

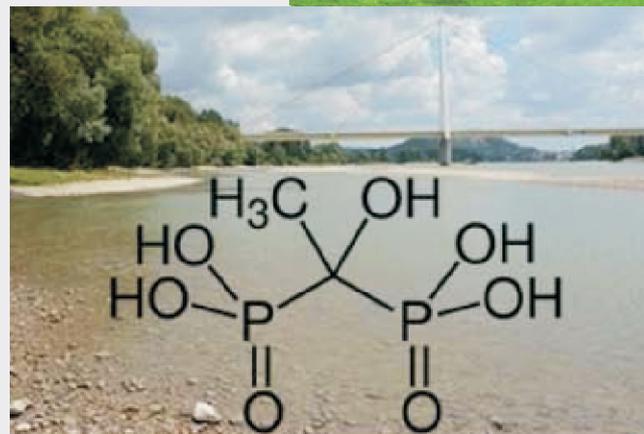


Mitteilungen der Fachgruppe

# Umweltchemie und Ökotoxikologie

Gesellschaft Deutscher Chemiker

- Mikroplastik als Trojanisches Pferd
- Freisetzung von Phthalaten in wässrigen Medien
- Extraktion von PFAS aus Bodenproben
- Organische Phosphonate in Sedimentproben
- DECIDE- Bewertungssystem für Fließgewässer
- Berichte aus dem Vorstand und Ausschreibung des Paul-Crutzen-Preises 2022
- Kurz vorgestellt: Arbeitsgruppe Anthropogene Wasserkreisläufe Hof
- Kurznachrichten und Personalien



1/2022

## Impressum

Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie

Herausgegeben von der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker  
[www.gdch.de/umweltchemie](http://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](mailto:fischerk@uni-trier.de)

### Abkürzung:

Mitt Umweltchem Ökotox

### Design/ Technische Umsetzung:

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

Montage: HEDP-Flusssediment (unter Verwendung eines Photos der BOKU Wien)

## Editorial

- 2 Editorial

## Originalbeiträge

- 3 **C. Henkel et al.:** Polyvinylchlorid-Mikroplastik ist eine Langzeitquelle für die Freisetzung von Phthalaten in wässrigen Medien
- 7 **L. Hildebrandt et al.:** Mikroplastik als Trojanisches Pferd für Spurenmetalle
- 12 **L. Gehrenkemper et al.:** Schnelle und einfache Extraktion von PFAS aus Bodenproben: Optimierte EOF-Bestimmung mittels HR-CS-GFMS
- 16 **O. Happel et al.:** Organische Phosphonate in Sedimentproben aus Niedersachsen und ihr Anteil an der organischen Phosphor-Fraktion
- 26 **D. Hof et al.:** DECIDE – Entwicklung und Evaluierung eines ökotoxikologischen, wasserrahmenrichtlinienkonformen Bewertungssystems für Fließgewässer

## Aus der Fachgruppe

- 30 Berichte aus dem Fachgruppen-Vorstand
- 30 Ausschreibung Paul-Crutzen-Preis der Fachgruppe 2022

## Kurz vorgestellt

- 31 Arbeitsgruppe Anthropogene Wasserkreisläufe, Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hof

## Informationen

### Kurznachrichten

- 33 Forderung nach der Einrichtung eines Weltwissenschaftsrats für Chemikalien und Abfälle
- 34 Brief an die Bundesumweltministerin Frau Lemke
- 35 The Burlington Consensus
- 35 Neue Studie: Umweltverschmutzung durch Chemikalien und Plastik hat die Belastungsgrenzen des Planeten überschritten
- 36 AWI-Studie: Die Auswirkungen von Plastikverschmutzung in den Ozeanen auf marine Arten, die biologische Vielfalt und Ökosysteme
- 37 PNAS Article: Pharmaceutical pollution of the world's rivers
- 37 Green Chemistry: Planetary metrics for the absolute environmental sustainability assessment of chemicals
- 38 Strategie zur Bewertung der Sedimentqualität in der Schweiz
- 38 Vier neue SVHC-Stoffe auf der Kandidatenliste
- 39 Studie des Helmholtz-Zentrums Hereon: Verkehr emittiert viele kleinste Partikel
- 39 Brasiliens Präsident Bolsonaro legalisiert umweltzerstörenden und gesundheitsgefährdenden Goldabbau im Amazonasgebiet
- 40 SCE Young Scientist Event 2022, May 3, Stein (CH)
- 40 Neue Veröffentlichungen des Umweltbundesamtes

## Personalia

- 43 Eintritte in die FG 9.11.2021 bis 14.02.2022
- 43 Geburtstage 2. Quartal 2022

Liebe Mitglieder der Fachgruppe „Umweltchemie und Ökotoxikologie“,

in 2021 wurde eine neue Regierung gewählt und wie sie die deutsche Gesellschaft in eine nachhaltige Zukunft führen kann, wird sich in den folgenden Jahren zeigen. Im [Koalitionsvertrag](#) gibt es auch ein Kapitel zur Chemikalienpolitik. Haben Sie schon reingeschaut? Aber nicht nur politisch, sondern auch regulatorisch war 2021 ein interessantes Jahr.

So trat in 2021 unter anderem die Neufassung der [Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung](#) in Kraft, die ja auch im Mittelpunkt des Interesses unseres Arbeitskreises „Boden“ steht. Auch für die Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz ([TA Luft](#)) gab es eine Neufassung.

Auf EU-Ebene wurde im vergangenen Jahr viel über die vorgeschlagene [Beschränkung von absichtlich hinzugefügtem Mikroplastik](#), sowie die dazugehörigen Stellungnahmen des Ausschusses für Risikobeurteilung (RAC) und des Ausschusses für sozioökonomische Analyse (SEAC) diskutiert. Das Thema Mikroplastik ist vielseitig, zwei Beiträge aus diesen Mitteilungen widmen sich dem Thema, einmal zur Freisetzung von Schadstoffen aus Mikroplastik und einmal zur Adsorption an Mikroplastik.

Für 2022 ist zu erwarten, dass die Europäische Kommission ihre Ambitionen zum European Green Deal sowie zur Zero Pollution Ambition vorantreibt. Ein Baustein der dazugehörigen Chemikalien-Strategie für Nachhaltigkeit ist die [Überarbeitung der REACH-Verordnung](#). Dafür holt die Kommission derzeit die Meinungen der Beteiligten ein. Eine [öffentliche Konsultation](#) wurde am 20. Januar gestartet und kann bis zum 15. April beantwortet werden. Das ein oder andere Mitglied unserer Fachgruppe wird sich hier bestimmt beteiligen.

Daneben sind neue Gefährdungsklassen und Kriterien in der [CLP-Verordnung](#) in der Diskussion. Unter anderem sollen endokrine Disruptoren und PMT-Substanzen als neue Klassen aufgenommen werden. Hier wird nach einer öffentlichen Konsultation im vergangenen Jahr ein Vorschlag der Kommission Mitte 2022 erwartet. Zum neuen M-Kriterium gibt es verschiedene Einschätzungen; wir freuen uns schon auf die fachliche Auseinandersetzung mit dem Thema auf unserer Jahrestagung. Das ZeroPM-Projekt (<https://zeropm.eu/>) beschäftigt sich neben dem M-Kriterium auch speziell mit dem Umgang mit PFAS, einem weiteren wichtigen Baustein der Chemikalien-Strategie. Das Thema Summenparameter für PFAS haben wir bereits auf der „Umwelt 2021“ diskutiert, in diesen Mitteilungen gibt es einen passenden Artikel dazu.

Auch das Konzept des „essential use“ wird in 2022 weiter im Fokus stehen, um geeignete Kriterien zu entwickeln und zu diskutieren, wie unsere Gesellschaft zukünftig leben will. Etliche Stellungnahmen sind im Internet verbreitet, und auch unser Arbeitskreis „Chemikalienbewertung“ hatte dieses

Thema im letzten Jahr in einer virtuellen Sitzung andiskutiert. Ebenfalls auf der EU-Agenda steht 2022 die Neufassung der Detergentien-Verordnung. Die öffentliche Konsultation soll noch im ersten Quartal 2022 starten. Zur Einstimmung gibt es in dieser Ausgabe einen Artikel zu Phosphonaten in Sedimenten.

Auf übergeordneter Ebene wurde kürzlich auf der zweiten Session der [5. Umweltversammlung der Vereinten Nationen](#) diskutiert, ob man einen [Weltwissenschaftsrat für Chemikalien und Abfälle](#) einrichten sollte, vergleichbar mit dem IPCC für den Klimawandel. Andreas Schäffer geht hierauf in den Kurznachrichten ein.

Zum Abschluss wollen wir darauf hinweisen, dass unsere Fachgruppe auch in 2022 wieder sehr aktiv ist. So ist der [Paul-Crutzen-Preis](#) der Fachgruppe ausgeschrieben, und die jUCÖT ist gut angenommen worden, was uns sehr erfreut. Infos zu den jUCÖT gibt es auf der [Homepage](#). Dazu hoffen wir, dass dieses Jahr die „Umwelt 2022“ in Präsenz stattfinden kann und wir uns endlich wieder persönlich austauschen können.

Wir wünschen Ihnen eine spannende Lektüre der Mitteilungen!

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



## Polyvinylchlorid-Mikroplastik ist eine Langzeitquelle für die Freisetzung von Phthalaten in wässrigen Medien

Charlotte Henkel ([charlotte.henkel@univie.ac.at](mailto:charlotte.henkel@univie.ac.at)), Thorsten Hüffer ([thorsten.hueffer@univie.ac.at](mailto:thorsten.hueffer@univie.ac.at)) Thilo Hofmann ([thilo.hofmann@univie.ac.at](mailto:thilo.hofmann@univie.ac.at))

Environmental Geosciences (EDGE), Zentrum für Mikrobiologie und Umweltsystemwissenschaft (CMESS), Universität Wien

### Abstract

Polyvinylchlorid (PVC) ist das am dritthäufigsten verwendete Polymer für Kunststoffprodukte in der Europäischen Union und enthält die größten Mengen an Zusatzstoffen (Additiven). Freigesetzte Additive wie in PVC-Kunststoffen als Weichmacher enthaltene Phthalsäureester (Phthalate) können ein Umweltisiko darstellen, insbesondere für aquatische Organismen. Für ein vertieftes Verständnis der Transportprozesse, sowie des Verhaltens und des Verbleibs von Kunststoffen und Phthalaten in der aquatischen Umwelt sind Kenntnisse der Freisetzungskinetik von Phthalaten aus (Mikro-) Kunststoffen essentiell. Ziel dieser Arbeit war die Erfassung einer zeitabhängigen Freisetzungskurve der Modellsubstanz Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) aus PVC-Mikroplastik in wässrigen Medien.

### Einleitung

Kunststoffe besitzen hervorragende Materialeigenschaften und haben sehr vielseitige Einsatzbereiche. Durch zunehmende Nachfrage stieg die globale Kunststoffproduktion von 1,7 Mt (davon 0,35 Mt in Europa) im Jahr 1950 auf 368 Mt (davon 57,9 Mt in Europa) im Jahr 2019. Kunststoffe finden in diversen Bereichen des täglichen Lebens Verwendung, beispielsweise in der Verpackungs- und Automobilindustrie, im Bausektor sowie in der Landwirtschaft.<sup>1,2</sup> Kunststoffe wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol oder Polyvinylchlorid (PVC) bestehen aus thermoplastischen Polymeren. Zur Verbesserung der Produkteigenschaften werden Kunststoffen während des Herstellungsprozesses häufig Zusatzstoffe (Additive) zugesetzt, darunter Farbstoffe, Stabilisatoren, Antioxidantien und Weichmacher.<sup>3,4</sup> Nach Polyethylen und Polypropylen ist PVC der am dritthäufigsten verwendete Kunststoff.<sup>2</sup> Unter den verbreitetsten Polymeren beansprucht die PVC-Produktion 73 Volumen-% der global produzierten Additive; 80 % der Weichmacher werden für PVC verwendet.<sup>4</sup>

Durch unsachgemäße Entsorgung oder nutzungsbedingte Verluste während ihrer Lebensdauer gelangen Kunststoffe in die aquatische Umwelt, wo sie wegen ihrer niedrigen Abbauraten akkumulieren. Der Eintrag von Kunststoffabfall in den Ozean wird für das Jahr 2025 auf über 100 Mt abgeschätzt.<sup>5</sup> Bei der Betrachtung von kleinen Kunststoffpartikeln, kann zwischen Mikroplastik (< 5 mm) und Nanoplastik (< 1 µm) unterschieden werden. Mikroplastik gelangt entweder direkt in die aquatische Umwelt (primäres Mikroplastik) oder entsteht dort durch die Fragmentierung (sekundäres Mikroplastik) von größeren Kunststoffpartikeln (Makroplastik).<sup>6</sup> In Abhängigkeit von ihrer Dichte kann in die aquatische Umwelt eingetragenes Mikro-

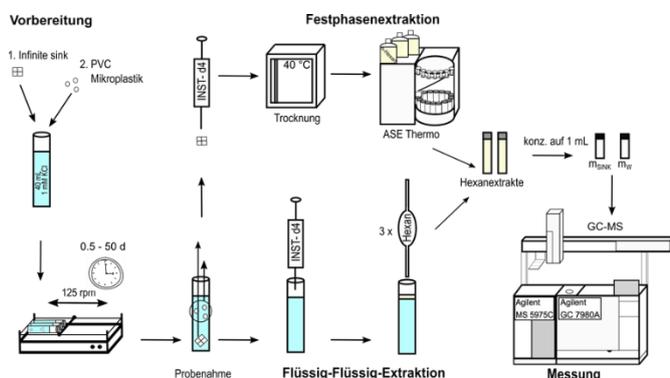
plastik in der Wassersäule verweilen oder absinken und sedimentieren. Dass Mikroplastik im Wasser vorhandene hydrophobe organische Schadstoffe wie beispielsweise polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs), polychlorierte Biphenyle (PCBs) oder polybromierte Diphenylether sorbiert und deshalb als Vektor zu einer verstärkten Schadstoffaufnahme bei aquatischen Organismen führe, ist eine wiederkehrend geäußerte Befürchtung.<sup>7-10</sup> Da Mikroplastik jedoch im Gegensatz zu anderen Umweltkompartimenten wie Luft, Wasser, Sediment oder Biota einen volumenmäßig geringen Anteil bildet, ist auch die Verteilung organischer Schadstoffe an Mikroplastik vergleichsweise gering. Da zudem die Fugazität dieser organischen Schadstoffe in der Plastikphase deutlich geringer ist als im Wasser, kann der Vektor-Effekt von Mikroplastik für nicht dem Kunststoff zugesetzte organische Schadstoffe als begrenzt eingeschätzt werden.<sup>11-13</sup> Für die im Mikroplastik bereits vorhandenen Additive hingegen kann ein umgekehrter Fugazitätsgradient vorliegen: die Fugazität von Additiven, die mehrere Zehner-Prozente des Gewichts von Kunststoffen ausmachen können, kann in der Plastikphase deutlich höher als im Wasser sein, insbesondere für solche Additive mit langen Gleichgewichtszeiten.<sup>14</sup> Additive gehen keine chemische Bindung mit dem Polymer ein und können innerhalb der Lebensdauer des Kunststoffs in angrenzende Medien wie Wasser, Luft oder Sediment gelangen.<sup>15,16</sup> Die Freisetzung (engl. *leaching*) von Additiven führt zu einer Veränderung der Materialeigenschaften der Kunststoffe; so führt die Freisetzung von Weichmachern zu einer Versprödung und anschließenden Fragmentierung.<sup>17</sup> Eine wichtige Gruppe von Additiven bilden Phthalsäureester (Phthalate). Sie werden Kunststoffen, vor allem PVC, als Weichmacher zugesetzt und können bis zu 50 % des Kunststoffgewichts ausmachen.<sup>3</sup> Einige Phthalate, beispielsweise Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Benzylbutylphthalat (BBP) und Dibutylphthalat (DBP) stellen ein Risiko für die Umwelt dar. Sie sind von der Europäischen Union als reproduktionstoxisch eingestuft und stehen wegen ihrer toxischen, u.a. endokrinen Wirkung auf der Liste für prioritäre Umweltschadstoffe der amerikanischen Bundesumweltbehörde (US Environmental Protection Agency, US EPA).<sup>18-20</sup>

