWI-Wert von 6 ng/kg Körpergewicht abgeleitet.

Bei einem täglichen Verzehr von 300 g Fischfilet durch eine 60 kg wiegende Person (Worst-Case Szenario der EFSA) wären, basierend auf den aktuellen Werten nach vergleichbaren Modellrechnungen (und Vereinfachungen), PFOS-

Gehalte im Muskelgewebe von Fischen ab 0,36 µg/kg und PFOA-Gehalte ab 0,16 µg/kg (Orientierungswerte) als problematisch anzusehen. In analoger Weise lassen sich Beurteilungswerte für den wöchentlichen und monatlichen Verzehr ableiten. Die Ergebnisse für PFOS im Kontext zu den zuvor abgeleiteten Orientierungswerten für den täglichen, wöchentlichen und monatlichen Verzehr sind in der nachfolgenden Abbildung zusammengefasst.

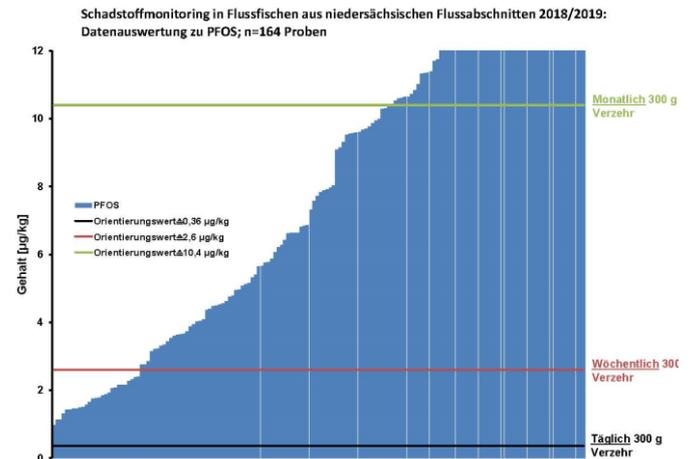


Abbildung: PFOS-Gehalte in den untersuchten Fischproben. (Gehalte oberhalb von 12 µg/kg sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Die obige Abbildung zeigt deutlich, dass bei einem täglichen Verzehr von 300 g Fischfilet durch eine Person mit 60 kg Körpergewicht bei allen untersuchten Fischarten und Flussabschnitten der zugehörige Orientierungswert für PFOS von 0,36 µg/kg deutlich überschritten wird. 83 % der Proben überschreiten darüber hinaus auch den Orientierungswert von 2,6 µg/kg für den wöchentlichen Verzehr. **Selbst bei einem angenommenen monatlichen Verzehr von 300 g Fischfilet überschreiten noch 37 % der Proben den abgeleiteten Orientierungswert von 10,4 µg/kg.** Bei dieser Betrachtungsweise bleibt die Aufnahme weiterer Mengen PFAS durch andere Lebensmittel und Bedarfsgegenstände zur Vereinfachung vollständig unberücksichtigt. Es ist daher davon auszugehen, dass der vorläufige TWI-Wert der EFSA (2018) für PFOS bereits bei dem Verzehr deutlich kleinerer Mengen Fisch vollständig ausgeschöpft ist. Darüber hinaus zeichnet sich in der öffentlichen Konsultation der EFSA eine weitere Verringerung der TWI-Werte für PFOS, PFOA und weiteren PFAS ab. **Im Sinne des vorbeugenden Verbraucherschutzes sollte daher im Hinblick auf perfluorierte Alkylsubstanzen Abstand von dem Verzehr von Fisch aus Flüssen in Niedersachsen genommen werden.** Die Verzehrempfehlung wird hinsichtlich weiterer Untersuchungsparameter aktualisiert, sobald der Abschlussbericht für das Flussfischmonitoring vorliegt.

Stand: April 2020

Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz

[Homepage](#)



Journal MethodsX: New Special Issue: Microplastics Analysis

Plastic pollution is a globally recognized problem and reached 322 million metric tonnes in 2016, excluding plastic fiber production. Microplastics (MPs) pollution is a global problem being detected everywhere: marine environment-China and Southeast Asian countries are responsible for most of the plastics that end up in the ocean-, wastewaters, surface waters, soils, sediments, food, and air. MPs can also absorb organic contaminants, mainly persistent organic pollutants (POPs) that can be ingested by organisms and introduced into the food web. MPs can sorb as well pathogens and airborne fibrous MPs may enter our respiratory system with risk to the environment and humans.

