



Mitteilungen der Fachgruppe

Umweltchemie und Ökotoxikologie

Gesellschaft Deutscher Chemiker

- Schadstoffmonitoring in Küstengewässern
- Analytik von Benzotriazol
- *Hyalella azteca* Biokon-zentrationstest (HYBIT)
- Neue Methoden der Mikroplastikanalyse
- Oxidativer Abbau von Phosphonaten
- Berichte von der Vorstandssitzung, der Mitgliederversammlung und der Jahrestagung
- Kurz vorgestellt: ALAB Analyselabor
- Kurznachrichten und Personalialia



4/2021

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:

Teilnehmer*innen am „Jungen Umweltforum (JUF)“, 6.09.2021

Editorial

94 Editorial

Originalbeiträge

- 95 **C. Engelke et al.:** Das Schadstoffmonitoring in den Küstengewässern des Landes Mecklenburg-Vorpommern zur Beurteilung der Gewässergüte
- 99 **H. Wackerbarth et al.:** Bestimmung von Benzotriazol in Gewässern mit plasmonischer on-site Analytik
- 103 **C. Schlechtriem, V. Kosfeld:** Der *Hyalella azteca* Biokonzentrationstest (HYBIT) als alternative Methode für die Bioakkumulationsbewertung
- 106 **R. Martin et al.:** Substanzspezifische Isotopenanalytik zur Untersuchung des oxidativen Abbaus von Amino(poly-)phosphonaten an Mangandioxid
- 111 **A.-K. Kniggendorf, B. Roth:** Optisches Analysesystem zur Trinkwasserkontrolle von Mikroplastik in Echtzeit
- 115 **C. Sommer et al.:** Was wir von einem Plasma über Mikroplastik lernen können

Aus der Fachgruppe

- 119 Bericht über das "Junge Umweltchemie Forum (JUF)" am 6.09.2021
- 119 Verleihung des Paul-Crutzen-Preises der Fachgruppe
- 119 Bericht aus dem Fachgruppen-Vorstand
- 120 Protokoll der Fachgruppen-Vorstandssitzung am 8. Oktober 2021
- 121 Protokoll der FG-Mitgliederversammlung am 15. Oktober 2021
- 122 Session „PFAS- Erfassung und Bewertung“ auf der Umwelt 2021

Kurz vorgestellt

- 125 ALAB Analyse Labor in Berlin

Informationen

Kurznachrichten

- 127 Update of the WHO Air Quality Guidelines
- 127 Results of the ELAPSE project
- 127 Langzeitentwicklung der Belastung der Ostsee durch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
- 128 PLoS ONE article: Mapping global inputs and impacts from human sewage in coastal ecosystems
- 129 Neue Vorschläge der EU-Kommission gegen Entwaldung, für Nachhaltigkeit und gesunde Böden
- 129 EU führt neue Grenzwerte für Blei in Lebensmitteln ein
- 130 EU-Horizon 2020 Project: PAPHILLONS
- 130 EU-Forschungsprojekt ZeroPM
- 131 Videoclip über Ökotoxikologie und den Projektverbund „BayÖkotox“
- 131 Inaugural Meeting of the Swiss Chemical Society's "Section Chemistry and the Environment"

Personalia

- 132 Eintritte in die FG 26.08.- 08.11.2021
- 132 Geburtstage 1. Quartal 2022

Liebe Mitglieder der Fachgruppe „Umweltchemie und Ökotoxikologie“,

„Der Herbst ist immer unsere beste Zeit“ hat angeblich schon Goethe gesagt. Mit unserer traditionell im September stattfindenden Fachgruppentagung gibt es für uns auf jeden Fall immer mindestens ein herbstliches Highlight. Die „Umwelt 2021“ fand dieses Jahr wieder in bewährter Zusammenarbeit mit dem SETAC GLB statt und bot vielfältige Einblicke in die aktuelle Forschung aus den Bereichen der Umweltchemie und Ökotoxikologie. Vielen Dank an alle Fachgruppen-Mitglieder, die sich in das wissenschaftliche Komitee und bei den Beiträgen eingebracht und damit die Tagung mit Leben gefüllt haben! Zum feierlichen Abschluss der Tagung wurde der Paul-Crutzen-Preis der Fachgruppe an Dr. Alexander Maximilian Voigt für seine Publikation „Association between antibiotic residues, antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in anthropogenic wastewater – An evaluation of clinical influences“ verliehen. Erstmals fand die Tagung online statt, die Kaffeepausen konnte man über Trember ebenfalls digital gemeinsam verbringen. So ganz können die digitalen Möglichkeiten den persönlichen Kontakt jedoch nicht ersetzen und so freuen wir uns bereits jetzt auf die „Umwelt 2022“, die im herbstlichen Emden stattfinden soll.

Im diesjährigen Herbst hat sich die Fachgruppentagung in eine Vielzahl spannender Fachgruppen-Veranstaltungen eingereiht. In der Woche vor der „Umwelt 2021“ haben wir gemeinsam mit der FG „Analytische Chemie“ im Rahmen des GDCh-Wissenschaftsforums eine Session zum Thema „Arzneimittel der Zukunft“ organisiert. Ausgehend von einer umfassenden Beschreibung der aktuellen Probleme mit Arzneimitteln in der Umwelt, insbesondere der mobilen Stoffe, wurden mögliche Lösungsansätze vorgestellt und engagiert diskutiert. Dabei reichten die Ansätze von Maßnahmen der Pharmaindustrie zur optimierten Abfallentsorgung oder betrieblichem Umweltmanagement über Forschung zu besser abbaubaren Pharmazeutika bis hin zu dem holistischen Ansatz, dass vielmehr die Ursachen von Zivilisationskrankheiten bekämpft werden müssen, um den Einsatz von Arzneimitteln zu reduzieren. Hier sind alle Disziplinen gefragt um Lösungen zu finden.

Direkt im Vorfeld der Fachgruppentagung fand das Junge Umweltchemie Forum (JUF) statt, das erstmals vom wissenschaftlichen Nachwuchs selbst organisiert wurde. Die jUCÖT hatte sich die Organisation als erstes Projekt vorgenommen und kann auf eine erfolgreiche Premiere zurückblicken. Nach einem Einführungsvortrag von Stefanie Wieck wurden von den jungen Forschenden eigene Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Die Möglichkeit einen Vortrag vor einem kleineren Publikum zu halten, wurde von einigen Teilnehmenden als Generalprobe für einen eigenen Vortrag bei der folgenden Fachgruppentagung genutzt. Auch zum Netzwerken war das JUF gut geeignet, mindestens ein Praktikum hat sich daraus ergeben. Wir sind gespannt auf die nächste Ausgabe 2022 in Emden!

Die Mitgliederversammlung fand am 15. Oktober ebenfalls online statt, das Protokoll ist in dieser Ausgabe der Mitteilungen zu finden. Neben dem Bericht aus dem Vorstand standen vor allem die vielfältige Arbeit in den Arbeitskreisen der Fachgruppe und die Aktivitäten der jUCÖT im Fokus. Nachdem die regelmäßigen Treffen der Arbeitskreise in den vergangenen Monaten alle online stattgefunden haben, laufen nun Diskussionen, ob und in welchem Rhythmus sich in der Zukunft Online- und Präsenztreffen abwechseln sollen. Die Erfahrungen deuten an, dass sich die beiden Varianten gut ergänzen könnten. Auch die in 2022 anstehende Vorstandswahl der Fachgruppe war ein Thema bei der Versammlung. Wir suchen mindestens eine Person, die aus dem Bereich der chemischen Industrie die Nachfolge von Markus Telscher antreten möchte, aber auch Personen aus den Bereichen Forschung und Behörden sind herzlich willkommen. Melden Sie sich gerne bei uns, wenn Sie Interesse haben, sich in die Arbeit der Fachgruppe einzubringen.

Wir hoffen, dass Sie den Herbst 2021 ebenfalls genossen haben und wünschen Ihnen eine spannende Lektüre der Mitteilungen!

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



Das Schadstoffmonitoring in den Küstengewässern des Landes Mecklenburg-Vorpommern zur Beurteilung der Gewässergüte

Clemens Engelke (clemens.engelke@lung.mv-regierung.de), Mario von Weber (mario.weber@lung.mv-regierung.de), Angela Nawrocki (angela.nawrocki@lung.mv-regierung.de), Dennis Gräwe (dennis.graewe@lung.mv-regierung.de), Jürgen Evert (juegen.evert@lung.mv-regierung.de), Marcus Barthel (marcus.barthel@lung.mv-regierung.de)

Abstract

In den Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns werden Schadstoffe zur Bewertung der Gewässergüte in den Medien Wasser, Sediment und Biota (Fische und Muscheln) durch das Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie überwacht. Die Oberflächengewässerverordnung gibt Umweltqualitätsnormen für eine Reihe von Stoffen vor. Darüber hinaus werden weitere Spurenstoffe, wie z.B. Arznei- und Pflanzenschutzmittel, gemessen, so dass insgesamt über 400 Einzelstoffe erfasst werden. Als Beispiele werden die Ergebnisse der Arzneimittelüberwachung im Wasser, insbesondere von Diclofenac, die Quecksilberergebnisse in Fischen sowie die zeitliche Entwicklung von PCB und g-HCH in Muscheln kurz dargestellt.

Einleitung

Die Güteüberwachung der Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns durch das Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie (LUNG M-V) ist eine unverzichtbare Grundlage für eine nachhaltige Gewässerbewirtschaftung und dient der Schaffung der Datengrundlage für die Berichtspflichten der EU Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), der EU Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (MSRL), sowie der zwischenstaatlichen Ostseeschutzkommission (HELCOM). Das Bundesland Mecklenburg-Vorpommern ist hierbei für die Überwachung seiner Küstengewässer (bis 12 Seemeilen) zuständig; die Überwachung der jenseits liegenden ausschließlichen Wirtschaftszone obliegt dem Bund. Die Überwachung der Schadstoffbelastung von Fischen und Meeresfrüchten, die zum Verzehr vorgesehen sind, wird durch das Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei (LALLF) durchgeführt.

Das Wasserhaushaltsgesetz und die Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2016) setzen die wasserbezogenen europäischen Richtlinien in deutsches Recht um. Im Bereich der Schadstoffüberwachung führt die OGewV in Anlage 8 die europaweit geltenden prioritären und sonstigen Schadstoffe, sowie in Anlage 6 die für Deutschland ermittelten flussgebietspezifischen Schadstoffe auf und definiert für diese Umweltqualitätsnormen (UQN). Für die 46 Stoffe bzw. Stoffgruppen der Anlage 8 sind die UQN in Wasser, aber z.T. auch in Biota angegeben. Bei den 67 Stoffen bzw. Stoffgruppen der Anlage 6 sind die UQN größtenteils in Wasser aber in Einzelfällen auch im Sediment zu überwachen. Daher erfolgt die Schadstoffüberwachung in den Küstengewässern Mecklen-

burg-Vorpommerns in den Medien Wasser, Sediment sowie Biota (Muscheln und Fische). Zusätzlich zu den in der OGewV vorgegebenen Stoffen werden weitere Stoffe bzw. Stoffgruppen überwacht, deren Konzentrationen in der Umwelt zur Beurteilung von möglichen Beeinträchtigungen benötigt werden. Zu diesen Spurenstoffen gehören u.a. Arzneimittel und Pflanzenschutzmittel sowie jeweils deren Abbauprodukte.

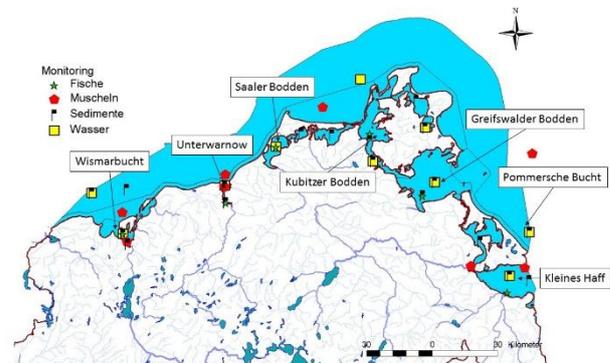


Abb. 1: Messstationen der Überwachung von Schadstoffen in den Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns in den Medien Fische, Muscheln, Sediment und Wasser.

Das Monitoringkonzept des Gewässerkundlichen Landesdienstes M-V (LM/LUNG M-V, 2016) führt die Bedürfnisse der unterschiedlichen EU-Richtlinien und weiterer nationaler und internationaler Verpflichtungen in eine einheitliche Gewässerüberwachung zusammen. In den Küstengewässern werden demnach Schadstoffe an insgesamt 10 Messstellen in Wasserproben, an 18 Messstellen in Sedimenten, an 8 Messstellen in Muscheln sowie an 6 Messstellen in Fischen überwacht (Abbildung 1). Im Folgenden werden Beispiele für die Ergebnisse der Überwachung im Wasser, in Fischen und Muscheln vorgestellt.



Abb. 2: Güteüberwachung der Küstengewässer. Links – Küstengewässerprobenahme mit Kranzwasserschöpfer, Mitte - Auf Eis gelagerter Fang von Flussbarschen, rechts - Muschelentnahme mittels biologischer Bodendredge (Foto links und rechts: Mario von Weber, Foto Mitte: Dennis Gräwe)

Arzneittelmonitoring im Wasser mit näherer Betrachtung des Wirkstoffes Diclofenac

Durch den Gebrauch von Arzneimitteln oder durch falsche Entsorgung gelangen die Wirkstoffe und Abbauprodukte in Gewässer. Daher ist die Untersuchung von Arzneimitteln in den Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns ein Teil des regelmäßigen Spurenstoffmessprogrammes (Abbildung 2), welches insgesamt etwa 300 Spurenstoffe umfasst.

Die ersten Untersuchungen von Arzneimitteln in den Küstengewässern M-Vs fanden 2007 statt. Ab 2009 wurden diese in das reguläre Schadstoffmonitoring aufgenommen. Bis 2020 wurden an insgesamt 24 Messstellen (den regulären zehn [Abbildung 1] sowie an ausgewählten zusätzlichen Messstellen) Proben entnommen und diese auf insgesamt 59 Wirkstoffe und Abbauprodukte untersucht. Für den Zeitraum 2007 bis 2020 fielen 7,5 % aller Einzelmessungen in den Küstengewässern positiv aus, wobei 31 der untersuchten Stoffe gefunden wurden. Bisher liegen für Arzneimittel keine UQN vor, es wurden jedoch für einige Wirkstoffe UQN-Vorschläge auf Grundlage ökotoxikologischer Erkenntnisse abgeleitet.

Einer der untersuchten Wirkstoffe ist das Schmerzmittel Diclofenac. Deutschlandweit liegen die Verbrauchsmengen mit etwa 85 t pro Jahr auf einem hohen Niveau (IMS HEALTH, 2015). Er wird in unterschiedlichen Formen angewendet (Salben, Zäpfchen, Tabletten und Injektionen), so dass ein Eintrag in das Abwasser direkt über das Abwaschen des Wirkstoffs von der Körperoberfläche wie auch durch Ausscheidungen erfolgt. Während im Körper der Wirkstoff umfänglich um- und abgebaut wird, werden beim Auftragen auf die Haut lediglich 6 % des Stoffes resorbiert (CIVITY, 2017). Der Rest wird durch Duschen und Waschen dem Abwasser zugeführt. Für Kläranlagen mit mechanisch-biologischer Abwasserbehandlung werden Eliminierungsleistungen zwischen 10 und 50 % berichtet (UBA, 2016), so dass ein beträchtlicher Anteil des Wirkstoffes mit dem behandelten Abwasser in die Fließgewässer eingeleitet und weiter in die Küstengewässer transportiert wird. Seit 2007 wurden in den Küstengewässern 19 Messstellen auf Diclofenac untersucht. An 11 Messstellen wurde der Wirkstoff nachgewiesen. Bezogen auf die Einzelmessungen lagen für 18 % der Proben positive Befunde vor, wobei Konzentrationen bis zu 0,445 µg/l gemessen wurden. Der aktuelle UQN-Vorschlag für Diclofenac in Küstengewässern ist ein Jahresdurchschnittswert von 0,005 µg/l. In den Jahren 2015 bis 2018, in denen eine Bestimmungsgrenze von 0,005 µg/l erreicht wurde, kann dieser zur Bewertung der gemessenen Konzentrationen herangezogen werden. In diesem Zeitraum wurden an den 8 Messstellen 12 Überschreitungen festgestellt (Abbildung 3). Davon wurden drei an der Messstation WB3 in der Wismarbuch und jeweils zwei im Kleinen Haff (KHM), in der Pommerschen Bucht (OB4) und in der Unterwarnow (UW4) ermittelt. Der höchste Jahresdurchschnittswert wurde jedoch im Greifswalder Bodden (GB19) 2018 mit 0,116 µg/l ermittelt. An den Messstationen mit Überschreitungen ist eine Schädigung von Organismen und Ökosystem aufgrund des Wirkstoffes Diclofenac nicht ausgeschlossen.

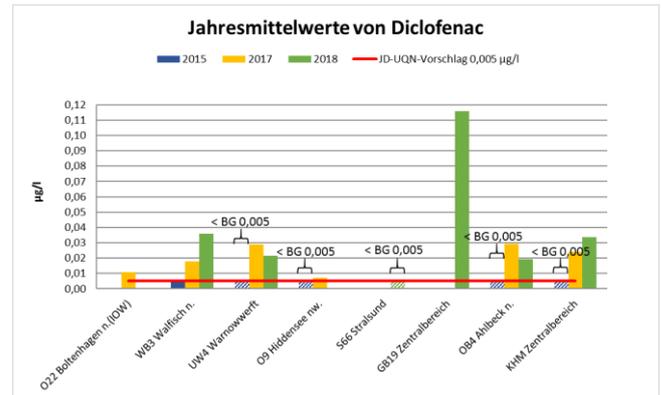


Abb. 3: Jahresmittelwerte von Diclofenac in µg/l an Küstengewässermessstellen Mecklenburg-Vorpommerns, 2015-2018, verglichen mit dem aktuellen Vorschlag für eine Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm.

Das Schadstoffmonitoring in Fischen und die Befunde für Quecksilber

Da die OGewV (2016) für bestimmte Stoffe UQN in Biota festlegt, wurden in Mecklenburg-Vorpommern ab 2013 Pilotuntersuchungen begonnen und schließlich ein landesweites Messnetz zur Überwachung von Schadstoffen in Fischen etabliert. Das Messnetz umfasst u.a. sechs innere Küstengewässer (Wismarbuch, Unterwarnow und Kleines Haff sowie Saaler, Kubitzer und Greifswalder Bodden), die zeitversetzt in einem dreijährigen Turnus untersucht werden (Abbildung 1). Die Vorgehensweise bei der Probengewinnung und -vorbereitung orientiert sich an der Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von UQN der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 2016).

Aus den Küstengewässern erfolgt die Probenahme im Rahmen des regulären Fischfangs mit Stellnetzen oder Reusen durch ortsansässige Berufsfischer (Abbildung 2). Jeweils im Spätsommer/Herbst werden von den Probenahmestellen möglichst zehn Fische einer Spezies (Flussbarsch, Brassen, Aalmutter) und einer Größenklasse entnommen. Die Probenaufbereitung, Altersbestimmung sowie Ermittlung der biometrischen Daten wird von sachverständigen Auftragnehmern durchgeführt. Von den Fischen jeder Messstelle werden Muskelfilet- und Leberproben für die Schadstoffanalytik entnommen und als separate Sammelproben zusammengefasst. Die chemische Spurenstoffanalytik umfasst fast 100 Einzelsubstanzen darunter Metalle, Organochlorpestizide, polybromierte Diphenylether, organische Zinnverbindungen und per- und polyfluorierte Alkylverbindungen sowie Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle. Darüber hinaus wird der Fettgehalt von Muskulatur und Leber bestimmt.

Auf Grundlage der Untersuchungen von 2014-2019 werden nachfolgend exemplarisch die Resultate zur Belastung der Fische mit Quecksilber präsentiert. Quecksilber wurde in allen Fischproben nachgewiesen. Dabei zeigt das Muskelgewebe stets eine höhere Belastung als die Lebern (Faktor 1,2-2,0). Entsprechend LAWA (2016) erfolgt der Abgleich der Biota-UQN für Fische mit den im Muskelgewebe detektierten Belastungen. Zukünftig soll dies durch Umrechnung auf den

Gesamtfisch-Gehalt (Multiplikation mit dem Faktor 0,75) erfolgen (LAWA 2020).

Mit Ausnahme einer Messstelle wird die für Quecksilber geltende UQN von 20 µg/kg Frischgewicht (FG) bei allen Proben überschritten. Es wurden meist die zwei- bis fünffachen Konzentrationen im Muskelgewebe gemessen (Abbildung 4). Dies bestätigt die für ganz Deutschland getroffene Entscheidung, von einer flächenhaften Überschreitung der Biot-UQN für Quecksilber auszugehen (LAWA, 2015). Als Hauptursache für die hohen Quecksilbergehalte in Fischen steht die historisch bedingte Quecksilberbelastung der Gewässersedimente in Verdacht (LAWA/LAI/LABO, 2016).

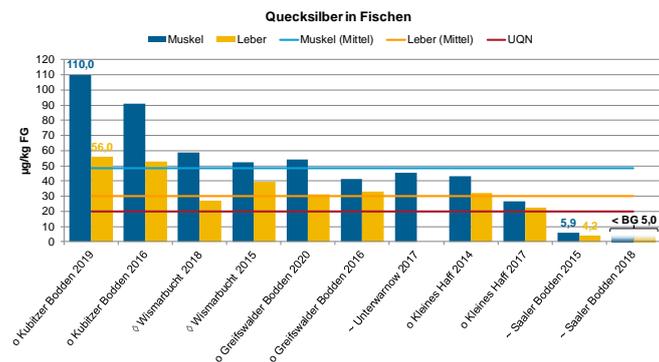


Abb 4: Quecksilber-Befunde in Fischen aus Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns im Abgleich mit der UQN – Legende: o = Flussbarsch, ◊ = Aalmutter, ~ = Brassen

Einzig Brassen aus dem Saaler Bodden (2015 und 2018) wiesen mit 5,9 µg/kg FG bzw. einem Gehalt kleiner 5,0 µg/kg FG (Bestimmungsgrenze) eine Belastung deutlich unterhalb der UQN auf (Abbildung 4). Dieser Befund deckt sich mit der Belastungssituation der Sedimente. So traf BACHOR (2005) in den Sedimenten der Darß-Zingster Boddenkette (zu denen der Saaler Bodden zählt) die geringsten mittleren Quecksilbergehalte der Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns an. Daneben ist zu bedenken, dass einzig für den Saaler Bodden Brassen für die Schadstoffanalytik verwendet wurden. In anderen Gewässern und Untersuchungen (BLADT & JANSEN, 2002; LALLF, 2015) wurde beobachtet, dass Brassen stets die geringsten Quecksilbergehalte aufwiesen.

Untersuchung von Schadstoffen in Muscheln und Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Konzentrationen von PCB und g-HCH

Das Monitoring zur Untersuchung von Wildmuscheln der Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns umfasst 6 Standorte, an denen seit 1994 Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) sowie 2 Standorte, an denen seit 2011 Zebromuscheln (*Dreissena sp.*) entnommen werden (Abbildung 1). Die Standorte sind so an der Küste verteilt, dass unterschiedliche Salzgehalte und Belastungsgradienten erfasst werden. Pro Standort wird mit einer biologischen Bodendredge (Abbildung 2) je eine Probe an drei unterschiedlichen Stellen des Gewässers entnommen. Pro Probe werden 150 bis 200 Muscheln etwa

gleicher Größe ausgesammelt, gewogen und gemessen. Das Muschelfleisch wird aus den Schalen gelöst, homogenisiert und zunächst bei -20°C eingefroren, bevor später die Analytik erfolgt.

Die Palette der untersuchten Schadstoffe umfasst derzeit rund 70 Einzelelemente bzw. -stoffe. Von Anfang an wurden Spurenmetalle und Arsen, ausgewählte Organochlorpestizide und polychlorierte Biphenyle (PCB) untersucht, später kamen polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und organische Zinnverbindungen hinzu. Aktuell werden auch Methyl-Quecksilber, weitere Organochlorpestizide sowie polybromierte Diphenylether und Chloralkane analysiert.

Ziel der Untersuchungen ist die Erfassung der räumlichen und zeitlichen Variabilität sowie von Trends der Schadstoffkonzentrationen. Muscheln eignen sich sehr gut als Organismen für diese Untersuchungen, da sie standorttreu sind und durch ihre hohe Filtrationsleistung mit Schadstoffen beladene Schwebstoffe aufnehmen und diese in ihrem Gewebe anreichern. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen z.T. deutliche regionale Unterschiede und Gradienten in der Belastung. So sind die Muscheln aus Gewässern mit Einträgen aus der maritimen Industrie (Werften, Häfen) sowie aus Kläranlagen und Flüssen höher mit Schadstoffen belastet als Muscheln aus Gewässerbereichen der Außenküste der Ostsee.

Ein Beispiel ist die Konzentration der Summe der PCB in Muscheln aus der inneren Wismarbucht, die im Durchschnitt etwa fünfmal höher ist als in Muscheln nördlich der Insel Poel in der äußeren Wismarbucht (Abbildung 5). PCB wurden bis in die 1980er Jahre vor allem in Transformatoren, elektrischen Kondensatoren, in Hydraulikanlagen sowie als Weichmacher verwendet. Obwohl die Anwendung von PCB bereits 1978 in Deutschland und 2001 weltweit verboten wurde, findet man auch heute noch erhebliche Konzentrationen in Muscheln belasteter Regionen wie der inneren Wismarbucht (Abbildung 5).

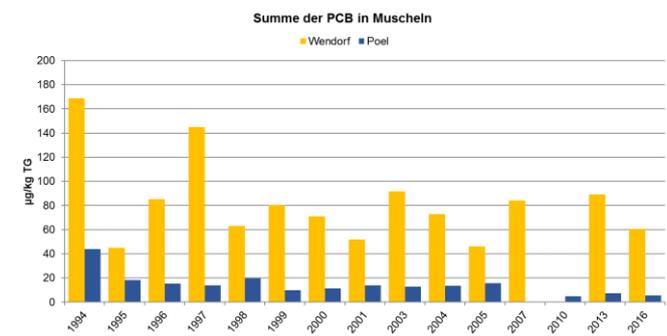


Abb. 5: Entwicklung der Konzentration der Summe der PCB in Muscheln an den Messstellen Wendorf und Poel von 1994 bis 2016.

Ein anderes Beispiel ist die Entwicklung der Konzentrationen des Insektizids Hexachlorcyclohexan, auch als Lindan bezeichnet. In Deutschland durfte Lindan seit 1980 nur noch in Form von isomerenreinem Gamma-Hexachlorcyclohexan als Fraß- und Kontaktgift eingesetzt werden und wurde seit 1984 in der

BRD, und seit 1989 in der DDR nicht mehr hergestellt. Die Konzentration von Lindan in den Muscheln ist etwa gleich hoch in den untersuchten Gewässerbereichen. Nach Inkrafttreten der Maßnahmen nahm die Konzentration in den Muscheln bis Mitte der 1990er Jahre deutlich ab und liegt seit dem unter 1 µg/kg Trockenmasse (Abbildung 6).

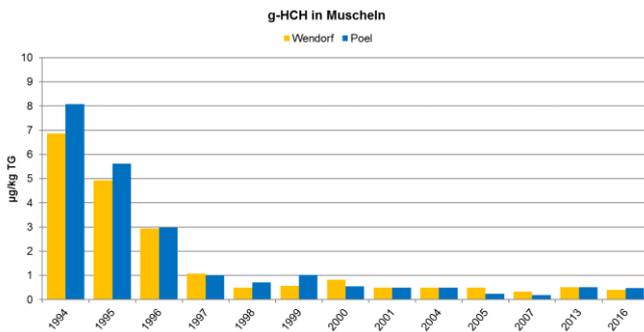


Abb. 6: Entwicklung der Konzentration von g-HCH (Lindan) in Muscheln an den Messstellen Wendorf und Poel von 1994 bis 2016.