Für ein vertieftes Verständnis der Transportprozesse, des Verhaltens und Verbleibs von Kunststoffen und der insbesondere in PVC-Kunststoffen enthaltenen Phthalate in der aquatischen Umwelt, sind Kenntnisse der Freisetzungskinetik von Phthalaten aus Kunststoffen erforderlich. Daten zur Freisetzung von Phthalaten in die wässrige Umgebung sind jedoch nur begrenzt

verfügbar, unter anderem, weil wenige Methoden zur Durchführung von Freisetzungsexperimenten für Phthalate aus Mikroplastik etabliert sind. Da Phthalate nur in geringem Maße wasserlöslich und stark hydrophob sind ( $\log K_{ow} > 7.5$  für Phthalate mit einem Molekulargewicht von  $> 390 \text{ g mol}^{-1}$ )<sup>21</sup> ist zur Untersuchung der Freisetzung von Phthalaten in wässrigen Medien die Einführung einer dritten Phase erforderlich, die als unlimitierte Senke (engl. *infinite sink*) für die freigesetzte Substanz (die Phthalate) dient. Materialien zur Verwendung als *infinite sink* müssen eine große Oberfläche und hohe Affinität für die zu sorbierende Substanz besitzen, um große Mengen dieser Substanz binden und deren wässrige Konzentration weit unter deren Löslichkeitsgrenze halten zu können. Ziel dieser Arbeit war es, die Freisetzung des Model-Phthalates DEHP in wässrigen Medien zu untersuchen und eine zeitabhängige Freisetzungskurve aufzunehmen. Für die Durchführung von Freisetzungsvorversuchen und die Aufnahme einer zeitabhängigen Freisetzungskurve von DEHP aus PVC-Mikroplastik wurde eine von uns entwickelte und validierte *infinite sink* verwendet, die Aktivkohlepulver als Sorptionsmittel enthielt.<sup>22</sup>

## Material und Methoden

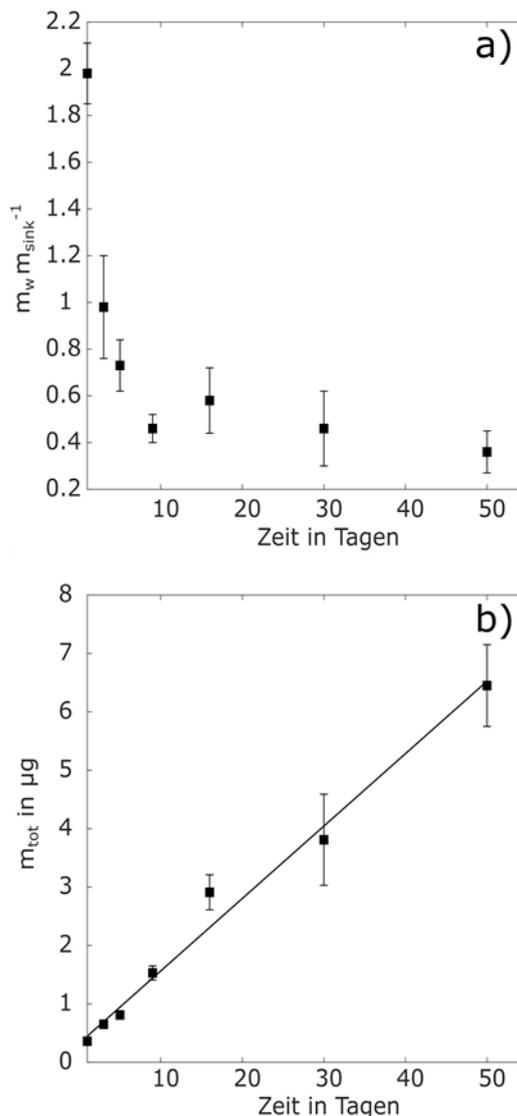
Zur Untersuchung der Freisetzung von Phthalaten in wässrigen Medien wurden Batchversuche mit kugelförmigen PVC-Mikroplastikpellets mit einem Durchmesser von 0.4 cm und einem DEHP-Gehalt von ~35 % durchgeführt (Abbildung 1).



**Abb 1:** Experimenteller Aufbau der Freisetzungsvorversuche [angepasst nach Henkel et al. (2019)<sup>22</sup>].

Für die Freisetzungsvorversuche wurde die *infinite sink* in 40 ml einer 1 mM KCl-Lösung suspendiert und für 24 Stunden mit der Hintergrundlösung equilibriert. Anschließend wurden  $85.5 \text{ mg} \pm 0.5 \text{ mg}$  an PVC-Mikroplastik dazu gegeben. Das Probengefäß wurde bis zur Probenahme auf einem Horizontalschüttler bei 125 Upm geschüttelt. Die Probenahme erfolgte nach Zeitintervallen von 0,5 bis 50 Tagen und die Wasserphase sowie die *infinite sink* wurden mittels Flüssig-Flüssig- oder beschleunigter Lösemittel-Extraktion (ASE) unter Verwendung von n-Hexan als Lösungsmittel extrahiert. Die erhaltenen Hexanextrakte aus der Flüssig- und Festphasenextraktion wurden auf 1 mL aufkonzentriert und der Phthalatgehalt mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) bestimmt. Die Quantifizierung erfolgt dabei mit einem internen

deutierten Standard (DEHP-d4). Die Ergebnisse wurden anschließend in Matlab ausgewertet.<sup>22</sup>



**Abb. 2:** Ergebnisse des Freisetzungsexperiments (die Fehlerbalken repräsentieren eine Standardabweichung,  $n=3$ ). Die obere Graphik veranschaulicht das Verhältnis der Masse DEHP im Wasser zu der in der *infinite sink*  $m_w m_{SINK}^{-1}$ , aufgetragen gegen die Probenahmezeit in Tagen (a). Die untere Graphik zeigt die gesamte Masse an DEHP  $m_{tot}$ , die aus dem PVC-Mikroplastik freigesetzt wurde, aufgetragen gegen die Probenahmezeit in Tagen (b) [angepasst nach Henkel et al. (2019)<sup>22</sup>].

## Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung der beschriebenen Methode lieferte zum einen die Masse von DEHP in der wässrigen Phase ( $m_w$ ) und zum anderen die Masse von DEHP in der *infinite sink* ( $m_{SINK}$ ). Das Verhältnis  $m_w m_{SINK}^{-1}$  sinkt mit der Zeit bis zur Einstellung eines Gleichgewichts (Abbildung 2). Die zunehmende Masse an DEHP in der *infinite sink* und das abnehmende Verhältnis  $m_w m_{SINK}^{-1}$  belegen eine effektive Entfernung von DEHP aus der wässrigen Phase durch die *infinite sink*. Somit konnte die wässrige Konzentration von DEHP erfolgreich unterhalb der Löslichkeitsgrenze gehalten werden.

Die Masse  $m_{tot}$  ( $m_W + m_{SINK}$ ) entspricht der Menge an DEHP, die aus dem PVC-Mikroplastik freigesetzt wurde. Die graphische Darstellung von  $m_{tot}$  aufgetragen gegen die entsprechende Probenahmezeit liefert eine zeitabhängige Freisetzungskurve, deren Erfassung ein Ziel dieser Arbeit war<sup>22</sup>. Die Freisetzungskurve von DEHP kann durch eine Gerade beschrieben werden, deren Steigung die Freisetzungsrates liefert. Die Freisetzungsrates beträgt 0,124 µg DEHP pro Tag. Nach 50 Tagen wurden 6,45 µg DEHP aus dem PVC-Mikroplastik freigesetzt. Diese Masse entsprach < 1 ‰ der Ausgangsmasse von DEHP im untersuchten PVC-Mikroplastik. Eine gleichbleibende Freisetzungsrates angenommen, setzt das untersuchte PVC-Mikroplastik noch für lange Zeit DEHP frei.

### Fazit und Ausblick

Mithilfe der *infinite sink* Methode konnte die Freisetzungskinetik von Phthalaten aus PVC-Mikroplastik in wässrigen Lösungen untersucht werden. Dies ist die Grundlage zur Aufklärung von Freisetzungprozessen, sowie der Auswirkung von Umwelteinflüssen wie durch UV-strahlungsbedingte Alterung, mechanische Beanspruchung oder die Ausbildung von Biofilmen auf die Freisetzung von Phthalaten. Die nach 50 Tagen freigesetzte Masse an DEHP betrug < 1 ‰ der initialen DEHP-Masse des untersuchten PVC-Mikroplastiks. Diese langsame Freisetzung von DEHP aus dem untersuchten PVC-Mikroplastik verdeutlicht, dass heute in die aquatische Umwelt gelangende Kunststoffe über lange Zeiträume eine Quelle für die Freisetzung von Additiven, beispielsweise Phthalaten, darstellen.

### Danksagung

Dieses Projekt wurde von der Universität Wien durch die Forschungsplattform „Plastics in the Environment and Society – PLENTY“ gefördert.

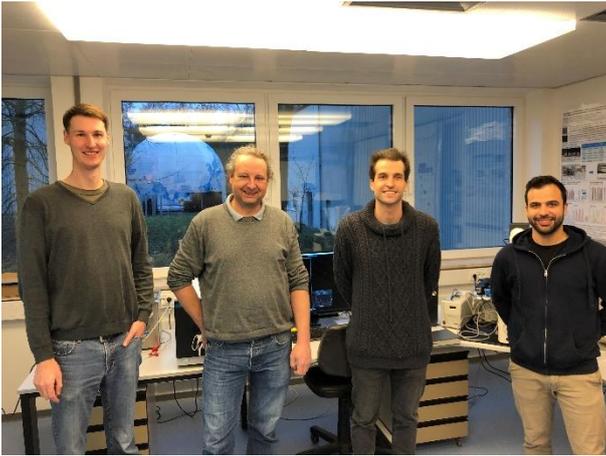
### Literatur

- (1) PlasticsEurope. Plastics – the Facts 2013 <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2013/> (Zugriff: 7.1.2022).
- (2) PlasticsEurope. Plastics – the Facts 2020 <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2020/> (Zugriff: 7.1.2022).
- (3) Rochman, C. M. The complex mixture, fate and toxicity of chemicals associated with plastic debris in the marine environment. In: Bergmann, M.; Gutow, L.; Klages, M.; [Eds.] Marine Anthropogenic Litter. Springer International Publishing, 2015; Vol. 53, 117-140. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3>.
- (4) Murphy, J. Additives for Plastics; Elsevier Advanced Technology, 2001; Vol. 55.
- (5) Jambeck, J.; Geyer, R.; Wilcox, C.; Siegler, T. R.; Perryman, M.; Andrady, A.; Narayan, R.; Law, K. L. Marine pollution. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 2015, 347(6223), 768-771. doi: 10.1126/science.1260352.
- (6) Kershaw, P. J. [ed.] Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: A Global Assessment. GESAMP Reports Stud. 2015, 90, pp. 96.
- (7) Teuten, E. L.; Rowland, S. J.; Galloway, T. S.; Thompson, R. C. Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41 (22), 7759–7764. <https://doi.org/10.1021/es071737s>.
- (8) Zarfl, C.; Matthies, M. Are marine plastic particles transport vectors for organic pollutants to the arctic? *Mar. Pollut. Bull.* 2010, 60 (10), 1810–1814. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.05.026>.
- (9) Teuten, E. L.; Saquing, J. M.; Knappe, D. R. U.; Barlaz, M. A.; Jonsson, S.; Björn, A.; Rowland, S. J.; Thompson, R. C.; Galloway, T. S.; Yamashita, R.; Ochi, D.; Watanuki, Y.; Moore, C.; Viet, P. H.; Tana, T. S.; Prudente, M.; Boonyatumanond, R.; Zakaria, M. P.; Akkavong, K.; Ogata, Y.; Hirai, H.; Iwasa, S.; Mizukawa, K.; Hagino, Y.; Imamura, A.; Saha, M.; Takada, H. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 2009, 364 (1526), 2027–2045. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0284>.
- (10) Chua, E. M.; Shimeta, J.; Nugegoda, D.; Morrison, P. D.; Clarke, B. O. Assimilation of polybrominated diphenyl ethers from microplastics by the marine amphipod, *Allorchestes Compressa*. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48 (14), 8127–8134. <https://doi.org/10.1021/es405717z>.
- (11) Ziccardi, L. M.; Edgington, A.; Hentz, K.; Kulacki, K. J.; Kane Driscoll, S. Microplastics as vectors for bioaccumulation of hydrophobic organic chemicals in the marine environment: A state-of-the-science review. *Environ. Toxicol. Chem.* 2016, 35 (7), 1667–1676. <https://doi.org/10.1002/etc.3461>.
- (12) Koelmans, A. A.; Bakir, A.; Burton, G. A.; Janssen, C. R. Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: Critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies. *Environ. Sci. Technol.* 2016, 50 (7), 3315–3326. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06069>.
- (13) Gouin, T.; Roche, N.; Lohmann, R.; Hodges, G. A. Thermodynamic approach for assessing the environmental exposure of chemicals absorbed to microplastic. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45 (4), 1466–1472. <https://doi.org/10.1021/es1032025>.
- (14) Kwon, J. H.; Chang, S.; Hong, S. H.; Shim, W. J. Microplastics as a vector of hydrophobic contaminants: Importance of hydrophobic additives. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 2017, 13 (3), 494–499. <https://doi.org/10.1002/ieam.1906>.
- (15) Net, S.; Sempéré, R.; Delmont, A.; Paluselli, A.; Ouddane, B. Occurrence, Fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49 (7), 4019–4035. <https://doi.org/10.1021/es505233b>.
- (16) Hermabessiere, L.; Dehaut, A.; Paul-Pont, I.; Lacroix, C.; Jezequel, R.; Soudant, P.; Duflos, G. Occurrence and

- effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review. *Chemosphere* 2017, 182, 781–793.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.096>.
- (17) Stark, T. D.; Choi, H.; Diebel P. W. Influence of plasticizer molecular weight on plasticizer retention in PVC geomembranes. *Geosynth. Int.* 2005, No. 1.
- (18) Umweltbundesamt. Phthalate – Die nützlichen Weichmacher mit den unerwünschten Eigenschaften. 2007, 1–21.
- (19) U.S. Environmental Protection Agency. Phthalates Action Plan. 2012, 1–16.
- (20) U.S. Environmental Protection Agency. EPA's priority pollutants: Where they come from and where they're going. In *AIChE Symp. Ser., Water* 1980, 77 (209), 249.
- (21) Cousins, I.; Mackay, D. Correlating the physical-chemical properties of phthalate esters using the 'three solubility' approach. *Chemosphere* 2000, 41 (9), 1389–1399.  
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00005-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00005-9).
- (22) Henkel, C.; Hüffer, T.; Hofmann, T. The leaching of phthalates from PVC can be determined with an infinite sink approach. *MethodsX* 2019, 6, 2729–2734.  
<https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.10.026>