To understand the fate and toxicity of MPs an increasing number of sampling and analytical methods were developed in the last few years. The combination of visual inspection and techniques able to identify their chemical composition has emerged thanks to the addition to Raman and FT-IR spectroscopies and microscopies of a number of promising techniques, such as GC-MS preceded of a pyrolysis or TDS. Conversely, nanoplastics (NPs) sampling and sample pre-treatment prior to the determination are still in a very preliminary step. Other important analytical gaps are also identified in their determination, such as the lack of standardization/homogenization that complicates comparison of different studies and the need of protocols to validate sampling and analytical methods. That being said, it is envisaged that in the near future, the first reference materials and inter-laboratory exercises will start to be implemented. This collection of MethodsX should be of great help increasing the number of methods used and providing solutions to this emerging field of public interest.

Last update 5 May 2020

Link: <https://www.sciencedirect.com/journal/methodsx/special-issue/10ZDHN5QVMK>



EU Special Report 05/2020: Sustainable use of plant protection products: limited progress in measuring and reducing risks

Plant protection products (PPPs) are pesticides used to protect crops. The EU framework aims to achieve sustainable use of PPPs by reducing risks and impacts on human health and environment and promoting integrated pest management. We found that the Commission and Member States have taken action to promote the sustainable use of PPPs but there has been limited progress in measuring and reducing the associated risks. Applying integrated pest management is

compulsory for farmers, but not a requirement for receiving payments under the common agricultural policy and enforcement is weak. Available EU statistics and new risk indicators do not show how successful the policy has been in achieving a sustainable use of PPPs. We make recommendations related to verifying integrated pest management at farm level, improving PPP statistics and developing better risk indicators.

Download: <https://op.europa.eu/webpub/eca/special-reports/pesticides-5-2020/en/>



Pesticides impair baby bee brain development

Pesticides can impair brain growth in baby bumblebees, affecting their ability to perform a simple learning task as adults, according to a new study. Imperial College London researchers used micro-CT scanning technology to reveal how specific parts of bumblebee brains grew abnormally when exposed to pesticides during their larval phase. Most previous studies have tested the effects of pesticide exposure on adult bees because these individuals directly collect pesticide-contaminated nectar and pollen. However, this study shows that baby bees can also feel the effects of the contaminated food brought back to the colony, making them poorer at performing tasks later in life. [...]

The colony was provided with a nectar substitute spiked with a class of pesticides called neonicotinoids, some of which are restricted within the EU but used widely across the globe. Once the young emerged as adults from their pupae, their learning ability was tested after three days and after 12 days, and some went on to have their brains imaged using micro-CT technology at the Natural History Museum. These results were compared with young from colonies that were fed no pesticides, and those that were fed pesticides only once they had emerged as an adult.

Bees that were fed pesticides when they were developing as larvae showed significantly impaired learning ability compared to those that were not. The researchers tested this by seeing if the bees could learn to associate a smell with a food reward, scoring how many times out of ten each successfully performed the task.

The researchers scanned the brains of close to 100 bees from the different colonies and found that those who had been exposed to pesticides also had a smaller volume of an important part of the insect brain, known as the mushroom body. The mushroom body is known to be involved in learning ability in insects, and poor performance on the learning task correlated with smaller mushroom body volume. This supports the suggestion that smaller mushroom body volume associated with pesticide exposure is the cause of the bees poor performance.

Bees that were exposed to pesticides during larval development but not as adults showed similar learning impairment and mushroom body volume reduction when tested at both three and 12 days as an adult. This suggests that at least within the unexposed nine days they were adults, the effects of larval exposure could not be overcome, pointing to a potentially permanent effect. [...]

Original paper: "Insecticide exposure during brood or early-adult development reduces brain growth and impairs adult learning in bumblebees", Dylan B. Smith, Andres N. Arce, Ana Ramos Rodrigues, Philipp H. Bischoff, Daisy Burris, Farah Ahmed and Richard J. Gill, Proceedings of the Royal Society B.