Abschluss

In diesem Beitrag konnte nur kurz und exemplarisch auf die Schadstoffüberwachung in den Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns eingegangen werden. Für mehr Details wird auf die existierenden und in Vorbereitung befindlichen Berichte auf der Internetseite des LUNG verwiesen (https://www.lung.mv-regierung.de/insite/cms/umwelt/wasser/gewaesserguete/gewaesserguete_schadstoffe.htm).

Danksagung

Wir bedanken uns sehr für die Mitarbeit und das Engagement des Kollegiums der Staatlichen Ämtern für Landwirtschaft und Umwelt sowie des LUNG-Labors. Ohne ihre Arbeit hätten wir weder Proben noch Daten.

Quellen

- BACHOR, A. (2005): Nährstoff- und Schwermetallbilanzen der Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns unter besonderer Berücksichtigung ihrer Sedimente. – Schriftenreihe des Landesamtes für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern, Heft 2/2005, Güstrow, 219 S.
- BLADT, A. & JANSEN, W. (2002): Monitoring zur Rückstandsanalyse von Fischen aus Binnen- und Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns. - Mitteilungen der Landesforschungsanstalt für Landwirtschaft und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern, Heft 26, 66-78.
- CIVITY Management Consultants (Hrsg.) (2017): Arzneimittelverbrauch im Spannungsfeld des demografischen Wandels, Berlin
- IMS HEALTH (2015): Verbrauchszahlen ausgewählter Humanarzneimittel (2002-2013), IMS AG, Cham Switzerland
- LALLF (2015): Fische aus dem Schaalsee, Untersuchung auf Schadstoffe und Kontaminanten. - Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern (LALLF), Fischerei & Fischmarkt in MV, 1/2015, S. 18-19.

- LAWA (2015): Textbaustein, Sachstandsdarstellung und Begründung der flächenhaften Überschreitung der Umweltqualitätsnorm für Quecksilber (PDB WRRL-2.1.5). - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Ausschuss Oberirdische Gewässer und Küstengewässer (AO), Stand 20.05.2015, 7 S.
- LAWA (2016): Rahmenkonzeption Monitoring, Teil B, Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen, Arbeitspapier IV.3, Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen gemäß RL 2008/105/EG, geändert durch 2013/39/EU. - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Ausschuss Oberirdische Gewässer und Küstengewässer (AO), Ausarbeitung des LAWA-AO-Expertenkreises „Stoffe“, Stand: 27.10.2016, 11 S.
- LAWA (2020): Rahmenkonzeption Monitoring, Teil B, Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen, Arbeitspapier IV.3, Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen nach der Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373). - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Ausschuss Oberirdische Gewässer und Küstengewässer (AO), Ausarbeitung des LAWA-AO-Expertenkreises „Stoffe“, Stand: 14.02.2020, 11 S.
- LAWA/LAI/LABO (2016): Bericht zum Kenntnis- und Diskussionsstand betreffend Quecksilberbelastungen in Gewässern und diesbezügliche Relevanz luftbürtiger Quellen. – 2. Bericht der Adhoc-Arbeitsgruppe LAWA, LAI, LABO betreffend Hg-Belastungen, Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft für Immissionsschutz (LAI), Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), 61 S.
- LM/LUNG M-V (2016): Monitoringprogramm zur Überwachung der Oberflächengewässer und des Grundwassers in Mecklenburg-Vorpommern im Zeitraum 2016-2021. Hrsg: Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz Mecklenburg-Vorpommern & Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern. https://www.lung.mv-regierung.de/dateien/messnetzkonzept_2016_onlineversion.pdf
- OGewV (2016): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV) vom 20.06.2016, BGBl. I S. 1373.
- Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. - Abl. der Europäischen Union L226, 1-17.
- UBA (2016): Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer – Phase 2, UBA-Texte 60/2016, Dessau-Roßlau

Korrespondenzadresse

Dr. Clemens Engelke
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie
Mecklenburg-Vorpommern
Abteilung 3: Geologie, Wasser und Boden
Dezernat 330: Gewässergüte von Fließ- und Küstengewässern
Goldberger Straße 12b
18273 Güstrow
Tel.: 03843 777 330
E-Mail: clemens.engelke@lung.mv-regierung.de



Bestimmung von Benzotriazol in Gewässern mit plasmonischer on-site Analytik

Hainer Wackerbarth^a (hainer.wackerbarth@ifnano.de), Christoph Lenth^a (christoph.lenth@ifnano.de), Georgios Ctistis^a (georgios.ctistis@ifnano.de), Florian Wieduwilt^a (florian.wieduwilt@ifnano.de), Norbert Konrad^b (NKonradt@swd-ag.de)

^a Institut für Nanophotonik Göttingen, Hans-Adolf-Krebs-Weg 1, 37077 Göttingen

^b Qualitätsüberwachung Wasser, Stadtwerke Düsseldorf AG, Wiedfeld 50, 40589 Düsseldorf

Abstract

In den letzten Jahren wurde die Industriechemikalie 1H-Benzotriazol (BTA) weltweit in fast allen Oberflächengewässern als relevante Kontamination beobachtet. Diese mobile und persistente Verbindung lässt sich nur mit aufwendigen Techniken analysieren, die ungeeignet für ein flächendeckendes Monitoring sind. Hier werden erste Ergebnisse einer plasmonischen on-site Analytik für die Detektion von BTA vorgestellt. Dazu wurde die Adsorption von BTA an die erforderlichen nanostrukturierten Silber- und Goldoberflächen erforscht. Mit einem mobilen Raman-Gerät und einer kommerziell hergestellten plasmonischen Oberfläche konnten in einer realen Abwasserprobe 17,6 µg BTA innerhalb von 15 Minuten detektiert werden.

Einleitung

1H-Benzotriazol (BTA) ist eine weltweit verbreitete Industriechemikalie, die seit über 70 Jahren als Korrosionsschutzmittel, in Kühlfüssigkeiten, Frostschutzmitteln, Enteisungsmitteln sowie in Entkalkungsmitteln eingesetzt wird. Die Europäische Chemikalienagentur warnt, dass BTA giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung ist und für den Menschen gesundheitsschädlich (ECHA 2021). 2018 wurde erstmals belegt, dass Flohkrebse BTA anreichern (Munz et al. 2018). In den letzten Jahren wurde BTA in fast allen Oberflächengewässern als relevante Kontamination festgestellt. So sind im Rhein bei Düsseldorf zwischen 0,2 und 1,2 µg/L bestimmbar. In Schweizer Flüssen und Seen wurden Gehalte von 0,1 bis 5,4 µg/L detektiert (BAFU 2009). Doch nicht nur in Europa werden hohe Kontaminationen beobachtet. Auch im Haihe River System im Einzugsbereich von Peking mit 20 Millionen Menschen, wurden bis zu 1,1 µg/L gefunden (Heeb et al. 2012). Kläranlagen schaffen es nicht, BTA zufriedenstellend aus dem Wasser zu entfernen, da es schwer abbaubar ist. Dadurch gelangt BTA in Flüsse und Seen und somit schließlich in das Uferfiltrat und ohne weitere Aufbereitung in das Trinkwasser. In Deutschland stammen 30,8% des Trinkwassers aus Oberflächenwasser (BDEW 2021). Wegen der immensen Bedeutung für die Trinkwasserversorgung ist die Trinkwasseranalytik von besonderem Interesse. Die Wasserversorger, die sich im Zuge des Europäischen Fluss Memorandum (ERM 2020) mit dem Thema auseinandergesetzt haben, streben eine Maximalkonzentration von 0,1 µg/l an. Dieser Wert ist nur mit aufwendigen Verfahren zu erreichen, wie z. B. einer Kombination aus Ozon und Aktivkohle (Konradt et al. 2021). Dieser Sachverhalt stellt ein gravierendes Hindernis für eine sichere, nachhaltige Trinkwasserversorgung dar, so dass ein zu-

nehmender Handlungsbedarf besteht (van der Hoek et al. 2014).

Monitoring ist ein wichtiges Mittel zur Dokumentation der Gewässerverunreinigungen, um eine Basis für Qualitätsverbesserungen der Oberflächenwässer zu erreichen, wie es die europäische Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) vorsieht. Die derzeit eingesetzten Verfahren zur Untersuchung von Spurenstoffen sind jedoch sehr aufwändig und damit kostenintensiv. Der Nachweis von BTA erfolgt meist im Labor mittels HPLC/MS/MS-Methoden (Weiss und Reemtsma 2005). Daher wird ein schnelles on-site Verfahren für die zeitnahe Ausweitung des Monitorings benötigt.

Die Raman-Spektroskopie ist eine optische Methode, um Stoffe schnell und ohne Probenvorbereitung zu identifizieren, die industriell weite Anwendung findet. Robuste und tragbare Raman-Geräte sind dabei ideal für die Vor-Ort-Analytik geeignet. Ein entscheidender Vorteil ist, dass Wasser so gut wie keine Signale im Raman-Spektrum erzeugt, so dass die Methode für die Analyse von wässrigen Proben prädestiniert ist. Eine der wichtigsten Forschungsaufgaben im Bereich der Raman-Spektroskopie ist die Verringerung der Nachweishgrenzen. Die von der Industrie erzielten Verbesserungen der Raman-Spektrometer durch Erhöhung des Lichtdurchsatzes und ausgefeilte Detektoren reichen nicht, um Spurenanalytik im µg/l-Bereich und darunter zu betreiben. Daher wird an sogenannten erweiterten Raman-Techniken geforscht, um die inhärent schwache Quanteneffizienz zu kompensieren.

Eine dieser Techniken basiert auf der 1974 entdeckten oberflächenverstärkten Raman-Streuung (SERS engl. für surface-enhanced Raman scattering), mit der auch die SERS-basierte Spurenanalytik entstand (Fleischmann et al. und Hendra 1974). Hierbei wird ausgenutzt, dass sich in Metallen sogenannte Oberflächenplasmonen anregen lassen. Plasmonen kann man sich als Schwingungen von Elektronen vorstellen, die relativ zu den positiven Atomrümpfen oszillieren. An nanostrukturierten Edelmetall-Oberflächen entstehen an den Strukturkanten Feldüberhöhungen, die dazu führen, dass die unelastisch gestreuten Ramansignale um mehrere Zehnerpotenzen erhöht werden. Zusätzlich tragen auch chemische Effekte (first layer effect) zur Erhöhung des Streuquerschnittes bei, spielen allerdings nur eine untergeordnete Rolle (Schlücker 2014). Abbildung 1 visualisiert den Effekt der lokalen Feldüberhöhung. Es werden nur die Raman-Signaturen der Moleküle verstärkt, die innerhalb der Feldüberhöhungen adsorbiert sind, hier beispielsweise an den Kanten und Stufen. Betrachten wir eine einzelne Nanoantenne, so

hängt die Verstärkung von ihrer Größe, Form und Materialeigenschaft ab.

Bereits 1997 gelang dabei die Detektion von einzelnen Molekülen (Nie und Emory 1997). An dieser Methodik wurde und wird, getrieben durch Fortschritte im Bereich der Nanotechnologie und Plasmonik, sehr intensiv geforscht. Am IFNANO wurde intensiv die Detektion von Sprengstoffen wie Trinitrotoluol und Triazetontriperoxid erforscht (Wackerbarth et al. 2010a,b).

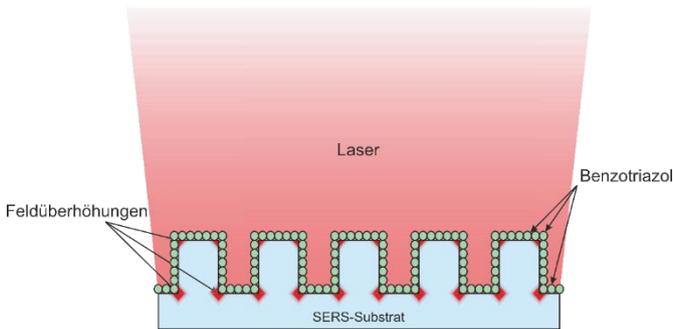


Abb.1: Schematische Darstellung der Feldüberhöhungen an einem nanoskaligen plasmonischen Substrat belegt mit BTA.

Zahlreiche Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit der Optimierung der Strukturen, um die Ramansignale zu verstärken und somit möglichst niedrige Nachweisgrenzen zu erzielen. Es wurden unterschiedliche Herstellungsverfahren dieser sogenannten SERS-aktiven Oberflächen bzw. SERS-Substrate entwickelt und charakterisiert (Perney et al. 2006; Fan et al. 2011; Mosier-Boss 2017). Dabei unterscheidet man zwischen Nanopartikeln und nanostrukturierten Substraten, die inzwischen beide kommerziell erhältlich sind.

Damit lässt sich festhalten, dass es zwar geeignete Vor-Ort-Raman-Geräte und kommerzielle SERS-Substrate gibt, jedoch noch keine relevante Anwendung außerhalb von Forschungslaboren. Das liegt daran, dass die meisten analytisch relevanten Stoffe so gut wie keine Affinität zu nackten Silber- oder Goldoberflächen haben und als Spurenstoff in einem Gemisch vorliegen. Diese Affinität ist allerdings erforderlich um den Analyten, hier BTA, an der nanostrukturierten Oberfläche im Bereich der Feldüberhöhungen zu adsorbieren. Denn nur dort werden die Raman-Signaturen durch die Plasmonik verstärkt. Im Falle eines Gemisches sollte möglichst selektiv der Analyt an diesen Stellen adsorbieren, denn sonst werden die Signale von anderen Raman-aktiven Substanzen überlagert. Nach der Erzeugung von plasmonischen Nanostrukturen und dem Verständnis um die stattfindenden Wechselwirkungen sind für den Einsatz in der Analytik noch die Fragen der Kinetik der Adsorption an den Nanostrukturen und die Genauigkeit der Messung zu klären.

Plasmonische Substrate

Am IFNANO wurden bereits zahlreiche kommerzielle und selbsthergestellte SERS-Substrate untersucht. Beispielsweise

wurde eine nicht-deterministische Struktur durch UV-Laserpulse entwickelt (Christou et al. 2010). Für die BTA-Detektion wurde ein Substrat unseres langjährigen Kooperationspartners AMO GmbH sowie kommerzielle Substrate von AtoID und Silmeco untersucht.

Die hauptsächlich verwendeten SERS-Substrate (AMO C7) wurden auf Siliziumdioxid hergestellt. Die SERS-aktiven Strukturen wurden dabei durch das sogenannte soft-UV-nanoimprint-Verfahren in Amonil-Resist auf Glaswafern erzeugt (Barnett et al. 2017). Die daraus resultierenden konischen, nanoskaligen Säulenstrukturen sind in der REM-Aufnahmen in Abbildung 2(a) dargestellt, wobei eine geneigte Aufsicht der Säulen in einem Winkel von 15° zu sehen ist. Die Proben zeigen ein rechteckiges Gittermuster der Säulen mit einer Zwischenraumgröße von 375 nm, einem Säulendurchmesser von etwa 200 nm und einer Säulenhöhe von 337 nm. Die aktive Fläche eines einzelnen Substrats beträgt 7x11 mm².

Des Weiteren wurde die Anwendbarkeit von zwei kommerziellen SERS-Substraten für den Nachweis von BTA untersucht. Zum einen die "SERStrate"-Substrate der Firma Silmeco (<https://www.silmeco.com>, Dänemark), die aus mit Gold oder Silber beschichteten Silizium-Nanosäulen bestehen (Schmidt et al. 2012). Sie verfügen über eine aktive Fläche von 4x4 mm² (s. Abbildung 2(b)). Die Herstellung dieser Substrate erfolgt in einem zweistufigen Prozess: Zuerst werden die Silizium-Nanosäulen durch maskenloses Trockenätzen hergestellt, gefolgt von der Elektronenstrahlverdampfung von Gold oder Silber zur Beschichtung des Siliziums. Die resultierende Struktur ist hier wieder teilweise geordnet mit Säulengrößen von 200 nm Höhe und 100 nm Durchmesser. Als weitere kommerziell erhältliche Substrate wurden die der Firma AtoID (<http://www.atoid.com>, Litauen) verwendet. Es gibt zwei Versionen, die sich durch die Metallbedeckung unterscheiden. Die "MatoS"-Substrate besitzen eine Goldbeschichtung, während die "RandaS"-Substrate mit Silber beschichtet sind. Die aktive SERS-Fläche von 5x3 mm² wurde mittels Ultrakurzpuls-Laserablation direkt auf dem silber- bzw. Goldbeschichteten Natronkalk-Glassubstrat hergestellt (Aleknavičienė et al. 2022). Die resultierende Struktur ist stochastisch strukturiert mit charakteristischen Merkmalen in der Größenordnung von einigen Nanometern bis hin zu einem Mikrometer (s. Abbildung 2(c)).

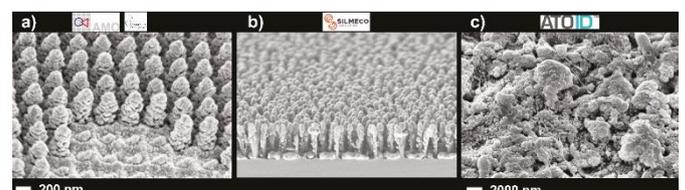


Abb. 2: Visualisierung der Nano-Strukturen auf den Oberflächen verschiedener SERS-Substrate mittels Bildgebung durch ein Raster-Elektronenmikroskop: a) Neigungswinkelansicht des nanostrukturierten Substrates AMO C7. Der Säulendurchmesser beträgt 200 nm und die Säulenhöhe 337 nm. b) Seitenansicht eines nanostrukturierten SERStrate-Substrates von Silmeco. c) Neigungswinkelansicht eines RandaS-Substrates von AtoID.

Oberflächenverstärkte Raman-Messungen an Benzotriazol
 BTA besteht aus einem Benzolring und einem anellierten 1,2,3-Triazolring, der vermutlich dafür verantwortlich ist, dass sich BTA eine gute Adsorption auf edleren Metallen wie Kupfer, Silber und Gold zeigt. Der Mechanismus ist komplex. Bei Kupfer wurden lineare, polymere Kupfer(I)BTA-Komplexe nachgewiesen, die nicht auf eine Monoschicht beschränkt sind, sondern weiterwachsen können und bis zu tausend Å dicke Filme bilden können. Bei einer Orientierung der BTA-Moleküle nehmen sie einen 90° Winkel zur Oberfläche der Metallschicht ein, wobei der Triazolring auf die Kupferoberfläche weist (Finšgar und Milošev 2010). Über die Struktur der Silber- und Gold-Komplexe ist wenig bekannt (Schaltin et al. 2012). Für die Messungen wurde das BTA in ultrareinem Wasser gelöst, wobei es abhängig vom pH-Wert als unterschiedliche Spezies (Kation, ungeladene Verbindung oder Anion) vorkommt. So wurde zunächst das Adsorptionsverhalten bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht.

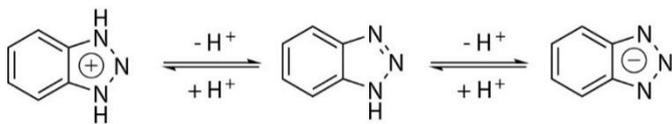


Abb. 3: Positiv geladenes (links), neutrales (mittig) und negativ geladenes (rechts) BTA, wie es bei verschiedenen pH-Werten in wässriger Lösung vorliegt.

Aufgrund der dabei entstehenden unterschiedlichen Strukturen (s. Abbildung 3), erwartet man leicht unterschiedliche Spektren. Die spektrale Signatur bzw. der Fingerabdruck von BTA in den Spektren ist in Abbildung 4 dargestellt.

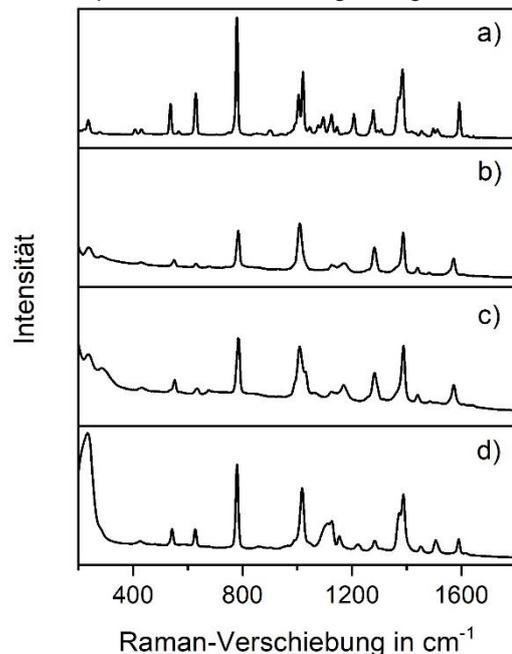


Abb. 4: BTA-Spektren gemessen auf dem Substrat RandaS bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm. a) Raman-Spektrum von BTA. b)-d) SERS-Spektren von BTA gelöst in Wasser unter verschiedenen pH-Wert-Bedingungen: b) basisch pH 10,98, c) neutral, pH 7,01 und d) sauer pH 1,04.

Aufgrund der dabei entstehenden unterschiedlichen Strukturen (s. Abbildung 3), erwartet man leicht unterschiedliche Spektren. Die spektrale Signatur bzw. der Fingerabdruck von BTA in den Spektren ist in Abbildung 4 dargestellt. Auffallend ist die intensive breite Bande im niederfrequenten Bereich unter sauren Bedingungen (bei 225 cm^{-1}). Laut Literatur weist diese auf die Bildung eines Silberkomplexes hin. Grundsätzlich adsorbiert das BTA unter sauren, neutralen und basischen Bedingungen. Dies ist durchaus relevant für den Einsatz in der Vor-Ort-Analytik, da Schwankungen von einigen Zehntel pH-Wert bei Oberflächenwässern jahreszeitlich bedingt auftreten.

In einem nächsten Schritt wurde die Adsorptionskinetik bestimmt. Dazu wurden zahlreiche Spektren (s. Abbildung 5) zeitabhängig aufgenommen. Auf der rechten Seite der Abbildung 5, ist deutlich das Anwachsen der Bande bei 783 cm^{-1} zu erkennen. Auf der linken Seite ist die Signalfäche der Bande und somit deren Intensität in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Es wird eine stetige Zunahme der Intensität, die eine Zunahme der Konzentration von BTA an der Oberfläche entspricht, beobachtet.

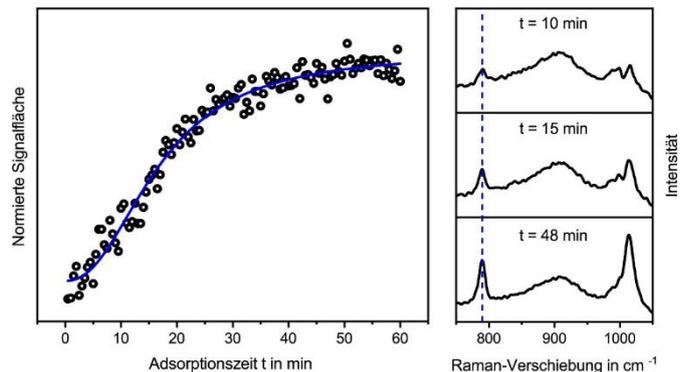


Abb. 5: Zeitaufgelöstes Adsorptionsverhalten von BTA auf dem SERS-Substrat C7 bei Raumtemperatur. Zu jedem Zeitpunkt t wurde ein Spektrum aufgenommen und die Peakfläche der Benzolring-Atmungsmode bei 783 cm^{-1} gegen die Zeit aufgetragen. Rechts: Spektren zu drei verschiedenen Zeiten.

Nach 15 min sind ca. 50% des maximalen Signals erreicht, ab 48 min zeigt der Verlauf eine Sättigung (Wieduwilt et al. 2020). Der Verlauf der Zunahme kann mit einer Hill-Langmuir-Funktion beschrieben werden. Anhand von Konzentrationsreihen konnten mit dem AMO C7 und dem Silmeco Silber Substrat Konzentrationen von 17,6 $\mu g/l$ in 15 min erfasst werden. Interessanterweise konnten ebenfalls 17,6 $\mu g/l$ mit einem Vor-Ort-Ramangerät und in einer realen Abwasserprobe mit dem Silmeco Silbersubstrat bestimmt werden. Die Abwasserproben stammten von dem Wasserwerk in Ochtrup und wurden bei der Entwässerung nach einem Ausflockungsfiltrationsschritt genommen.

Fazit

Die Wasserversorger sind sehr interessiert an einem empfindlichen und stabilen Detektor für das BTA, weil es einer der

konzentrationsmäßig wichtigsten Spurenstoffe aus dem Bereich der Industriechemikalien ist und, mit Einschränkungen, ein Indikator für die Änderung der Belastung des Rohwassers ist.

Für das Trinkwasser gilt in Deutschland ein gesundheitlicher Orientierungswert (GOW) von 3 µg/l (GOW 2021). Im Uferfiltrat sind wie oben aufgeführt im Mittel 0,5 µg/l BTA (Spannweite 0,1 bis 1,5 µg/l) und in der gleichen Größenordnung das 4-Methyl-1H-Benzotriazol zu erwarten. Insofern stimmen die Ergebnisse mit ca. 10 µg/l nach 50 min des plasmonischen Sensors zuversichtlich, diese Nachweisgrenzen noch zu erreichen. Es wird aktuell daran geforscht, sowohl die Resonanz von Oberflächenplasmonen und eingestrahltm Laserlicht als auch die Diffusion der BTA-Moleküle zu der plasmonischen Oberfläche zu optimieren, um die genannten Nachweisgrenzen in angemessener Zeit zu erreichen.