**Korrespondenzadresse:**

Prof. Dr. Thilo Hofmann  
Environmental Geosciences (EDGE)  
Zentrum für Mikrobiologie und Umweltsystemwissenschaft (CMESS)  
Universität Wien  
Althanstr. 14  
1090 Wien, Österreich  
Tel.: +43-1-4277-53320  
E-Mail: [thilo.hofmann@univie.ac.at](mailto:thilo.hofmann@univie.ac.at)



von links nach rechts: Dr. Tristan Zimmermann, Dr. Daniel Prüfrock, Dr. Lars Hildebrandt, Fadi El Gareb

## Mikroplastik als Trojanisches Pferd für Spurenmetalle

Lars Hildebrandt<sup>a</sup> ([lars.hildebrandt@hereon.de](mailto:lars.hildebrandt@hereon.de)), Fenna Leonie Nack<sup>b,c</sup> ([f.nack@gmx.net](mailto:f.nack@gmx.net)), Tristan Zimmermann<sup>a</sup> ([tristan.zimmermann@hereon.de](mailto:tristan.zimmermann@hereon.de)), Fadi El Gareb<sup>a,d</sup> ([fadi.gareb@hereon.de](mailto:fadi.gareb@hereon.de)), Daniel Prüfrock<sup>a</sup> ([daniel.proefrock@hereon.de](mailto:daniel.proefrock@hereon.de))

<sup>a</sup> Institut für Umweltchemie des Küstenraumes, Anorganische Umweltchemie, Helmholtz-Zentrum Hereon, Max-Planck-Str. 1, 21502 Geesthacht

<sup>b</sup> Fakultät für Biotechnologie, Hochschule Mannheim, Paul-Wittsack-Straße 10, 68163 Mannheim

<sup>c</sup> Fakultät Life Sciences, Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, Ulmenliet 20, 21033 Hamburg

<sup>d</sup> Institut für Geologie, Universität Hamburg, Bundesstraße 55, 20146 Hamburg

### Zusammenfassung

Lange Zeit galten Kunststoffpartikel als inert gegenüber Metallionen. Es wurde jedoch eine signifikante Metallsorption an Mikroplastik bei neutralem pH-Wert und anschließende Freisetzung in eine die gastrointestinale Chemie simulierende Lösung nachgewiesen. Kompetitive Ionenaustausch-Inkubationsexperimente umfassten 55 Metalle und Halbmetalle. Die untersuchten Metall- und Halbmetallkationen zeigten signifikante Unterschiede im Sorptionsausmaß. Hierbei wurde eine schnelle Kinetik beobachtet, wobei 45 % bis 75 % von As, Be, Bi, Cr, Fe, In, Pb, Th, Sn und den Seltenen Erden nach 1 h sorbiert waren. Mikroplastik ist mithin nicht nur eine potenzielle Gefahr für aquatisches und menschliches Leben, sondern fungiert auch als Trojanisches Pferd für gelöste Metallkationen.

### Einleitung

Während Mikroplastik (MP) aufgrund des Gradienten zwischen Geweben und Partikeln sogar persistente organische Schadstoffe aus Organismen entfernen kann [1], wurde gezeigt, dass metallische Additive sowie sorbierte Metallspezies bioverfügbar [2] sein können mit unterschiedlichen Folgen für die betroffenen Organismen (z. B. Hochregulierung von Schlüsselenzymen zur Entgiftung) [3].

Aktuelle Entwicklungen im Bereich der Laserablation mit induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) ermöglichen die Bestimmung von Metallkonzentrationsprofilen in marinem MP und von entsprechenden räumlich-zeitlichen Korrelationen. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass sowohl die Migration von Metalladditiven mit entsprechenden Diffusionskoeffizienten als auch die Sorption von Metallen aus der Wasserphase einen signifikanten Einfluss auf die durch MP vermittelte Metallbelastung haben können [4]. Allerdings sind die Sorptions- und Desorptionsprozesse bis heute noch recht wenig untersucht und verstanden worden [5].

Sie sind im Allgemeinen abhängig von dem MP-Sorptionsmittel (Alter, Biofilm, polymeres Rückgrat, Oberfläche und Polarität, Mikro-, Meso- und Makroporenstruktur, Ladungsnulldpunkt, Glasübergangstemperatur, Kristallinität, Permeabilität), dem Metallsorptiv (Spezies, Ladung, Diffusionskoeffizient, hydrodynamischer Durchmesser) und den Eigenschaften des wässrigen Mediums (pH, Ionenstärke, Kopräzipitation, organische Stoffe, Temperatur) [6-8].

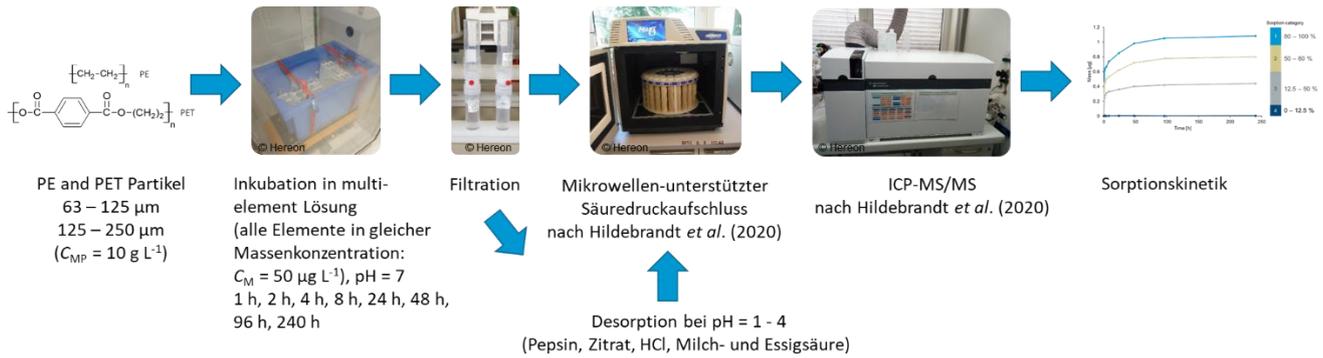
Die vorliegende Studie ist die erste, in der als „Proof-of-Concept“ das Sorptions- und Desorptionsverhalten von > 50 Elementen gegenüber kleinen, nicht verwitterten Polyethylen- und Polyethylenterephthalat-Partikeln (63 – 250 µm; PE und PET) untersucht wurde.

### Methoden

Abb. 1 gibt einen Überblick über die analytische Vorgehensweise. Umfangreiche Angaben zum Aufschluss sowie zur ICP-MS/MS Messung (physikalisch-technische Informationen sowie Methodenentwicklung und -validierung) können Hildebrandt *et al.* (2020) entnommen werden [5].

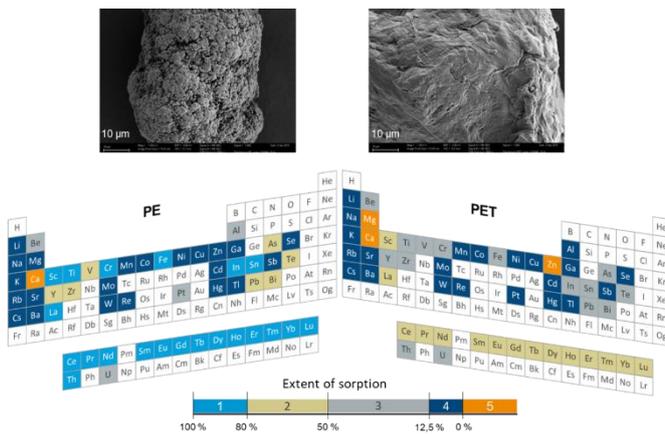
### Ergebnisse und Diskussion

Die Sorptionsmittel wurden konservativ gewählt, da die Verwitterung von Kunststoffoberflächen, z. B. durch Photooxidation [9], die Sorption von Metallionen erheblich begünstigen kann [10, 11]. Im Gegensatz zu den wenigen existierenden Studien zur Sorptionskinetik wurden aufgrund des höheren Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses und der hohen Relevanz für die Ingestion kleine MP-Partikel (63 - 250 µm) anstelle sogenannter Pellets (> 1 mm) verwendet. Die Verwendung von Partikeln mit irregulärer Morphologie ist aufgrund der höheren Umwelthäufigkeit im Vergleich zu Pellets und Mikrokugeln vorzuziehen.



**Abb. 1:** Flussdiagramm des analytischen Prozesses zur Untersuchung der Metallsorption an und -desorption von MP-Partikeln.

Bemerkenswerte Unterschiede im Ausmaß der Sorption zeigten sich im Rahmen der Inkubation in einer Multi-Element-Lösung (gleiche Massenkonzentration aller Elemente; kompetitiver Ionenaustausch). Abb. 2 zeigt eine Kategorisierung aller 55 untersuchten Elemente nach dem Grad der Sorption im Gleichgewicht. Während die Elemente der Gruppe der Seltenen Erden, Cr, Fe, In, Sn und Ti eine nahezu quantitative Sorption an PE-Partikel zeigten, sorbierten unter anderem Ba, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Tl und Zn nur in geringem Maße (< 10 %). Das kinetische Profil von Hg ist beispielhaft in Abb. 3 D gezeigt. Insgesamt ist keine eindeutige Abhängigkeit der Sorption von Ionenradius und Ladung erkennbar. Die orange eingefärbten Elemente bzw. deren Kationen migrierten aus der polymeren Matrix in die Lösung (die Elementgehalte der PE und PET Partikel wurden natürlich *a priori* bestimmt). Interessanterweise migrieren nicht alle Elemente, von denen das MP höhere Massenanteile enthält (z. B. Sb in PET), aus den Polymermatrices heraus, was auf die Bedeutung der Additivspezies hinweist.



**Abb. 2:** Periodensystem: Kategorisierung von Metallen und Halbmetallen nach Ausmaß der Sorption an PE- und PET-Partikel (63 - 125 µm); REM Bilder: Oberflächenstruktur der jeweiligen MP-Partikel).

Die MP-Größenfraktion 63 - 125 µm zeigte erwartungsgemäß bei beiden Kunststofftypen eine deutlich höhere Sorptionskapazität als die Fraktion 125 -250 µm. Abb. 3 zeigt den Effekt für PE. Die PE-Partikel weisen eine signifikant höhere Sorptionskapazität auf als die PET-Partikel (Abb. 2).

Bezüglich PET fiel kein Element in die Kategorie von 80 % - 100 % Sorption und nur die Seltenen Erden zeigten eine Sorption zwischen 50 % und 80 %, während > 50 % der eingesetzten Masse von 28 Elementen durch das ultrahochmolekulare PE sorbiert wurden.

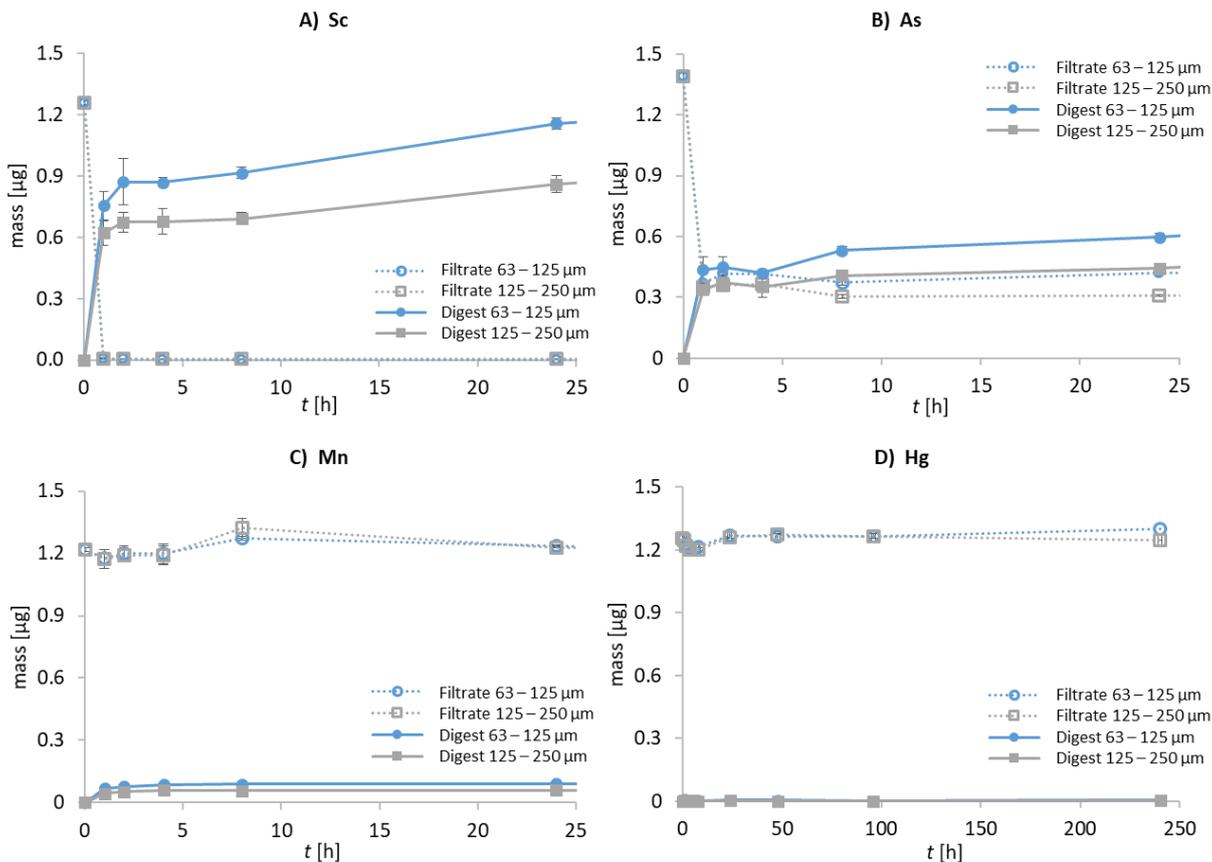
Rochmann *et al.* (2014) berichteten, dass PE mit hoher Dichte (HDPE) niedrigere Konzentrationen von neun der untersuchten Metallen anreichte als PE mit niedriger Dichte (LDPE), PET, PP und PVC, die alle ähnliche Elementmassenanteile in der Ausbringungsperiode im marinen Habitat sorbierten [25]. Im Gegensatz dazu haben Godoy *et al.* (2019) die untersuchten Kunststoffe nach Ausmaß der Metallsorption aus der Wasserphase in folgende Reihenfolge gebracht: PE > PVC > PS > PP > PET [23].