<http://rspb.royalsocietypublishing.org/lookup/doi/10.1098/rspb.2019.2442>

[Press Release, Imperial College London, 4.03.2020]



Latest ECHA Committee for harmonised classification and labelling

The European Chemical Society attended the Committee for Risk Assessment (RAC) online meeting of the European Chemicals Agency (ECHA) in May which addressed several pressing issues. Significant topics were discussed, including the harmonised classification and labelling (CLH) and decisions on authorisation of substances.

RAC examines the proposals for harmonised classification and labelling and gives an opinion on the proposed harmonised classification of substances as carcinogenic, mutagenic, toxic for reproduction or as a respiratory sensitizer, as well as other effects on a case-by-case basis. The proposals are submitted by Member State competent authorities, manufacturers, importers or downstream users.

During the online meeting, RAC adopted the opinion concerning the limitation of skin sensitizing substances in finished articles made of fabric, leather, hide and fur, placed on the market for the first time. The proposal was submitted by France and Sweden.

Furthermore, the harmonised classifications of some insecticides used in agriculture have been evaluated. These substances (one of the trade name is EPIK SL) are widely used and manufactured by Bayer which intervened in the debate with some experts:

Acetamiprid (Dossier Submitter: The Nederland)

FINAL RAC OPINION: Aquatic Chronic 1; Aquatic Acute 1; Acute Tox. 3; Repro. 2; H 361d. The initial proposal to classify this insecticide as Carcinogenic was withdrawn.

Cyfluthrin (Dossier Submitter: Germany)

FINAL RAC OPINION: Aquatic acute 1 H400; Aquatic chronic 1 H410; Acute Tox. 2 H300 H330 STOT-SE 1 H370 H362

β-Cyfluthrin (Dossier Submitter: Germany)

FINAL RAC OPINION: Aquatic acute 1 H400; Aquatic chronic 1 H410; Acute Tox. 2 H300STOT-SE 1 H370 H362

Another biocide taken into consideration was "*Silanamine*" used as a control of fowl-infesting ectoparasites in poultry houses.

The RAC Committee formulates opinions on Classifications, Authorizations and Restrictions only based on available information. When industry has toxicological information that could change the current classification, they may request a revision of the classification.

During the previous RAC meeting in March, other topics were partially covered, among them was the RAC and the Committee for Socio-Economic Analysis (SEAC) discussions on the microplastics restriction proposal. Opinions will be sent to the European Commission at the end of 2020.

The next RAC meeting (n° 53) will be held online in June 2020. ECHA News from 18 May 2020

<https://www.euchems.eu/latest-echa-committee-for-hamonised-classification-and-labelling/>



Projektverbund BayÖkotox – Ökotoxikologische Bewertung von Stoffen in der Umwelt

„Alle Ding' sind Gift und nichts ist ohn' Gift - allein die Dosis macht, daß ein Ding' kein Gift ist“. Dieses berühmte Zitat des Schweizer Arztes namens Theophrastus Bombast von Hohenheim, der uns als Paracelsus bekannt ist, spiegelt den Bezug von Stoffen zur Umwelt und zum Menschen wider. Zunehmend werden immer mehr Partikel und Stoffe durch unser Handeln und Wirtschaften in die Umwelt eingetragen und hinterlassen dort Spuren. Die Ökotoxikologie untersucht die Auswirkungen von chemischen Stoffen oder Partikeln auf Pflanzen, Tiere und Umweltmedien. Dabei werden alle biologischen Ebenen betrachtet, von der kleinsten Ebene der Moleküle bis hin zu ganzen Ökosystemen. Für die Politik und die Umweltverwaltung liefert die Ökotoxikologie wertvolles Hintergrundwissen und Entscheidungsgrundlagen für den Umgang mit Stoffen und ihren Produkten.