Referenzen

- Aleknavičienė, I. et al. (2022) 'Low-cost SERS substrate featuring laser-ablated amorphous nanostructure', *Applied Surface Science*, 571, 151248. doi.org: 10.1016/j.apsusc.2021.151248.
- BAFU – Bundesamt für Umwelt (2009): Mikroverunreinigungen in den Gewässern. Erhältlich unter: <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/wasser/publikationen-studien/publikationen-wasser/mikroverunreinigungen-in-den-gewaessern.html> (Letzter Zugriff: 07 November 2021).
- Barnett, J. et al. (2017) 'Highly periodic Au nano-disc arrays for plasmon-resonant SERS structures on fused silica using UV-NIL based double-layer lift-off process', *Microelectronic Engineering*, 172, 45–48. doi: 10.1016/j.mee.2017.02.020.
- BDEW – Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V. Wasserfakten im Überblick (2021): Wasserfakten im Überblick. Erhältlich unter: <https://www.bdew.de/service/daten-und-grafiken/wasser-fakten-im-ueberblick/> (Letzter Zugriff: 07 November 2021).
- Christou, K. et al. (2010) 'Fabrication and characterization of homogeneous surface-enhanced Raman scattering substrates by single pulse UV-laser treatment of gold and silver films', *Langmuir*, 26, 18564–18569. doi: 10.1021/la103021g.
- ECHA – European Chemicals Agency (2021): Substance Infocard Benzotriazole. Erhältlich unter: <https://echa.europa.eu/de/substance-information/substanceinfo/100.002.177> (Letzter Zugriff: 07 November 2021).
- ERM – Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung (2020). Erhältlich unter: <https://www.iawr.org/timm/download.php?file=data/docs/aktuell/european-river-memorandum-2020-de.pdf> (Letzter Zugriff: 07 November 2021).
- Fan, M., Andrade, G. F. and Brolo, A. G. (2011) 'A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry', *Analytica Chimica Acta*, 693, 7–25. doi: 10.1016/j.aca.2011.03.002.
- Finšgar, M. and Milošev, I. (2010) 'Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review', *Corrosion Science* 52, 2737–2749. doi:10.1016/j.corsci.2010.05.002.
- Fleischmann, M., Hendra, P. J. and McQuillan, A. J. (1974) 'Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode', *Chemical Physics Letters*, 26, 163-166. doi: 10.1016/0009-2614(74)85388-1.
- Heeb, F. et al. (2012) 'Organic micropollutants in rivers downstream of the megacity Beijing: Sources and mass fluxes in a large-scale wastewater irrigation system', *Environmental Science & Technology*, 46(16), 8680–8688. doi: 10.1021/es301912q.
- Konradt, N. et al. (2021) 'Removal of trace organic contaminants by parallel operation of reverse osmosis and granular activated carbon for drinking water treatment', *Membranes*, 2021, 11, 33. doi:10.3390/membranes11010033.
- Mosier-Boss, P. A. (2017) 'Review of SERS substrates for chemical sensing', *Nanomaterials*, 7, 142. doi: 10.3390/nano7060142.
- Munz, N. A. et al. (2018) 'Internal concentrations in gammarids reveal increased risk of organic micropollutants in wastewater-impacted streams', *Environmental Science & Technology*, 52(18), 10347–10358. doi: 10.1021/acs.est.8b03632.
- Nie, S. and Emory, S.R. (1997) 'Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering', *Science*, 275, 1102. doi: 10.1126/science.275.5303.1102.
- Perney, N. M. B. et al. (2006) 'Tuning localized plasmons in nanostructured substrates for surface-enhanced Raman scattering', *Optics Express*, 14, 847–857. doi: 10.1364/OPEX.14.000847.
- Schaltin, S. et al. (2012) 'High current density electrodeposition from silver complex ionic liquids', *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 1706–1715. doi: 10.1039/C2CP22987K.
- Schlücker, S. (2014) 'Surface-enhanced Raman spectroscopy: Concepts and chemical applications', *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 4756–4795. doi: 10.1002/anie.201205748.
- Schmidt, M. S., Hübner, J. and Boisen, A. (2012) 'Large area fabrication of leaning silicon nanopillars for surface enhanced Raman spectroscopy', *Advanced Materials*, 24(10), OP11–OP18. doi: 10.1002/adma.201103496.
- GOW – Umweltbundesamt (2019): Liste nach GOW bewerteten Stoffe. Erhältlich unter: <https://www.umweltbundesamt.de/dokument/listenach-gowbewerteten-stoffe> (Letzter Zugriff: 07 November 2021).
- van der Hoek, J. P. et al. (2014) 'Drinking water treatment technologies in Europe: state of the art - challenges - research needs', *Journal of Water Supply: Research and Technology–AQUA*, 63.2, 124–129. doi: 10.2166/aqua.2013.007.
- Wackerbarth, H. et al. (2010a) 'Challenge of false alarms in nitroaromatic explosive detection - a detection device based on surface-enhanced Raman spectroscopy', *Applied Optics*, 49(23) 4367–4371. doi: 10.1364/AO.49.004367.
- Wackerbarth, H. et al. (2010b) 'Detection of explosives based on surface-enhanced Raman spectroscopy', *Applied Optics*, 49(23) 4362–4366. doi: 10.1364/AO.49.004362.
- Weiss, S. and Reemtsma, T. (2005) 'Determination of benzotriazole corrosion inhibitors from aqueous environmental samples by liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry', *Analytical Chemistry*, 77(22), 7415–7420, doi: 10.1021/ac051203e.
- Wieduwilt, F. et al. (2020) 'Evaluation of an on-site surface enhanced Raman scattering sensor for benzotriazole', *Scientific Reports*, 10, 8260. doi: 10.1038/s41598-020-65181-z

Korrespondenzadresse

Dr. Hainer Wackerbarth
Photonic Sensor Technology
Institut für Nanophotonik Göttingen e. V.
Hans-Adolf-Krebs-Weg 1
37077 Göttingen
Tel.: +49 (0)551/5035-58
Fax: +49 (0)551/5035-99
E-Mail: hainer.wackerbarth@ifnano.de



Der *Hyalella azteca* Biokonzentrationstest (HYBIT) als alternative Methode für die Bioakkumulationsbewertung

Christian Schlechtriem (christian.slechtriem@ime.fraunhofer.de),
Verena Kosfeld (verena.kosfeld@ime.fraunhofer.de)

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME)

Zusammenfassung

Die regulatorische Bewertung der Bioakkumulation von Chemikalien basiert üblicherweise auf deren Potential zur Biokonzentration in Fischen. Mit der Entwicklung des *Hyalella azteca* Biokonzentrationstests (HYBIT) wurde eine standardisierte Testmethode entwickelt, die den Einsatz einer wirbellosen Testspezies, des Süßwasseramphipoden *H. azteca*, ermöglicht. Das Testprotokoll umfasst sowohl ein Durchfluss- wie auch ein semi-statisches Testdesign. Die mit dem Test gewonnenen Informationen können zur Unterstützung der standardmäßigen regulatorischen Bewertung der Bioakkumulation auf der Grundlage von BCF-Werten verwendet werden und somit dazu beitragen, den Einsatz von Wirbeltieren zu reduzieren. Eine neue OECD Test Richtlinie zum HYBIT ist in Vorbereitung.

Einleitung

Die Bewertung des Bioakkumulationspotenzials von Chemikalien in aquatischen Organismen ist ein wichtiger Bestandteil der Chemikalienregulierung im Rahmen unterschiedlicher Rechtsordnungen wie der Europäischen Chemikalienverordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH). Der am häufigsten verwendete Parameter zur Abschätzung des Bioakkumulationspotenzials von Chemikalien in Fischen ist der Biokonzentrationsfaktor (BCF). Der BCF stellt das Verhältnis zwischen der Gleichgewichtskonzentration einer Chemikalie im Organismus und deren Konzentration im Atmungsmedium, d.h. im Wasser, dar. Das Standardverfahren zur Bestimmung des BCF für die regulatorische Stoffbewertung ist der Biokonzentrations-Fischtest gemäß der OECD-Testrichtlinie (TG) 305 (OECD, 2012). Dieser In-vivo-Test ist nicht nur technisch schwierig, zeit- und kostenintensiv, sondern erfordert auch eine hohe Anzahl von Wirbeltieren (> 108 Fische) (de Wolf et al. 2007). Daher ist die Entwicklung verbesserter Teststrategien, die den 3R-Prinzipien folgen, erforderlich (Russel & Burch 1959; Mehlman et al. 1989). Fische als Versuchstiere könnten z.B. durch Nicht-Wirbeltiere ersetzt werden. Bislang fehlte jedoch ein Testsystem für Wirbellose, das die Schätzung von BCF-Werten ermöglicht. In aktuellen Studien (Schlechtriem et al. 2018; Kosfeld et al. 2020) konnte gezeigt werden, dass der Süßwasseramphipode *Hyalella azteca* ein hohes Potenzial für den Einsatz als Testorganismus im Rahmen von Biokonzentrationsstudien hat. Etwa 20 Substanzen mit unterschiedlicher Hydrophobizität (log Kow 0,7 - 7,8) wurden unter Durchflussbedingungen getestet, um Biokonzentrationsfaktoren zu bestimmen. Biokonzentrationsstudien mit *H. azteca* ergaben dabei lipidnormalisierte BCF-Werte, die eine deutliche Korrelation mit

den in der Literatur beschriebenen BCF-Werten für Fische aufweisen ($r^2 = 0,69$) (Schlechtriem et al. 2019). Die BCF-Werte von *Hyalella* können nach dem Standard-B-Kriterium (BCF > 2000) bewertet werden und ermöglichen damit die Vorhersage einer B- oder Nicht-B-Einstufung im Standard-Fischtest. Die Testmethode hat somit ein hohes Potenzial als alternative Methode für die Bioakkumulationsbewertung.



Abb. 1. Der Mexikanische Flohkrebs *Hyalella azteca* (Photo: Fraunhofer IME).

Der *Hyalella azteca* Biokonzentrationstest (HYBIT)

Ein standardisiertes Testprotokoll für den *Hyalella azteca* Bioconcentration Test (HYBIT) wurde am Fraunhofer IME im Rahmen des durch das European Chemical Industry Council finanzierte Projekt CEFIC-LRI ECO40 entwickelt. *H. azteca* ist ein epibenthischer Flohkrebs (Abb. 1), der in Nord- und Mittelamerika weit verbreitet ist und häufig für Ökotoxizitätsstudien mit und ohne Sediment verwendet wird. Die Süßwasser-Amphipoden lassen sich leicht im Labor züchten und sind das ganze Jahr über verfügbar. Aufgrund seiner hohen Reproduktionsrate und seines schnellen Wachstums kann der Amphipode *H. azteca* innerhalb weniger Wochen bis zur Erwachsenengröße aufgezogen werden, um den Bedarf an einer großen Anzahl an Organismen für Biokonzentrationstests zu decken. Das entwickelte Testprotokoll erlaubt die Durchführung von Biokonzentrationsstudien unter Durchflussbedingungen oder semi-statischer Exposition (Abb. 2).

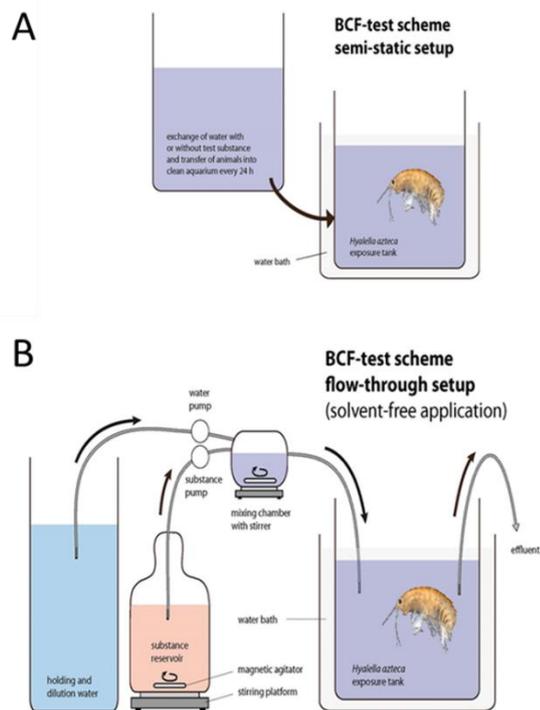


Abb. 2. HYBIT Ringtestprotokoll: Schematischer Überblick über den Versuchsaufbau des semi-statischen Tests (A) und des Durchflusstests (B).

Das HYBIT-Protokoll folgt weitgehend dem Testdesign des in der OECD TG 305-I (OECD 2012) beschriebenen Fischtests mit Exposition über das Wasser. Alle Tests bestehen aus 2 Phasen: der Expositionsphase (Aufnahme) und der Postexpositionsphase (Ausscheidung). Während der Aufnahmephase werden die Tiere unter möglichst konstanten Expositionsbedingungen gehalten. Damit ein Test gültig ist, muss die Konzentration der Prüfsubstanz im Versuchsbecken innerhalb von $\pm 20\%$ des Mittelwerts der während der Aufnahmephase gemessenen Werte liegen. *H. azteca* und Wasserproben werden im Laufe des Tests in bestimmten Abständen entnommen und analysiert, um schließlich die Aufnahme- und Ausscheidungsgeschwindigkeitskonstanten sowie die Bioakkumulationsfaktoren zu bestimmen. Der BCF wird als Verhältnis zwischen der Konzentration im Amphipoden und der gelösten Konzentration im Wasser im "Gleichgewicht" (BCF_{SS}) oder als Verhältnis der Aufnahme- und Ausscheidungsgeschwindigkeitskonstanten (BCF_K) berechnet. Zur Standardisierung der Berechnung von BCF-Werten kann das für den Fischtest entwickelte R-Paket *bcmfR* (OECD 2016) eingesetzt

werden. Der Lipidgehalt in *H. azteca* kann je nach Größe und Alter der Amphipoden variieren und ist im Vergleich zu den Lipidgehalten, die in den für Bioakkumulationstests verwendeten Fischen gemessen wurden, tendenziell niedriger. Der durchschnittliche Lipidgehalt der Versuchstiere in den Tests sollte daher gemessen werden, um die berechneten BCF-Werte auf einen einheitlichen Körperfettgehalt (z.B. 5 %) zu normalisieren. Auf diese Weise wird ein Vergleich der Ergebnisse aus unterschiedlichen Tests ermöglicht (Schlechtriem et al. 2012, OECD 2012).

Ringtest zum *Hyalella azteca* Biokonzentrationstest (HYBIT)

Die Validierung des Testprotokolls war erforderlich, um die Übertragbarkeit der Methoden (semi-statischer und Durchflussansatz) zu bestätigen und die Wiederholbarkeit der erzielten Ergebnisse nachzuweisen. Die Validierung erfolgte dabei in einem zweistufigen Verfahren: Die erste Phase umfasste einen Vortest (Screening-Ansatz) mit drei Laboren, um die Robustheit und Übertragbarkeit der Testprotokolle zu belegen. An der zweiten Phase (Hauptstudie) waren 11 Labore aus Frankreich, Italien, Deutschland und der Schweiz beteiligt, um die Variabilität der mit dem HYBIT erzielten Ergebnisse abzuschätzen. Die Versuchstiere für die Biokonzentrationstests wurden durch Laborzucht in den teilnehmenden Prüfeinrichtungen gewonnen. Es wurden drei Chemikalien mit unterschiedlichen Eigenschaften getestet. Bei den Testsubstanzen handelte es sich um Terbutryn (mäßig hydrophob; $\log K_{ow}$ 3,6), Prochloraz (hydrophob; $\log K_{ow}$ 4,4) und Hexachlorbenzol (hoch hydrophob; $\log K_{ow}$ 5,8). Terbutryn und Prochloraz wurden im semi-statischen Ansatz getestet. Prochloraz wurde zudem wie Hexachlorbenzol im Durchflusstest getestet. Die teilnehmenden Labore konnten Biokonzentrationsstudien nach dem semi-statischen oder dem Durchflussdesign durchführen und waren jeweils für die Durchführung der Tests wie auch für die Analyse der Chemikalien in den Wasser- und *Hyalella*-proben verantwortlich, die während der Biokonzentrationsstudien entnommen wurden.

Die Lipidnormalisierung der berechneten BCF-Werte wurde durchgeführt, um den Vergleich der in den unterschiedlichen Laboren erzielten Ergebnisse zu ermöglichen. Allerdings garantiert nur die Anwendung geeigneter Extraktionsverfahren die vollständige Extraktion der Gesamtlipide aus den gesammelten Testorganismen und somit eine korrekte Normalisierung der BCF-Werte. Daher war ein Standardprotokoll für Lipidmessungen Teil des Ringtestprotokolls. Die korrekte Anwendung des Extraktionsverfahrens in den verschiedenen Laboren wurde vor dem Ringversuch validiert.

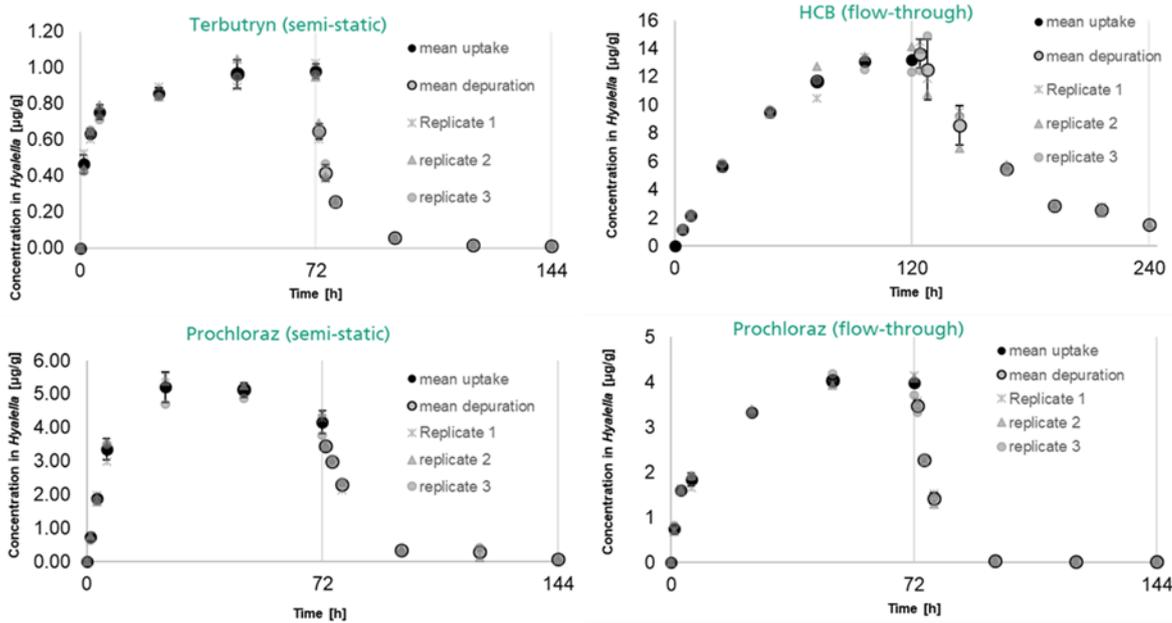


Abb. 3. Aufnahme- und Eliminationskinetik der im Ringtest eingesetzten Testsubstanzen (exemplarische Ergebnisse).

Alle im Rahmen des Ringtests durchgeführten Studien ermöglichten die Berechnung von kinetischen und „steady-state“ Biokonzentrationsfaktoren. Die Aufnahme- und Eliminationskinetik der eingesetzten Testsubstanzen ist in Abb. 3 exemplarisch dargestellt. Die nach den verschiedenen Protokollen (Durchfluss- und semi-statischer Test) erzielten Ergebnisse (BCFs) bestätigten weitgehend die Ergebnisse aus früheren Studien mit denselben Testsubstanzen (Schlechtriem et al. 2019, Kosfeld et al. 2020). Eine detaillierte Darstellung der Ringtest-ergebnisse wird in Kürze veröffentlicht.

Die Durchführung des Ringtests und die nun folgende Entwicklung einer neuen Testrichtlinie im Rahmen des OECD Test Guideline Programms werden durch die nationalen Koordinatoren aus Frankreich (INERIS) und Deutschland (UBA) sowie eine internationale Expertengruppe beratend unterstützt.

Schlussfolgerung und Ausblick

Der Ringtest hat bestätigt, dass der *Hyalella azteca* Biokonzentrationstest (HYBIT) als Alternative zum Fischtest gemäß OECD TG 305 geeignet ist. Die Übertragbarkeit des HYBIT Testprotokolls (semi-statischer und Durchflussansatz) sowie die Wiederholbarkeit der erzielten Ergebnisse wurden nachgewiesen, was die weiterführende Standardisierung der Testmethode unterstützt, die derzeit innerhalb der OECD erfolgt. Die Finalisierung der OECD Test Richtlinie zum HYBIT ist für das Jahr 2023 geplant.

Referenzen

de Wolf W., Comber M., Douben P., Gimeno S., Holt M., Léonard M., Lillicrap A., Sijm D., van Egmond R., Weisbrod A., Whale G. 2007. Animal use replacement, reduction, and refinement: Development of an integrated testing strategy for bioconcentration of chemicals in fish. *Integr Environ Assess Manag* 3: 3–17.

Mehlman M.A., Pfitzer E.A., Scala R.A. et al. 1989. A report on methods to reduce, refine and replace animal testing in industrial toxicology laboratories. *Cell Biol Toxicol* 5: 349–358.

Organisation for Economic Co-operation and Development. 2012. Test No. 305: Bioaccumulation in Fish: Aqueous and Dietary Exposure. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Paris, France.

Organisation for Economic Co-operation and Development. 2016. Guidance Document to OECD Test Guideline 305: 2nd draft. Paris, France.

Kosfeld V., Fu Q., Ebersbach I., Esser D., Schulte A., Bischof I., Hollender J., Schlechtriem C. 2020. Comparison of alternative methods for bioaccumulation assessment: Scope and limitations of in vitro depletion assays with rainbow trout and bioconcentration tests in the freshwater amphipod *Hyalella azteca*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 39 (9): 1813–1825.

Russell W.M.S. and Burch R.L., 1959. *The Principles of Humane Experimental Technique*, Methuen, London.

Slechtriem C., Fliedner A., Schäfers C. 2012. Determination of lipid content in fish samples from bioaccumulation studies: Contributions to the revision of guideline OECD 305. *Environmental Sciences Europe* 24: 13.

Slechtriem C., Kampe S., Bruckert H.J., Bischof I., Ebersbach I., Kosfeld V., Kotthoff M., Schäfers C., L'Haridon J. 2019. Bioconcentration tests with fish and the freshwater amphipod *Hyalella azteca*. Are the results predictive of bioconcentration in fish? *Environmental Science and Pollution Research* 26: 1628–1641.

Korrespondenzadresse

Prof. Dr. Christian Schlechtriem

Fraunhofer IME

Auf dem Aberg 1

57392 Schmallenberg

E-Mail: christian.slechtriem@ime.fraunhofer.de



Substanzspezifische Isotopenanalytik zur Untersuchung des oxidativen Abbaus von Amino(poly-)phosphonaten an Mangandioxid

Philipp R. Martin (philipp.martin@uni-tuebingen.de), Anna Röhnelt (anna.roehnelt@uni-tuebingen.de), Daniel Buchner (daniel.buchner@uni-tuebingen.de), Stefan B. Haderlein (stefan.haderlein@uni-tuebingen.de)

Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Eberhard Karls Universität Tübingen

Kurzfassung

Die substanzspezifische Kohlenstoff-Isotopenanalytik (Kohlenstoff-CSIA) mittels Flüssigchromatographie gekoppelt an Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (LC-IRMS) ist ein neues, vielversprechendes Werkzeug zur Untersuchung des Umweltverhaltens polarer organischer Schadstoffe. Dieser Artikel gibt eine kurze Einführung in die Analysemethode und zeigt am Beispiel der synthetischen Komplexbildnergruppe der Amino(poly-)phosphonate das Potenzial der Methode. In Laborexperimenten wurde die Veränderung der Kohlenstoff-Isotopenwerte von Iminodimethylenphosphonsäure (IDMP) und Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP) während der Oxidation an Mangandioxid verfolgt. Die Verschiebung der Kohlenstoff-Isotopenwerte mit fortschreitender Reaktion zeigt, dass der Abbau von ATMP und IDMP qualitativ mittels Kohlenstoff-CSIA nachgewiesen werden kann. Da die Abbauprodukte der untersuchten Stoffklasse allesamt unspezifisch sind (z.B. PO_4^{3-}), bietet die Isotopenanalyse somit die Möglichkeit, einen Abbau auch in natürlichen Systemen nachzuweisen. Weitere Forschung hinsichtlich einer Optimierung der Technik (z.B. Matrixeffekte, Nachweisgrenzen) ist jedoch notwendig, um die Analyse von Amino(poly-)phosphonaten in umweltrelevanten Konzentrationen zu ermöglichen.

Einleitung

Substanzspezifische Kohlenstoff-Isotopenanalyse

Die substanzspezifische Isotopenanalyse (engl. compound specific isotope analysis, CSIA) ist ein etabliertes Verfahren zur Untersuchung des Umweltverhaltens organischer Schadstoffe.¹ CSIA erlaubt beispielsweise die Identifizierung von Schadstoffquellen und den qualitativen (und unter gewissen Rahmenbedingungen quantitativen) Nachweis von Schadstoff-Abbau - ohne Analyse der Abbauprodukte.^{1,2} Zudem ermöglicht diese Technik zwischen verschiedenen Prozessen wie zum Beispiel Sorption und Abbau zu unterscheiden und folglich Rückschlüsse hinsichtlich eines Nettoverlustes der Schadstoffmengen zu ziehen.³

Die Grundlage für Isotopen-basierte Untersuchungen beruht auf dem unterschiedlichen Verhalten der Isotopologe (Moleküle gleicher Struktur, aber unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung; beispielsweise $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$) einer Substanz bei chemischen und physikalischen Prozessen. Das Verhältnis

der stabilen Kohlenstoffisotope ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) einer Substanz kann vereinfacht als ein Pool bestehend aus ^{13}C und ^{12}C betrachtet werden. Beim Bindungsbruch reagieren Moleküle mit ^{12}C an der reaktiven Stelle etwas schneller als solche mit ^{13}C , wodurch es mit fortschreitender Reaktion zu einer Anreicherung des ^{13}C im verbleibenden Edukt kommt (kinetischer Isotopeneffekt, KIE).^{2,4} In der Folge verschiebt sich das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis stetig zu positiveren Werten im Vergleich zum Startwert.⁴ Der Nachweis von Transformationsprozessen mittels Isotopenanalyse beruht auf einer messbaren Isotopenfraktionierung.^{5,6} Im Gegensatz zu vielen Transformationsprozessen, treten bei physikalischen Prozessen wie Sorption und Verdünnung organischer Schadstoffe jedoch keine, oder nur eine vernachlässigbar kleine Kohlenstoff-Isotopenfraktionierung auf.

Die Angabe des Isotopenverhältnisses erfolgt dabei in der Delta-Notation und wird aufgrund der geringen Abweichungen standardmäßig als Promillewert angegeben. Hierbei wird das Isotopenverhältnis der zu untersuchenden Substanz ($R_S = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) in Relation zu einer international verwendeten Referenzsubstanz (R_{Ref}) gesetzt:^{2,7}

$$\delta^{13}C_{S,ref} = \frac{R_S - R_{Ref}}{R_{Ref}} \cdot 1000 \text{ ‰}$$

Die Bestimmung des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts einer Einzelsubstanz in komplexen Matrices erfordert zunächst eine Trennung der Analyten. Anschließend wird die zu untersuchende Substanz vollständig in CO_2 umgewandelt und die CO_2 -Isotopologe ($^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$) in einem Isotopenverhältnis-Massenspektrometers (engl. isotope ratio mass spectrometer, IRMS) detektiert.⁸ Anhand der Signalverhältnisse der CO_2 -Isotopologe werden daraufhin die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Substanzen bestimmt.

Bereits routinemäßige Anwendung findet die Online-Kopplung eines Gaschromatographen und eines IRMS bei der Analyse von leichtflüchtigen Schadstoffen wie Perchlorethen (PCE) oder leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen (BTEX).⁵ Seit 2004 steht eine Kopplung zwischen IRMS und Flüssigchromatographie (HPLC) kommerziell zur Verfügung (LC-IRMS, schematischer Aufbau siehe Abbildung 1). Diese ermöglicht die Kohlenstoff-Isotopenanalytik polarer, schwerflüchtiger Substanzen wie Glyphosat oder Polyphosphonaten.⁸

Die Umwandlung der Analyten zu CO_2 ist hierbei durch eine nasschemische Oxidation mittels Persulfat realisiert. Das gebildete CO_2 wird anschließend in einem CO_2 -Austauscher aus der Flüssigphase in einen Heliumstrom überführt und nach Trocknung in das IRMS geleitet.

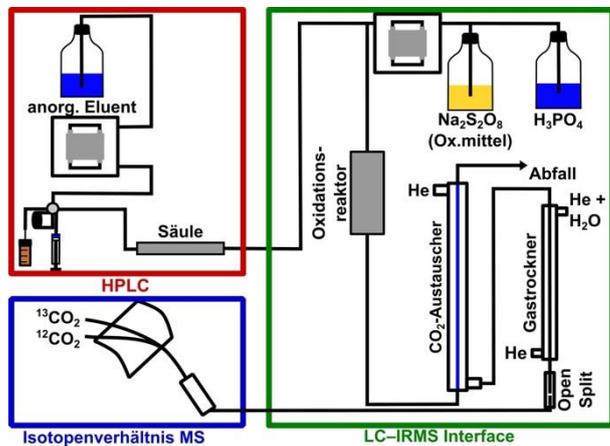


Abb. 1. Schematischer LC-IRMS Aufbau, bestehend aus (i) HPLC zur Substanztrennung (anorganischer/ C-freier Eluent), (ii) Interface zur Oxidation und Überführung des CO_2 in die Gasphase und (iii) Massenspektrometer (IRMS) zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses.