Interessanterweise konnten weder der Ladungsnulldpunkt (PE > PS > PP > PET > PVC) noch die Brunauer-Emmett-Teller-Oberfläche (PS > PP > PE > PVC > PET) diese Befunde ausreichend erklären. Aus unserer Sicht zeigt die aktuelle Literatur deutlich, dass es eine unzulässige Verallgemeinerung ist, Unterschiede in der Sorptionskapazität pauschal unterschiedlichen Polymertypen zuzuordnen. Aufgrund der Variabilität der Einflussfaktoren sollte jede mechanistische Studie nur spezifische und gut charakterisierte Kunststoffmaterialien vergleichen, da diese bereits hochkomplexe Mehrkomponentenmischungen mit einzigartigen physikalisch-chemischen Eigenschaften sind. In unseren Experimenten könnte die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ , PET  $\approx 70 - 80 \text{ °C}$ ;  $T_g$ , HDPE  $\approx - 110 \text{ °C}$ ) ein Ansatz sein, um die Unterschiede zwischen PE und PET zu erklären, da die Sorption amorphe Bereiche begünstigt gegenüber in höherem Maße kristallinen. Müller *et al.* (2018) zeigten beispielsweise, dass  $T_g$  maßgeblich die Aufnahme von Aromaten und Ethern aus Wasser durch MP beeinflusst [26]. In der vorliegenden Studie könnten jedoch auch Unterschiede in der Porenanzahl und -füllung (Abb. 2, SEM-Bilder) die Unterschiede erklären.

Ähnlich dem Verhalten von organischen Schadstoffen und Schwermetallen gegenüber Aktivkohlen [12-14] fand die Sorption in zwei Phasen statt (bezogen auf die stärker sorbierten Elemente). In der ersten Phase fand die schnelle nicht aktivierte (< 1 h) Sorption von bis zu 40 % - 70 % der eingesetzten

Masse (je nach Element) statt. Die zweite Phase war durch einen langsamen Anstieg der sorbierten Masse an Spurenmetall- und Halbmetallkationen gekennzeichnet. Abb. 3 A zeigt beispielhaft die Sorption von Sc als stellvertretendes Element mit hoher Sorption. Die Anwendung verschiedener kinetischer Modelle (pseudo-erste sowie -zweite Ordnung, Elovich Gleichung und intrapartikuläre Diffusion) legen die Chemisorption durch Ionenaustausch nahe ( $R^2 = 1,0$  gemäß pseudo-zweiter Ordnung und  $R^2 = 0,95$  gemäß Elovich Gleichung) [14 - 20].

Die Ergebnisse stimmen gut mit Studien über die Sorption von Metallionen und polaren Molekülen an verschiedene organische Sorptionsmittel wie Aktivkohle [7, 21], synthetische Polymere [22] und Kunststoffpellets [6, 23, 24] überein. Sie weisen auch darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wahrscheinlich die chemische Wechselwirkung zwischen Metallionen und funktionellen Gruppen mit einer negativen Ladung oder Teilladung ist. Es folgt die Porendiffusion, was die Bilinearität des Intrapartikel-Diffusionsmodells anzeigt.

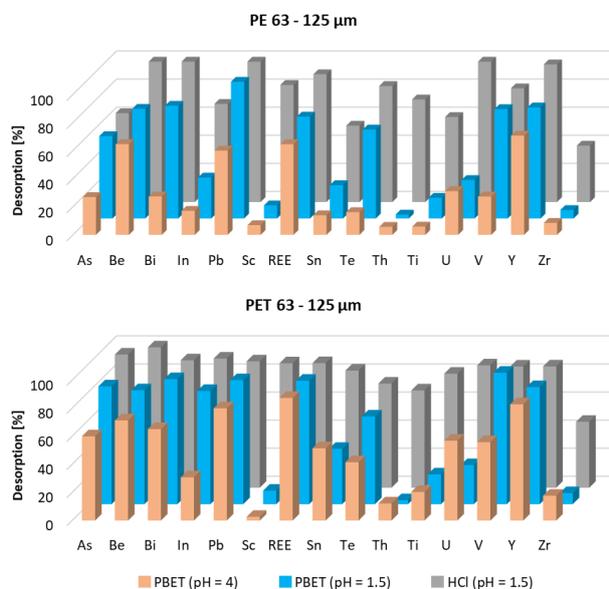


**Abb. 3:** PE: Beispielhafte kinetische Profile vier repräsentativer Elemente (Sc, As, Mn und Hg) mit unterschiedlichem Sorptionsverhalten. Durchgezogene Linien stellen die Gesamtelementmasse in den Säureaufschlüssen dar und gestrichelte Linien die in den Filtraten gemessenen. Filtrate und Säureaufschlüsse wurden für alle Replikate untersucht. Zur Vergleichbarkeit werden die Metallgehalte als absolute Massen angegeben ( $m = 1,3 \mu\text{g}$ ). Bei Sc, As und Mn sind auf der x-Achse nur die ersten 25 h dargestellt, um die erste Phase der „sofortigen Sorption“ besser darzustellen, der dann eine längere Phase langsamer Sorption folgt. Fehlerbalken: eine Standardabweichung ( $n = 3$ ). Wenn nicht erkennbar, Fehlerbalken kleiner als Datensymbol.

Im nächsten Schritt sollte gezeigt werden, dass MP *in vitro* als Vektor für Metalle fungieren kann. Hierzu wurden Desorptionsexperimente mit pre-equilbrierten Partikeln durchgeführt (nach deren Abtrennung und Reinigung von der Inkubationslösung). Eine starke Freisetzung der Metallkationen trat in einer „Physiologically based extraction test“ (PBET)-Lösung auf, die die menschliche Magen-Darm-Chemie als stark vereinfachtes Modell nachahmte (Pepsin, Zitrat, Essig-, Salz- und Milchsäure; nach Ruby *et al.* (1996) [27]).

Reziprok zur Sorption war die relative Desorption von PET stärker als von PE (Abb. 4). Außerdem war die relative Desorption von der Größenfraktion 125 - 250 µm höher als von der Fraktion 63 - 125 µm. Die Elemente unterschieden sich signifikant im Desorptionsanteil (Abb. 4). As, Be, Pb, die Seltenen Erden, Sn, Te, U, V und Zr zeigten eine starke Freisetzung bei einem pH-Wert von 4. Das Absenken des pH-Werts auf 1,5 erhöhte die Desorption der meisten Elemente erheblich. Die gleichermaßen starke oder sogar stärkere Desorption in reiner HCl-Lösung im Vergleich zur pH-identischen PBET-Lösung weist darauf hin, dass das Vor-

handensein des Verdauungsenzyms Pepsin und weiterer Liganden (siehe Methoden) in der Lösung mechanistisch zweit-rangig ist (einfache Desorption von [partial] negativ geladenen Bindungsstellen). Die vermeintlich (Messung im Filtrat) deutlich geringere Desorption einiger Elemente (u. a. Sc, Sn, Th, Ti) im Beisein der genannten PBET-Bestandteile indiziert sogar eine begünstigte Präzipitation vor dem Abfiltrieren der Partikel.



**Abb. 4:** Desorbierte Anteile der ausgewählten Elemente (bei vorausgegangenem Sorptionsanteilen > 40 %) unter Verwendung einer PBET-Lösung. Cr, Fe und Rb wurden aufgrund erhöhter Hintergrundkonzentrationen in der Lösung ausgeschlossen.

## Fazit

Letztendlich hängt die ökotoxikologisch relevante Quantität der durch partikuläre Kunststoffe vermittelten Metallübertragung auch von der Häufigkeit dieser in den betrachteten Umweltmedien ab. Die Ellen-MacArthur-Stiftung schätzt, dass in einem „Business-as-usual-Szenario“ die Masse des Plastikmülls bis 2050 die Masse aller Fische im Meer übersteigen könnte [28]. Die MP-Konzentrationen in Oberflächengewässern werden bis 2066 an einigen Orten voraussichtlich 1000 mg m<sup>-3</sup> überschreiten [29]. Daher sollte die Rolle von MP als wichtiges Sorptionsmittel im Vergleich zu anderen natürlichen Sorptionsmitteln wie partikulären organischen Stoffen, die aktuell hauptsächlich die Sorption und den Transport von Metallen in aquatischen Umgebungen steuern [30], nicht mehr unterschätzt werden.

Für zukünftige Studien zur Rolle von MP als Vektor für Metalle ist es wichtig, von der gängigen Praxis abzuweichen, Pellets im Millimeterbereich zu untersuchen. Fortgeschrittene Techniken zur effizienten Extraktion der kleinen in höherem Maße durch Organismen aufgenommenen MP-Fraktion (< 100 µm) ohne Veränderung der ursprünglichen Oberflächenstruktur und des Metallgehalts sind dafür erforderlich. Im zweiten Schritt können

diese Partikel als realistisches Vehikel für Expositions- und Freisetzungsstudien dienen. Zukünftige Untersuchungen sollten auch verschiedene Umweltfaktoren berücksichtigen, z.B. das Vorhandensein partikulären organischen Materials und verschiedener natürlicher Liganden. Ferner ist eine konservative bzw. realistische Auswahl von MP- und Elementkonzentrationen zu treffen.

Verbundprojekte wie z.B. P-LEACH („Impacts on ecosystem functions and human health by environmental plastics and associated chemicals“) können mit ihrem multidisziplinären Ansatz dabei helfen, die (chemischen) Gefahren für Mensch und Umwelt, die von MP und Kunststoffen ausgehen, besser zu verstehen. Dieses Projekt wurde kürzlich von Wissenschaftlern des Helmholtz-Zentrum Hereon, des Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) sowie des Alfred-Wegener-Institut (AWI) und dem Geomar gemeinsam initiiert.

## Referenzen

- [1] A.A. Koelmans, Modeling the Role of Microplastics in Bioaccumulation of Organic Chemicals to Marine Aquatic Organisms. A Critical Review, in: M. Bergmann, L. Gutow, M. Klages (Eds.) Marine Anthropogenic Litter, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 309-324, [10.1007/978-3-319-16510-3\\_11](https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_11).
- [2] A. Turner, L. Holmes, R.C. Thompson, A.S. Fisher, Metals and marine microplastics: Adsorption from the environment versus addition during manufacture, exemplified with lead, *Water Research*, 173 (2020) 115577, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115577>.
- [3] D. Boyle, A.I. Catarino, N. Clark, T. Henry, Polyvinyl chloride (PVC) plastic fragments release Pb additives that are bioavailable in zebrafish, *Environmental Pollution*, 263 (2020) 114422, [10.1016/j.envpol.2020.114422](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114422).
- [4] H. El Hadri, J. Gigault, S. Mounicou, B. Grassl, S. Reynaud, Trace element distribution in marine microplastics using laser ablation-ICP-MS, *Marine Pollution Bulletin*, 160 (2020) 111716, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111716>.
- [5] L. Hildebrandt, M. von der Au, T. Zimmermann, A. Reese, J. Ludwig, D. Prüfrock, A metrologically traceable protocol for the quantification of trace metals in different types of microplastic, *PLOS ONE*, 15 (2020) e0236120, [10.1371/journal.pone.0236120](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236120).
- [6] M. Ahechti, M. Benomar, M. El Alami, C. Mendiguchía, Metal adsorption by microplastics in aquatic environments under controlled conditions: exposure time, pH and salinity, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, (2020) 1-8, [10.1080/03067319.2020.1733546](https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1733546).
- [7] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon: Study of sorption behaviour through characterization and kinetics, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47 (2008) 1269-1280, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.04.006>.
- [8] O.H. Fred-Ahmadu, G. Bhagwat, I. Oluyoye, N.U. Benson, O.O. Ayejuyo, T. Palanisami, Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives, *Science of the Total Environment*, 706 (2020) 135978, [10.1016/j.scitotenv.2019.135978](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135978).
- [9] K.N. Fotopoulou, H.K. Karapanagioti, Surface properties of beached plastic pellets, *Marine Environmental Research*, 81 (2012) 70-77, <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2012.08.010>.

- [10] L. Bradney, H. Wijesekara, K.N. Palansooriya, N. Obadamudalige, N.S. Bolan, Y.S. Ok, J. Rinklebe, K.-H. Kim, M.B. Kirkham, Particulate plastics as a vector for toxic trace-element uptake by aquatic and terrestrial organisms and human health risk, *Environment International*, 131 (2019) 104937, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104937>.
- [11] A. Turner, L. Holmes, Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water, *Environmental Chemistry*, 12 (2015) 600-610, 10.1071/EN14143.
- [12] D. Mohan, K. Singh, V. Singh, Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts – A case study, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 1045-1053, 10.1016/j.jhazmat.2007.07.079.
- [13] S.K. Ponnusamy, K. Ramakrishnan, S. Kirupha, S. Sivanesan, Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk, *Brazilian Journal of Chemical Engineering – BRAZ J CHEM ENG*, 27 (2010), 10.1590/S0104-66322010000200013.
- [14] D. Mohan, S. Chander, Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177 (2000) 183-196, 10.1016/S0927-7757(00)00670-1.
- [15] N. Abdel-Ghani, E.S.A. Rawash, G. El-Chaghaby, Equilibrium and kinetic study for the adsorption of p-nitrophenol from wastewater using olive cake based activated carbon, *Global Journal of Environmental Science and Management*, 2 (2016), 10.7508/gjesm.2016.01.002.
- [16] S.M. Yakout, E. Elsharif, Batch kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of strontium from aqueous solutions onto low cost rice-straw based carbons, *Carbon - Science and Technology*, 3 (2010) 144-153.
- [17] Y.S. Ho, G. McKay, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, 76 (1998) 332-340, <https://doi.org/10.1205/095758298529696>.
- [18] Y.B. Zeldovic, The oxidation of nitrogen in combustion and explosions, *Acta Physicochimica URSS* 21 (1946) 577–628.
- [19] M. Ghasemi, N. Ghasemi, G. Zahedi, S.R.W. Alwi, M. Goodarzi, H. Javadian, Kinetic and equilibrium study of Ni(II) sorption from aqueous solutions onto *Peganum harmala* L., *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11 (2014) 1835-1844, 10.1007/s13762-014-0617-9.
- [20] S. Lagergren, Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, *Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1898) 1-39.
- [21] D. Mohan, K.P. Singh, Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse--an agricultural waste, *Water Research*, 36 (2002) 2304-2318, 10.1016/s0043-1354(01)00447-x.
- [22] M. Zhang, Q. Yin, X. Ji, F. Wang, X. Gao, M. Zhao, High and fast adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by a waste biomass based hydrogel, *Scientific Reports*, 10 (2020) 3285, 10.1038/s41598-020-60160-w.
- [23] V. Godoy, G. Blázquez, M. Calero, L. Quesada, M.A. Martín-Lara, The potential of microplastics as carriers of metals, *Environmental Pollution*, 255 (2019) 113363, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113363>.
- [24] F. Yu, Y. Li, G. Huang, C. Yang, C. Chen, T. Zhou, Y. Zhao, J. Ma, Adsorption behavior of the antibiotic levofloxacin on microplastics in the presence of different heavy metals in an aqueous solution, *Chemosphere*, 260 (2020) 127650, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127650>.
- [25] C.M. Rochman, B.T. Hentschel, S.J. Teh, Long-term sorption of metals is similar among plastic types: Implications for plastic debris in aquatic environments, *PLOS ONE*, 9 (2014) e85433, 10.1371/journal.pone.0085433.
- [26] A. Müller, R. Becker, U. Dorgerloh, F.-G. Simon, U. Braun, The effect of polymer aging on the uptake of fuel aromatics and ethers by microplastics, *Environmental Pollution*, 240 (2018) 639-646, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.127>.
- [27] M.V. Ruby, A. Davis, R. Schoof, S. Eberle, C.M. Sellstone, Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test, *Environmental Science & Technology*, 30 (1996) 422-430, 10.1021/es950057z.
- [28] E.M.A. Foundation, *The New Plastics Economy: Rethinking The Future Of Plastics & Catalysing Action*, 2016. <https://ellenmacarthurfoundation.org/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics-and-catalysing>
- [29] A. Isobe, S. Iwasaki, K. Uchida, T. Tokai, Abundance of non-conservative microplastics in the upper ocean from 1957 to 2066, *Nature Communications*, 10 (2019) 417, 10.1038/s41467-019-08316-9.
- [30] B. Müller, Über die Adsorption von Metallionen an Oberflächen aquatischer Partikel, (1989), 10.3929/ethz-a-000541284.