Im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt und Verbraucherschutz hat das Bayerische Landesamt für Umwelt den Projektverbund BayÖkotox konzipiert. Sechs anwendungsorientierte Fachprojekte erforschen interdisziplinär

aktuelle Themen und gesellschaftliche Fragestellungen aus den Schwerpunktthemen „Insekten“, „Verkehr“ und „Baustoffe“. Gerade für komplexe Zusammenhänge lohnt sich die Zusammenarbeit an der Schnittstelle diverser Fachdisziplinen wie Biologie, Ökologie und Ingenieurwissenschaften. Einige der Projekte haben für die erfolgreiche Umsetzung ihrer Vorhaben Kooperationen geschlossen, beispielsweise mit Imkern aus der Region oder auch mit wissenschaftlichen Partnern im Ausland. Die Projekte wurden im Rahmen eines Bewerbungsverfahrens unter Beteiligung externer Gutachter ausgewählt.

Teilprojekte

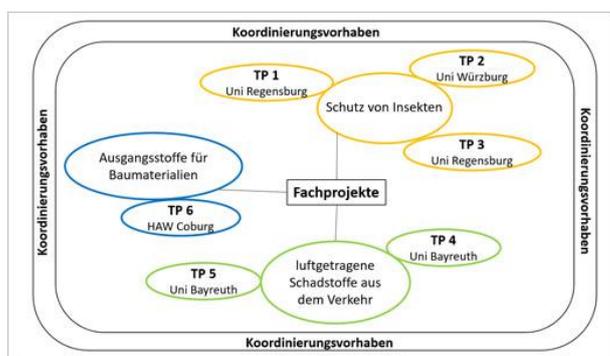
Der Projektverbund läuft vom 01.02.2020 bis zum 31.01.2023 und besteht aus drei Schwerpunkten mit insgesamt sechs Forschungsprojekten und einem Vorhaben, das den Verbund koordiniert. Neben der Universität Bayreuth und der Universität in Regensburg, welche jeweils zwei Projekte beheimaten, sind die Hochschule Coburg und die Universität Würzburg mit jeweils einem Projekt am Verbund beteiligt. Das Koordinierungsvorhaben wird vom Bayerischen Landesamt für Umwelt, Standort Augsburg, durchgeführt.

Koordinierungsvorhaben

Besonders an BayÖkotox ist die Konzeption der Forschungsprojekte in einem Projektverbund. Während der Laufzeit finden regelmäßige Austausch- und Netzwerkveranstaltungen, digital und in Form von persönlichen Treffen statt. Davon profitiert die Arbeit an den Projekten und damit wird das Ziel, die bestehenden Fachinstitute besser miteinander zu vernetzen, unterstützt. Das Landesamt für Umwelt koordiniert den Projektverbund inhaltlich und organisatorisch.

Struktur des Projektverbunds

Der Projektverbund verknüpft die Expertise von vier bayerischen Forschungseinrichtungen. Gesteuert wird der Projektverbund durch ein Koordinierungsvorhaben. Im Rahmen der drei Schwerpunktthemen (1) Schutz von Insekten, (2) luftgetragene Schadstoffe aus dem Verkehr und (3) Ausgangsstoffe für Baumaterialien werden sechs anwendungsorientierte Fachprojekte mit besonderer politischer und gesellschaftlicher Relevanz bearbeitet.



Struktur des Projektverbunds BayÖkotox.

Projektmanagement

Das LfU organisiert und unterstützt den Projektverbund im Rahmen eines Teilprojekts und koordiniert die Zusammenarbeit zwischen den einzelnen Projektpartnern. So können die erzielten Ergebnisse optimal verwertet und kommuniziert werden.

Kontakt:

Alexandra Diesslin,

Tel.: 0821-9071-5935,

E-Mail: alexandra.diesslin@lfu.bayern.de

Dr. Michael Gierig,

Tel.: 0821-9071-5933,

E-Mail: michael.gierig@lfu.bayern.de

Projekthomepage:

https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/bayoekotox/projektverbund/index.htm



VDI-TECHNISCHE REGEL 2020-03: Kritische Dosis-Kenngrößen für Ozon

VDI 2310 Blatt 6:2020-03: Maximale Immissions-Werte zum Schutz der Vegetation - Kritische Dosis-Kenngrößen für Ozon