Die notwendige Optimierung der Bedingungen zur quantitativen Oxidation der Analyten, die geringe Sensitivität des IRMS (Quantifizierungslimit im mg/L-Bereich), sowie die Beschränkung auf Kohlenstoff-freie Eluenten erschweren eine Routineanwendung der Kohlenstoff-Isotopenanalyse mittels LC-IRMS.^{7,9} Dennoch zeigen bereits publizierte Untersuchungen das große Potential dieser Technik, um zum Beispiel Prozesse wie Abbau und Sorption zu unterscheiden.³

Aminopolyphosphonate – Eigenschaften und Umweltverhalten

Polyphosphonate (PP) umfassen eine Gruppe von organischen Substanzen, welche mindestens drei Phosphonatgruppen ($\text{R}-\text{C}-\text{PO}_3^{2-}$) aufweisen. Sie sind (i) starke Chelatbildner für zwei- und dreiwertige Kationen (z. B. Fe(III) oder Ca(II)), (ii) stabil gegenüber Hydrolyse sowie thermischer Zersetzung und (iii) sehr gut wasserlöslich.^{10–13} Aufgrund dieser Eigenschaften werden PPs seit einigen Jahren vermehrt als Komplexbildner, Kesselsteinhemmer und Bleichmittelstabilisatoren in verschiedensten Industrie- und Haushaltsanwendungen eingesetzt. In Waschmitteln, Kosmetika oder Bleichmitteln ersetzen sie zunehmende die kontrovers diskutierten Aminopolycarboxylate (z.B. EDTA) und Polyphosphate.¹¹ Drei der fünf mengenmäßig meist verwendeten PPs sind Aminopolyphosphonate (APP), sprich PPs mit tertiäre(n) Aminogruppe(n) (siehe Abbildung 2).¹³

Studien lassen vermuten, dass APPs primär durch Adsorptionsprozesse (z.B. an Klärschlamm, Eisen(hydr)oxide) aus der wässrigen Phase entfernt werden. In Kläranlagen wurden Eliminierungsraten zwischen 50 % und nahezu 100 % ermit-

telt.¹⁴ Adsorption an Partikel in der Schwebfracht und die Bildung von wasserlöslichen Komplexen führen jedoch zu einem Austrag von APPs aus den Kläranlagen und folglich zu Anreicherung in Gewässern und Sedimenten.^{13,14} Dort tragen sie zur Erhöhung des Gesamtphosphorgehalts bei.

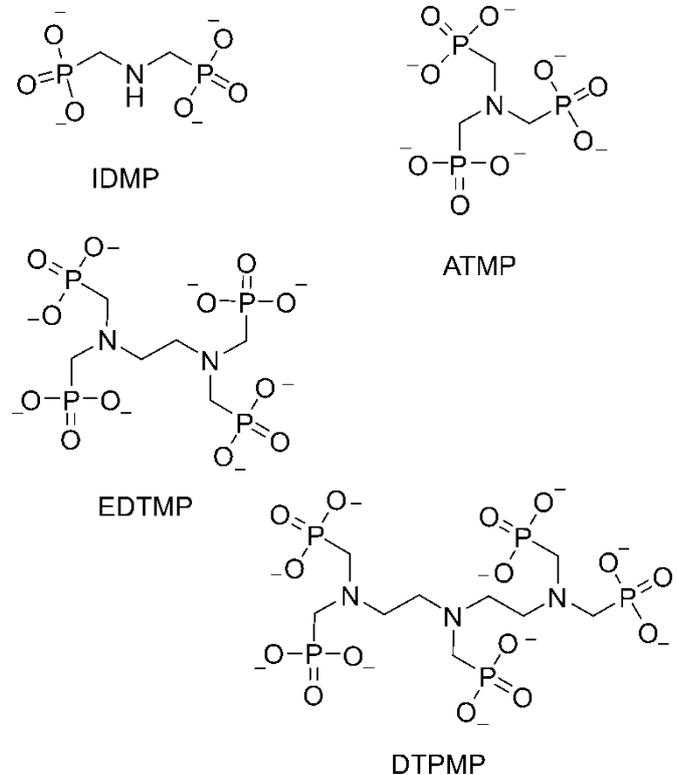


Abb. 2. Iminodimethylphosphonsäure (IDMP), Aminotris-methylphosphonsäure (ATMP), Ethylendiamintetramethylphosphonsäure (EDTMP) und Diethylentriaminpenta-methylphosphonsäure (DTPMP) jeweils in vollständig deprotonierter Form.

APPs gelten nicht als akut oder chronisch toxisch und basierend auf ihrer hohen Wasserlöslichkeit wird eine Bioakkumulation ausgeschlossen.¹⁶ Aufgrund des begrenzten Wissens über potenziell indirekte Umweltauswirkungen, wie z.B. Gewässereutrophierung oder Remobilisierung von Schwermetallen, ist eine genauere Untersuchung des Umweltverhaltens von APPs und ihren Eliminierungsprozessen notwendig.^{13,15,17}

Ein potentiell bedeutsamer Transformationsprozess ist die Oxidation durch Mangan, welcher in Laborversuchen bereits in wässriger Lösung (Mn(II/III) -katalysiert), als auch an Manganhydroxiden beobachtet wurde.^{3,18–20} Der Abbau an Mangandioxid (MnO_2) wurde bisher lediglich für die Monophosphonate Glyphosat und dessen Transformationsprodukt Aminomethylphosphonsäure (AMPA) in Laborsystemen untersucht.²¹ Die Anwendung von CSIA kann hierbei wertvolle Einblicke in das Umweltverhalten von APPs liefern und zudem helfen verschiedene Transformationsprozesse zu unterscheiden. Diese Einblicke sind basierend auf Konzentrationsbestimmungen nicht möglich, da die Transformationsprodukte unspezifisch und teilweise sehr kurzlebig sind.

Für die vorliegende Studie wurde die Oxidation von ATMP, sowie Iminodimethylenphosphonsäure (IDMP, siehe Abb. 2) an MnO_2 untersucht. IDMP ist sowohl (i) ein Transformationsprodukt von APPs, als auch (ii) eine Vorläuferverbindung von AMPA und daher von hoher Umweltrelevanz.^{18,19,22}

Material und Methoden

Die Oxidation von 1 mM IDMP und ATMP an MnO_2 wurde in Batchversuchen bei Raumtemperatur ($22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) und pH 6.5 ± 0.5 unter oxidischen Bedingungen untersucht. Für IDMP wurde kommerzielles Mn(IV)O_2 ($\geq 98 \%$, Carl Roth) verwendet. Aufgrund der hohen Reaktivität von ATMP musste bei diesem Versuch auf das kristallinere Mineral Pyrolusit ($\beta\text{-MnO}_2$) zurückgegriffen werden, welches durch Komproportionierung von KMnO_4 und MnCl_2 bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ für 60 min synthetisiert wurde.²³ Nach der Probenahme wurde für 15 min bei 20 000 g zentrifugiert und dann filtriert ($0.22 \mu\text{m}$). Durch Entfernung des in den Proben gelösten Mangans, welches durch die reduktive Auflösung des MnO_2 entsteht, mittels Kationenaustauscher (DOWEX® 50 W X 8, 100-200 mesh, H^+ Form), wurden die Phosphonsäuren in ihre freie, protonierte Form überführt. Dieser Schritt ist für eine reibungsfreie Quantifizierung der Analyten mittels Ionenchromatographie nötig. Die Quantifizierung erfolgte durch externe Standards auf einem Brechungsindex-(ATMP), beziehungsweise Leitfähigkeitsdetektor (IDMP). Das Kohlenstoff-Isotopenverhältnis von IDMP und ATMP wurde gemäß der von uns in einer früheren Arbeit publizierten LC-IRMS Methode bestimmt.³

Ergebnisse und Diskussion

In Anwesenheit von MnO_2 wurde eine Transformation von ATMP und IDMP beobachtet (**Abbildung 3(a)**). Der Nachweis des Abbauproduktes ortho-Phosphat in beiden Ansätzen schließt Sorption als Grund der Konzentrationsabnahme aus. Die Oxidation läuft folglich über einen C–P Bindungsbruch ab, wie bereits für verwandte Amino(poly)phosphonate postuliert.^{20,24}

Die fortschreitende Konzentrationsabnahme von ATMP und IDMP war mit einer Anreicherung von ^{13}C und folglich mit zunehmend positiveren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten assoziiert (siehe **Abbildung 3(b)**). Somit ist ein Nachweis der Transformation von ATMP und IDMP durch Kohlenstoff-CSIA möglich. Die für einen Abbau indikative Anreicherung von $\geq 2 \text{ }^\circ\text{‰}$ wurde nach einer Transformation von 40 % des IDMP bzw. 60 % des ATMP erreicht.⁶ Eine Elimination durch Sorption kann ausgeschlossen werden, da für diesen Prozess keine signifikante ^{13}C -Anreicherung zu erwarten ist, wie in **Abbildung 4** schematisch dargestellt.

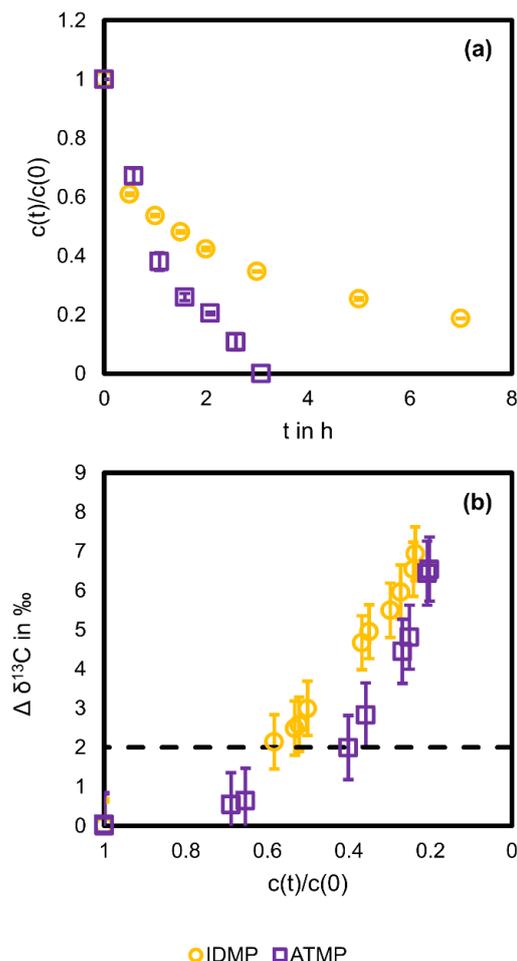


Abb. 3. (a) Normierte Konzentration ($c_0 = 1 \text{ mM}$) als Funktion der Zeit und (b) Verschiebung des $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenwerts ($\Delta \delta^{13}\text{C}$) als Funktion der normierten Konzentration für die Oxidation von IDMP und ATMP an Mangandioxid. Fehlerbalken entsprechen (a) der Abweichung der experimentellen Duplikate und (b) dem Standardfehler für $\delta^{13}\text{C}$ -CSIA von $0,5 \text{ }^\circ\text{‰}$. Die gestrichelte Linie in (b) gibt die Grenze für einen qualitativen Nachweis des Abbaus ($\geq 2 \text{ }^\circ\text{‰}$) an.

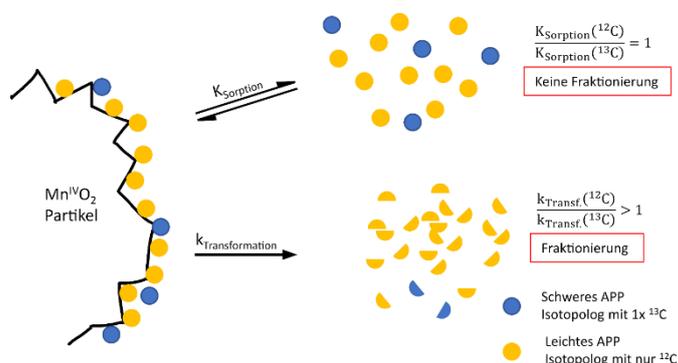


Abb 4. Schematische Darstellung der zu erwartenden Isotopenfraktionierung während der Gleichgewichts-Sorption (oben, mit der Gleichgewichtskonstante K_{Sorption}), beziehungsweise des oxidativen Abbaus (unten, mit der Reaktionsratenkonstante $k_{\text{Transformation}}$) der APPs IDMP und ATMP an MnO_2 .

Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen, dass durch Kohlenstoff-CSIA mittels LC-IRMS der Abbau von IDMP und ATMP an MnO₂ nachgewiesen werden kann, ohne dass hierzu Informationen über Transformationsprodukte nötig sind. Dies ist im Fall der untersuchten Substanzklasse ein entscheidender Vorteil, da die Transformationsprodukte allesamt unspezifisch sind. So ist Phosphat, das in dieser Laborstudie als eindeutiger Indikator für die Transformation genutzt wurde, ubiquitär in der Umwelt anzutreffen und kann folglich nicht zum Nachweis des Umsatzes von IDMP und ATMP in Umweltsystemen herangezogen werden. Des Weiteren stellt IDMP ein potenzielles Transformationsprodukt von ATMP, jedoch auch von anderen APPs dar.^{19,25} Die weitere Oxidation von IDMP führt zu der Bildung von AMPA, welches ebenfalls ein Transformationsprodukt von Glyphosat ist und sich somit als Indikator-Substanz für APP-Abbau nicht eignet.²⁶

Folglich liefert der Nachweis einer Anreicherung an ¹³C mittels CSIA ein Werkzeug, um den Abbau von APPs in Umweltsystemen nachzuweisen. Für die Möglichkeit einer quantitativen Aussage über den Fortschritt des Abbaus basierend auf Isotopendaten ist weitere Forschung mit Hinblick auf (i) die Variabilität der zu beobachtende Isotopenfraktionierung, und (ii) eine Verbesserung der analytischen Limitationen des LC-IRMS nötig.

Literatur

- (1) Aelion, C. M.; Höhener, P.; Hunkeler, D.; Aravena, R. *Environmental Isotopes in Biodegradation and Bioremediation*; CRC Press, 2009.
- (2) Elsner, M. Stable Isotope Fractionation to Investigate Natural Transformation Mechanisms of Organic Contaminants: Principles, Prospects and Limitations. *Journal of Environmental Monitoring* **2010**, 12 (11), 2005–2031.
- (3) Martin, P. R.; Buchner, D.; Jochmann, M. A.; Haderlein, S. B. Stable Carbon Isotope Analysis of Polyphosphonate Complexing Agents by Anion Chromatography Coupled to Isotope Ratio Mass Spectrometry: Method Development and Application. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2020**, 412 (20), 4827–4835.
- (4) Jochmann, M. A.; Schmidt, T. C. *Compound-Specific Stable Isotope Analysis*; The Royal Society of Chemistry, 2012.
- (5) Thullner, M.; Centler, F.; Richnow, H.-H.; Fischer, A. Quantification of Organic Pollutant Degradation in Contaminated Aquifers Using Compound Specific Stable Isotope Analysis – Review of Recent Developments. *Organic Geochemistry* **2012**, 42 (12), 1140–1460.
- (6) Hunkeler, D.; Merckenstock, R. U.; Sherwood Lollar, B.; Schmidt, T. C.; Wilson, J. T. Guide for Assessing *Biodegradation and Source Identification of Organic Ground Water Contaminants Using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA)*; US EPA, 2008.
- (7) Elsner, M.; Jochmann, M. A.; Hofstetter, T. B.; Hunkeler, D.; Bernstein, A.; Schmidt, T. C.; Schimmelmann, A. Current Challenges in Compound-Specific Stable Isotope Analysis of Environmental Organic Contaminants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2012**, 403 (9), 2471–2491.
- (8) Krummen, M.; Hilker, A. W.; Juchelka, D.; Duhr, A.; Schlüter, H. J.; Pesch, R. A. New Concept for Isotope Ratio Monitoring Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2004**, 18 (19), 2260–2266.
- (9) Köster, D.; Sanchez Villalobos, I. M.; Jochmann, M. A.; Brand, W. A.; Schmidt, T. C. New Concepts for the Determination of Oxidation Efficiencies in Liquid Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2019**, 91 (8), 5067–5073.
- (10) Rott, E.; Steinmetz, H.; Metzger, J. W. Organophosphonates: A Review on Environmental Relevance, Biodegradability and Removal in Wastewater Treatment Plants. *Science of The Total Environment* **2018**, 615, 1176–1191.
- (11) Studnik, H.; Liebsch, S.; Forlani, G.; Wieczorek, D.; Kafarski, P.; Lipok, J. Amino Polyphosphonates - Chemical Features and Practical Uses, Environmental Durability and Biodegradation. *New Biotechnology* **2015**, 32 (1), 1–6.
- (12) Nowack, B. Environmental Chemistry of Phosphonates. *Water Research* **2003**, 37 (11), 2533–2546.
- (13) Popov, K.; Rönkkömäki, H.; J Lajunen, L. H. Critical Evaluation of Stability Constants of Phosphonic Acids (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73 (10), 1641–1677.
- (14) Nowack, B. Aminopolyphosphonate Removal during Wastewater Treatment. *Water Research* **2002**, 36 (18), 4636–4642.
- (15) Nowack, B.; Stone, A. T. The Influence of Metal Ions on the Adsorption of Phosphonates onto Goethite. *Environmental Science and Technology* **1999**, 33 (20), 3627–3633.
- (16) Knepper, T. P. Synthetic Chelating Agents and Compounds Exhibiting Complexing Properties in the Aquatic Environment. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **2003**, 22 (10), 708–724.
- (17) Nowack, B.; Vanbriesen, J. M. Chelating Agents in the Environment. In Nowack, B.; Vanbriesen, J. M. (Ed.) *Biogeochemistry of Chelating agents* (1-18). American Chemical Society, 2005.
- (18) Nowack, B.; Stone, A. T. Homogeneous and Heterogeneous Oxidation of Nitrilotris(methylene)phosphonic Acid (NTMP) in the Presence of Manganese(II, III) and Molecular Oxygen. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106 (24), 6227–6233.
- (19) Nowack, B.; Stone, A. T. Manganese-Catalyzed Degradation of Phosphonic Acids. *Environmental Chemistry Letters* **2003**, 1 (1), 24–31.
- (20) Nowack, B.; Stone, A. T. Degradation of Nitrilotris(Methylenephosphonic Acid) and Related (Amino)Phosphonate Chelating Agents in the Presence

- of Manganese and Molecular Oxygen. *Environmental Science and Technology* **2000**, 34 (22), 4759–4765.
- (21) Barrett, K. A.; McBride, M. B. Oxidative Degradation of Glyphosate and Aminomethylphosphonate by Manganese Oxide. *Environmental Science and Technology* **2005**, 39 (23), 9223–9228.
- (22) Lesueur, C.; Pfeffer, M.; Fuerhacker, M. Photodegradation of Phosphonates in Water. *Chemosphere* **2005**, 59 (5), 685–691.
- (23) Chen, K.; Dong Noh, Y.; Li, K.; Komarneni, S.; Xue, D. Microwave–Hydrothermal Crystallization of Polymorphic MnO₂ for Electrochemical Energy Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117 (20), 10770–10779.
- (24) Li, H.; Joshi, S. R.; Jaisi, D. P. Degradation and Isotope Source Tracking of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2016**, 64 (3), 529–538.
- (25) Kuhn, R.; Jensch, R.; Bryant, I. M.; Fischer, T.; Liebsch, S.; Martienssen, M. The Influence of Selected Bivalent Metal Ions on the Photolysis of Diethylenetriamine Penta(Methylenephosphonic Acid). *Chemosphere* **2018**, 210, 726–733.
- (26) Grandcoin, A.; Piel, S.; Baurès, E. Aminomethylphosphonic Acid (AMPA) in Natural Waters: Its Sources, Behavior and Environmental Fate. *Water Research* **2017**, 117, 187–197.

Korrespondenzadresse

Dr. Daniel Buchner
Zentrum für Angewandte Geowissenschaften
Eberhard Karls Universität Tübingen
Schnarrenbergstr. 94-96
72076 Tübingen
Tel: +49-(0)7071-29-73167
E-Mail: daniel.buchner@uni-tuebingen.de

Optisches Analysesystem zur Trinkwasserkontrolle von Mikroplastik in Echtzeit

Ann-Kathrin Kniggendorf (ann.kathrin.kniggendorf@hot.uni-hannover.de), Bernhard Roth (bernhard.roth@hot.uni-hannover.de)

Hannoversches Zentrum für Optische Technologien, Leibniz Universität Hannover

Abstract

Die Ablagerung von Plastik in unserer Umwelt ist längst zu einem globalen Problem geworden, das unsere Gesellschaft vor enorme Herausforderungen stellt. Neben den sichtbaren Plastikabfällen gibt es sehr viel kleineres, sogenanntes Mikroplastik, das mit bloßem Auge kaum erkennbar ist und über verschiedene Kanäle in das Ökosystem eingetragen wird. Durch Sedimente können kleine Kunststoffpartikel auch in unser Grund- und Trinkwasser gelangen. Eine durchgängige Kontrolle des Trinkwassers auf Mikroplastik ist also zunehmend wichtig, um die Trinkwasserqualität zu gewährleisten. Die optische Detektion mittels Raman-Spektroskopie stellt dabei einen vielversprechenden Lösungsansatz dar, der zudem den Nachweis in Echtzeit direkt im Durchfluss ermöglichen kann.

Nachweis von Mikroplastik in der Umwelt

Plastik ist heutzutage überall in der Umwelt zu finden und stellt eine große, zunehmende gesellschaftliche Herausforderung dar. Insbesondere geht es dabei neben Fragen zur Auswirkung auf Menschen und Umwelt auch um die Nachhaltigkeit und Ressourceneffizienz, die Reduktion des Eintrags und die langfristige Entsorgung. Es muss davon ausgegangen werden, dass diese Fragen zukünftig noch weitaus gravierender sein werden.

Plastikabfall aus Industrieproduktion und Verbrauch gelangt derzeit auf verschiedenen Wegen in die Umwelt und insbesondere in die aquatischen Ökosysteme. Zum einen werden Kunststoffe direkt als Mikroplastik in die Umwelt eingebracht, zum anderen größere Kunststoffteile durch Abrieb, wie etwa bei Autoreifen, oder Zerfallsprozesse zu Mikroplastik zersetzt. Mikroplastik beschreibt dabei Polymerpartikel, die kleiner als fünf Millimeter sind [1]. Die kleinen Kunststoffpartikel gelangen dabei aus der Umwelt auch in unsere Lebensmittel und unser Trinkwasser, mit bisher nicht vollständig bekannten Auswirkungen. Da sie auch von Organismen über die Nahrungskette aufgenommen werden und hinsichtlich ihrer biologischen Wirkung gefährdend sein können, gilt es, effiziente Methoden zu entwickeln, um diese kleinen Kunststoffpartikel verlässlich zu detektieren [2, 3, 4].

Die etablierten Detektionsverfahren basieren auf dem Filtern großer Wassermengen und der spektroskopischen Analyse der Partikel auf den Filtern im Nachhinein. Dabei kommen bereits etablierte, aber generell eher unflexibel einsetzbare und teure Labormethoden zum Einsatz. Die untersuchten Proben müssen zuvor entnommen und präpariert werden, so dass erst mit einiger Verzögerung eine Aussage zur vorhandenen Mikroplastikmenge möglich ist. Ein weiteres Problem dabei ist, dass die Proben durch luftgetragenes Plastik während der Aufbereitung verunreinigt werden, da beim

Transport der Proben und deren Präparation Fremdeinträge stattfinden, die vor allem bei geringeren Mikroplastik-Konzentrationen wie im Trinkwasser die Messungen verfälschen und ein generelles Problem bei den Verfahren darstellen [5]. Zudem ist mit diesen Verfahren eine kontinuierliche Überwachung des Trinkwassers und eine Erkennung von kurzzeitig stark erhöhten Plastik-Konzentrationen im Leitungsnetz nicht möglich. Auch sind sie für den Endanwender nicht einfach zu handhaben und kommen schon alleine aufgrund der hohen Anschaffungskosten dafür nicht in Frage. Von großem Interesse sind daher portable und flexible Systeme, die eine Echtzeitmessung vor Ort erlauben, ohne Probenpräparation auskommen und zudem einfach zu bedienen sind. Die Forschung hierzu steckt noch in den Anfängen [6, 7, 8, 9]. Langfristig sollen die Systeme idealerweise auch von ungeschultem Personal und Endanwendern im Privatbereich bedient werden können.

Am Hannoverschen Zentrum für Optische Technologien der Leibniz Universität wurde in dem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Verbundvorhaben OPTIMUS zusammen mit Partnern aus dem universitären Umfeld und der Industrie ein System basierend auf der Raman-Spektroskopie entwickelt, das alle diese Herausforderungen adressiert und eine einfache, sowie kostengünstige Detektion von Mikroplastik direkt im Proben-Durchfluss ermöglicht.

Ramananalytik im Durchfluss - das Projekt OPTIMUS

Das entwickelte System nutzt die Raman-Streuung, also inelastische Lichtstreuung an Proben aus, um einen spektralen Fingerabdruck dieser Proben zu erzeugen und so die Identifikation der enthaltenen Substanzen auf molekularer Ebene zu ermöglichen. Es handelt sich um eine hochspezifische Analysemethode, die in OPTIMUS im Hinblick auf eine effiziente und schnelle Identifikation verschiedenster Mikroplastiksorten in einer Probe optimiert wurde. Der Messaufbau ist aus Abbildung 1 zu entnehmen.

Wird Laserlicht an den Molekülen der Probe gestreut, wechselwirkt nur eines von etwa einhundert Millionen Photonen inelastisch mit den spezifischen Molekülschwingungen, wodurch die Energie und damit die Farbe des Lichts verändert wird. Diese Farbänderung ist dabei charakteristisch für jede Molekülbindung, sodass eine Identifizierung und Differenzierung von Substanzen, insbesondere auch von Mikroplastiksorten, möglich ist. Die Raman-Spektroskopie im OPTIMUS-System bietet damit die Möglichkeit, das Mikroplastik nicht-invasiv im Durchfluss zu messen. Hierbei wird das Wasser direkt aus dem Wasserhahn oder einem Wasserkreislauf durch das System geführt und auf Mikroplastik untersucht. Eine

vorherige Probenpräparation ist nicht notwendig, so dass potentielle Fremdeinträge deutlich vermindert werden.

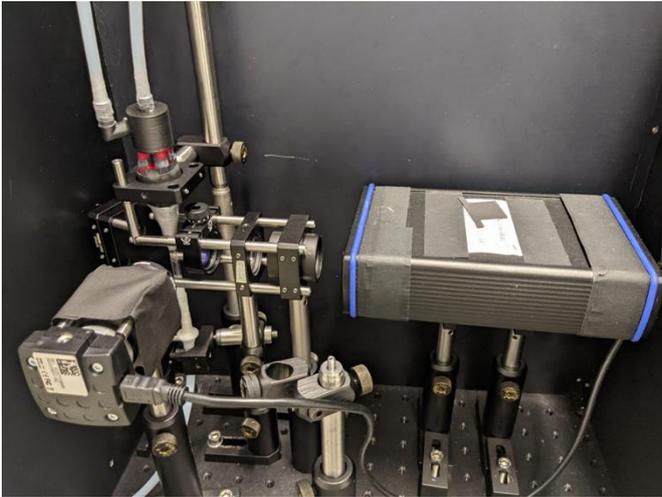


Abb.1: Aufbau zur Messung von Mikroplastik in fließendem Trinkwasser.