**Korrespondenzadresse**

Daniel Pröfrock, Lars Hildebrandt

Institut für Umweltchemie des Küstenraumes

Abteilung Anorganische Umweltchemie

Helmholtz-Zentrum Hereon

Max-Planck-Str. 1

21502 Geesthacht

E-Mail: [daniel.proefrock@hereon.de](mailto:daniel.proefrock@hereon.de)[lars.hildebrandt@hereon.de](mailto:lars.hildebrandt@hereon.de)Internet: [www.hereon.de](http://www.hereon.de)[https://www.hereon.de/institutes/coastal\\_environmental\\_chemistry/inorganic\\_environmental\\_chemistry/index.php.de](https://www.hereon.de/institutes/coastal_environmental_chemistry/inorganic_environmental_chemistry/index.php.de)**P-LEACH-Website:** [www.ufz.de/p-leach](http://www.ufz.de/p-leach)



## Schnelle und einfache Extraktion von PFAS aus Bodenproben: Optimierte EOF-Bestimmung mittels HR-CS-GFMAS

Lennart Gehrenkemper ([Lennart.Gehrenkemper@bam.de](mailto:Lennart.Gehrenkemper@bam.de)),

Fabian Simon ([Michael-Fabian.Simon@bam.de](mailto:Michael-Fabian.Simon@bam.de)),

Björn Meermann ([Bjoern.Meermann@bam.de](mailto:Bjoern.Meermann@bam.de))

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachbereich 1.1 - Anorganische Spurenanalytik, Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin, Deutschland

### Abstract

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) bilden eine sehr komplexe Schadstoffgruppe mit über 6300 Einzelsubstanzen, die in vielfältiger Form in die Umwelt eingetragen werden. Für ein effektives Monitoring dieser Schadstoffklasse benötigt es ein Zusammenspiel aus Summenparameter-Analytik zur *hot-spot*-Identifizierung und Klassifizierung von Belastungssituationen sowie einer nachgeschalteten *target*-Analytik zur Identifizierung von Eintragswegen, die zugleich ein tieferes Verständnis von Transformationsprozessen ermöglicht. In diesem Beitrag präsentieren wir eine optimierte Extraktions-Methode für die PFAS-Summenparameteranalytik. Mit Hilfe dieser können bisher verwendete zeit- und kostenintensive Festphasenextraktionen (SPE) umgangen und PFAS-Extraktionseffizienzen gesteigert werden. Die methodische Bestimmungsgrenze (LOQ) war mit 10,30 µg/kg (Fluor pro Bodenprobe) ausreichend für alle 9 untersuchten Realbodenproben.

### Einleitung

Die Verwendung von PFASs wird seit einigen Jahren sehr kontrovers diskutiert. Auf Grund ihrer sehr hohen Persistenz werden sie auch als *for-ever-chemicals* bezeichnet. Die Fluor-Kohlenstoff-Bindung – eine der stärksten kovalenten Einfachbindungen – hat eine hohe chemische und physikalische Beständigkeit der PFAS bzw. ihrer Transformationsprodukte zur Folge. Zudem sind sie zugleich hydrophob wie lipophob. Die Kombination dieser Eigenschaften eröffnet eine breite Anwendung in diversen Industriesektoren und bei der Brandbekämpfung [1, 2].

Andererseits sind viele PFAS extrem persistent, bioakkumulativ und (potentiell) toxisch [3, 4]. Obwohl sie anthropogenen Ursprungs sind, können sie ubiquitär auch in entlegenen Regionen, wie der Arktis, nachgewiesen werden. [5] Die Zahl der mit CAS-Nummer registrierten PFAS steigt seit Jahren und durch nicht-registrierte Substanzen und Transformationsprodukte ist die tatsächliche PFAS-Anzahl nochmals höher. Schätzungen reichen hier von 4.730 registrierten Substanzen bis zu über 9.000 Verbindungen einschließlich der nichtregistrierten. [6, 7] Die zwei prominentesten Vertreter sind die C8-Carbonsäure Perfluorooctansäure (PFOA) und die entsprechende Sulfonsäure [Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)]. Beide und ihre Vorläuferverbindungen sind bereits stark reguliert [8], was jedoch statt einer Vermeidung von PFAS vor allem

eine Verschiebung des Produktspektrums hin zu kurzkettigen bzw. zu PFAS mit Ether-Funktion als „Sollbruchstelle“ zur Folge hatte [9–11], ohne dabei die zu Grunde liegende Problematik der Persistenz und Bioakkumulation zu lösen. So ist heute eine Vielzahl verschiedener (unbekannter) PFAS-Spezies in der Umwelt zu finden. Brusseau et al. haben 2020 in einem Review zu PFAS-Konzentrationen in Bodenproben Daten von über 30.000 Proben aus mehr als 2.500 Probenahmestellen ausgewertet [12]. Ausgewertete Tiefenprofile zeigten eine Abnahme der PFAS-Konzentrationen mit zunehmender Tiefe, jedoch auch in 37 m Tiefe noch nachweisbare PFAS-Belastungen für untersuchte Einzelsubstanzen, was auf eine Retention von PFAS in Böden schließen lässt [12]. So können Bodenproben als Indikator für PFAS-Kontaminationen fungieren, noch bevor diese bspw. das Grundwasser erreichen. Diese Proben sind somit hoch relevant im Zusammenhang mit Expositionswegen für Mensch und Umwelt.

Um die tatsächliche Belastungssituation erfassen zu können benötigt es jedoch neben geeigneten Extraktionsmethoden zuverlässige Detektionsmethoden, die der großen Anzahl an Verbindungen gerecht wird - Einzelsubstanz-analytische Ansätze (sog. *target*-Analytik) stoßen hierbei an ihre Grenzen. Daher etablieren sich vor allem zwei unterschiedliche Summenparameter-Ansätze, die auf der Erfassung des organisch gebundenen Fluors (OF) basieren: (i) Adsorbierbares OF (AOF) - die flüssige Probe wird hierbei auf Aktivkohle (AC) adsorbiert; (ii) Extrahierbares OF (EOF) wird hierbei aus Feststoff- oder Flüssigproben extrahiert und anschließend elementaranalytisch auf Fluor quantifiziert. Hierfür können in beiden Fällen die „Hochauflösende-Kontinuumstrahler-Graphitrohr-Molekülabsorptionsspektrometrie (HR-CS-GFMAS)“ oder, alternativ, die „Combustion-Ionenchromatographie (CIC)“ eingesetzt werden. Beide liefern vergleichbare Ergebnisse für die Summenparameteranalytik, wobei die HR-CS-GFMAS-Methode präziser, sensitiver und weniger zeitintensiv ist [13].

Da beide Detektionsverfahren (indirekt) Fluor-spezifisch messen, ist während der Probenvorbereitung eine Separation von anorganischem Fluorid (AF) und OF zwingend notwendig. Dies wurde bisher für den EOF durch einen (im Fall von Feststoffproben zusätzlichen) Festphasenextraktionsschritt (SPE) gelöst [14–16]. Dieser SPE-Schritt ist zeit- und kostenintensiv, sowie mit hohem Aufkommen von kontaminierten Lösungsmitteln verbunden. Daher war es Ziel der hier zugrunde-

liegenden Studie eine EOF-Methode für die PFAS-hotspot-Identifizierung in Bodenproben zu entwickeln und zu optimieren, die ohne SPE auskommt und für die Quantifizierung mittels HR-CS-GFMS geeignet ist [17].

## Optimierung der Probenvorbereitung

Die Extraktion von organisch gebundenem Fluor aus Bodenproben wurde in acht Schritten optimiert. Zunächst wurden in Spike-Experimenten 1) ein geeignetes Lösungsmittel bestimmt, 2) das Probengewicht und 3) das Extraktionsvolumen optimiert, 4) der Einfluss von zugesetzten organischen Säuren/Basen untersucht und 5) die optimalen Inkubationsbedingungen ermittelt. Es folgten drei Optimierungsschritte, die unter Verwendung realer Bodenproben durchgeführt wurden. Hier wurde 6) die Anzahl der nötigen Extraktionswiederholungen optimiert, sodass ein repräsentativer Anteil EOF aus stark belasteten Realproben extrahiert werden kann. 7) Die so erhaltene Extraktionsmethode wurde auf co-extrahiertes anorganisches Fluorid getestet. Abschließend (8) wurden die ermittelten EOF-Werte mit und ohne zusätzliche SPE-Aufreinigung nach Extraktion von neun Realbodenproben mit der optimierten Methode verglichen. Die vollständigen Ergebnisse der Optimierungsstudie sind bei Simon und Gehrenkemper et

al. [17] nachzulesen. Im Folgenden werden die Studie skizziert und die Ergebnisse der finalen Optimierungsschritte 7) & 8) diskutiert.

## Probenauswahl und Optimierungsparameter

Für die Optimierung wurde für die Spike-Experimente ein Material benötigt, das möglichst keine PFAS-Belastung und kein extrahierbares anorganisches Fluorid aufweist und zudem hinsichtlich seiner Beschaffenheit Bodenproben möglichst ähnlich ist. Da kein solcher Boden verfügbar war, wurde hierfür unbelastetes, gefriergetrocknetes Sediment verwendet.

Für die finale Optimierung und zur Überprüfung der Anwendbarkeit sowie der Testung auf co-extrahiertes anorganisches Fluorid wurden reale Bodenproben verwendet. Darunter vier Proben mit bekannter PFAS-Kontaminationshistorie und fünf mit unbekannter (möglicher) PFAS-Kontamination. Bei der Auswahl der Realproben wurde auf unterschiedliche Bodentypen geachtet und die Proben von unterschiedlichen Standorten aus ganz Deutschland gesammelt. Die verwendeten Realbodenproben sind in **Tabelle 1** zusammengefasst.

**Tabelle 1** Zusammenfassung der untersuchten Realbodenproben

Bodenprobe	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Bodentyp</b>	Sandiger Boden	Nicht bekannt	Lehmiger Unterboden	Schluffiger Ton	Schluffiger Ton	Lößlehm	Luvisol	Oberboden	Filterkuchen
<b>PFAS-Kontaminationshistorie</b>	Brandbekämpfung	Nicht bekannt	Nicht bekannt	Papier-schlamm	Papier-schlamm	Nicht bekannt	Nicht bekannt	Nicht bekannt	Deponie

Quelle: [17]

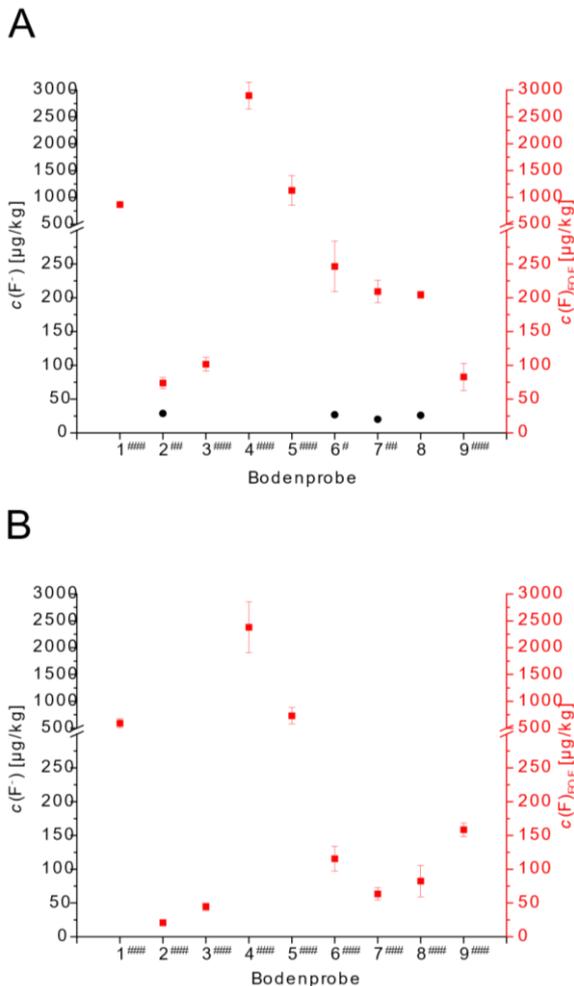
Da das verwendete Detektionsverfahren (HR-CS-GFMS) keine PFAS-Spezies unterscheiden kann, sondern fluorselektiv misst, wurden für die Spikeexperimente Einzelsubstanz-Spikes eingesetzt. Für diese [Optimierungsschritte 1) – 5)] wurden daher drei Per- und polyfluorierte Alkylsäuren (PFAA) ausgewählt, die eine große Spanne an Eigenschaften unterschiedlicher PFAS widerspiegeln: PFOA als eine der prominentesten und weit verbreitetsten (langkettigen) PFAS, Perfluorpentansäure (PFPeA) als kurzkettige Carbonsäure und Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) als Sulfonsäure. Als Optimierungsparameter wurden hierbei die via HR-CS-GFMS ermittelten PFAS-Wiederfindungen genutzt. Für die fluor-spezifische Quantifizierung wurde eine von Metzger et al. entwickelte Methode verwendet [15]. Um substanzunspezifisch zu extrahieren, sollten dabei die Wiederfindungen nah an 100% und für die drei untersuchten Substanzen möglichst ähnlich sein. Für die Optimierung hinsichtlich co-extrahiertem anorganischem Fluorid wurden Fluoridkonzentrationen mittels IC bestimmt und Konzentrationen unter dem methodischen IC-LOQ ( $LOQ_{IC} = 20 \mu\text{g/kg}$ ) als optimal gesetzt.

## Einfluss von co-extrahiertem Fluorid

Die Optimierungsschritte 1) – 5) ergaben für die drei untersuchten PFAA die besten Wiederfindungen von 84% für PFBS, 87% für PFPeA und 86% für PFOA unter Verwendung von 1 g Probenmenge extrahiert mit 5 mL 0,5%iger Essigsäure in methanolischer Lösung (v/v) und Inkubation in einem Ultraschallbad für 5 min bei Raumtemperatur [17]. Diese Methode wurde auf drei Realbodenproben mit bekannter hoher Kontamination achtmal angewendet und für jeden Extraktionsschritt einzeln die erhaltenen EOF-Konzentrationen ermittelt, bis keine nennenswerten Mengen EOF mehr extrahiert werden konnten. Die Auswertung ergab, dass bereits die ersten 4 Extraktionsschritte zwischen 85% und 90% der Summe der EOF-Konzentrationen aller 8 Extraktionsschritte repräsentierten, was in einer Kosten-Nutzen-Abwägung als optimal angesehen wurde. Für eine schnelle PFAS-hotspot-Identifizierung ohne repräsentativen EOF-Wert kann bereits die erste Extraktion aussagekräftig sein.

Die so erhaltene optimierte Extraktionsmethode wurde im nächsten Schritt auf ihre Anwendbarkeit auf Realproben verschiedener Bodentypen und Belastungssituationen sowie auf den Anteil dabei co-extrahierten anorganischen Fluorids

untersucht. Hierfür wurden neun Bodenproben (vgl. Tabelle 1) vierfach extrahiert (Abbildung 1A). Zusätzlich wurde eine Variante der Extraktionsmethode mit anderem Extraktionsmittel bestehend aus 0,5%iger Essigsäure gelöst in 1:1 MeOH:MTBE (*v/v*) unter sonst gleichen Extraktionsbedingungen durchgeführt und ebenfalls auf EOF und Fluorid quantifiziert (Abbildung 1B).