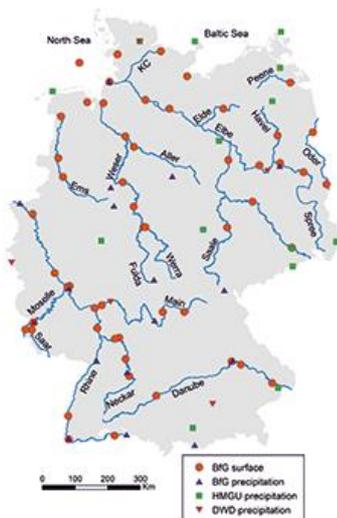
Bodennahes Ozon (O_3) als Hauptbestandteil des photochemischen "Sommersmogs" ist neben seinem negativen Einfluss auf die menschliche Gesundheit gegenwärtig der wichtigste Luftschadstoff für Pflanzen. Es gibt derzeit für (O_3) zwei Ansätze zur Ableitung von kritischen Belastungsgrenzen für die Vegetation: einen auf Expositionskonzentrationen bezogenen Ansatz, der theoretisch auf alle Arten des Pflanzenreichs angewandt werden kann, sowie einen Ansatz, der auf der kumulierten stomatären (O_3)-Aufnahme beruht. Dies gilt für pflanzliche Zielorganismen, soweit sie über Spaltöffnungen verfügen, und schließt damit alle höheren Taxa des Pflanzenreichs und hier insbesondere Gefäßpflanzen ein. Die Richtlinie spiegelt den derzeitigen wissenschaftlichen Erkenntnisstand wider, beschreibt und definiert kritische (O_3)-Dosis-Kenngrößen (engl. critical levels) für landwirtschaftliche Pflanzen, artenreiches Grünland und Wälder und leitet anhand von Vorhersageintervallen Zielwerte (engl. target values) ab. Als empfindliche Repräsentanten für die genannten Vegetationstypen werden Weizen, verschiedene Grünlandarten wie Rotklee und die Rundblättrige Glockenblume oder Buchen angesehen. Die Risikobeurteilung beruht auf der Abschätzung der stomatären (O_3)-Aufnahme mittels receptorspezifischer Depositionsmodelle sowie auf Dosis-Wirkung-Funktionen für die genannten systemrelevanten Effektindikatoren.



Umweltradioaktivität: BfG veröffentlicht einzigartigen Datensatz

[BfG-Nachrichten 4.02.2020] Im Rahmen der Umweltüberwachung der Bundeswasserstraßen ist die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) seit mehr als 60 Jahren am Monitoring der Umweltradioaktivität beteiligt. Entstanden ist ein einzigartiger zeitlich und räumlich hoch aufgelöster Datensatz. Teile dieses Datensatzes haben BfG Wissenschaftler jetzt zusammen mit Wissenschaftlern vom Deutschen Wetterdienst und dem Helmholtz Zentrum in München in der aktuellen Ausgabe der Fachzeitschrift Hydrological Processes veröffentlicht.

Ende der 1950er Jahre erhielt die BfG den gesetzlichen Auftrag, die Radioaktivität in den Bundeswasserstraßen zu überwachen. Der Grund: Die Konzentration an künstlichen Radionukliden in der Umwelt nahm stetig zu. Verantwortlich hierfür waren die zahlreichen oberirdischen Kernwaffentests. Die Bundesregierung wollte damit den Schutz von Mensch und Natur vor dieser neuen Gefahr gewährleisten. Später kamen auch Einträge aus der friedlichen Nutzung der Kernenergie sowie der Anwendung von Radionukliden in Medizin, Forschung und Industrie hinzu. In Erinnerung ist zudem der folgenschwere Unfall im Kernkraftwerk Tschernobyl im April 1986, bei dem es zu einem hohen Eintrag von radioaktiven Stoffen in die Umwelt kam. Heute ist die BfG Teil des integrierten Mess- und Informationssystems zur Überwachung der Umweltradioaktivität (IMIS) und somit Teil eines bundesweiten Netzwerks zum Schutz der Bevölkerung und Umwelt vor radioaktiver Belastung.



53 Standorte der Tritium-Messung in den Bundeswasserstraßen und im Niederschlag. Quelle: Schmidt et al. 2020



Corona- und Klimakrise in der EU sinnvoll zusammendenken: Lehren aus der Coronakrise

[GERMANWATCH-Positionspapier] Die Corona-Krise schärft als exponentiell wachsende Krise unser Bewusstsein für eine andere exponentiell wachsende Krise – die Klimakrise. Exponentielle Krisenkurven verlangen stets eine Doppelstrategie:

Erstens muss die Kurve massiv abgeflacht werden, um das Unbewältigbare zu vermeiden (Eindämmung) bzw. um Kippunkte nicht zu überschreiten. Im zweiten Teil der Bewältigung exponentiell wachsender Krisen geht es darum, das Unvermeidbare zu bewältigen (Bekämpfung).