Das OPTIMUS System

Kern des Systems ist eine laminar vom zu kontrollierenden Wasser durchströmte Flusszelle, die mit einem für die Raman-Spektroskopie notwendigen Laser durchstrahlt wird. Das von den im Wasser befindlichen Partikeln gestreute Licht wird dabei mit einem kommerziellen Spektrometer nachgewiesen. Eine UV-C Behandlung des Wassers vor dem Eintritt in die Flusszelle reduziert Kontaminationen und den Besatz mit organischen Substanzen. Zum Einsatz für die Raman-Spektroskopie kommt ein fasergekoppelter Laser bei einer Wellenlänge von 532 nm. Die Plastikpartikel passieren die Laserschranke in der Flusszelle in 33 Millisekunden. Innerhalb dieser Zeit wird das an ihnen gestreute Licht detektiert und das daraus resultierende Raman-Spektrum auf die charakteristische Plastiksignaturen untersucht. Zudem kontrolliert ein weiterer bildgebender Aufbau mit einer CCD-Kamera in dem System, wie viele Partikel insgesamt durch die Flusszelle transportiert werden, so dass neben Aussagen über die Mikroplastik-Dichte auch Angaben zur Gesamtpartikelzahl ermöglicht werden (Abb.2).

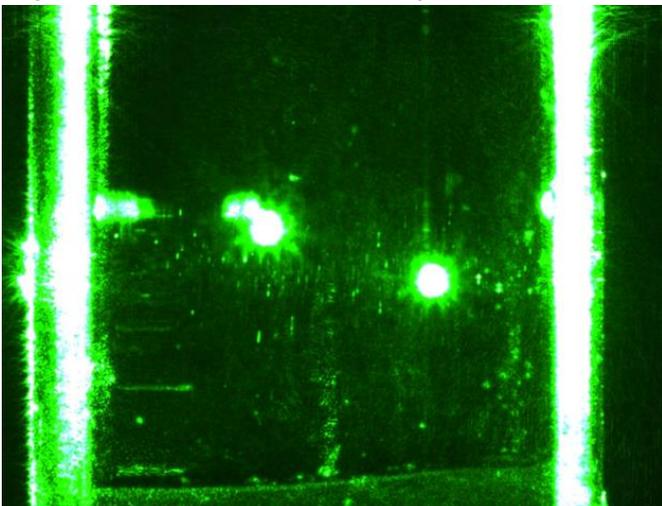


Abbildung. 2: Flusszelle mit vom Laserlicht bestrahlten Mikroplastik-partikeln.

Für die Auswertung der Mikroplastik-Signale dient der Spektralbereich von 2800 bis 3100 Wellenzahlen, in dem Polymere gut voneinander unterscheidbar sind. Um diese Unterschiede automatisch erkennen zu können, ist eine Nachbearbeitung der Spektren notwendig. Dabei wird der Hintergrund aus Fluoreszenz herausgefiltert, wodurch die Identifizierung feinerer Signaturen der enthaltenen Substanzen gewährleistet wird. Diese Bearbeitung wird binnen 33 Millisekunden durch ein Programm durchgeführt, so dass das System bei kontinuierlicher Durchströmung der Flusszelle wieder zur Verfügung steht und kein Partikel verpasst wird.

Das System wurde in systematischen Messphasen mit mehreren, in der Umwelt häufig vorkommenden Kunststoffsorten getestet. Dazu wurde normales Trinkwasser, aber auch kontaminiertes, also mit organischen Kontaminanten belastetes Wasser, verwendet. Die eingesetzten Mikroplastik-Sorten umfassen beispielsweise Polyethylen (PE), Polyamid (PA), Polystyrol (PS), Polypropylen (PP) und Polymethyl-methacrylat (PMMA), die in unterschiedlichen Größen und Konzentrationen in das aufgebaute Flusssystem eingebracht wurden. Die detektierten Partikelgrößen variierten zwischen 1 – 315 µm. Insgesamt kann derzeit mit dem System ein Durchflussvolumen von 1 Liter pro Stunde untersucht werden (Abbildung 3) [6]. Dieses ist momentan noch durch die aktuell verwendete Flusszelle begrenzt, stellt aber keine prinzipielle Limitierung dar. Bei einer Probenentnahme für die Laboranalytik sind in der Regel größere Probenmengen erforderlich, die in Zukunft auch mit dem OPTIMUS-System angestrebt werden. Zudem kann eine Aufkonzentration von Partikeln vor der Messzelle erfolgen. Die Probe in der Zelle kann dabei weiterhin durchgängig und automatisch auf Plastikpartikel untersucht werden. Damit soll ermöglicht werden, dass eine erhöhte Plastikkonzentration zu einem bestimmten Zeitpunkt erkannt wird. Dies ist für Endanwender wichtig, damit Rückschlüsse auf die Herkunft der Mikroplastiken gezogen werden können. Das OPTICUM-System kann insgesamt für eine Trinkwasserkontrolle, aber auch zur Untersuchung einzelner Produktionsschritte, wie beispielsweise in der Getränke-erstellung, eingesetzt werden, wodurch sich neue Möglichkeiten in der Qualitätskontrolle ergeben.

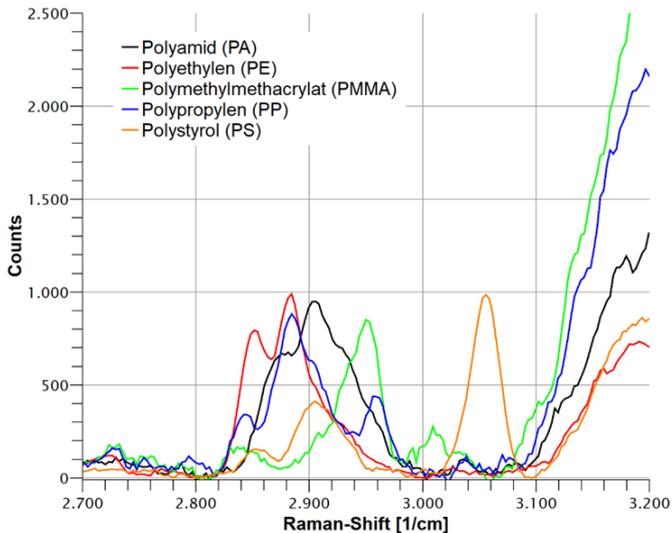


Abb. 3: Gemessene Ramansignale fünf verschiedener Mikroplastiksorten in Trinkwasser bei einer Pumprate von 1 Liter pro Stunde. Eine Unterscheidung ist im Bereich des Raman-Shifts von 2800 bis 3100 Wellenzahlen möglich.

Weitere Herausforderungen

Bei der direkten Messung von Mikroplastik im Durchfluss sind spezifische Aspekte zu berücksichtigen, die eine Detektion erschweren können. Da ein möglichst großes Volumen in einer möglichst kurzen Zeit untersucht werden muss, ist die Belichtungszeit der Probe und die damit verbundene Integrationszeit zum Einsammeln der Raman-gestreuten Photonen begrenzt. Je kürzer dieses Zeitfenster ausfällt, desto schwächer sind die Signaturen der Mikroplasten im Raman-Spektrum. Im aktuellen OPTIMUS-System konnte eine Detektion bei einer Messzeit von 33 Millisekunden und einer Pumprate von 1 Liter pro Stunde realisiert werden. Eine Erhöhung des Durchflusses kann beispielsweise über eine höhere Laserintensität, ein größeres bestrahltes Volumen oder eine bessere Lichtsammel-effizienz erreicht werden.

Des Weiteren sind Kunststoffpartikel in der Verteilung und ihrer Struktur sehr unterschiedlich. Beispielsweise haften bestimmte Kunststoffsorten stärker an den Materialien der Flusszelle als andere und erschweren so einen reibungslosen Durchfluss. Durch eine geeignete Materialwahl kann dieses Problem jedoch gelöst werden. Bei größeren Mikroplastik-Konzentrationen kann ein Haften der Kunststoffe allerdings auch vermehrt an der Wand der Messzelle vorkommen und zu einem langsameren Fluss führen. Um diesen Effekt zu minimieren muss die Flusszelle so konzipiert werden, dass weniger Partikel am Rand vorzufinden sind und durch das Messvolumen, definiert durch den Laserdurchmesser, verlaufen. Dieses kann durch Einbringen eines Hüllstroms in der Flusszelle erreicht werden und soll in weiteren Iterationen des Aufbaus optimiert werden.

Trinkwasser ist im Vergleich zu anderen Proben in der Regel nur geringfügig mit anderen Substanzen kontaminiert, so dass die Detektion von Mikroplastik ausgezeichnet funktioniert. Bei

geringen Konzentrationen besteht zudem die Möglichkeit, dass einzelne Teilchen im Fluss beobachtbar sind und identifiziert werden können. Die Mikroplastik-Konzentration ist jedoch nicht nur für Trinkwasser, sondern auch für stehende und fließende Gewässer von Interesse. Das Wasser dort weist aber üblicherweise deutlich höhere Kontaminationen mit organischen Substanzen auf, die eine Raman-Messung in diesem Milieu erschweren. Auch an den Mikroplastik-Partikeln selber bilden sich Biofilme und mineralische Ablagerungen, die eine Detektion der Plastikteilchen ebenfalls beeinträchtigen können. Eine vorherige UV-C-Bestrahlung der Probe kann beispielsweise die Fluoreszenz von Bakterien unterdrücken, beeinflusst aber nicht etwaige mineralische Ablagerungen, die Form und Ramanspektrum des Plastikpartikels mit bestimmen. Zu beachten ist dabei auch, dass sich trotz UV-C-Bestrahlung bei längerem Betrieb dennoch im System selbst Biofilme bilden können, so dass ein regelmäßiger Anti-Fouling-Zyklus wie in allen wasserführenden Systemen zwingend erforderlich ist.

Fazit und Ausblick

Das im Projekt OPTIMUS realisierte System zur Trinkwasserkontrolle ermöglicht die automatische Erkennung von Mikroplastik mit rein optischen Methoden ohne Verbrauchsmaterialien. Die Identifizierung der Mikroplastiksorten beruht dabei auf der Raman-Spektroskopie und wurde direkt im Fluss realisiert. Auf eine Probenentnahme sowie vorherige Präparation kann daher verzichtet werden. Dadurch bietet sich der Ansatz insbesondere auch für Endanwender an und zeichnet sich durch einen robusten Aufbau und eine einfache Handhabung aus. Eine durchgängige Überwachung von Trinkwässern ermöglicht auch die Detektion temporär erhöhter Konzentrationen zu bestimmten Zeitpunkten in Echtzeit. Der Aufbau kommt mit kostengünstigen und standardmäßig verfügbaren optischen Komponenten, Laserquellen und Spektrometern aus, sodass ein solches System auch für kleinere Betriebe erschwinglich ist. Die Einführung eines entsprechenden Produkts in den Markt durch die Industriepartner im OPTIMUS-Projekt soll daher mittelfristig erfolgen. Die Forschung an dem Ansatz geht jedoch auch zukünftig weiter. Beispielsweise können Methoden der additiven Fertigung eingesetzt werden, um solche Systeme in einer integrierten Prozesskette zu realisieren und individuell für vielfältige Anwendungen maßzuschneidern. Zudem können mit Methoden der künstlichen Intelligenz zusätzlich auch Krankheitskeime in den gemessenen Raman-Spektren identifiziert und so die Funktionalität des Systems erhöht werden.

Referenzen

- [1] M. Bergmann et al. (eds.), „Marine Anthropic Litter“, 2015, DOI 10.1007/978-3-319-16510-3
- [2] P. K. Lindeque, M. Cole, R. L. Coppock, C. N. Lewis, R. Z. Miller, A. J. R. Watts, A. Wilson-McNeal, S. L. Wright, and T. S. Galloway (2020): Are we underestimating microplastic abundance in the marine environment? A comparison of microplastic capture with nets of different

- mesh-size, *Environmental Pollution* 265(A), 114721, DOI 10.1016/j.envpol.2020.114721
- [3] H. Cai, M. Chen, Q. Chen, F. Du, J. Liu, and H. Shi (2020): Microplastic quantification affected by structure and pore size of filters, *Chemosphere* 257, 127198, DOI 10.1016/j.chemosphere.2020.127198
- [4] A. Rahman, A. Sarkar, O. P. Yadav, G. Achari, and J. Slobodnik (2021): Potential human health risks due to environmental exposure to nano- and microplastics and knowledge gaps: A scoping review, *Science of The Total Environment* 757, 143872, DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.143872
- [5] N. P. Ivleva, A.C. Wiesheu, and R. Niessner (2017): Microplastic in aquatic ecosystems, *Angewandte Chemie, International Edition*, 56(7), 1720-1739. DOI 10.1002/anie.201606957
- [6] A.-K. Kniggendorf, C. Wetzler, and B. Roth (2019): Microplastics detection in streaming tap water with raman spectroscopy, *Sensors* 19(8), 1839, DOI 10.3390/s19081839
- [7] S. Sujathan, A.-K. Kniggendorf, A. Kumar, B. Roth, K.-H. Rosenwinkel, and R. Nogueira (2017): Heat and Bleach: a cost-efficient method for extracting microplastics from return activated sludge, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 73(4), 641–648, DOI 10.1007/s00244-017-0415-8
- [8] W. Lee, P. Muñoz-Galindo, I. Hegeman, Y.-S. Yong, M. Dijkstra, S. M. García-Blanco, and H. L. Offerhaus (2020): Study on multiple waveguide platforms for waveguide integrated Raman spectroscopy, *OSA Continuum* 3(5), 1322–1333, DOI 10.1364/OSAC.389053
- [9] N. F. Tyndall, T. H. Stievater, D. A. Kozak, K. Koo, R. A. McGill, M. W. Pruessner, W. S. Rabinovich, and S. A. Holmstrom (2018): Waveguide-enhanced Raman spectroscopy of trace chemical warfare agent simulants, *Optics Letters* 43(19), 4803–4806, DOI 10.1364/OL.43.004803

Korrespondenzadresse

Prof. Dr. Bernhard Roth
Hannoversches Zentrum für Optische Technologien
Leibniz Universität Hannover
Nienburger Str. 17
30167 Hannover
E-Mail: bernhard.roth@hot.uni-hannover.de

Was wir von einem Plasma über Mikroplastik lernen können

C. Sommer (caroline.sommer@physik.uni-marburg.de), L. M. Schneider (maximilian.schneider3@googlemail.com), J. Nguyen (johnny.nguyen@physik.uni-marburg.de), J. A. Prume (julia.prume@physik.uni-marburg.de), K. Lautze (lautze@students.uni-marburg.de), M. Koch (martin.koch@physik.uni-marburg.de)

Fachbereich Physik, Philipps-Universität Marburg

Abstract

Die weltweite Verschmutzung durch Mikroplastik hat in den letzten Jahren immer mehr zu Besorgnis geführt. Dabei erschwert die hohe Vielfalt an Kunststoffen in der Umwelt die qualitative und insbesondere die quantitative Analyse von Mikroplastik. Aus diesem Grund muss eine Reihe von neuen Analyseverfahren entwickelt, optimiert und schließlich standardisiert werden. In diesem Artikel soll die Entwicklung einer neuen Methode, nämlich der laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS), präsentiert werden. Es wird gezeigt, dass Mikroplastikpartikel anhand ihres spektralen Fingerabdrucks von Partikeln biologischen Ursprungs unterschieden und folglich identifiziert werden können.

1 Einleitung

Die zunehmende Akkumulation von Plastikpartikeln in der Umwelt stellt die Forschungsgemeinde schon seit einiger Zeit vor eine neue Herausforderung. Mikroplastik, definiert als Kunststoffpartikel von weniger als 5 mm (Toussaint et al., 2019), wurden dabei bereits in nahezu allen Umweltkompartimenten nachgewiesen, sei es in aquatischen Systemen (Wagner et al., 2014), in Sedimenten (Van Cauwenberghe et al., 2015) oder in der Luft (Gasperi et al., 2018). Auch in den entlegensten Regionen findet sich Mikroplastik (Allen et al., 2019). Dies ist bedeutend, da es eine Vielzahl an möglichen Risiken gibt, die mit Mikroplastik in Verbindung gebracht wird, wie beispielsweise die Übertragung persistenter organischer Schadstoffe (Rios et al., 2017) und Schwermetalle (Chen, D. et al., 2020), welche negative Auswirkungen auf Organismen und Ökosysteme haben könnten. Letztendlich werden jedoch Kunststoffe und deren teilweise toxischen Zusatzstoffe durch den Verzehr von Speisefischen oder Meeresfrüchte sowie dem Einatmen von Abrieb oder Staub zum Menschen zurückgeführt. So wurde Mikroplastik bereits im menschlichen Stuhl (Schwabl et al., 2019) und der menschlichen Plazenta (Ragusa et al., 2021) gefunden. Andere Studien haben gezeigt, dass Mikro- und Nanoplastik das Pflanzenwachstum beeinträchtigen kann (Sun et al., 2020). Inwiefern die Aufnahme von Mikroplastik die Gesundheit des Menschen gefährden kann, ist noch nicht umfassend geklärt.

Aktuell wird Mikroplastik hauptsächlich mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) oder Raman-Spektroskopie identifiziert (Chen, G. et al., 2020). Nachteile der etablierten Techniken sind eine aufwendige Probenvorbereitung, die Größenbeschränkung der Partikel sowie lange Messzeiten. Eine Alternative bietet LIBS. Diese Technik

benötigt keine Probenaufbereitung nach der Separation der Mikropartikel, kann möglicherweise Oberflächenverunreinigungen detektieren und bietet relativ kurze Messzeiten. LIBS erlaubt Rückschlüsse über die chemische Zusammensetzung der Probe, indem ein Plasma auf der Oberfläche mittels Laserablation gezündet wird. Nachdem das Plasma heruntergekühlt ist, wird elementspezifische Strahlung frei, welche durch ein Spektrometer detektiert wird. Da sich die chemische Zusammensetzung von Kunststoff zu Kunststoff leicht unterscheidet, ist eine Identifikation des Basispolymers möglich. Einschränkend sollte erwähnt werden, dass diese Messmethode nicht zerstörungsfrei ist.

Ziel dieses Artikels ist es darzulegen, wie Mikroplastik aus der Umwelt mittels LIBS analysiert werden kann. Dazu werden zunächst Referenzstandards untersucht und dann die Ergebnisse auf echtes Mikroplastik übertragen.

2 Material und Methoden

Der Probesatz umfasst sowohl Kunststoffe als auch natürliche Materialien. Die Kunststoffproben, die im weiteren Referenzproben genannt werden und von der Vitasheet Group/Technoplast zur Verfügung gestellt wurden, sind weiße oder transparente rechteckige Plättchen mit einer Abmessung von ungefähr 3,5 x 3,5 x 0,5 cm³. Im Fokus stehen die sieben gängigsten Kunststofftypen: Polyethylenterephthalat (PET), Polycarbonat (PC), Polystyrol (PS), Polyamid 6 (PA 6), Polyethylen 500 (PE), Polypropylen (PP) und Polyvinylchlorid (PVC) (Ryberg et al., 2018). Dazu kommen 14 natürliche, marine Materialien (Tintenfischknochen, Korallenrotalgen, Seeigelskelette, Meeresschneckengehäuse und Seegrasblätter), verschiedene terrestrische Pflanzen (Ahornholz, Rinde, Blätter und Früchte, Moos, Löwenzahn und unbekannte Holzarten), Zellulose in festem Zustand und Sand.

Der Probesatz wurde anschließend um echtes Mikroplastik ergänzt, welches mit einem MicroPlastic Sediment Separator (MPSS; Hydro-Bios Apparatebau GmbH) aus Sedimentproben aus der Lahn (Marburg, Deutschland) extrahiert wurde. Bei der Dichtentrennung wurde eine gesättigte Natriumchloridlösung verwendet. Um den Anteil an natürlichem organischen Material in der Probe zu reduzieren, wurde das Fentons-Reagenz verwendet (Wasserstoffperoxid, Eisen als Katalysator). Die anschließende stereomikroskopische Detektion führte zu 45 Kunststoff- und natürlichen Mikropartikeln mit einer Mindestgröße von 500 µm.

Das für diese Studie in-house entwickelte LIBS-System nutzt einen frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (Quantel, 532 nm), der einen 4 ns-Puls mit einer Energie von 6,44 mJ

und einer Repetitionsrate von 10 Hz liefert. Unter diesen Bedingungen beträgt der Strahldurchmesser im Brennpunkt 30 μm mit einer geschätzten Leistungsdichte von $7,07 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$. Das vom Plasma emittierte Licht wird in das Spektrometer (Newport Corporation) eingekoppelt, gebeugt und anschließend mit einer ICCD (intensified charge-coupled device) Kamera (Andor) analysiert.

Alle Spektren wurden bei Atmosphärendruck aufgenommen, um das Potenzial von LIBS als mögliche In-situ-Identifikationsmethode aufzuzeigen. Die Zeitparameter für eine Messung wurden auf 200 ns nach Laserablation (delay time) und einem Zeitfenster von 1 μs (gate width) eingestellt. Das spektrale Detektionsfenster für die Emission lag bei 300–810 nm. Für jede Probe im Referenzsatz wurden 10 einzelne Spektren an unterschiedlichen Stellen auf der Probe aufgenommen und gemittelt. Vor jeder dieser Messungen wurden die Proben mit zwei Laserschüssen vorbehandelt, um die Oberflächenkontamination (z. B. organische Reste, Chemikalien der Probenvorbereitung) zu entfernen. Für die aus der Lahn stammenden Mikropartikel wurde nur ein Laserschuss mit einer reduzierten Laserleistung von 654 μJ zur Oberflächenreinigung verwendet und auch nur ein Spektrum aufgenommen. Diese Änderung war nötig, um den Zerstörungsgrad der Probe auf ein Minimum zu beschränken.

Um die Charakterisierung von Mikropartikeln durch LIBS zu validieren, wurde außerdem ein kommerziell erhältliches FTIR-System (Bruker) eingesetzt. Die IR-Spektren wurden im abgeschwächten Totalreflexionsmodus (ATR) im Bereich 4000–400 cm^{-1} mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Die Datenaufnahme wurde mit der Software OPUS 7.0 (Bruker Optics) durchgeführt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Charakterisierung und Identifikation von Makroplastik:

Bevor die Eignung von LIBS für Mikroplastik untersucht werden sollte, wurden die Spektren der Referenzkunststoffproben und der natürlichen Materialien analysiert. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 1a die Spektren von PE und einer Auswahl von natürlichen Materialien dargestellt. Wichtige Emissionsmaxima, die in Kunststoffen beobachtet werden können, sind atomare und ionische Emissionslinien der organischen Bestandteile, d. h. die Kohlenstofflinie (247,7 nm), die Wasserstofflinien (486,14 nm und 656,29 nm), die Stickstofflinie (746,8 nm) und die Sauerstofflinie (777,3 nm), weiter die Spektrallinien der anorganischen Elemente wie die Chlorlinie (808,6 nm) und letztlich die zweiatomigen Moleküle, wie die C_2 -Bänder (um 470 nm, 512 nm und 553 nm), die CN-Violettbänder (um 360 nm, 388,3 nm und 422 nm), die CH-Bänder (zwischen 431,27 nm, 431,7 nm und 488,4 nm) und die OH-Bänder (zwischen 306,4 nm und 347,2 nm) (Costa et al., 2017; Grégoire et al., 2011; Stefan et al., 2019; Dastjerdi et al., 2018; Wallace et al., 1962). Zu erwähnen ist, dass die Kohlenstofflinie bei unserem System nicht aufgenommen wurde, da sie sich zu tief im UV-Bereich befindet. Die Unterschiede zwischen Kunststoffen und natürlichen Materialien sind dennoch in den Spektren eindeutig sichtbar. Darüber hinaus können in den

Plastikspektren Linien von Natrium (518,15 nm) und Kalium (766,49 nm und 769,89 nm) beobachtet werden, obwohl sie nicht zur Grundpolymermatrix gehören. Diese entstehen durch Additive im Plastik wie Zink-Kalium-Chromat und Natriumbicarbonat (Stenmark et al., 2017).

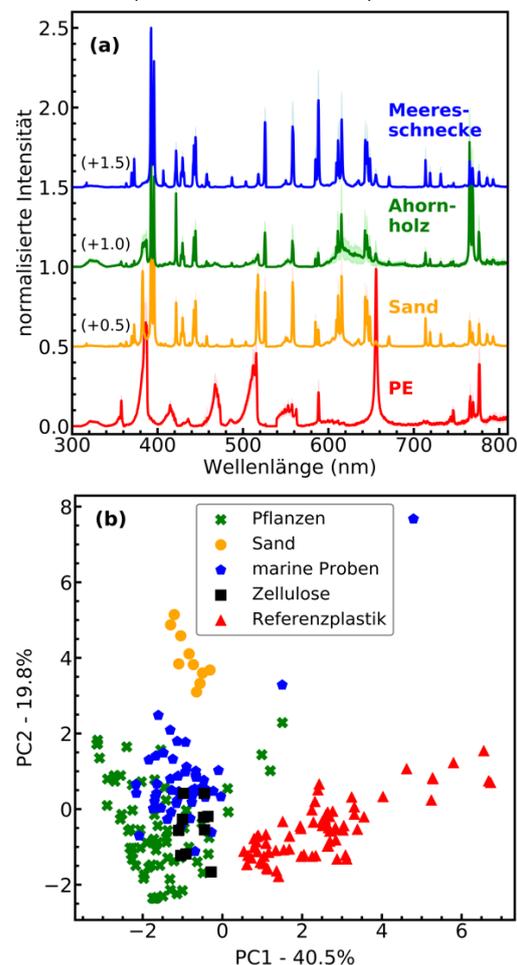


Abb. 1: Vergleich von LIBS-Spektren von Referenzproben und natürlichen Materialien. a zeigt LIBS-Spektren verschiedener natürlicher Materialien und das Referenzspektrum von PE. Der Plot zeigt eindeutig den Unterschied zwischen Plastik und natürlichen Materialien. Die Spektren wurden mit einem Offset aufgetragen und auf das Maximum jedes Spektrums normiert. b zeigt eine PCA mit allen oben erwähnten Kunststoffen und natürlichen Materialien.

Zusammenfassend bildet sich der spektrale Fingerabdruck von Plastik aus den Emissionslinien der Moleküle C_2 (470 nm, 512 nm und 553 nm), CN (388,3 nm) und CH (485,7 nm), sowie der Atome H (486,14 nm und 656,29 nm), N (746, nm), O (777,3 nm), K (766 nm und 769 nm) und Cl (808,6 nm – nicht sichtbar in PE). Für die Auswertung wurde jeweils nur die Peakintensität verwendet. Die Identifikation der Peaks und alle anderen spektroskopischen Daten wurden aus der Atomspektren Datenbank von NIST (Kramida et al., 2020) gewonnen.

Für einen analytischeren Ansatz zur Unterscheidung von Plastik und natürlichen Materialien wurde eine PCA (Principle Component Analysis) auf den Probensatz angewendet. Das Streudiagramm der ersten beiden Hauptkomponenten ist in

Abbildung 1b dargestellt. Beide Komponenten erklären 60,3% der Varianz. Jeder Datenpunkt entspricht dabei den oben erwähnten elf Emissionslinien eines einzelnen, nicht normalisierten Spektrums einer Probe. Im Plot sind die Referenzproben in verschiedene Gruppen eingeteilt: Die fünf Proben aus dem Meer werden als marine Proben gruppiert (blau, \blacklozenge), die sieben Pflanzenproben werden als Pflanzen (grün, \times) zusammengefasst, Sand (orange, \bullet) und Zellulose (schwarz, \blacksquare) sind einzelne Gruppen und alle Kunststoffe werden unter Referenzplastik (rot, \blacktriangle) gruppiert. Der Plot zeigt, dass Plastik und natürliche Materialien klar voneinander getrennt werden können.

3.2 Identifikation der Mikropartikel aus der Lahn

Die Untersuchung von 45 Mikropartikeln (MP) mit dem FTIR-System ergab, dass 29 davon Kunststoffe (16 PS, zehn PE, zwei PP und eins PA 6) und 16 natürliche Materialien sind. Die Spektren von zwei repräsentativen Mikropartikeln aus PE und deren Referenzspektrum sind zusammen mit einem nicht-Plastik-Partikel in Abbildung 2 dargestellt.