**Abb. 1:** Vergleich der Konzentrationen von extrahierbarem anorganischem Fluorid (AF, linke Ordinate, schwarze Symbole) und extrahierbarem organisch gebundenem Fluor (EOF) nach Extraktion von 9 Realbodenproben (vgl. Tabelle 1) mit A) 0,5% Essigsäure in MeOH bzw. B) 0,5% Essigsäure in MeOH:MTBE 1:1 (*v/v*) als Lösungsmittel. Mittelwerte dreier Parallelproben; extrahierte Mengen der Vierfachextraktion jeder Parallelprobe aufsummiert. [17]

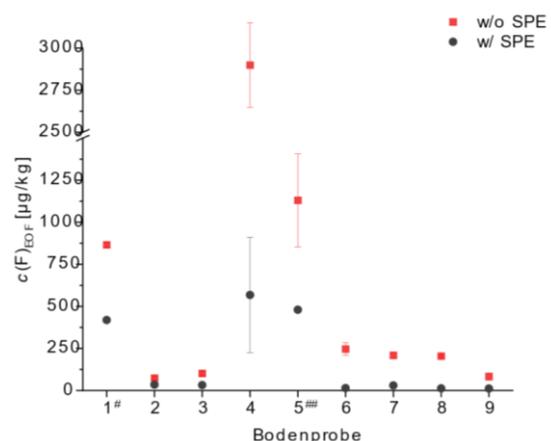
# = 1/3 < LOQ<sub>IC</sub>; ## = 2/3 < LOQ<sub>IC</sub>; ### = 3/3 < LOQ<sub>IC</sub> n = 3

Für alle Proben konnten mit beiden Extraktionsmethoden EOF-Konzentrationen quantifiziert werden (LOQ<sub>HR-CS-GFMAS</sub> = 10,3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  [32]). Konzentrationen für co-extrahiertes anorganisches Fluorid konnten nur nach methanolischer Extraktion (A) in vier Proben und dort auch nicht für alle Teilproben der methanischen Triplikate quantifiziert werden. Die EOF-Konzentrationen nach methanolischer Extraktion (A) waren (auch nach Korrektur für co-extrahiertes Fluorid) systematisch höher als

nach Extraktion mit dem MeOH:MTBE-Gemisch, wenn auch die korrespondierenden EOF-Werte jeweils in der gleichen Größenordnung lagen. Es lässt sich also für beide Methoden schlussfolgern, dass keine relevanten Mengen anorganischen Fluorids co-extrahiert wurden. Des Weiteren sind beide Methoden geeignet, PFAS-hotspots zu identifizieren und zwischen unterschiedlich starken Belastungsgraden zu unterscheiden. Vergleicht man die Abbildungen 1A und 1B, so ist festzustellen, dass – bis auf Probe 9 – die methanolische Extraktion (A) systematisch höhere EOF-Werte liefert. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte in der Zusammensetzung der Probe 9 liegen, wo ein hoher Anteil unpolarer PFASs zu vermuten ist, bei denen die MeOH:MTBE-Mischung eine bessere Extraktionseffizienz zu haben scheint. Auch ist anzumerken, dass für Proben mit erwartetem, sehr hohem Gehalt von extrahierbarem AF dessen Co-Extraktion zu überprüfen ist und gegebenenfalls die MeOH:MTBE-Extraktion zuverlässigere EOF-Werte liefert. Für alle neun untersuchten Böden war dies nicht der Fall (vgl. Simon und Gehrenkemper et al. [17]).

### Einfluss einer zusätzlichen SPE-Aufreinigung

Da die EOF-Werte aller neun untersuchten Bodenproben nicht durch relevante AF-Konzentrationen beeinflusst wurden, wurde die Notwendigkeit einer SPE-Aufreinigung in Frage gestellt. In einem zusätzlichen Experiment wurde daher untersucht, ob eine nachfolgende SPE-Aufreinigung, wie sie für bisherige EOF-Analysen und LC/MS-Einzelsubstanzanalytik eingesetzt wird, zu bevorzugen ist, um potenziell co-extrahiertes AF zu entfernen. Dazu wurden die gleichen Proben (Tabelle 1) sowohl mit als auch ohne zusätzliche SPE-Aufreinigung nach einem optimierten Protokoll von Lange et al. [18] und Sacher et al. [19] extrahiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 zusammengefasst.



**Abb. 2:** Vergleich der EOF-Konzentrationen nach optimierter methanolischer Extraktion von neun Bodenproben vor (w/o SPE, rote Quadrate) und nach (w/ SPE, schwarze Kreise) SPE-Aufreinigung. (Simon und Gehrenkemper et al. [17]) #: n = 2 für die Bedingung „nach SPE-Aufreinigung“.

Für alle untersuchten Proben konnten nach beiden Verfahren (mit und ohne SPE) EOF-Konzentrationen quantifiziert werden.

Es ist festzustellen, dass die EOF-Werte ohne SPE systematisch höher liegen. Die Differenzen zwischen den korrespondierenden EOF-Werten (um Fluorid-Konzentrationen bereinigt) reichen von 23% (Probe 2) bis zu 94% (Probe 6) des entsprechenden EOF-Werts [17]. Diese Differenzen sind nicht durch Co-Extraktion von anorganischem Fluorid zu erklären (vgl. **Abbildung 1**), weshalb davon auszugehen ist, dass die SPE-Aufreinigung einen beachtlichen Anteil des organisch gebundenen Fluors diskriminiert und somit die EOF-Konzentrationen (teils dramatisch) unterschätzt.

## Zusammenfassung und Ausblick

Wir präsentieren hier eine optimierte EOF-Summenparameter-Methode für die Extraktion von PFAS aus Bodenproben basierend auf einer schnellen Fest-Flüssig-Extraktion [mit 0,5% (v/v) Essigsäure in MeOH] und anschließender HR-CS-GFMS-Analytik. Wir konnten zeigen, dass diese für verschiedene Bodentypen und verschiedene PFAS-Belastungssituationen geeignet ist, PFAS-*hotspots* zu identifizieren und die Belastung einzuordnen. Der Vergleich der Methode mit und ohne zusätzliche zeit- und kostenintensive SPE-Aufreinigung zeigte eine große Unterschätzung des EOF-Wertes nach SPE-Aufreinigung.

Die hier beschriebene Methode kann ein wertvolles Hilfsmittel für die PFAS-*hotspot*-Identifizierung und die dringend notwendige verstärkte Ausweitung der PFAS-Regulierung sein. Besonders in komplementärem Einsatz einer Summenparameter-Analytik zur *hotspot*-Identifizierung und anschließender Einzelsubstanzaufklärung der *hotspots* können Abläufe des PFAS-Monitorings stark beschleunigt und somit Eintragspfade schneller identifiziert werden, was die Sicherheit von Mensch und Umwelt vor den hoch persistenten und potentiell toxischen *for-ever-chemicals* PFAS verbessert.

## Referenzen

- Berger R, Resnati G, Metrangolo P, Weber E, Hulliger J. Organic fluorine compounds: a great opportunity for enhanced materials properties. *Chem Soc Rev*. 2011;40(7):3496-3508. doi:10.1039/c0cs00221f.
- Gardiner J. Fluoropolymers: Origin, production, and industrial and commercial applications. *Aust J Chem*. 2015;68(1):13-22. doi:10.1071/ch14165.
- Ritscher A, Wang ZY, Scheringer M, Boucher JM, Ahrens L, Berger U et al. Zurich statement on future actions on per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Environ Health Perspect*. 2018;126(8):5. doi:10.1289/ehp4158.
- Sunderland EM, Hu XDC, Dassuncao C, Tokranov AK, Wagner CC, Allen JG. A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. *J Expo Sci Environ Epidemiol*. 2019; 29(2):131-147. doi:10.1038/s41370-018-0094-1.
- Butt CM, Berger U, Bossi R, Tomy GT. Levels and trends of poly- and perfluorinated compounds in the arctic environment. *Sci Total Environ*. 2010;408:2936-2965. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.015>
- OECD Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). In: OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management, No. 39, Paris, 2018.
- US EPA. PFAS Master List of PFAS Substances (Version2). [https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical\\_lists/pfasmaster](https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical_lists/pfasmaster), Accessed August, 20<sup>th</sup> 2021.
- UNEP - United Nations Environment Programme. The new POPs under the Stockholm Convention. <http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>. 2019. Accessed July 1<sup>st</sup>, 2020.
- CSWIRE. 3M Phasing Out Some of its Specialty Materials. [https://www.cswire.com/press\\_releases/25065-3m-phasing-out-some-of-its-specialty-materials](https://www.cswire.com/press_releases/25065-3m-phasing-out-some-of-its-specialty-materials). 2000. Accessed December 21st, 2020.
- Renner R. The long and the short of perfluorinated replacements. *Environ Sci Technol*. 2006;40(1):12-13. doi:10.1021/es062612a.
- Janousek RM, Mayer J, Knepper TP. Is the phase-out of long-chain PFASs measurable as fingerprint in a defined area? Comparison of global PFAS concentrations and a monitoring study performed in Hesse, Germany from 2014 to 2018. *Trac-Trends Anal Chem*. 2019;120:N115393. doi:10.1016/j.trac.2019.01.017.
- Brusseau ML, Anderson RH, Guo B. PFAS concentrations in soils: Background levels versus contaminated sites. *Sci Total Environ*. 2020;740:8. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140017.
- Gehrenkemper L, Simon F, Roesch P, Fischer E, von der Au M, Pfeifer J et al. Determination of organically bound fluorine sum parameters in river water samples—comparison of combustion ion chromatography (CIC) and high resolution-continuum source-graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS-GFMS). *Anal Bioanal Chem*. 2021;413(1):103-115. doi:10.1007/s00216-020-03010-y.
- Miyake Y, Yamashita N, Rostkowski P, So MK, Taniyasu S, Lam PKS, Kannan K. Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water. *J. Chromatography A* 2007;1143(1-2): 98-104.
- Metzger M, Ley P, Sturm M, Meermann B. Screening method for extractable organically bound fluorine (EOF) in river water samples by means of high-resolution-continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS GF MAS). *Anal Bioanal Chem*. 2019;411(19):4647-4660. doi:10.1007/s00216-019-01698-1.
- Akhthar A, Schneider M, Orme A, Schultes L, Raab A, Krupp EM et al. The use of high resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR -MAS) for total fluorine determination in extractable organofluorines (EOF). *Talanta*. 2020;209:9. doi:10.1016/j.talanta.2019.120466.
- Simon F, Gehrenkemper L, von der Au M, Wittwer P, Roesch P, Pfeifer J, Cossmer A, Meermann B. A fast and simple PFAS extraction method utilizing HR-CS-GFMS for soil, *Chemosphere* 2022; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133922>.
- Lange FT, Müller J, Körner B. Entwicklung eines fluor-spezifischen Gruppenparameters "EOF" für Boden und weitere Feststoffmatrices. Abschlussbericht. 2017;Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg.
- Sacher F, Lange FT, Nödler K, Scheurer M, Müller J, Nürnberg G et al. Optimierung der EOF-Analytik unter Berücksichtigung der Beiträge verschiedener Stoff-klassen poly- und perfluorierter Verbindungen. Abschlussbericht. 2019;Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg.

## Organische Phosphonate in Sedimentproben aus Niedersachsen und ihr Anteil an der organischen Phosphor-Fraktion

Oliver Happel<sup>1</sup>, Dominic Armbruster<sup>1</sup>, Beat Schmutz<sup>1</sup>, Karsten Nödler<sup>1</sup>, Rebekka Schmid<sup>2</sup>, Mario Schaffer<sup>2</sup>

<sup>1</sup> TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser (Karlsruhe)

<sup>2</sup> NLWKN: Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (Betriebsstelle Hannover-Hildesheim)

### Zusammenfassung

Organische Phosphonate werden u. a. in Wasch- und Reinigungsmitteln als Komplexbildner eingesetzt, nicht vollständig bei der Abwasserbehandlung entfernt und gelangen zu einem gewissen Teil in die aquatische Umwelt. Im Beitrag werden Untersuchungen an 42 Sediment- und Schwebstoffproben aus Niedersachsen vorgestellt, wobei die Einzelgehalte der Phosphonate mit Phosphorfraktionen (Gesamt-P, anorganisch, organisch, ...) aus einem standardisierten Aufschluss- und Extraktionsprotokoll (SMT-Protokoll) verglichen werden. In den Proben wurden Phosphonat-P-Summengehalte von < 0,1 mg/kg bis 43 mg/kg ermittelt (Median 2,7 mg/kg). Die relativen Phosphonat-Anteile zum Gesamt-P lagen zwischen <0,006 % bis 1,1 % (Median 0,08 %). Erhöhte Werte konnten größtenteils mit Abwasseranteilen erklärt werden.

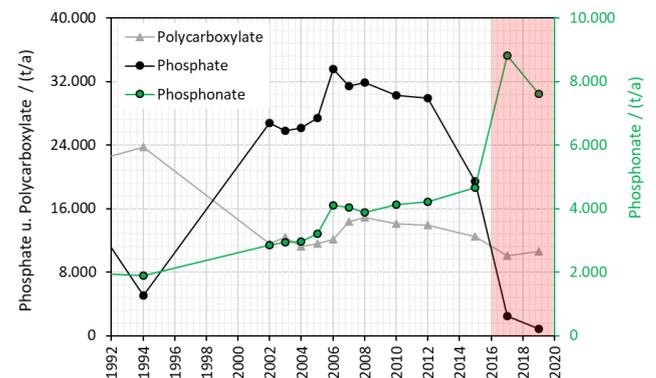
### Motivation und Veranlassung

Phosphonate finden umfangreiche Anwendung in Waschmitteln, Oberflächenreinigern, Maschinengeschirrspülmitteln und bei industriellen Prozessen, z. B. in der Zellstoff- und Papierindustrie. Ferner werden Phosphonate als Antiscalants bei der Aufbereitung von Trinkwasser im Prozess der Membranfiltration eingesetzt.

In einem Bericht des Umweltbundesamts der Bundesrepublik Deutschland wurde die Gesamteinsatzmenge von Phosphonaten innerhalb Deutschlands im Jahr 2008 auf 9.800t geschätzt, die sich zu etwa gleichen Anteilen auf die Anwendung in industriellen Prozessen und auf den häuslichen Bereich aufteilt [1]. Die Entwicklung der häuslichen Verbrauchsmengen über einen längeren Zeitraum lässt sich aus den regelmäßig erscheinenden Berichten des Industrieverbands Körperpflege und Waschmittel e. V. (IKW) entnehmen [2]. In Abbildung 1 sind aus diesen Berichten die Verbrauchsmengen der Phosphonate, Phosphate und Polycarboxylate aufgetragen. Der Einsatz der Phosphonate hat sich in den vergangenen Jahren deutlich erhöht. Eine neue EU-Regelung zum Phosphat-Einsatz in Spülmaschinenreinigern erklärt den starken Anstieg der Verbrauchsmengen im hellrot markierten Bereich [3].