Die Corona-Pandemie führt uns derzeit drastisch vor Augen, wie wichtig es ist, die Resilienz unserer Gesellschafts-, Gesundheits- und Wirtschaftssysteme auf nationaler, europäischer und globaler Ebene erheblich zu stärken. Die Bekämpfung der jeweils exponentiellen Corona- und Klimakrise muss somit auf eine Stärkung dieser Resilienz hinzielen. [...].

Für die politische Identität und ökonomische Schlagkraft Deutschlands ist die EU existenziell. Deshalb sollte es im reinen Eigeninteresse des Landes sein, sich jetzt deutlich zur Solidarität in Europa und dem Europäischen Green Deal zu bekennen. Dieser bietet mit seinen sozialen und ökologischen Zielen einen guten, geeigneten und zukunftsfähigen Ausgangspunkt, um die Konsum- und Investitionspakete zur Bekämpfung der Corona-Krise mit den Zielen der Treibhausgasneutralität und der Kreislaufwirtschaft bis 2050 zu verzahnen.

Download des Positionspapiers:

<https://www.germanwatch.org/de/18568>



Aktuelle Texte und Informationen aus dem Umweltbundesamt

UBA-Bericht, Reihe „Umwelt & Gesundheit“, 01/2020: Human-Biomonitoring von perfluorierten Chemikalien – Erarbeitung eines Vorschlags zur Ableitung je eines HBMI-Wertes für PFOA und PFOS

Zur Bewertung einer im Blut oder Urin nachgewiesenen Exposition gegenüber Schadstoffen leitet die Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamts (HBM-Kommission) toxikologisch begründete Beurteilungswerte ab (HBM-I- und HBM-II-Werte). Dabei kennzeichnet der HBM-I-Wert die Konzentration eines Stoffes in einem Körpermedium, bei deren Unterschreitung nach dem aktuellen Stand der Bewertung

nicht mit einer gesundheitlichen Beeinträchtigung zu rechnen ist. Im Unterschied zum HBM-I-Wert kennzeichnet der HBM-II-Wert die Konzentration eines Stoffes in einem Körpermedium, bei deren Überschreitung eine für die Betroffenen als relevant anzusehende gesundheitliche Beeinträchtigung möglich ist. Im vorliegenden Gutachten werden mögliche Ableitungswege für HBM-II-Werte für PFOA und PFOS beschrieben und die begründete Festlegung der Werte durch die HBM-Kommission dokumentiert. Ebenso wie der bereits abgeleitete und veröffentlichte HBM-I-Wert beruht auch der HBM-II-Wert für PFOA und PFOS auf einer Beurteilung des populationsbezogenen Risikos für Veränderungen der ausgewählten Wirkungsindikatoren. Dabei wurde die Studienlage zu folgenden Effekten berücksichtigt: Verringerte Geburtsgewichte und entwicklungs-toxische Effekte, verminderte Fertilität, verringerte Antikörperbildung, erhöhte (LDL- und Gesamt-) Cholesterin-Konzentrationen und Diabetes mellitus Typ II.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/human-biomonitoring-von-perfluorierten-chemikalien>

UBA-Bericht, Reihe „Umwelt & Gesundheit“, 02/2020:
Eintragungspfade von Blei in den menschlichen Organismus

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse des Forschungsvorhabens „Eintragungspfade von Blei in den menschlichen Organismus“. Darin wurde u.a. eine umfassende Literaturrecherche zu den möglichen Eintragungspfaden von Blei in den menschlichen Organismus durchgeführt. Die identifizierten Studien wurden hinsichtlich ihrer Studienqualität bewertet. Die verschiedenen Expositionspfade, wie zum Beispiel Lebensmittel, Hausstaub, Trinkwasser, Verbraucher* Innenprodukte, werden ebenso beschrieben wie die interne Exposition, in Form von Messergebnissen der Blei-Konzentration im Blut, in Knochen und Zähnen.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/eintragspfade-von-blei-in-den-menschlichen>