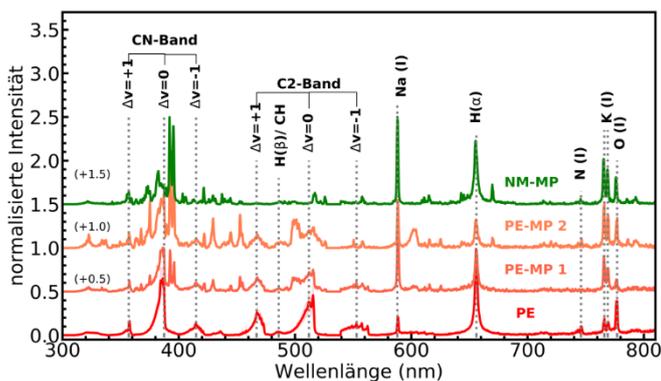


Abb. 2: Vergleich von LIBS-Spektren von Mikropartikeln (NM-MP, PE-MP 1 und 2) und dem Plastik Referenzspektrum (PE). Der Plot zeigt die Bedeutung des C₂-Bandes zur Unterscheidung von (NM-MP (natürliches Material)) und PE-MPs (Polyethylen). Zur Visualisierung wurden die Spektren mit einem Offset aufgetragen und auf das Maximum normiert.

Die Mikroplastikproben lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Eine Gruppe stimmt gut mit den Referenzspektren überein (PE-MP 1). Die andere Gruppe zeigt zusätzliche spektrale Merkmale, die auf den ersten Blick sogar den Plastik-Fingerabdruck überschatten (PE-MP 2). Viele dieser zusätzlichen Signalspitzen sind auch im Spektrum des nicht-Plastik Partikels (NM-MP) sichtbar. Diese Beobachtung ist nicht unerwartet, da bei realem Mikroplastik mit Oxidation, Verwitterungs- und Alterungsprozessen und biologischer Kontamination gerechnet werden muss (Brunnbauer et al., 2020). Diese Effekte sind besonders auffällig, wenn man das C₂-Band betrachtet, welches aufgrund des Polymerabbaus mit der Zeit abnimmt (Brunnbauer et al., 2020). Bei genauerem Hinsehen fällt jedoch auf, dass das C₂-Band in den Plastikproben immer noch stärker ausgeprägt ist als in den natürlichen Mikropartikeln, was einen Hinweis auf Kunststoff liefert. Dabei sollte erwähnt werden, dass die in dieser Studie verwendeten Daten

an Partikeln gewonnen wurden, deren Aufenthalt in der Lahn zeitlich nicht genauer bestimmt werden kann. Dennoch bilden sich Cluster in der PCA (vgl. Abb. 3). Durch die alleinige Verwendung der oben genannten elf Peaks können schon viele Auswirkungen der Kontamination eliminiert werden. Um den Einfluss der Kontamination jedoch noch weiter zu minimieren, wurden für die Moleküle nicht die Peakintensitäten ausgewertet, sondern der Median über den breiten Molekülpeak berechnet (für CN: 383 nm – 387 nm, für C₂($\Delta v = +1$): 458 nm – 475 nm, für CH: 480 nm – 491 nm, für C₂($\Delta v = 0$): 495 nm – 518 nm, für C₂($\Delta v = -1$): 540 nm – 563 nm). Dadurch wurde versucht sicherzustellen, dass kein Kontaminationspeak, welcher ungünstig über dem Band liegt, ausgewertet wird. Anhand der Abbildung 2 wird deutlich, dass die Überlappung von atomaren Peaks über Molekülbanden ein häufiges Problem bei LIBS ist.

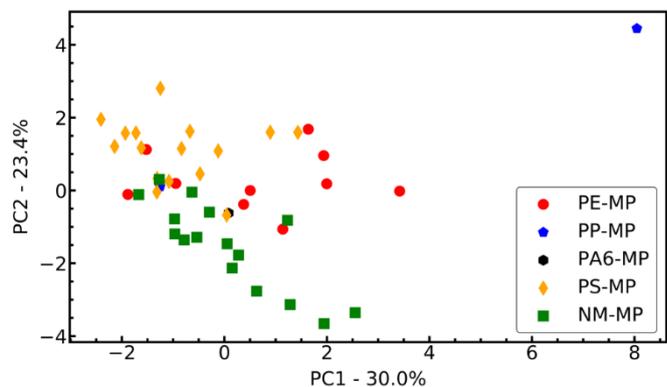


Abb. 3: PCA für Mikropartikelproben. Das Streudiagramm der ersten beiden Hauptkomponenten zeigt eine Trennung zwischen Kunststofftyp (PE-MP, PP-MP, PA6-MP und PS-MP) und natürlichen Materialien (NM-MP).

Die PCA der Spektren von verschiedenen Mikroplastiken und natürlichen Mikropartikeln sind in Abbildung 3 dargestellt. Dabei wurden nur die bereits oben genannten Emissionslinien und nicht das gesamte Spektrum für die PCA verwendet. Die ersten beiden Hauptkomponenten erfassen 53,4 % der Varianz. Abgesehen von der Gruppierung aus natürlichen Mikropartikeln und Mikroplastik, die sich nur wenig überlappt, scheinen sich auch die Kunststoffarten PE und PS in unterschiedliche Bereiche aufzuteilen, was darauf hindeutet, dass der Basispolymertyp bestimmt werden könnte. Für PP und PA 6 kann keine Aussage getroffen werden, da die Datenmenge zu klein ist. Darüber hinaus zeigen die PS-Proben mehr Kontamination als die PE-Proben, was zu höheren K-Linien führt. Da PS oft in Form von Schaum oder Styropor vorliegt, gelangt mehr Verunreinigung in die Probe als in festes PE. Dennoch ist eine Trennung zu natürlichen Mikropartikeln, die nach einer Überprüfung mit Mikroskop hauptsächlich Holz zugeschrieben wurden, möglich. Da Holz zu einem großen Teil aus Zellulose (C₁₂H₂₀O₁₀) besteht, basiert seine Charakterisierung in der PCA hauptsächlich auf den atomaren Signalen von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff (letzterer wird nicht gemessen). Das molekulare Signal der C₂-Bande scheint für natürliche Mikropartikel wenig bis gar keine Gruppierung in der PCA zu bilden.

Abbildung 2 und 3 zeigen also, dass eine Trennung zwischen echtem Mikroplastik und natürlichen Materialien auf Basis des C₂-Bandes möglich ist. Dennoch ist es nötig, weitere Proben zu untersuchen, um weitere Aussagen zum Potenzial der Messmethode tätigen zu können. Es lässt sich schlussfolgern, dass LIBS in der Lage zu sein scheint, auch stark verschmutzte und degradierte Partikel identifizieren zu können. Durch das Entfernen der meisten spektralen Daten und das Arbeiten mit nur elf Peaks wurden die meisten Effekte, die von Verunreinigungen und Additiven herrühren, eliminiert.

4 Zusammenfassung

Dieser Artikel bietet einen ersten Ansatz zur Analyse von Mikroplastik mit LIBS. Es wurde gezeigt, dass eine Unterscheidung zwischen natürlichen Mikropartikeln und Mikroplastik möglich ist. Darüber hinaus versprechen die Ergebnisse dieser Arbeit eine Identifizierung des Plastiktypen, selbst wenn das Signal durch Kontamination und Oxidation verzerrt ist. Es ist jedoch ein größerer Probensatz erforderlich, um die Möglichkeit zur Identifikation des Plastiktypen nachhaltig zu bestätigen und zu quantifizieren.

Angesichts des Potentials von LIBS zur schnellen Identifikation, seine mobile Einsetzbarkeit und der minimalen Zerstörung der Probe (die abgetragene Menge liegt in der Größenordnung von zehn bis hundert Nanogramm (Gaudiuso et al., 2010)) ist dies eine vielversprechende Methode zum Nachweis von Mikroplastik.

Literatur

- Allen, S., Allen, D., Phoenix, V. R., Le Roux, G., Jiménez, P. D., Simonneau, A., ... & Galop, D. (2019), Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment, *Nature Geoscience*, **12**(5), 339-344.
- Brunnbauer, L., Mayr, M., Larisegger, S., Nelhiebel, M., Pagnin, L., Wiesinger, R., ... & Limbeck, A. (2020), Combined LA-ICP-MS/LIBS: powerful analytical tools for the investigation of polymer alteration after treatment under corrosive conditions, *Scientific Reports*, **10**(1), 1-10.
- Chen, D., Wang, T., Ma, Y., Wang, G., Kong, Q., Zhang, P., & Li, R. (2020), Rapid characterization of heavy metals in single microplastics by laser induced breakdown spectroscopy. *Science of The Total Environment*, **743**, 140850.
- Chen, G., Fu, Z., Yang, H., & Wang, J. (2020), An overview of analytical methods for detecting microplastics in the atmosphere, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 115981.
- Costa, V. C., Aquino, F. W. B., Paranhos, C. M., & Pereira-Filho, E. R. (2017), Use of laser-induced breakdown spectroscopy for the determination of polycarbonate (PC) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) concentrations in PC/ABS plastics from e-waste, *Waste Management*, **70**, 212-221.
- Dastjerdi, M. V., Mousavi, S. J., Soltanolkotabi, M., & Zadeh, A. N. (2018), Identification and sorting of PVC polymer in recycling process by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with support vector machine (SVM) Model, *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, **42**(2), 959-965.
- Gaudiuso, R., Dell'Aglio, M., Pascale, O. D., Senesi, G. S., & Giacomo, A. D. (2010), Laser induced breakdown spectroscopy for elemental analysis in environmental, cultural heritage and space applications: a review of methods and results. *Sensors*, **10**(8), 7434-7468.
- Grégoire, S., Boudinet, M., Pelascini, F., Surma, F., Detalle, V., & Holl, Y. (2011), Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **400**(10), 3331-3340.
- Jung, M. R., Horgen, F. D., Orski, S. V., Rodriguez, V., Beers, K. L., Balazs, G. H., ... & Lynch, J. M. (2018), Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms, *Marine Pollution Bulletin*, **127**, 704-716.
- Kramida, A., Ralchenko, Y., Reader, J., Team, N.A. (2020), NIST Atomic Spectra Database (version 5.8).
- Ragusa, A., Svelato, A., Santacroce, C., Catalano, P., Notarstefano, V., Carnevali, O., ... & Giorgini, E. (2021), Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. *Environment International*, **146**, 106274.
- Rios, L. M., Moore, C., & Jones, P. R. (2007), Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment, *Marine Pollution Bulletin*, **54**(8), 1230-1237.
- Ryberg, M. W., Laurent, A., & Hauschild, M. (2018), Mapping of global plastics value chain and plastics losses to the environment: with a particular focus on marine environment. UNEP Environmental Programme, Paris.
- Schwabl, P., Köppel, S., Königshofer, P., Bucsics, T., Trauner, M., Reiberger, T., Liebmann, B. (2019), Detection of various microplastics in human stool. *Annals of Internal Medicine*, **171**(7), 453-457.
- Stefas, D., Gyftokostas, N., Bellou, E., & Couris, S. (2019), Laser-induced breakdown spectroscopy assisted by machine learning for plastics/polymers identification, *Atoms*, **7**(3), 79.
- Stenmarck, Å., Belleza, E. L., Fråne, A., & Busch, N. (2017), Hazardous substances in plastics – ways to increase recycling. Nordic Council of Ministers.
- Sun, X.-D., Yuan, X.-Z., Jia, Y., Feng, L.-J., Zhu, F.-P., Dong, S.-S., Liu, J., Kong, X., Tian, H., Duan, J.-L., Ding, Z., Wang, S.-G., Xing, B., 2020. Differentially charged nanoplastics demonstrate distinct accumulation in *Arabidopsis thaliana*. *Nature Nanotechnology*, **15**, 755–760. <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0707-4>.
- Toussaint, B., Raffael, B., Angers-Loustau, A., Gilliland, D., Kestens, V., Petrillo, M., ... & Van den Eede, G. (2019), Review of micro-and nanoplastic contamination in the food chain, *Food Additives & Contaminants: Part A*, **36**(5), 639-673.
- Van Cauwenberghe, L., Devriese, L., Galgani, F., Robbins, J., & Janssen, C. R. (2015), Microplastics in sediments: a review of techniques, occurrence and effects, *Marine Environmental Research*, **111**, 5-17.
- Wagner, M., Scherer, C., Alvarez-Muñoz, D., Brennholt, N., Bourrain, X., Buchinger, S., ... & Reifferscheid, G. (2014), Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know, *Environmental Sciences Europe*, **26**(1), 1-9.
- Wallace, L. (1962), Band-Head Wavelengths of C₂, CH, CN, CO, NH, NO, O₂, OH, and their ions, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **7**, 165.

Korrespondenzadresse

Caroline Sommer
Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Physik
Halbleiterphotonik | Mikroplastik
Hans-Meerwein-Straße 6, MZG 03 D24
35032 Marburg
Tel.: +49-(0)6421-28 22274
E-Mail: caroline.sommer@physik.uni-marburg.de



Bericht über das Junge Umweltchemie Forum (JUF) am 6. September 2021

Am 06. September 2021 fand das Junge Umweltchemie Forum (JUF) zum ersten Mal online und unter der Federführung der frisch im April diesen Jahres gegründeten Jugendorganisation der Fachgruppe, der jungen Umweltchemie & Ökotoxikologie (jUCÖT) statt. Eingeleitet wurde das JUF durch einen spannenden Vortrag zum Thema „Biozide in Brassens, Baumarkt und Behörde – Zusammenspiel von Forschung, Politikberatung und Vollzug“ von Stefanie Wieck vom Umweltbundesamt in Dessau-Roßlau. Im Anschluss präsentierten sieben Nachwuchswissenschaftler:innen und junge Berufstätige ihre Forschung zu den Themen Transformationsprozesse, instrumenteller sowie wirkungsbezogener Analytik und Nanotechnologie/Nanopartikel. Im virtuellen Publikum saßen auch neugierige Nachwuchswissenschaftler:innen und Studierende ohne eigenen Vortrag, die die Chance nutzten, Tagungsluft zu schnuppern und Fragen zu stellen. Nach jedem Vortrag gab es eine rege Diskussions- und Fragerunde der insgesamt 15 Teilnehmer:innen. Auch ein neues Mitglied konnte die jUCÖT am Ende des Tages gewinnen.

Wer außerdem Lust hat, sich uns anzuschließen und Spaß hat an der Nachwuchsförderung der Fachgruppe UCÖT mitzuarbeiten, kann sich gerne bei uns unter jucoet@go.gdch.de melden! Wir sehen optimistisch ins nächste Jahr und freuen uns auch wieder auf Präsenzveranstaltungen und -aktivitäten, wie beispielweise den Perspektiventag und das JUF 2022. Ihre und eure jUCÖT

Verleihung des Paul-Crutzen-Preises 2021 der Fachgruppe im Rahmen der „Umwelt 2021“-Tagung an Dr. Alexander Maximilian Voigt.



Chemosphere
Volume 241, February 2020, 125032



Association between antibiotic residues, antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in anthropogenic wastewater – An evaluation of clinical influences

A.M. Voigt^{a,1,✉}, N. Zacharias^{a,1}, C. Timm^a, F. Wasser^a, E. Sib^a, D. Skutlarek^a, M. Parcina^b, R.M. Schmithausen^a, T. Schwartz^c, N. Hembach^c, A. Tiehm^d, C. Stange^d, S. Engelhart^e, G. Bierbaum^e, T. Kistemann^a, M. Exner^a, H.A. Faerber^{a,2}, C. Schreiber^{a,2}

Aus der Laudatio des Fachgruppenvorsitzenden, Herrn Dr. Stefan Hahn:

Der Preis wird Dr. Alexander Maximilian Voigt verliehen in Würdigung seiner im Arbeitskreis von Dr. Harald Färber am Universitätsklinikum Bonn angefertigten Publikation mit dem Thema:

„Association between antibiotic residues, antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in anthropogenic wastewater – An evaluation of clinical influences“, *Chemosphere* **220**, 241, 125032.

In der Arbeit beschreibt Herr Dr. Voigt den Zusammenhang zwischen den Quellen von Antibiotika-Rückständen und der Ausbildung von Antibiotikaresistenzen in Bakterien. Dazu kultivierte er im Labor antibiotikaresistente Bakterien, identifizierte und charakterisierte sie und analysierte sie auf antibiotikaresistente Gene. In kommunalen Abwasserproben konnte er einen Zusammenhang zwischen der Konzentration antibiotikaresistenter Bakterien und der räumlichen Nähe zu mit Antibiotika belasteten klinischen Abwässern nachweisen. Zur Vermeidung einer weiteren Ausweitung der Bildung antibiotikaresistenter Bakterien im Abwasser schlägt er eine direkte, dezentrale Abwasseraufbereitung klinischer Abwässer vor.

Die Publikation wird mit dem Paul-Crutzen-Preis geehrt, weil sie chemische, biologische und statistische Analysen kombiniert, und einen Lösungsansatz zur Minimierung der Verbreitung antibiotikaresistenter Bakterien aufzeigt.

Bericht aus dem Fachgruppen-Vorstand

Am 08. Oktober 2021 traf sich der Vorstand der Fachgruppe online zur Vorstandssitzung zusammen mit den Vorsitzenden der AKs oder deren Vertretern, sowie einer Vertreterin des jUCÖTs und Herrn Fischer, der die Mitteilungen der FG organisiert.

Hierbei berichteten die AK-Leiter von den Aktivitäten im letzten Jahr, sowie zukünftige Aktivitäten der AKs. Verbesserungspotential wurde in der AK-übergreifenden Kommunikation gesehen. Das Feedback zur Umwelt 2021 und dem JUF (Junges Umweltchemie Forum), welches dieses Jahr von der jUCÖT organisiert worden war, war durchweg positiv. In Bezug auf die Umwelt 2022 wurde vorgeschlagen, die Termine möglichst frühzeitig an die AKs und das jUCÖT weiterzugeben, so dass eine längerfristige Planung möglich ist.

Der Perspektiventag 2022 wird federführend vom jUCÖT organisiert und gegebenenfalls vom Vorstand der FG unterstützt. Auch das WiFo 2021 mit der von unserer FG organisierten Session „Arzneimittel der Zukunft“ waren ein voller Erfolg.

Protokoll der Fachgruppen-Vorstandssitzung am 8. Oktober 2021

Teilnehmende (Videokonferenz): Viviane Bayer (j-UCÖT), Stefan Hahn (SH), Jan Schwarzbauer (JS), Markus Telscher (MT), Stefanie Wieck (SW), Carina Kniep (CK), Klaus Fischer, Heinz Rüdél, Dieter Hennecke, Peter Wiesen

1. Einführung

- Begrüßung
- Beschlussfähigkeit wurde festgestellt
- Tagesordnung wurde verabschiedet
- Protokoll vom 21. Juli 2021 wurde unverändert angenommen

2. Protokoll

Protokollant: MT

3. Arbeitskreise – jUCÖT – Mitglieder – Vorstand

Arbeitskreise

- Atmosphärenchemie (P. Wiesen)
P. Wiesen gab einen Rückblick auf die Aktivitäten des letzten Jahres, wobei eine Studie zur Ausbreitung des Corona Virus über den Aerosol Pfad große Beachtung fand. P. Wiesen will in Zukunft über solche Projekte informieren (Verteiler FG Vorstand + AK Leiter + K. Fischer), z.B. ACTRIS 2 EU-Projekt
- Boden (D. Hennecke)
PAK Workshop 2020 wurde abgesagt, D. Hennecke will nach Corona den Boden AK reaktivieren und über die neue Mantelverordnung (Inkrafttreten Mitte dieses Jahres) informieren.
- Chemikalienbewertung (S. Hahn)
S. Hahn berichtete über die Aktivitäten des AKs mit bislang 2 online Meetings in 2021.
- Umweltmonitoring (H. Rüdél)
H. Rüdél berichtete über die Aktivitäten des AKs. Online Sitzungen zu den PFAS als auch zum Vegetationsmonitoring fanden reges Interesse, was auch für das zukünftige Treffen zum Pflanzenschutzmittelmonitoring zu erwarten ist.
- AK-Vorstandswahlen 2022 (alle)
Die Anwesenden stimmten klar für eine Präsenzwahl in 2022 zur Wahl der zukünftigen AK-Leiter.

Alle AK-Leiter, bzw. deren Vertreter wollen die FG Homepage aktualisieren. MT fragte D. Hennecke.

jUCÖT (V. Bayer)

- Update, Status, Aktivitäten
- V. Bayer hat über erste Erfolge im Aufbau einer Infrastruktur, z.B. E-Mail Verteiler, etc. berichtet. Die Gründung einer LinkedIn Seite evtl. kombiniert mit der FG wurde diskutiert. V. Bayer nimmt die Anregungen mit in die nächste jUCÖT Sitzung. V. Bayer berichtete, dass das JUF

(Junges Umweltchemie Forum) sehr gut angenommen wurde: 12 Teilnehmer, 7 Vortragende, von denen 4 nicht Mitglieder der FG Umweltchemie und Ökotoxikologie waren. Der Vortrag von SW ist sehr gut angekommen im JUF. Bei der nächsten Umwelt 2022 soll wieder ein JUF durchgeführt werden. SH erfragt bei M. Batke die Timelines. J. Schubert schreibt einen Bericht für die FG Mitteilungen über das JUF.

Mitgliederversammlung (15.10.2021; online) (alle)

- Alle Teilnehmer müssen sich registrieren. CK schickt eine Erinnerung. SH hat eine Präsentation vorbereitet. Es fehlen noch Folien zu den AK und den JUCÖT; MT fügt noch den PGS Teil zur Präsentation hinzu.

FG-Vorstandswahl 2022 (Amtsperiode 2023-2026)

- CK beginnt mit den Vorbereitungen im Frühjahr 2022. Sie bat alle Vorstandsmitglieder, über eine erneute Kandidatur nachzudenken (Ausnahme: MT kann für die nächste Amtsperiode nicht kandidieren, da er bereits die 2. Amtszeit in Folge im Vorstand ist). Die letzten drei Wahlen der FG erfolgten mit Kandidaten in 3 Bereichen: 1. Hochschule/Forschungseinrichtung, 2. Industrie/freie Berufe und 3. Behörde. Es gab in der Vergangenheit auch Wahlen, bei denen der Bereich Behörde im Bereich 1 erhalten war; dies erscheint aber nicht mehr sinnvoll. Ein Aufruf zur Vorstandswahl soll 2022 verteilt werden; Erweiterung des Vorstandes auf die laut Geschäftsordnung max. möglichen 7 Personen ist wünschenswert. Nachfolger aus Industrie/freie Berufe gesucht, MT hat mehrere Kandidaten angesprochen.

4. Publikationen/Kommunikation

- Mitteilungen der FG Umweltchemie & Ökotoxikologie (K. Fischer)
K. Fischer wünscht sich mehr aktive Teilnahme der AKs und des Vorstandes und sieht großes Potential in der j-UCÖT. Aus dem wissenschaftlichen Nachwuchs rekrutiert er jetzt schon viele Beiträge. Zur Umwelt 2021 gibt es einen Sonderband von ESEU, der nicht im Vorfeld mit der FG abgesprochen wurde. K. Fischer hätte sich aber auch übergeordnete Beiträge von der Umwelt 2021 in den Mitteilungen gewünscht. H. Rüdél schreibt eine Zusammenfassung von der PFAS Session.
- Editorials für die Mitteilungen (alle)
SW macht für Q4/2021 ersten Aufschlag zum Jahresabschluss, d.h. Umwelt 2021 und anderen Veranstaltungen, die stattgefunden haben (WiFo, MV, JUF). Weitere Vorschläge für 2022 waren Pro-Contra Beiträge zu „open science“, persistenten alten Wirkstoffen, die unter keine Regelungen mehr fallen (Eulan) und zum Bundesbodenschutzgesetz, MT fragt D. Hennecke
- ESEU 8 Waiver, K. Fischer Mittelsmann

5. Veranstaltungen (alle)

- GDCh-Wissenschaftsforum 2021 (29.08.-1.09.2021; online): Rückblick
- Jahrestagung „Umwelt 2021“ (7./8.09.2021; online): Rückblick
Generell sehr schöne Veranstaltung. Von den AKs wurde eine frühere Einbringung in die Gestaltung der Umwelt 2022 gewünscht. SH schreibt M. Junghans (SETAC) an wegen Sondierungsveranstaltungen zur Umwelt 2022.
- Junges Umweltchemie Forum 2021 (6.09.2021; online)
Siehe **jUCÖT**
- Klausurtagung der FG-Vorsitzenden (25./26.10.2021; online) SH nimmt teil (online)
- Jahrestagung „Umwelt 2022“
SH fragt nach bei M. Batke ob sie in Emden stattfinden können und voraussichtlicher Termin. Sondierungen mit SETAC (siehe oben)
- Perspektiventag 2022
jUCÖT würde das gerne organisieren. V. Bayer wird Bescheid sagen, wenn der Vorstand behilflich sein kann, z.B. Anfragen, etc.

6. Verschiedenes (alle)

7. Termin der nächsten Sitzung (alle)

26. November 2021 14-16 Uhr; CK schickt Einladung

Protokoll Mitgliederversammlung der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie 2021

Ort: online Meeting (Zoom)

Datum: 15.10.2021 14:00 – 15:45h

Protokoll: Jan Schwarzbauer

Anwesend: Stefan Hahn, Jan Schwarzbauer, Markus Telscher, Stefanie Wieck, Viviane Bayer (jUCÖT), Carina Kniep (GDCh), Klaus Fischer, Peter Wiesen, Dieter Hennecke, Monika Nendza, Heinz Rüdell; 16 weitere Teilnehmende

TOP 1 - Begrüßung – Protokoll der Mitgliederversammlung vom 2. Oktober 2020 – Tagesordnung

- Stefan Hahn begrüßt alle anwesenden Mitglieder
- Protokoll der letzten Sitzung vom 02.10.2020 sowie die aktuelle Tagesordnung wurden einstimmig angenommen

TOP 2 - Bericht des Vorstands

- Mitgliederentwicklung: Finanzen Stefan Hahn berichtet zur Finanzlage und zur Mitgliederentwicklung. Die Mitgliederzahlen liegen in den letzten 10 Jahren stabil bei 800-840, auch in 2020 und 2021. Generell nimmt der relative Anteil der studentischen und Jungmitglieder stetig zu, der Anteil der ordentlichen Mitglieder nimmt relativ ab. Die

Geschlechterverteilung liegt bei ca. 1:2 (weibl. : männl.). Auch die Finanzen bzw. die jährlichen Endkontostände sind relativ stabil seit 2017. Der Kontostand 2020 liegt bei ca. 27.000€

- Wahl des Vorstands liegt im Herbst 2022 für die Wahlperiode 2023-2026 an. Markus Telscher muss aufgrund bereits erfolgter Wiederwahl ausscheiden. Es werden bis zu 3 weitere Vorstandmitglieder gesucht. Entsprechende Bewerbungen sind auch im Hinblick auf eine kontinuierliche Vorstandsarbeit sehr willkommen und bitte an den Vorstand zu richten.
- Entwicklung Postgradualstudiengang: Markus Telscher berichtet vom Postgradualstudium (PGS) Fachökotoxikologie: Wechsel im Vorsitz im Dezember; Corona bedingter leichter Rückgang der Teilnehmerzahl und Abschlüsse; es gab Corona-bedingt vielfältige online Angebote; finanzielle Rücklagen sind in den letzten beiden Jahren stabil geblieben; ein Überblick über die aktuell angebotenen Kurse wurde vorgestellt.
- Paul-Crutzen-Preis: Der Preis wurde 2021 wieder vergeben, nachdem dies 2020 ausgesetzt worden war. Den Preisträgern wird zukünftig auch eine Biographie von Paul Crutzen überreicht (10 Exemplare gespendet vom MPIC). Diesjähriger Preisträger ist Dr. Alexander Maximilian Voigt für seine Publikation „Association between antibiotic residues, antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in anthropogenic wastewater – An evaluation of clinical influences“.
- Website: Stefanie Wieck berichtet über die Neugestaltung der Fachgruppen Website. Insbesondere wurde sie an das Layout der anderen GDCh Fachgruppen angepasst und übersichtlicher gestaltet. Besonderer Dank gilt hierbei auch Herrn Kudra, der Informationen zur Neugestaltung ergänzt. Verbesserungsvorschläge können gerne von allen Mitgliedern an Carina Kniep (GDCh) und Stefanie Wieck geschickt werden.
- Veranstaltungen 2021: Es wurden kurz Veranstaltungen mit Beteiligung der Fachgruppe vorgestellt, eine detaillierte Vorstellung erfolgt unter TOP 6:
 - a. WiFo 2021: Session „Arzneimittel der Zukunft“
 - b. Umwelt 2021
 - c. Forum Junge Umweltchemie (JUF)
- Nachwuchsarbeit: Aufgrund der Mitgliederentwicklung wurde die Gruppe Junge Umweltchemie und Ökotoxikologie jUCÖT gegründet (s. TOP 3); die jUCÖT stellt einen ständigen Gast bei Vorstandssitzungen

TOP 3 - Junge Umweltchemie & Ökotoxikologie (jUCÖT)

Viviane Bayer berichtet von der Gründung der jUCÖT im April 2020 mit zurzeit ca. 10 Mitgliedern sowie von der Organisation und Durchführung des Junge Umweltchemie Forums. Erreichbar ist die Gruppe über E-Mail: jungeucoet@gmail.com

TOP 4 - Aus den Arbeitskreisen

- Peter Wiesen (AK Atmosphärenchemie) gibt einen Rückblick auf die Aktivitäten und virtuellen Treffen des letzten

Jahres, wobei eine resultierende Stellungnahme zur Ausbreitung des Corona Virus über den Aerosolpfad große Beachtung fand. Weitere Themen von online Meetings waren u.a. die Innenraumluftqualität sowie Ozon. Geplant ist eine außerordentliche Sitzung zu den geplanten Air Quality Guidelines der WHO.