Da Phosphonate eine hohe chemische Stabilität aufweisen, gelangen schätzungsweise 90 % der eingesetzten Stoffe praktisch unverändert ins Abwasser. Trotz ihrer starken Adsorption an mineralischen Oberflächen, Belebtschlamm und Sediment gelangt ein gewisser Anteil durch die Stufen der Abwasserbehandlung mit dem gereinigten Abwasser in die Fließgewässer [4]. Dort angelangt, kann von einer Anreicherung der

emittierten Phosphonate im Sediment ausgegangen werden [5].



**Abb. 1:** Verbrauchsmengen von organischen Phosphonaten, anorganischen Phosphaten und Polycarboxylaten in Haushaltsprodukten (Daten entnommen aus IKW-Berichten [2]).

Über den Abbau von Phosphonaten in der Umwelt existiert eine überschaubare Anzahl von Veröffentlichungen. Als Hauptabbauweg in natürlichen Gewässern wird der photolytische Abbau von Fe(II)- und Mn(II)-Komplexen [6], sowie der mikrobiologische Abbau im Sediment beschrieben. Produkte des oxidativen Abbaus von ATMP wurden in [7, 8] identifiziert. Die biologische Transformation läuft in langsamen Umsatzraten ab [9-14]. Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) und 2-Phosphonobutantricarbonsäure (PBTC) werden nicht als akut ökotoxisch eingestuft und ihre Bioakkumulation scheint vernachlässigbar [15-19]. Grenzwerte zu organischen Phosphonaten sind derzeit nicht bekannt. Limitierungen von Einträgen in die Umwelt werden über Regelungen zum Gesamt-P abgedeckt.

Im Rahmen eines Forschungsprojekts konnten unterhalb zweier Kläranlagen bereits Gesamtposphonatbelastungen der Sedimentproben im unteren bis mittleren mg/kg-Bereich detektiert werden [4]. Diese übertrafen den Gehalt an gelösten Phosphonaten um rund drei Größenordnungen. Auch in einigen Sedimentproben aus nicht unmittelbar abwasserbelasteten Gewässern wurden geringe Phosphonatbelastungen festgestellt.

Aufgrund der Anfälligkeit der Phosphonatanalytik gegenüber Matrixeinflüssen, unzureichender Empfindlichkeit und des hohen analytischen Aufwands liegen bislang allerdings nur wenig publizierte Daten zum Vorkommen dieser Stoffe in der Umwelt vor. Durch Weiterentwicklung der Analysenmethode [20-22] wurde die Quantifizierung aus mehreren umweltrelevanten Matrices (Oberflächenwasser, Abwasser, Klärschlamm, Schwebstoff und Sediment) ermöglicht.

Neben den bereits beschriebenen Phosphonaten werden zahlreiche weitere Phosphorverbindungen mitextrahiert. Zu diesen zählen u. a. Phosphonate biogenen Ursprungs, Phosphorsäureester, Phospholipide sowie deren Transformationsprodukte. Aber auch anthropogene Phosphorverbindungen, z.B. Industriechemikalien, in der Landwirtschaft eingesetzte Stoffe oder Arzneimittelrückstände können zum Gesamtphosphor von Schwebstoffen und in Sedimenten beitragen. In diesem Zusammenhang bietet sich eine zusätzliche Bilanzierung der in den Sedimenten vorhandenen Phosphorfractionen an, um den Anteil der industriell meistverwendeten Phosphonate am extrahierbaren organischen Phosphor (EOP) zu beschreiben. Das Verhältnis ermöglicht einen Einblick in das Ausmaß der anthropogenen Phosphonatemission und deren quantitativen Bedeutung innerhalb der in der Umwelt nachweisbaren Phosphorverbindungen.

Um die Datenlage in Niedersachsen hinsichtlich der Phosphonatbelastung von Sedimentproben zu erweitern und somit einen orientierenden Einblick in die landesweite Belastungssituation zu erhalten, wurden 42 ausgewählte Feststoffproben (Sedimente bzw. Schwebstoffe von Überblicksmessstellen) auf die synthetischen Einzelstoffe ATMP, EDTMP, DTPMP, HEDP und PBTC untersucht. Weiterhin sollte ihr Beitrag zum Gesamtphosphorgehalt und zur Fraktion des organischen Phosphors bestimmt werden.

## Verwendete Methodik

### Probenahme

Es wurden insgesamt 41 Sedimentproben aus niedersächsischen Oberflächengewässern sowie eine Schwebstoffprobe aus dem marinen Bereich auf organische Phosphonate (Einzelverbindungen) untersucht. Dieselben Proben wurden weiterhin per SMT-Protokoll (s. Abschnitt 2.2) auf ihre Anteile am EOP und am Gesamtphosphor untersucht. Weitergehende Informationen zur Probenahme sind auf den Seiten des NLWKN zu finden [23].

Neben 38 Messstellen an Fließgewässern wurden das Steinhuder Meer als einzige Seen-Überblicksmessstelle sowie zwei Sondermessstellen (Norderney-Riffgat und Grollander Ochtum) mit in die Untersuchungen einbezogen. Mit Ausnahme der Schwebstoffe an der Nordsee (Sedimentationskasten), wurden die Proben mittels Sedimentgreifer entnommen. Anschließend wurden die Sedimente im Labor gefriergetrocknet und gesiebt, sodass nur die Fraktion <2 mm für die weiteren Untersuchungen verwendet wurde.

### Gesamtphosphor und Phosphor-Fractionen: Probenvorbereitung und Messung

In der Literatur existieren diverse Vorgehensweisen und Protokolle zur P-Fraktionierung. Neben den prinzipiellen Tests zur Eignung der Verfahren konnte aber auch gezeigt werden, dass es bei keinem bisher publizierten Verfahren gelingt, eine scharfe Trennung zwischen organischen und anorganischen Verbindungen zu erreichen [24-27]. Es konnten immer wieder Kontrollsubstanzen in der falschen Fraktion nachgewiesen werden. Insofern müssen bei allen Verfahren Kompromisse eingegangen werden.

Ein interessanter Ansatz stellt das als »SMT-Protokoll« bezeichnete Extraktionsverfahren dar. Das Protokoll wurde um das Jahr 2000 entwickelt und bereits in mehreren Studien angewandt [28-35]. Es kombiniert Säure- und Laugenaufschlüsse mit einer 3-stündigen thermischen Behandlung bei 450 °C in Aufschlusstiegeln. Dabei werden P-Verbindungen in den Proben in ortho-Phosphat überführt, das dann einheitlich über etablierte Phosphatanalytik quantifiziert werden kann. Das Schema des SMT-Protokolls ist in Abbildung 2 zu sehen.

Neben der Einzelstoffanalytik organischer Phosphonate wurden mit den 42 Proben auch Bestimmungen über das SMT-Protokoll durchgeführt. Hierüber können Aussagen zum Gehalt an unterschiedlichen P-Fractionen gewonnen und diese mit den Phosphonat-Einzelwerten verglichen werden. Zur P-Analytik wird im SMT-Protokoll die photometrische Molybdänblauemethode empfohlen. Bis auf die Fraktionen II.1 und III.1 durchlaufen die Extrakte einen thermischen Aufschluss, über den die P-Verbindungen einheitlich in ortho-Phosphat überführt werden. Da nach dem SMT-Protokoll definitionsgemäß die Extrakte II.1 und III.1 nur anorganischen Phosphor enthalten sollten, erscheint auch für diese Extrakte die Molybdänblauemethode anwendbar zu sein.

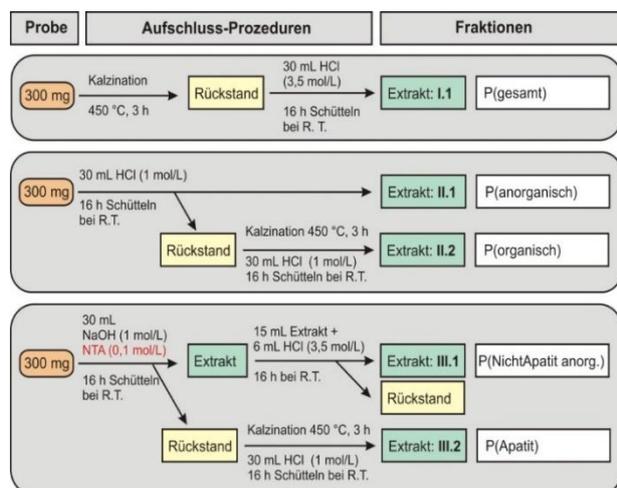


Abb. 2: Schema zum SMT-Protokoll

Aus eigenen Arbeiten zur Phosphonat-Extraktion aus Feststoffproben ist bekannt, dass organische Phosphonate gut über einen alkalischen Aufschluss aus Sedimenten gelöst werden können. Dies entspricht im SMT-Protokoll der Fraktion III.1. Organische Phosphonate stellen demnach ein Beispiel einer Verbindungsklasse dar, die in einer falschen Fraktion des SMT-Protokolls enthalten ist. Da die Phosphonate über die Molybdänblauemethode nicht direkt detektiert werden können, würden auch hohe Phosphonat-Gehalte an dieser Stelle im SMT-Protokoll nicht auffallen: Die Molybdänblauemethode zeigt nur reaktive Phosphorverbindungen an (z. B. ortho-Phosphat) – für die Erfassung der Phosphonate müsste zunächst ein oxidativer Aufschluss erfolgen. Ergänzend zur Analytik per Molybdänblauemethode mittels Fließanalyse (CFA) nach DIN EN ISO 15681-2:2019-05 wurde eine Quantifizierung per ICP-OES durchgeführt.

Die ICP-OES-Methode wurde für alle Extrakte parallel zur Molybdänblauemethode angewandt. Diese zweite unabhängige Methode dient nicht nur der Verifizierung der Werte, sondern kann auch z. B. im Extrakt III.1 eine Unterscheidung zwischen reaktiven Phosphorverbindungen (via Molybdänblauemethode) und Gesamt-P (via ICP-OES) ermöglichen. Durch die Kombination der Methoden sollte geprüft werden, ob sich über den Differenzwert beider Methoden Korrelationen zum Gehalt an organischen Phosphonaten erkennen lassen.

Als Abweichung zum originalen SMT-Protokoll wurde in die alkalische Aufschlusslösung zusätzlich der phosphorfreie Komplexbildner NTA zugegeben (siehe rote Schrift im Schema in Abbildung 2). Diese Variante orientiert sich an dem am TZW entwickelten Protokoll zur Extraktion organischer Phosphonate aus Sediment- und Schwebstoffproben. Über diese Anpassung sollte mehr Übereinstimmung zur im Labor etablierten Extraktionsmethodik für die Einzelstoffanalytik der organischen Phosphonate erreicht werden.

#### *Phosphonat-Einzelstoffanalytik: Probenvorbereitung und Messung*

Für die Einzelstoffanalytik wurden die Feststoffproben zunächst homogenisiert, eingewogen, mit Internem Standard versetzt und anschließend durch ein Extraktionsmedium aus Natriumhydroxid und NTA für 1 h bei 50 °C im Ultraschallbad aufgeschlossen. Nach Zentrifugation und Abtrennung des Überstands erfolgte ein zweiter analoger Extraktionsschritt. Die Überstände wurden zu gleichen Teilen vereint und nach einem Kationenaustausch mittels Direktbestimmung quantifiziert. Details und Beispiele zur dieser Methode sind in [22] enthalten.

Die Analytik erfolgte via Ionenaustauschchromatographie (IC) in Anlehnung an die durch Schmidt *et al.* (2013) etablierte Methode [20]. Der Eluentstrom wurde während der ersten 21 min der Chromatographie verworfen und anschließend, zeitgleich mit dem Ende der Elution des NTA und dem Beginn der Phosphonat-Elutionen, dem Massenspektrometer zugeführt. Diese Chromatographie wurde für alle Proben einheitlich angewandt. Die Analytik erfolgte jeweils unter Einbindung von markierten Internen Standards, die den Proben während der

Probenvorbereitung zudosiert wurden. Weitere Details und Beispiele zur dieser Methode sind in [4,5] enthalten.

## **Ergebnisse und Diskussion**

### *Ergebnisse zum SMT-Protokoll*

Das SMT-Protokoll wurde vor etwa 20 Jahren entwickelt, um eine harmonisierte Vorgehensweise bei Phosphorfraktionierungen zu erreichen. Bis auf die im Methodenteil beschriebene Abweichung durch Zugabe des Komplexbildners NTA zur alkalischen Extraktionslösung entsprach das Vorgehen dem SMT-Protokoll. In Abbildung 3 ist eine Karte von Niedersachsen mit den P-Gesamtgehalten (Fraktion I.1 des Protokolls) enthalten, wobei die gewählten Farbbereiche der relativen Unterscheidung dienen und keinen regulatorischen Bezug haben. In den untersuchten Feststoffproben wurden P-Gesamtgehalten im Bereich zwischen 110 mg/kg bis 4800 mg/kg gefunden (Median ca. 700 mg/kg). Die beiden unabhängigen Analysemethoden führten bei allen Proben zu sehr vergleichbaren Gehalten, was die Einsatzfähigkeit und Robustheit beider Verfahren unterstreicht.

Die P-Gesamtgehalten werden für die Berechnung der relativen P-Anteile der anderen Fraktionen und Phosphonate auf 100 % gesetzt. Zur Überprüfung und Bilanzierung der P-Gehalte in den Fraktionen im SMT-Protokoll können die Summen aus den Fraktionen II.1 und II.2, sowie die aus III.1 und III.2 gegen den P-Gesamtgehalt verglichen werden. Diese Summen sollten bei quantitativen Wiederfindungen 100 % bzw. den P-Gesamtgehalt ergeben. Dieser Test wurde für beide Detektionsmethoden durchgeführt. Bei den 42 untersuchten Proben wird bei fast allen Proben eine sehr gute Übereinstimmung mit beiden Detektionsverfahren gefunden.

Bei den Untersuchungen sind insbesondere die absoluten P-Gehalte von Fraktion II.2 und ihre relativen Anteile am P-Gesamtgehalt von Interesse. Definitionsgemäß sind nach dem SMT-Protokoll in dieser Fraktion die organischen Phosphorverbindungen enthalten. Bei genauerer Betrachtung des Aufschlussprotokolls handelt es sich um die Verbindungen, die durch Salzsäure nicht extrahiert werden können (d. h. nicht in Fraktion II.1 gelangen) und erst im nachfolgenden Schritt nach thermischer Behandlung des Rückstands als säurelösliches ortho-Phosphat extrahierbar sind.

In Bezug auf den Verbleib der Phosphonate in den SMT-Fraktionen II.2 und II.3 lässt sich aus früheren Versuchen zur Feststoffextraktion und aus Veröffentlichungen anderer Arbeitsgruppen abschätzen, dass gewisse Anteile auch im ersten Säure-Aufschluss in Lösung gehen und somit in der späteren Fraktion II.2 „Organik“ fehlen. Die Wiederfindung organischer Phosphonate nach einer einzelnen Säure-Extraktion ist jedoch nicht quantitativ, weshalb Rückstände im Sedimentrückstand verbleiben und somit in die Fraktion II.2 (Organischer Phosphor) gelangen. Eine analytische Überprüfung mittels Phosphonat-Einzelstoffanalytik ist im Rahmen dieser Arbeiten nicht erfolgt, da in früheren Versuchen Kompatibilitätsprobleme der salzsauren Aufschlusslösung als Probe für die IC-ESI-MS/MS-Methode festgestellt wurden.