UBA-Texte 39/2020: REACH Compliance: Data availability in REACH registrations – Part 3: Evaluation of 100 to 1000 tpa substances

In the project the availability and quality of the information on toxicological and ecotoxicological endpoints in lead and individual registration dossiers of the medium tonnage band (100-1000 tpa) under REACH Regulation was examined. The availability of standard information (guideline studies) as well as data waiving/adaptations for eight endpoints and the environmental exposure assessment were analysed. According to the criteria applied within the project, on average 48% of the evaluated data for a specific endpoint were complete. Data gaps and unjustified data adaptation was noted for 2 to 46% of the endpoints examined. For 31% of the endpoints on average further assessment would be necessary and no decision about the compliance was possible. The

results of the project revealed that at least 24% of the assessed endpoint entries failed to be in compliance with the REACH requirements.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/reach-compliance-data-availability-in-reach-0>

UBA-Positionspapier: Nachhaltige Wege aus der Wirtschaftskrise

[Mai 2020] Umwelt und Klima schützen, Beschäftigung sichern, sozialverträgliche Transformation einleiten - die Covid-19-Pandemie verursacht weltweit erhebliche Verwerfungen in Gesellschaft und Wirtschaft. Kurz- und mittelfristigen Finanzhilfen zur Abmilderung der akuten Folgen von Corona müssen so ausgerichtet werden, dass sie gleichzeitig den langfristig nötigen Wandel hin zu einer nachhaltigen und klimaneutralen Gesellschaft befördern.

Das UBA-Positionspapier vom Mai 2020 schlägt einen Aktionsplan für Deutschland vor, der sowohl die Rahmenbedingungen für eine nachhaltige Wirtschaftsweise als auch konkrete Maßnahmen in den Bereichen Energie, Mobilität und Gebäude in den Blick nimmt. Als zentrales Dach dieser Maßnahmen gilt, auf europäischer Ebene den European Green Deal ambitioniert umzusetzen.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/nachhaltige-wege-aus-der-wirtschaftskrise>

Unsere neuen Mitglieder

Neuaufnahmen in die Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie vom 10.02. - 28.05.2020

Bunzel, Sophie (B.Sc.), FG-Eintritt: 26.02.2020

Dr. Czaja, Patrick, FG-Eintritt: 14.04.2020

Hosseyani, Pourya, FG-Eintritt: 02.03.2020

Dr. Isele, Katharina, FG-Eintritt: 13.02.2020

Kammerlander, Kaitlin Kim Karlotta (M.Sc.),
FG-Eintritt: 04.05.2020

Kerth, Katharina, FG-Eintritt: 10.02.2020

Dr. Knopf, Burkhard, FG-Eintritt: 18.05.2020

Dr. Kotthoff, Matthias, FG-Eintritt: 22.05.2020

Patzelt, Leila, FG-Eintritt: 11.05.2020

Schmider, Tobias (B.Sc.), FG-Eintritt: 23.04.2020

Steinhäuser, Lorin, FG-Eintritt: 05.03.2020

Prof. Dr. Warkotsch, Nadine, FG-Eintritt: 09.03.2020

Wrobel, Sonja (M.Sc.), FG-Eintritt: 05.05.2020

Geburtstage

Der Vorstand und die Redaktion der Mitteilungen unserer Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie gratulieren unseren Jubilaren aufs herzlichste

Geburtstagsliste Juli bis September 2020

60 Jährige

Dr. Birgit Faust, Geburtstag: 11.08.1960

Prof. Dr. Rita Triebkorn, Geburtstag: 21.09.1960

Thomas Schulz, Geburtstag: 22.09.1960

65 Jährige

Dr. Petra Steinbach, Geburtstag: 03.07.1955

Walter Maier, Geburtstag: 18.07.1955

70 Jährige

Dr. Fred Walkow, Geburtstag: 30.09.1950

75 Jährige

Dr. Hans Peter Köst, Geburtstag: 16.08.1945

Dr. Dietmar Lohmann, Geburtstag: 26.09.1945

80 Jährige

Prof. Dr. Rolf Kümmel, Geburtstag: 09.09.1940