- Dieter Hennecke (AK Boden) berichtet über eine Pandemie-bedingte Absage des PAK Workshop 2020. Als nächstes aktuelles Thema wird sich der AK nach Reaktivierung mit der novellierten Bundes-Bodenschutzverordnung (verabschiedet Mitte dieses Jahres) beschäftigen.
- Monika Nendza (AK Chemikalienbewertung) berichtet über die Aktivitäten des AKs mit bislang 3 virtuellen Meetings seit Herbst 2020 (Themen: Stoffpolitik – vorsorgend, nachhaltig, international, REACh relatives outside the EU - Does REACh go global?, essential use sowie Cradle-to-cradle Konzept). Zurzeit ca. 20 aktive Mitglieder. Die Frequenz und Art (Präsenz/virtuell) der Sitzungen soll nach Corona ggf. modifiziert werden. Der AK sucht Kandidatinnen und Kandidaten für den Vorstand ab 2022.
- Heinz Rüdel (AK Umweltmonitoring) berichtet über die Aktivitäten des AKs. Online-Sitzungen in 2021 zu den PFAS als auch zum Vegetationsmonitoring fanden reges Interesse, was auch für das noch im November 2021 stattfindenden Treffen zum Pflanzenschutzmittelmonitoring zu erwarten ist. Interessanterweise hatten die virtuellen Sitzungen deutlich mehr Teilnehmende als die vorherigen Präsenzsitzungen. Das Thema PFAS wurde durch den AK auch als Session auf der Umwelt 2021 behandelt. Auch dieser AK sucht Interessierte für die Vorstandsarbeit ab 2022.

Generell werden die Mitgliedschaft (aktive/passive Teilnahme) sowie die Verfahren zum Eintritt und Austritt diskutiert. Es wird vorgeschlagen, die AK Mitgliedschaften so zu modifizieren, dass nur aktive Mitgliedschaften berücksichtigt werden (z.B. durch adhoc Eintritt und Austritt). Der Vorstand wird sich dieses Themas annehmen.

TOP 5 – Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie & Ökotoxikologie

Klaus Fischer berichtet über den aktuellen Stand zu den *Mitteilungen*. Herr Fischer wünscht sich mehr aktive Beteiligung der AKs und des Vorstandes und sieht dabei großes Potential in der j-UCÖT, da aus dem wissenschaftlichen Nachwuchs schon jetzt sehr viele Beiträge rekrutiert werden. Ebenso gibt es einen überproportionalen Beitrag aus dem Bereich der Behörden.

Die *Mitteilungen* sollten zukünftig stärker die Arbeit der Fachgruppe und der AKs reflektieren.

Die Abstimmung mit der Fachzeitschrift *Environ Sci Europe* ESEU insbesondere hinsichtlich der Berichterstattung zu eigenen Konferenzen (Umwelt 2021) ist zu verbessern.

TOP 6 – Veranstaltungen

- Stefanie Wieck berichtet von der durch die FG in Kooperation mit der FG ‚Analytische Chemie‘ organisierte

Session ‚Arzneimittel der Zukunft‘ im Rahmen des GDCh-Wissenschaftsforums Chemie 2021 mit ca. 80 Teilnehmenden

- Stefanie Wieck berichtet von der Umwelt 2021, die von dem SETAC GLB unter wissenschaftlicher Beteiligung der FG organisiert worden ist.

Folgende Veranstaltungen sind (wenn möglich in Präsenz) für 2022 geplant:

- Umwelt 2022 in Emden
- JUF 2022 im Vorfeld der Umwelt 2022
- Perspektiventag 2022 (letzter in 2019; 2020 und 2021 fand Corona-bedingt keiner statt)
- Workshops der Arbeitskreise (s. auch TOP 4)

Weitere Veranstaltungshinweise

- ICCE 2023 in Venedig
- WiFo 2023: Themenvorschläge für Sessions werden gesucht

Weiterhin werden mögliche gemeinsame Aktivitäten mit der *Swiss Chemical Society - Section of Chemistry and the Environment* sondiert.

TOP 7 – Verschiedenes

- Beiträge zur Umwelt 2021 werden in einem Sonderband von ESEU publiziert (s. TOP 5)
- Die FG erhält jährlich einige ESEU waiver: Ziel der waiver ist das Arbeiten der GDCh Fachgruppe sichtbar zu machen z.B. in Form von Workshop Berichten, Positionspapieren etc. Zur Nutzung eines waiver ist nur ein kurzer formloser Antrag an den Vorstand nötig mit Begründung, warum das Thema wichtig für die Arbeit der Fachgruppe bzw. wie das Paper aus der Arbeit der Arbeitskreise entstanden ist.
- Klaus Fischer regt an, das FG Jubiläum (30 Jahre 1991-2021) aufzugreifen. Diese Anregung wird der Vorstand aufnehmen.

Session „PFAS- Erfassung und Bewertung“ auf der Umwelt 2021

Am 7./8. September fand die virtuelle Jahrestagung der SETAC-GLB unter Beteiligung der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie statt, die unter dem Motto „Umwelt 2021: Anthropogene Stoffe in einer sich ändernden Welt – Bewertung auf dem Prüfstand der Realität“ stand. Im Rahmen dieser Konferenz wurde vom AK Umweltmonitoring der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie die Session „PFAS - Erfassung und Bewertung“ initiiert. PFAS - per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen - sind als ubiquitäre Spurenschadstoffe global verteilt und sowohl in Umwelt- als auch in Humanproben nachweisbar. PFAS sind persistent sowie teilweise bioakkumulierend und toxisch. Die OECD geht von über 4700 Stoffen aus, die zu den PFAS gerechnet werden. Bedingt durch ihre außerordentlichen Eigenschaften - PFAS sind sowohl hydro- als

auch lipophob und durch die C-F-Bindungen thermisch sowie chemisch stabil - werden PFAS in unzähligen Industrieprozessen und Verbraucherprodukten eingesetzt. Bislang wurde vor allem die Nutzung der langkettigen Perfluoralkylsäuren (PFAA) reguliert oder verboten, zum Beispiel PFOS und PFOA (Perfluoroktansulfonsäure und Perfluoroktansäure sowie ihre Vorläuferverbindungen) über die Stockholm-Konvention. Im Jahr 2023 wird auch die Nutzung von C₉-C₁₄-Perfluorcarbonsäuren beschränkt. In der Vergangenheit führten Beschränkungen allerdings dazu, dass die regulierten Stoffe durch andere PFAS ersetzt wurden (z.B. langkettige PFAA durch kurzkettige, bislang nicht-regulierte Verbindungen, die durch ihre Persistenz ebenfalls besorgniserregend sind).

In der PFAS-Session auf der Umwelt 2021, an der ca. 70 Personen teilnahmen, stellten sechs Forschende verschiedene Methoden zur PFAS-Analytik vor. Neben HPLC-MS/MS-basierten *target*-Methoden zur gezielten PFAS-Analytik wurden auch Ansätze zur summarischen Erfassung von PFAS sowie Ergebnisse der Untersuchungen präsentiert.

Im ersten Beitrag stellte Jana Rupp (Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ, Leipzig) eine generische Methode zur Quantifizierung von zwölf relevanten PFAS in verschiedenen Probenmatrices vor. Die UHPLC-MS/MS-Methode, die im vom Umweltbundesamt initiierten und geförderten FLUORBANK-Projekt entwickelt, validiert und angewandt wurde, deckt sowohl PFAS-Altstoffe als auch -Vorläuferverbindungen und fluorierte Ersatzstoffe ab, und erlaubt die Untersuchung verschiedener Umweltmatrices (von Bodenproben verschiedener Horizonte über aquatische Probenarten bis zu Silbermöweniern). Bei den Zielstoffen handelt es sich um ausgewählte Alt-PFAS, fünf Perfluoralkylsulfonamido-Derivate (Vorläufer) sowie die als Ersatzstoffe genutzten Verbindungen 6:2- und 8:2-chlorierte Polyfluorethersulfonate (Bestandteile des Produkts F-53B) und die Mono- und Polyetherperfluoralkylcarboxylate mit den Handelsnamen GenX und DONA. Die untersuchten Proben stammten aus dem Archiv der Umweltprobenbank des Bundes, für die seit mehreren Jahrzehnten regelmäßig Umweltproben gewonnen und tiefkalt gelagert werden. Die PFAS-Daten des FLUORBANK-Projekts werden genutzt, um räumliche Vergleiche und zeitliche Trends der Nutzung zu erkennen und diese im Hinblick auf die Wirksamkeit der bisherigen regulativen Beschränkungen zu diskutieren.

Im zweiten Beitrag der Session stellte Bernd Göckener (Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie - IME, Schmallenberg) den direkten total oxidizable precursor (dTOP) Assay als Mittel zur Erfassung unbekannter PFAS-Vorläuferverbindungen in Umweltproben vor. Beim sogenannten direkten TOP-Assay (dTOP), einer neuen Variante des TOP-Assay, werden geringe Mengen einer Feststoffprobe mit hohen Mengen an Oxidationsmittel komplett aufgeschlossen. Anschließend erfolgt die Analytik der freigesetzten PFAA mittels *target*-Analytik (HPLC-MS/MS). Untersuchungen von

Proben der Umweltprobenbank mittels dTOP-Assay zeigen eine weiträumige Verbreitung unbekannter PFAS-Vorläufer-substanzen in den großen deutschen Flüssen. Sowohl in abiotischen (Schwebstoffe) als auch in biotischen Proben (Fischleber und -filet) ergibt der dTOP-Assay teilweise erheblich höhere Gehalte an PFAS als die parallele *target*-Analytik von bekannten PFAS. Folglich unterschätzt die *target*-Analytik die tatsächliche PFAS-Gesamtbelastung. Trendanalysen zeigen rückläufige Trends sowohl für die Gehalte bekannter als auch unbekannter PFAS. Die zeitliche Abnahme fällt für die bekannten PFAS jedoch stärker aus als für die unbekanntes Vorläufer-substanzen, so dass der proportionale Anteil der unbekanntes PFAS an der Gesamtbelastung in den letzten Jahren anstieg. Die Trends zeigen zudem eine Verschiebung des PFAS-Spektrums hin zu Vorläufersubstanzen von kurzkettigen Perfluorcarbonsäuren. In einem Anschlussprojekt wird aktuell die flächenhafte PFAS-Belastung deutscher Flüsse mithilfe von Schwebstoffproben der Bundesländer noch engmaschiger untersucht werden.

Marc Guckert (Technologiezentrum Wasser - TZW, Karlsruhe), berichtete dann über einen umfassenden Ansatz zur Bestimmung der PFAS-Kontamination von Sedimenten und Schwebstoffen. Untersucht wurden Proben aus Niedersachsen, die von über 40 Überwachungsstationen aus dem Messnetz der Wasserrahmenrichtlinie stammten. Mittels *target*-Analytik wurde auf ein Set von 43 Stoffen analysiert (PFAA, bekannte Vorläufersubstanzen, neuartige Ersatzstoffe). Außerdem wurden als Summenparameter die extrahierbaren organischen Fluorverbindungen (EOF) und die im TOP-Assay aus Probenextrakten freigesetzten PFAA quantifiziert. Nachgewiesen wurde auch Trifluoressigsäure (TFA). Die Ergebnisse belegen eine verbreitete PFAS-Kontamination in Sedimenten (nachgewiesen in 73 % der analysierten Proben). Lokale Belastungsschwerpunkte wurden mittels EOF-Analysen identifiziert und konnten durch die Kombination von *target*-Analytik und TOP-Assay bestätigt werden. Allerdings konnte nur in einer Probe der EOF-Gehalt (39 µg/kg PFOS) vollständig aufgeklärt werden. Weitere Diskrepanzen wurden zwischen der *target*-Analytik und dem TOP-Assay beobachtet, da der Anstieg der Konzentration der gemessenen perfluorierten Carbonsäuren nach dem TOP-Assay nicht vollständig durch die in der *target*-Analytik gemessenen Vorläufersubstanzen erklärt werden konnte, was auf hohe Konzentrationen nicht identifizierter Vorläuferstoffe hindeutet.

Im Beitrag von Lennart Gehrenkemper (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung - BAM, Berlin) ging es um die schnelle und empfindliche Erfassung der PFAS-Belastung von Umweltproben. Auch in dieser Untersuchung wurde die EOF-Methode angewandt. Für die Untersuchung wurden von Böden oder Sedimenten EOF-Extrakte erstellt. Für die verschiedenen Feststoff-Matrizes wurde die Extraktion der PFAS optimiert, wobei gleichzeitig auch eventuell enthaltenes anorganisches Fluorid abgetrennt wird. Der Extrakt wird dann mittels hochauflösender Molekülabsorptionsspektrometrie (HR-CS-

GF-MAS) untersucht, wobei Galliumsalz-Lösungen zugesetzt werden. Durch die dann erfolgende *in situ*-Bildung von GaF kann Fluor sehr selektiv und nachweisstark quantifiziert werden (instrumentelle Bestimmungsgrenze ca. 3 µg/L), so dass eine deutlich empfindlichere Erfassung der PFAS-Gesamtbelastung möglich ist als mit der üblichen EOF-Detektion mittels ionenchromatografischer Fluorbestimmung nach Verbrennung. Das entwickelte Verfahren bietet sich an für eine akkurate Erfassung von PFAS in Umweltproben, die Identifikation von PFAS-Belastungsschwerpunkten und die Begleitung und Bewertung von Sanierungsmaßnahmen (z.B. von Böden von PFAS-belasteten Standorten).

Philipp Wittwer (BAM, Berlin) vertiefte das Thema Summenparameter. Er betonte ebenfalls, dass eine *target*-basierte PFAS-Analytik im Hinblick auf die Vielzahl der PFAS-Verbindungen nicht ausreichend erscheint, um beispielsweise PFAS-Kontaminationen bei Schadensfällen adäquat zu bestimmen. Dabei ging Herr Wittwer insbesondere auf die Herausforderungen beim Einsatz von EOF und AOF (adsorbierbare organische Fluorverbindungen) in der PFAS-Analytik ein. Im Fokus der Untersuchungen standen ebenfalls Bodenproben.

Fabian Simon (BAM, Berlin) verglich in seinem Beitrag zunächst die Extraktionsmethoden EOF und AOF und weiterhin die übliche EOF-Detektion mittels ionenchromatografischer Fluorbestimmung nach Verbrennung mit der durch hochauflösende Molekülabsorptionsspektrometrie (HR-CS-GFMAS). Zusätzlich wurde auch der Gesamt-Fluorgehalt mit beiden Methoden bestimmt. Untersuchungsobjekte waren Oberflächenwasserproben aus der Spree in Berlin. Die Ergebnisse wurden genutzt, um Vor- und Nachteile sowohl der beiden Summenparameter- als auch beider Detektionsmethoden zu charakterisieren. Die Fluor-Massenbilanzierung zeigte, dass das Verhältnis AOF/Gesamt-Fluorgehalt höher war als das Verhältnis EOF/Gesamt-Fluorgehalt. Dabei machten AOF und EOF allerdings weniger als 1 % des Gesamt-Fluorgehalts der untersuchten Proben aus (AOF max. 0,8 %, EOF max. 0,3 %). Insgesamt ist die neue Methodenkombination von EOF mit hochauflösender Molekülabsorptionsspektrometrie schneller, präziser und empfindlicher als die bereits etablierte Kombination von AOF mit ionenchromatografischer Fluorbestimmung nach Verbrennung (combustion ion chromatography, CIC). Beide Vorgehensweisen werden als vielversprechend für die zukünftige Überwachung von Umweltproben bewertet und bieten somit die Möglichkeit, Grenzwerte für einen PFAS-Summenparameter abzuleiten.

In einer übergreifenden Diskussionsrunde am Ende der Session wurden unter anderem Bewertungsaspekte aufgegriffen, zum Beispiel die Auswirkungen der Neubewertung der PFAS durch die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) und die geplante Einführung einer neuen PFAS-Umweltqualitätsnorm für Fische im Kontext der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL). Thema waren auch fluorierte Spurenstoffe, beispielsweise Arzneimittel, die

Trifluormethylgruppen enthalten, oder Formulierungshilfen von Pflanzenschutzmitteln, die großflächig angewandt werden und ebenfalls zu Belastungen der Umwelt führen können. Im Hinblick auf mögliche Ursachen der PFAS-Belastung wurde auch diskutiert, inwieweit PFAS-Hintergrundbelastungen in Böden aus der atmosphärischen Deposition stammen.

Heinz Rüdel
(Fraunhofer IME, heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de),
Jan Koschorreck
(Umweltbundesamt; jan.koschorreck@uba.de)

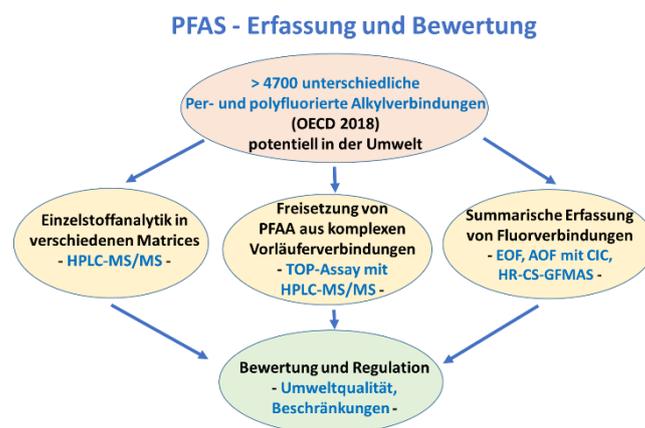


Abbildung 1: Übersicht über die Themen der PFAS-Session auf der Umwelt 2021. Abkürzungen siehe Text.

Infos zum AK Umweltmonitoring:
<https://www.gdch.de/netzwerk-strukturen/fachstrukturen/umweltchemie-oekotoxikologie/arbeitskreise/umweltmonitoring.html>

Kontakt AK Umweltmonitoring:

Dr. Heinz Rüdel
Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (Fraunhofer IME)
Abteilung Umweltprobenbank und Elementanalytik
Auf dem Aberg 1, 57392 Schmallenberg
E-Mail: heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de,
Tel. 02972 302 301



Über uns

Die ALAB GmbH - das Analyselabor in Berlin - bietet seit 1988 seine Dienste für Industrie, Handel, Behörden und öffentliche Einrichtungen im In- und Ausland an. Privatpersonen können sich kostenlos durch den Verein B.A.U.C.H. e.V. beraten lassen. Arbeitsschwerpunkt des Labors ist die Analyse von Schadstoffen, die in Innenräumen vorkommen.

Unsere Tätigkeitsfelder erstrecken sich von der Erfassung möglicher - durch Umweltschadstoffe verursachte - Probleme über die Umweltanalytik, die Gutachtenerstellung und Hilfeleistung bei notwendigen Sanierungen bis hin zur Kontrolle des Sanierungserfolges.

Neben der chemisch-analytischen Überprüfung der Atemluft und des Hausstaubs auf Schadstoffe hat die Untersuchung von (potenziellen) Schadstoffquellen große Bedeutung. Zu diesem Zweck bietet ALAB seit vielen Jahren im Rahmen von Produktprüfungen neben anderen Prüfverfahren auch Prüfkammeruntersuchungen an.

Im Team stehen zur Verfügung

- von der Industrie- und Handelskammer zu Berlin öffentlich bestellte und vereidigte Sachverständige für Schadstoffe in Innenräumen und an Gebäuden (außer biologische Schadstoffe)
- von der Industrie- und Handelskammer zu Berlin öffentlich bestellter und vereidigter Sachverständiger für Innenraum-schadstoffe
- zertifizierter Sachverständiger für mikrobielle Schäden an und in Gebäuden, geprüft vom Bundesverband Schimmelpilz-Sanierung



Abb. 1: Logo des BSS und der AGÖF

Die Arbeitsfelder der Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter von ALAB sind außerordentlich vielfältig und anspruchsvoll; neben Chemie und spezieller chemischer Analytik sind Kenntnisse in den Fächern Recht, Umweltmedizin, Material- und Baustoffkunde, Bodenkunde und Toxikologie unabdingbar. Dieses Wissen muss fortlaufend auf dem aktuellen Stand gehalten werden.

Die wichtigste Weiterbildungsmaßnahme für die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter von ALAB ist die eigene gutachterliche Tätigkeit. Die ständige Konfrontation mit neuen Fragestellungen aus der Praxis sorgt dafür, dass wir immer am Ball bleiben. Des Weiteren besuchen ALAB-Mitarbeiterinnen und -Mitarbeiter regelmäßig Tagungen, Seminare und Kongresse. Hervorzuheben sind hier die halbjährlichen Treffen der in der Arbeitsgemeinschaft ökologischer Forschungsinstitute (AGÖF) zusammengeschlossenen Einrichtungen, die sich mit chemischer Analytik beschäftigen.



Nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018 durch die DAkKS akkreditiertes Prüflaboratorium. u. a. für die Prüfgebiete: Innenraumschadstoffe (Luft, Staub, Bau- und Ausstattungsmaterial einschließlich Prüfkammer- bzw. Prü fzellenuntersuchungen). Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren.

Abb. 2: Logo der DAkKS

Sichtbares Ergebnis unserer Anstrengungen: ALAB ist seit 1993 durch das Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen (DAP - seit 2010 Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH - DAkKS) akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt u.a. für die Prüfgebiete Bestimmung (Probenahme und Analytik) von partikel- und gasförmigen luftverunreinigenden Stoffen in Innenräumen, die Probenahme von faserförmigen Partikeln in Innenräumen, für Prüfkammeruntersuchungen sowie die Untersuchungen von Materialproben auf Innenraum-schadstoffe. Seit Mai 2003 besitzt die Akkreditierung nach aktuell DIN EN ISO/IEC 17025 - 2018 weltweite Gültigkeit. Seit 2012 gelten neue Regeln zur Flexibilisierung des Akkreditierungsbereichs, auch hier hat ALAB die entsprechende Akkreditierung.

Unsere Leistungen

Luftanalytik

Die Probenahme- und Analyseverfahren für die Untersuchung von Schadstoffen in der Innenraumluft müssen so ausgelegt sein, dass bereits geringste Schadstoffkonzentrationen nachgewiesen werden können.

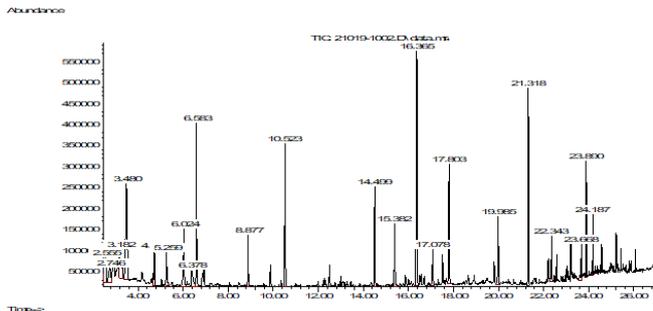


Abb. 3: GC-TDS-MS Chromatogramm einer Tenax-Luftprobe

Zum Beispiel für die Analytik von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) werden im Wesentlichen als Sammelmedien TENAX TA - seltener bzw. in Sonderfällen - Aktivkohle und Anasorb 747 - verwandt. Von dem TENAX werden die adsorbierten VOC Substanzen thermisch desorbiert und direkt der gaschromatographischen Analyse unterzogen. Die Substanzen werden von Aktivkohle und Anasorb 747 im Labor mit unterschiedlichen Lösemitteln desorbiert und die so gewonnene Lösung gaschromatographisch untersucht.

Ausführlichere Informationen speziell zur Probenahme auf TENAX und der thermischen Desorption (TDS) von Innenraumluftverunreinigungen finden sich in der DIN ISO 16000-6. Dieses Analyseverfahren hat in den letzten Jahren an Bedeutung zugenommen, da es universeller einsetzbar und für bestimmte Substanzen wie Phenole, Isothiazolinone und Chloranisole die Methode der Wahl ist.

Je nach Auswahl des Adsorbens können weitere Schadstoffe wie Formaldehyd, Holzschutzmittelwirkstoffe, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) oder polychlorierte Biphenyle (PCB) in der Raumluft bestimmt werden.

Staubanalytik

Viele mittel- bis schwerflüchtige Substanzen reichern sich im Hausstaub an. Dazu gehören bestimmte Holzschutzmittelwirkstoffe (z.B. Pentachlorphenol und Lindan), PAK, Weichmacher und Flammschutzmittel. Hausstaubuntersuchungen können Hinweise auf Belastungen mit diesen Substanzen liefern.

Materialanalytik

Materialuntersuchungen werden meist zur Suche nach Schadstoffquellen eingesetzt. Sie können die Frage beantworten, woher ein in der Luft oder im Hausstaub nachgewiesener Schadstoff kommt. Darüber hinaus werden Materialuntersuchungen bei der Entsorgung kontaminierter Bausubstanz immer wichtiger.

Prüfkammeruntersuchungen

Die Emissionen aus Baumaterialien und Einrichtungsgegenständen verursachen einen Großteil der Schadstoffbelastung mit flüchtigen organischen Verbindungen in Innenräumen. Deshalb lassen immer mehr Hersteller von Baustoffen, Einrichtungsgegenständen und anderen in Innenräumen verwendeten Materialien ihre Produkte auf Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen untersuchen. Diese Untersuchungen werden in Prüfkammern durchgeführt, mit denen das Emissionsverhalten von Materialien unter definierten Bedingungen exakt bestimmt werden kann.

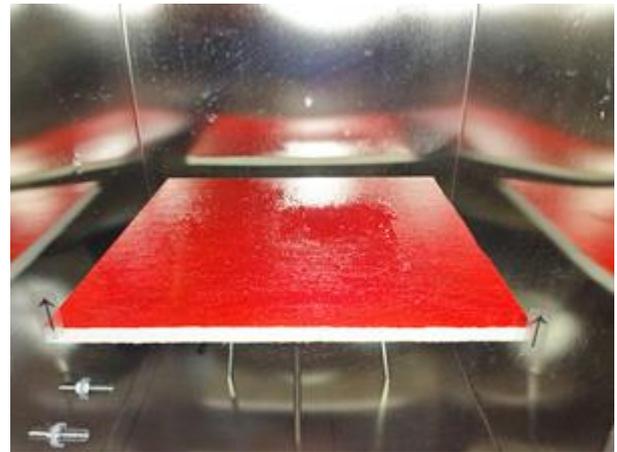


Abb. 4: Prüfkammeruntersuchung einer Wandfarbe

Für viele Produktgruppen gibt es bereits Klassifizierungssysteme und standardisierte Prüfverfahren wie das Umweltzeichen Blauer Engel oder Zulassungsverfahren durch das DIBt.

Begehungen/Gutachtenerstellung

Wir bieten Ihnen Beratung, Begehung und Probenahme vor Ort, Laboranalytik sowie die Erstellung von Gutachten bis hin zu Gerichtsgutachten an.

Kontakt

ALAB GmbH
Wilsnacker Straße 15
10559 Berlin
Tel.: 030 / 394 99 83
Fax: 030 / 394 73 79
Internet: www.alab-berlin.de
E-Mail: info@alab-berlin.de

Kurznachrichten

Update of the WHO Air Quality Guidelines

The World Health Organization's Air Quality Guidelines (AQG) serve as a global target for national, regional and city governments to work towards improving their citizen's health by reducing air pollution.

Clean air is a basic human right. Yet, air pollution continues to pose a significant threat to people worldwide – it is the greatest environmental threat to health and a leading cause of non-communicable diseases (NCDs) such as heart attacks or stroke. According to the World Health Organization, there are 7 million premature deaths every year due to the combined effects of outdoor and household air pollution– with millions more people falling ill from breathing polluted air. More than half of these deaths are recorded in developing countries.

Recommended 2021 AQG levels compared to 2005 air quality guidelines

Pollutant	Averaging Time	2005 AQGs	2021 AQGs
PM _{2.5} , µg/m ³	Annual	10	5
	24-hour ^a	25	15
PM ₁₀ , µg/m ³	Annual	20	15
	24-hour ^a	50	45
O ₃ , µg/m ³	Peak season ^b	-	60
	8-hour ^a	100	100
NO ₂ , µg/m ³	Annual	40	10
	24-hour ^a	-	25
SO ₂ , µg/m ³	24-hour ^a	20	40
CO, mg/m ³	24-hour ^a	-	4

µg = microgram,

^a 99th percentile (i.e. 3–4 exceedance days per year),

^b Average of daily maximum 8-hour mean O₃ concentration in the six consecutive months with the highest six-month running- average O₃ concentration.

Note: Annual and peak season is long-term exposure, while 24 hour and 8 hour is short-term exposure.

More information: <https://www.who.int/news-room/feature-stories/detail/what-are-the-who-air-quality-guidelines>

Results of the ELAPSE project:

Long term exposure to low level air pollution and mortality in eight European cohorts within the ELAPSE (Effects of Low Level Air Pollution: A Study in Europe) project: pooled analysis

Objective: To investigate the associations between air pollution and mortality, focusing on associations below current European Union, United States, and World Health Organization standards and guidelines.

Study design: Pooled analysis of eight cohorts.

Participants: 325 367 adults from the general population recruited mostly in the 1990s or 2000s with detailed lifestyle

data. Stratified Cox proportional hazard models were used to analyse the associations between air pollution and mortality. Western Europe-wide land use regression models were used to characterise residential air pollution concentrations of ambient fine particulate matter (PM 2.5), nitrogen dioxide, ozone, and black carbon.

Results: Of 325 367 adults followed-up for an average of 19.5 years, 47 131 deaths were observed. Higher exposure to PM 2.5, nitrogen dioxide, and black carbon was associated with significantly increased risk of almost all outcomes. An increase of 5 µg/m³ in PM 2.5 was associated with 13% (95% confidence interval 10.6% to 15.5%) increase in natural deaths; the corresponding figure for a 10 µg/m³ increase in nitrogen dioxide was 8.6% (7% to 10.2%). Associations with PM 2.5, nitrogen dioxide, and black carbon remained significant at low concentrations. For participants with exposures below the US standard of 12 µg/m³ an increase of 5 µg/m³ in PM 2.5 was associated with 29.6% (14% to 47.4%) increase in natural deaths.

Conclusions: Our study contributes to the evidence that outdoor air pollution is associated with mortality even at low pollution levels below the current European and North American standards and WHO guideline values. These findings are therefore an important contribution to the debate about revision of air quality limits, guidelines, and standards, and future assessments by the Global Burden of Disease.

Originalpublikation: BMJ 2021; 374
doi: <https://doi.org/10.1136/bmj.n1904>
(Published 02 September 2021)

Homepage of the "ELAPSE"-project:

<http://www.elapseproject.eu/>

Langzeitentwicklung der Belastung der Ostsee durch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind weit verbreitete, hochgiftige und oft krebserregende Umweltschadstoffe. Forschende vom Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde (IOW) haben die Langzeitentwicklung der PAK-Belastung der Ostsee anhand von Sediment- und Wasserproben untersucht und dabei vorindustrielle Gehalte mit der Entwicklung der PAK-Belastung unter industriellem Einfluss verglichen. Obwohl in den letzten Jahren die Belastungssituation insgesamt betrachtet nachgelassen hat, stellen PAK immer noch ein toxikologisches Risiko für die Ostsee dar. Verkehrsemissionen tragen dabei wesentlich zur PAK-Belastung bei.

Um die Entwicklung der PAK-Belastung der Ostsee in der Vergangenheit zu rekonstruieren und auch Erkenntnisse zu den natürlichen, vorindustriellen Hintergrundgehalten zu erhalten, verwendeten die Forschenden Proben von Sedimentkernen aus dem Arkona-Becken und dem Gotland-Becken. Letzterer enthält Informationen, die ca. 9.500 Jahren vor heute zurückreichen. Die jüngere Geschichte der PAK-Belastung wurde anhand von Daten untersucht, die 2003 – 2018 im Rahmen des IOW-Monitoringprogramms aus Proben der obersten Sedimentschichten sowie Wasserproben unterschiedlicher Tiefe gewonnen wurden und verschiedene Probennahme-Gebiete abdecken. Als natürliche Hintergrundgehalte wurden Werte zwischen 500 und 4500 ng / g des aus dem Sediment gewonnenen organischen Kohlenstoffs (TOC) gemessen. Im Vergleich dazu sind die PAK-Spitzenwerte in den Sedimentschichten der 1960er und 1970er Jahre mit bis zu 100.000 ng / g TOC bis zu 100 mal höher. Auch die heutige Belastung – ab den 2000er Jahren – ist mit Sedimentgehalten von 10.000 bis 35.000 ng / g TOC deutlich erhöht gegenüber den vorindustriellen Werten. Insbesondere in Küstennähe ließen sich vergleichsweise hohe Werte detektieren, die vermutlich auf Flusseinträge und historisch starke Belastungen in diesen Regionen zurückgehen.

Im Oberflächenwasser fand das IOW-Team Konzentrationen bis zu 16 ng / l mit den höchsten Werten im Fehmarnbelt sowie in der Kieler und der Mecklenburger Bucht. In den meisten der untersuchten Seegebiete deuten die Daten aus dem Monitoringprogramm auf eine Verringerung der PAK-Belastung in den 15 Jahren des Untersuchungszeitraums hin, nicht jedoch in der Pommerschen Bucht im Einflussbereich der Oder. Hier ermittelten die Forschenden die höchsten durchschnittlichen PAK-Konzentrationen, was zeigt, dass die Oder offenbar permanent für substanziellen PAK-Eintrag in die Ostsee sorgt. Bei der Analyse der Zusammensetzung der in den Sediment- und Wasserproben gefundenen PAK beobachteten die IOW-Wissenschaftler:innen im Lauf der Zeit eine Verschiebung von niedrigmolekularen zu hochmolekularen Substanzen. Die besonders giftigen unter den hochmolekularen PAK stammen dabei vor allem aus menschlichen Quellen und wurden verstärkt mit Einsetzen der Industrialisierung in der Umwelt freigesetzt. Anhand bestimmter diagnostischer Kennziffern aus dem Oberflächenwasser konnten die Forschenden außerdem schließen, dass heute Verkehrsemissionen eine sehr wichtige Belastungsquelle ist.

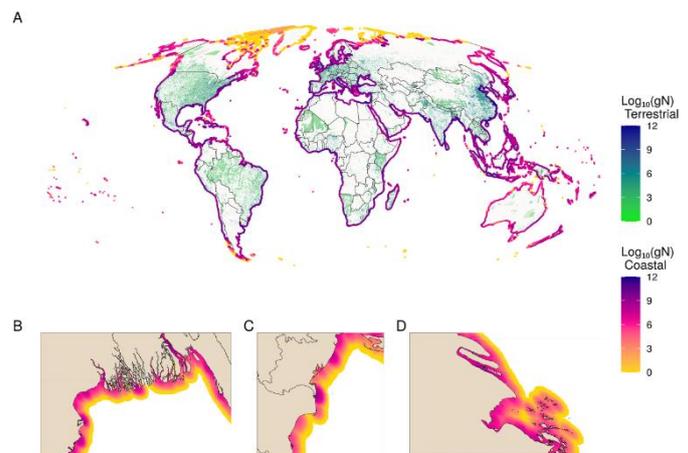
Die Ergebnisse im Detail sind nachzulesen bei: Marion Kanwischer, Dennis Bunke, Thomas Leipe, Matthias Moros, Detlef E. Schulz-Bull: Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Baltic Sea – Pre-industrial and industrial developments as well as current status.

Marine Pollution Bulletin, Volume 160, November 2020, 111526; doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111526

(Gekürzte und modifizierte Pressemitteilung des Leibniz-Instituts für Ostseeforschung Warnemünde vom 21.10.2021, Originaldokument:

<https://www.io-warnemuende.de/mitteilung/items/eine-gefahr-fuer-die-ostsee-langzeitentwicklung-der-belastung-durch-polyzyklische-aromatische-kohlenwasserstoffe.html>)

PLoS ONE article: Mapping global inputs and impacts from human sewage in coastal ecosystems



Abstract. Coastal marine ecosystems face a host of pressures from both offshore and land-based human activity. Research on terrestrial threats to coastal ecosystems has primarily focused on agricultural runoff, specifically showcasing how fertilizers and livestock waste create coastal eutrophication, harmful algae blooms, or hypoxic or anoxic zones. These impacts not only harm coastal species and ecosystems but also impact human health and economic activities. Few studies have assessed impacts of human wastewater on coastal ecosystems and community health. As such, we lack a comprehensive, fine-resolution, global assessment of human sewage inputs that captures both pathogens and nutrient flows to coastal waters and the potential impacts on coastal ecosystems. To address this gap, we use a new high-resolution geospatial model to measure and map nitrogen (N) and pathogen—fecal indicator organisms (FIO)—inputs from human sewage for ~135,000 watersheds globally. Because solutions depend on the source, we separate nitrogen and pathogen inputs from sewer, septic, and direct inputs. Our model indicates that wastewater adds 6.2Tg nitrogen into coastal waters, which is approximately 40% of total nitrogen from agriculture. Of total wastewater N, 63% (3.9Tg N) comes from sewer systems, 5% (0.3Tg N) from septic, and 32% (2.0Tg N) from direct input. We find that just 25 watersheds contribute nearly half of all wastewater N, but wastewater impacts most coastlines globally, with sewer, septic, and untreated wastewater inputs varying greatly across watersheds and by country. Importantly, model results find that 58% of coral

and 88% of seagrass beds are exposed to wastewater N input. Across watersheds, N and FIO inputs are generally correlated. However, our model identifies important fine-grained spatial heterogeneity that highlight potential tradeoffs and synergies essential for management actions. Reducing impacts of nitrogen and pathogens on coastal ecosystems requires a greater focus on where wastewater inputs vary across the planet. Researchers and practitioners can also overlay these global, high resolution, wastewater input maps with maps describing the distribution of habitats and species, including humans, to determine the where the impacts of wastewater pressures are highest. This will help prioritize conservation efforts. Without such information, coastal ecosystems and the human communities that depend on them will remain imperilled.

Citation: Tuholske C, Halpern BS, Blasco G, Villasenor JC, Frazier M, Caylor K (2021) Mapping global inputs and impacts from of human sewage in coastal ecosystems. PLoS ONE 16(11): e0258898.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0258898>

Neue Vorschläge der EU-Kommission gegen Entwaldung, für Nachhaltigkeit und gesunde Böden

Die Europäische Kommission hat drei neue Vorschläge zum Stopp der Entwaldung, für nachhaltige Abfallbewirtschaftung und gesunde Böden angenommen.

Die neue Verordnung gegen Entwaldung und Waldschädigung sei nach Angaben der Kommission nötig, da allein im Zeitraum 1990 bis 2020 weltweit 420 Millionen Hektar Wald abgeholzt worden seien. Mit den neuen Regelungen soll unter anderem sichergestellt werden, dass nur entwaldungsfreie und legale Produkte auf dem EU-Binnenmarkt zugelassen werden können.

Mit strengeren Vorschriften über die Verbringung von Abfällen will die Kommission weiterhin zum einen ein effizienteres System für den Verkehr von Abfällen als Ressource und zum anderen Maßnahmen gegen den illegalen Abfallhandel unterstützen. Der illegale Abfallhandel sei die schwerste Form der Umweltkriminalität, da die unrechtmäßige Verbringung potenziell bis zu 30 Prozent der Abfallverbringungen im Wert von jährlich 9,5 Mrd. EUR ausmachten.

Mit der neuen EU-Bodenstrategie hat sich die Europäische Kommission das Ziel gesetzt, alle Bodenökosysteme bis 2050 in einen gesunden Zustand zu versetzen. Der Flächenverbrauch soll auf netto Null sinken. Ebenso ist es das erklärte Ziel, das Wasser, die Meere und die Luft zu schützen. Dazu sollen neue Rechtsvorschriften für den Bodenschutz erarbeitet werden. Laut Kommission sind 60 bis 70 Prozent der Böden in der EU in einem ungesunden Zustand. Deshalb soll zunächst

eine Folgenabschätzung für die bis 2023 geplanten Bodengesundheitsregeln vorgenommen und diese mit den Mitgliedstaaten erörtert werden.

EU-Dokumente:

https://ec.europa.eu/environment/publications/proposal-regulation-deforestation-free-products_en

https://ec.europa.eu/environment/publications/proposal-new-regulation-waste-shipments_en

https://ec.europa.eu/environment/publications/eu-soil-strategy-2030_en

Mitteilung der europäischen Vertretung des Landes Rheinland-Pfalz vom 19.11.2021

(<https://europa.rlp.de/de/aktuelles/detail/news/News/detail/neue-vorschlaege-der-kommission-gegen-entwaldung-fuer-nachhaltigkeit-und-gesunde-boeden/>)

EU führt neue Grenzwerte für Blei in Lebensmitteln ein

Um unter anderem vor Krebs zu schützen, hat die EU die zulässige Menge an Blei in einer Vielzahl von Lebensmitteln weiter begrenzt. Die strengeren oder neuen Höchstgehalte gelten ab Anfang September unter anderem für Säuglingsnahrung, Gewürze, Weine und Salz. Künftig ist etwa in den meisten Salzsorten nur noch ein Höchstgehalt von 1 Milligramm je Kilogramm erlaubt, der Wert lag davor bei 2 Milligramm pro Kilogramm. Für Weine wird er ab der Ernte 2022 von 0,15 auf 0,1 Milligramm je Kilogramm abgesenkt. Zudem gelten neue Cadmium-Grenzwerte für etliche Obst-, Gemüse- und Getreidesorten sowie Ölsaaten.

Ausgehend von den Ergebnissen neuerer epidemiologischer Studien ist es nicht möglich, für die kritischen Endpunkte der Toxizität anorganischen Bleis eine Schwelle der Unbedenklichkeit festzulegen. Daher wurde sowohl von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) wie auch von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) der vormals geltende PTWI („provisional tolerable weekly intake“)-Wert in Höhe von 25 µg/kg Körpergewicht und Woche aufgehoben.

(Quellen: „SPIEGEL“ Wissenschaft, 30.08.2021 / Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit)

EU-Horizon 2020 Project: PAPILLONS - Plastic in Agricultural Production: Impacts, Lifecycles and Long-term Sustainability



Duration: 1st June 2021 – 31nd May 2025

Objective

PAPILLONS will elucidate ecological and socioeconomic sustainability of agricultural plastics (APs) in relation to releases and impacts of micro- and nanoplastics (MNPs) in European soils. We will advance knowledge on sources, behaviour and impacts through cross-disciplinary research, bringing together scientists from chemistry, materials engineering, agronomy, soil ecology, toxicology and social sciences. We will transform the scientific knowledge generated into guidance on specific solutions by applying a Multi-actor approach, involving actors in the agricultural and policy sector and world-leading industries. This will enable co-creation of knowledge and provide the scientific background to enable policy, agricultural and industrial innovation towards sustainable farm production systems.

We will deliver the first digital European atlas of AP use, management and waste production to estimate sources of MNP to agricultural soils. We will run integrative studies at laboratory, mesocosm and field scales in different parts of Europe to address: occurrence of AP-derived MNPs; MNP behaviour and transport in soil; uptake by biota and crops; long-term impacts on soil properties, fertility and ecological services; effects on biological and functional diversity across multiple scales; effects on plant production and quality; and socioeconomic impacts of AP-based practices. We will focus on multigenerational effect studies for relevant traditional and biodegradable polymers, at realistic and future high-exposure scenarios.

PAPILLONS partners pioneered soil MNP research, host the majority of European analytical capacity for assessing soil contamination and will provide validated, high-throughput analysis for MNPs in soil. Using innovative applications of state-of-the-art analytical chemistry, we will advance analysis down to the nanoscale range and develop novel radiolabelled nanoplastics for accurately tracking behaviour and transport in soil and uptake by biota and crops.

EU-Projektbeschreibung:

<https://cordis.europa.eu/project/id/101000210>

EU-Forschungsprojekt ZeroPM: Zero pollution from persistent, mobile substances

Persistente, mobile Substanzen (PM) sind eine bekannte und ernsthafte Bedrohung für die Sicherheit von Wasserressourcen. Oftmals muss das Trinkwasser aufgrund von Verunreinigungen durch PM-Substanzen mithilfe teurer Technologien aufbereitet werden. Das bekannteste Beispiel für PM-Substanzen sind Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen, kurz PFAS, doch gibt es noch viele andere. Dieses weltweite Problem hat Anlass gegeben zu neuen politischen Schritten und Überwachungsmaßnahmen und auch der europäische »Green Deal« beinhaltet eine breit angelegte Initiative zur Regulierung von PM-Substanzen in Chemikalien und Wasser. In diesem Zusammenhang geht im Herbst 2021 ein breit angelegtes europäisches Forschungsprojekt – »Zero pollution of persistent, mobile substances«, kurz ZeroPM – an den Start, das sich dem Null-Schadstoff-Ziel im Hinblick auf persistente, mobile Substanzen widmet. ZeroPM, an dem insgesamt 15 Partner beteiligt sind, wird im Rahmen des H2020-Förderaufrufs »Building a low-carbon, climate resilient future: Research and innovation in support of the European Green Deal: Innovative, systemic zero-pollution solutions to protect health, environment and natural resources from persistent and mobile chemicals« für eine Laufzeit von 5 Jahren gefördert. Geleitet wird das Projekt vom Norwegischen Geotechnischen Institut, mit Dr. Sarah Hale als Projektkoordinatorin und Prof. Hans Peter Arp als Co-Koordinator. Das Fraunhofer ITEM wird dazu beitragen, mögliche Gefährdungen durch PM-Substanzen zu identifizieren und zu charakterisieren.

ZeroPM wird Präventions-, Priorisierungs- und Beseitigungsstrategien miteinander verknüpfen und Synergien schaffen, um sowohl die Umwelt als auch die Gesundheit des Menschen vor PM-Substanzen zu schützen. Zu diesem Zweck wird ZeroPM ein evidenzbasiertes, mehrstufiges System errichten, das politische, technologische und wirtschaftliche Anreize schaffen soll, um die Verwendung, Emission und Verschmutzung durch ganze Gruppen von PM-Substanzen zu minimieren.

ZeroPM wird politische Verbesserungen, eine Zunahme der geschäftlichen Möglichkeiten und der Wettbewerbsfähigkeit, eine verbesserte Lebensgrundlage für die Bürger und Bürgerinnen der EU und darüber hinaus sowie modernste Methoden hervorbringen, um zu verhindern, dass PM-Substanzen in ungeeigneter Weise ersetzt oder beseitigt werden. ZeroPM strebt an, das wegweisende Projekt zu sein, mit dem die ehrgeizigen Ziele der EU-Chemikalienstrategie verwirklicht werden können, um eine schadstoff- und giftfreie Umwelt zu erreichen.

Mitteilung des Fraunhofer ITEM, 06. September 2021

Link: <https://www.item.fraunhofer.de/de/presse-medien/presseinformationen/zeropm---zero-pollution-from-persistent-mobile-substances--.html>

Videoclip über Ökotoxikologie und den Projektverbund „BayÖkotox“

Im Rahmen des Projektverbunds BayÖkotox-„Ökotoxikologische Bewertung von Stoffen in der Umwelt“ entstand in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern ein Videoclip, der kurz und knapp über die Fachrichtung Ökotoxikologie und die Arbeit des Projektverbunds informiert und die gesellschaftliche Relevanz der Disziplin in den Fokus der Öffentlichkeit rücken soll. Der Projektverbund BayÖkotox bündelt ökotoxikologisch ausgerichtete Fachprojekte zu den Schwerpunktthemen „Insekten“, „Verkehr“ und „Baustoffe“ mit dem Ziel gesellschaftlich relevante Fragestellungen interdisziplinär zu beantworten. Die gewonnenen Ergebnisse sollen dazu beitragen, Stoffe in der Umwelt besser zu bewerten. Wir beschäftigen uns in sechs Fachprojekten mit der Wirkung von Biozid-haltigen Baustoffen, Pestiziden, motorischen Partikelemissionen und Bremsabrieb. Betrachtet werden akute und langfristige Auswirkungen auf Tiere, Pflanzen und Umweltmedien (Wasser, Boden und Luft) auf Laborebene und im ökologisch relevanten Landschaftskontext. Für Politik, Wirtschaft und Umweltverwaltung liefert die Ökotoxikologie wertvolles Hintergrundwissen und Entscheidungsgrundlagen für den Umgang mit Stoffen und Produkten.

Hier geht's zum Video: [Ökotoxikologie in Bayern - YouTube](#)

Hier geht's zur Website: www.bayoekotox.bayern.de

Alexandra Grundmann
(Alexandra.Grundmann@lfu.bayern.de),
Projektkoordinatorin BayÖkotox

Inaugural Meeting of the Swiss Chemical Society's “Section Chemistry and the Environment”

This year's Swiss Chemical Society (SCS) Spring Meeting was dedicated to the topic of “Chemistry and the Environment” and constituted the inaugural meeting of the newly founded SCS Section with the very same name. It took place virtually on Gather. Taking place on 15 April 2021, it attracted more than 90 participants from Switzerland, as well as several delegates from other national Chemistry and the Environment Divisions, specifically Norway and Spain.

The meeting was opened by Kathrin Fenner, a founding member and the first President of the newly constituted Section Chemistry and the Environment (SCE) within the SCS. The SCE provides a platform for scientists carrying out fundamental and applied research in the area of environmental chemistry and ecotoxicology as well as regulatory and industry experts in the field. It represents them in national and international organisations. The Section's scope has been widely defined as covering “chemical processes that molecules undergo in the

environment and their impact on it”, where environment may include the biosphere, i.e., the terrestrial, aquatic, and atmospheric environment, but also the anthroposphere.

The participants received a greeting message from Ioannis Katsoyiannis, Chair of the European Chemical Society (EuChemS) Division of Chemistry and the Environment (DCE). He stressed the strong and long-lasting bonds between the EuChemS DCE and the SCS, and the important role of Switzerland and Swiss researchers in environmental sciences. He warmly welcomed the SCE within the European community and sent his best wishes to all members and participants.

The following scientific program nicely reflected the SCS DCE's activities and comprised contributions from academia, industry, and authorities. Topics covered and presented by eminent experts in the field included atmospheric chemistry on and over oceans (Lucy Carpenter), microplastic and global boundary threads (Tamara Galloway), the environmental fate of biodegradable polymers (Michael Sander), water purification and resource recovery by novel metal-organic frameworks (Wendy Queen), chemical innovation to support sustainable agriculture (Claudio Screpanti), future challenges in environmental chemistry legislation (Bettina Hitzfeld), and crop-plant responses to engineered nanomaterials (Arturo Keller).

Future activities and further information about the SCS are available at <https://scg.ch/component/page/environment>.

Thomas Bucheli, SCS Delegate to the EuChemS DCE,
Kathrin Fenner, President of the SCS SCE
Homepage: <https://scg.ch/component/page/environment>

Unsere neuen Mitglieder

Neuaufnahmen in die Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie vom 26.08. – 08.11. 2021

Almarashi, Mazin Saas (B.Sc.), FG-Eintritt: 11.10.2021

Begic, Asja, FG-Eintritt: 25.10.2021

Botsch, Sophia, FG-Eintritt: 12.10.2021

Böttcher, Nina, FG-Eintritt: 20.10.2021

Bürner, Kevin, FG-Eintritt: 20.10.2021

Geisler, Jonathan, FG-Eintritt: 23.09.2021

Grieser, Lena, FG-Eintritt: 14.09.2021

Gröschel, Leon, FG-Eintritt: 18.10.2021

Heckhäuser, Karla (B.Sc.), FG-Eintritt: 21.10.2021

Heller, Laura, FG-Eintritt: 21.09.2021

Knepper, Ingo (Dr.), FG-Eintritt: 02.09.2021

Krüger, Nina, FG-Eintritt: 27.08.2021

Müller, Annika, FG-Eintritt: 12.10.2021

Niazova, Ramina, FG-Eintritt: 05.10.2021

Perius, Hanna (B.Sc.), FG-Eintritt: 20.10.2021

Ringbeck, Benedikt, FG-Eintritt: 24.09.2021

Sehner, Kyla, FG-Eintritt: 06.10.2021

Stäudlin, Anna, FG-Eintritt: 23.09.2021

Stoiber, Corinna, FG-Eintritt: 06.10.2021

Strähle, Linus, FG-Eintritt: 07.09.2021

Tevs, Karolin, FG-Eintritt: 14.09.2021

Timp, Tobias, FG-Eintritt: 08.11.2021

Treifi, Islam, FG-Eintritt: 06.10.2021

Voigt, Alexander (Dr.), FG-Eintritt: 30.09.2021

Waitschat, Steve (Dr.), FG-Eintritt: 08.11.2021

Wiljes, Cord (Dipl. Chem.), FG-Eintritt: 07.09.2021

Geburtstage

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

Geburtstagsliste Januar bis März 2022

60 Jährige

Peter Thomas Große, Geburtstag 25.01.1962

Prof. Dr. Thomas Hirth, Geburtstag 19.02.1962

Dr. Jürgen Wittsiepe, Geburtstag 19.03.1962

Dr. Dieter Makuszies, Geburtstag 29.03.1961

65 Jährige

Dr. Ludger Anders, Geburtstag 05.01.1957

Ingrid de Wilde, Geburtstag 12.01.1957

Prof. Dr. Wolfgang Honnen, Geburtstag 19.01.1957

Dr. Uwe Dünnbier, Geburtstag 01.03.1957

Dr. Jochen Wilkens, Geburtstag 06.03.1957

70 Jährige

Dr. Gerhard Geipel, Geburtstag 22.03.1952

Dr. Manfred Hempel, Geburtstag 28.03.1952

Dr. Sigrid Rembold, Geburtstag 31.03.1952

75 Jährige

Dr. Hans Dvorak, Geburtstag 17.03.1947