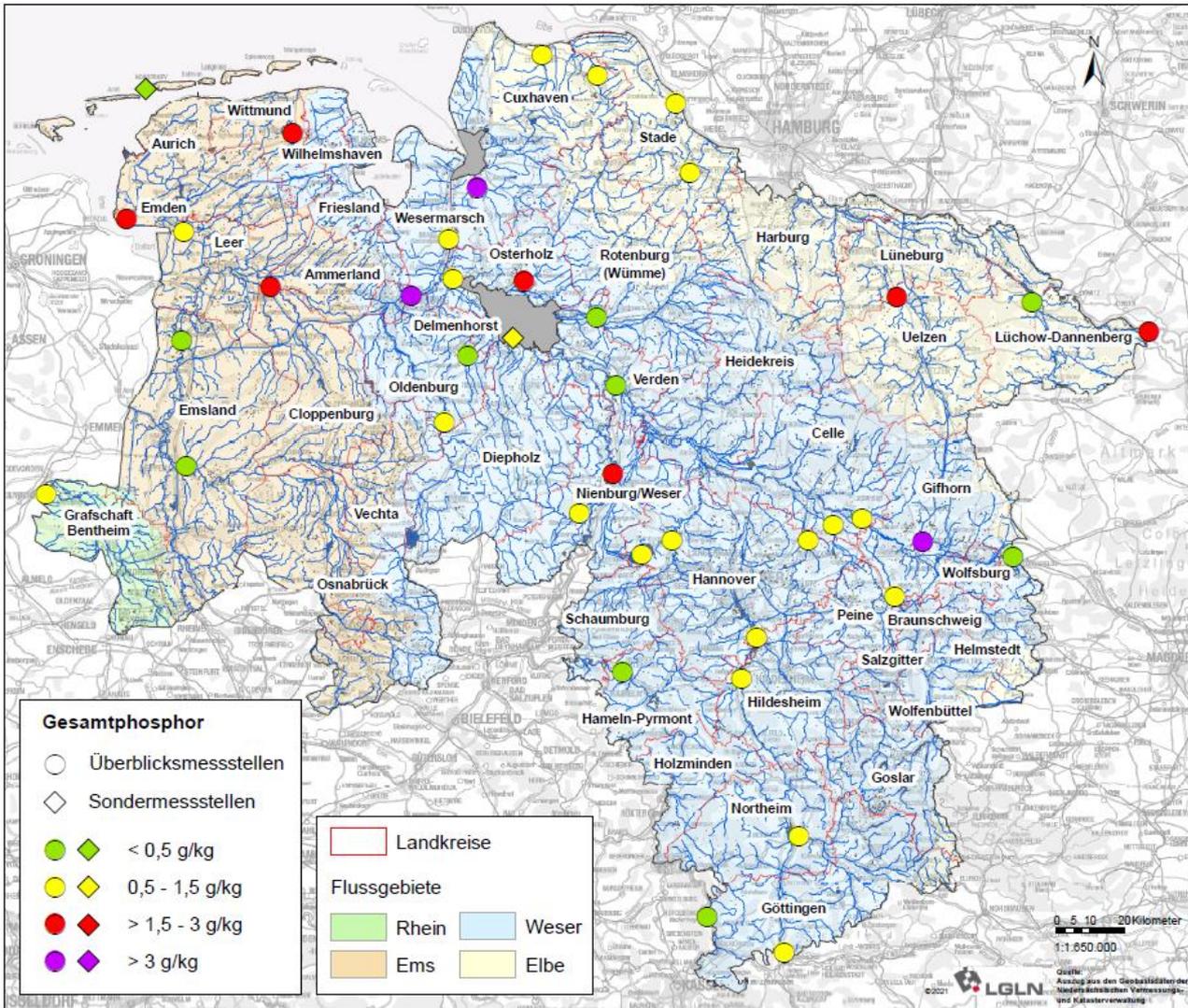


Abb. 3: Kartenübersicht zu den P-Gesamtgehalten (Fraktion I.1 des SMT-Protokolls) in den Sedimentproben

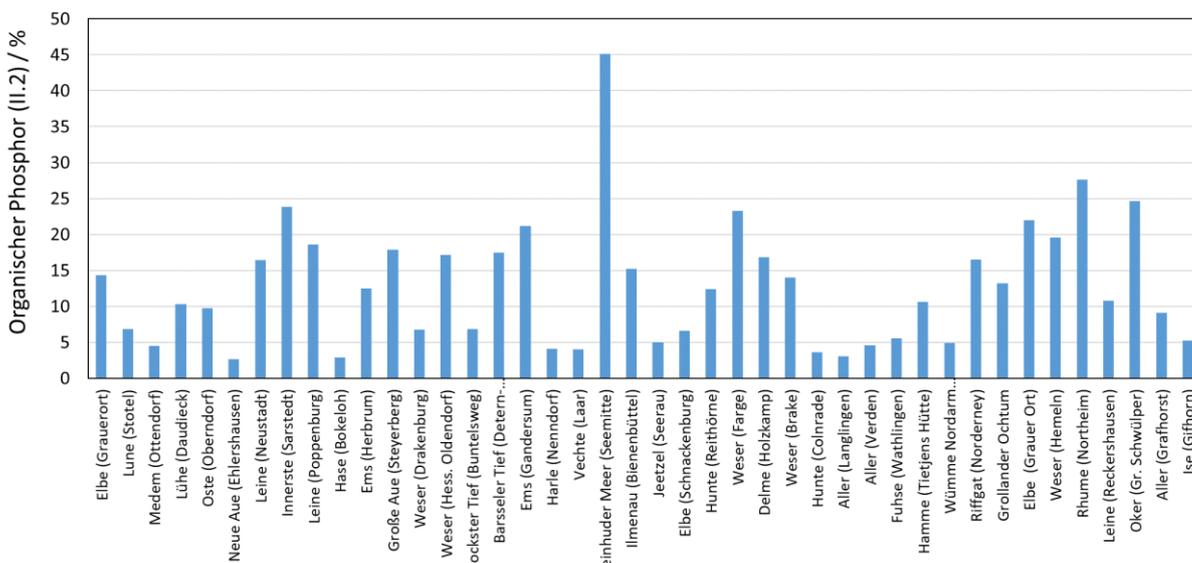
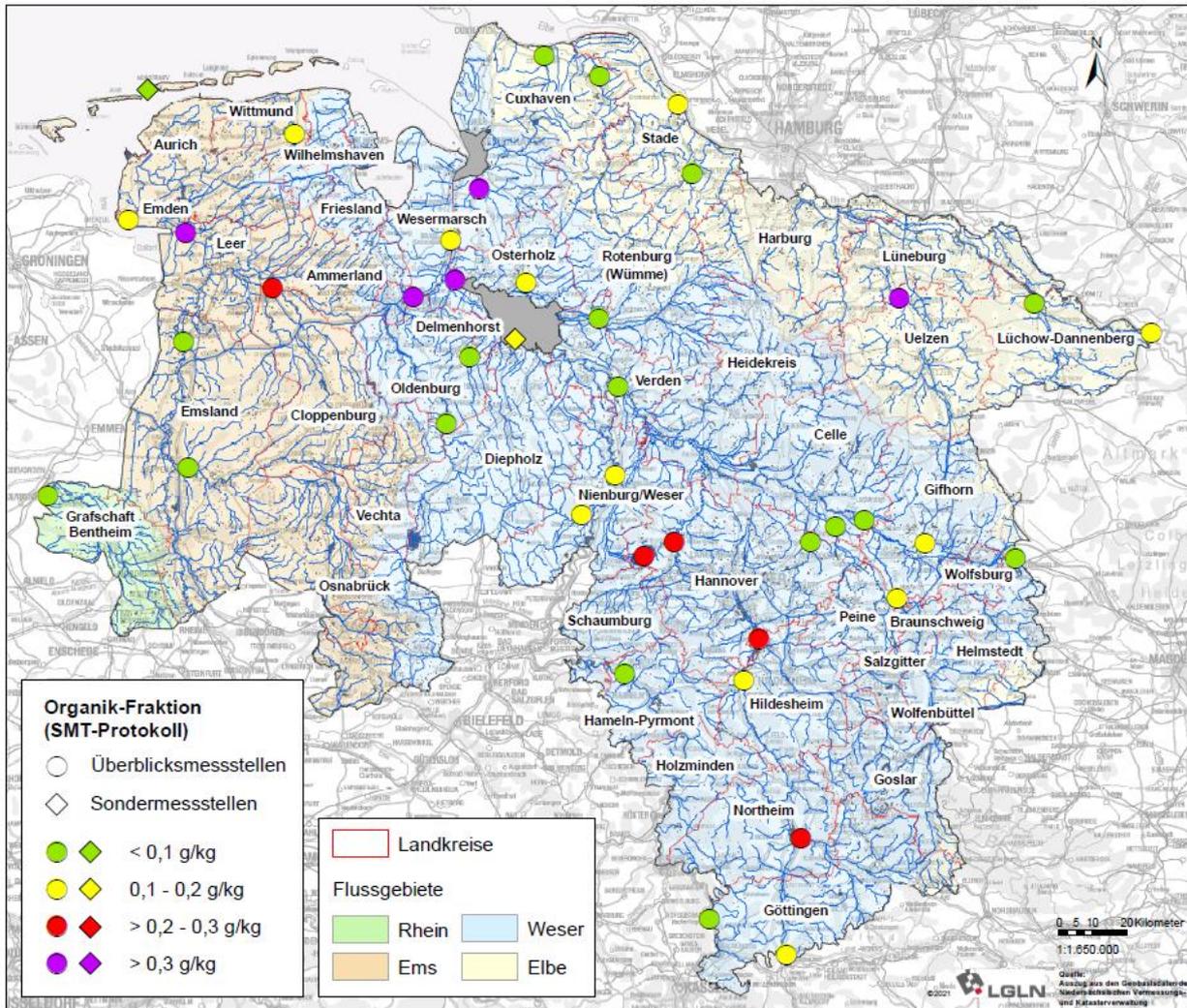


Abb. 4: Relative Anteile der Fraktion II.2 (organischer Phosphor) am P-Gesamtgehalt.



**Abb. 5:** Kartenübersicht zu den Gehalten an organischem Phosphor (Fraktion II.1 des SMT-Protokolls) in den Sedimentproben

Die relativen Anteile des organisch gebundenen Phosphors (= Fraktion II.2 des SMT-Protokolls) sind für die untersuchten Proben in Abbildung 4 aufgetragen. Ihre Anteile bewegen sich zwischen 3 % und 45 % mit einem Median von 12 %. Die absoluten Gehalte liegen im Bereich von 10 mg/kg bis 400 mg/kg mit einem Median von 110 mg/kg. Insbesondere sticht hier die Probe aus dem Steinhuder Meer hervor, bei der der organisch gebundene Phosphor den größten relativen Wert ausmacht (45%), wenngleich die Probe einen relativ niedrigen Wert für Gesamt-P aufweist (560 mg/kg). Eine Kartendarstellung der Werte findet sich in Abbildung 5.

Nun soll noch kurz auf die Fraktion III.1 eingegangen werden, die nach dem Protokoll definitionsgemäß „Nicht-Apatit-P(anorganisch)“ darstellt, jedoch aus eigenen Erkenntnissen auch zu einem signifikanten Teil die organischen Phosphonate enthält. Da diese Fraktion nicht thermisch behandelt wird und somit die Phosphonate intakt im Extrakt vorliegen, sollte diese Fraktion – zumindest bei höheren Phosphonatgehalten – unterschiedliche Werte je nach eingesetzter Analysetechnik aufweisen: Während die Molybdänblaumethode nur reaktive P-Verbindungen messen kann, wird über das ICP-OES der Gesamte P-

Gehalt bestimmt. Da Phosphonate in Bezug auf die Molybdänblau-Methode zum nicht-reaktiven Phosphor gehören, müssten sie in der Differenz der Ergebnisse beider Methoden auftauchen. Dieser methodische Unterschied beider Techniken war eine wesentliche Motivation zu deren kombiniertem Einsatz. Es wurde erhofft, dass sich eine durch den Phosphonat-P verursachte Differenz zeigt. Dieser Effekt konnte in den untersuchten Sedimentproben nicht zweifelsfrei festgestellt werden, was primär am geringen relativen P-Anteil der Phosphonate am Gesamtposphor lag. Auf diesen Punkt wird bei der Diskussion der Phosphonat-Einzelstoffgehalte nochmals eingegangen.

### Ergebnisse zur Phosphonat-Analytik

Parallel zu den P-Fraktionierungen mittels SMT-Protokoll wurden die Proben mit der am TZW entwickelten Phosphonat-Einzelstoffanalytik aus Feststoffproben untersucht. Diese Kombination aus Phosphonat-Analytik und SMT-Protokoll kam bei den hier untersuchten Sedimenten erstmalig zum Einsatz. Zudem wurde der Aspekt „Organische Phosphonate“ in der gezielten Literatur zum SMT-Protokoll bislang nicht beachtet.

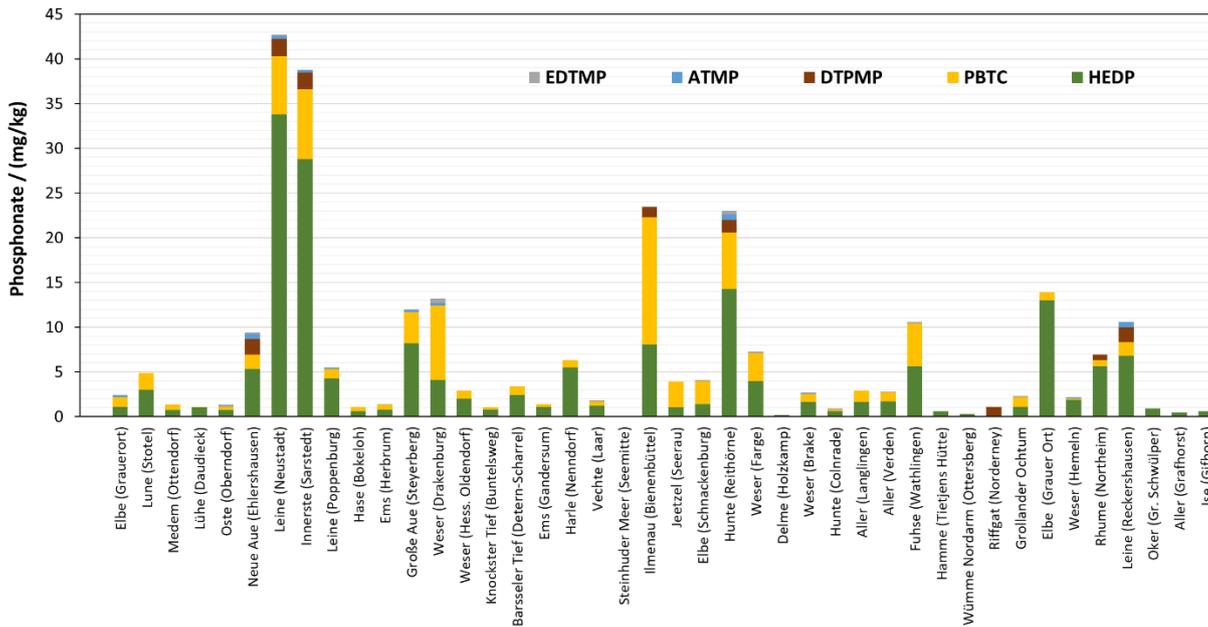


Abb. 6: Phosphonat-Gehalte in den Sedimenten per IC-ESI-MS/MS-Methode

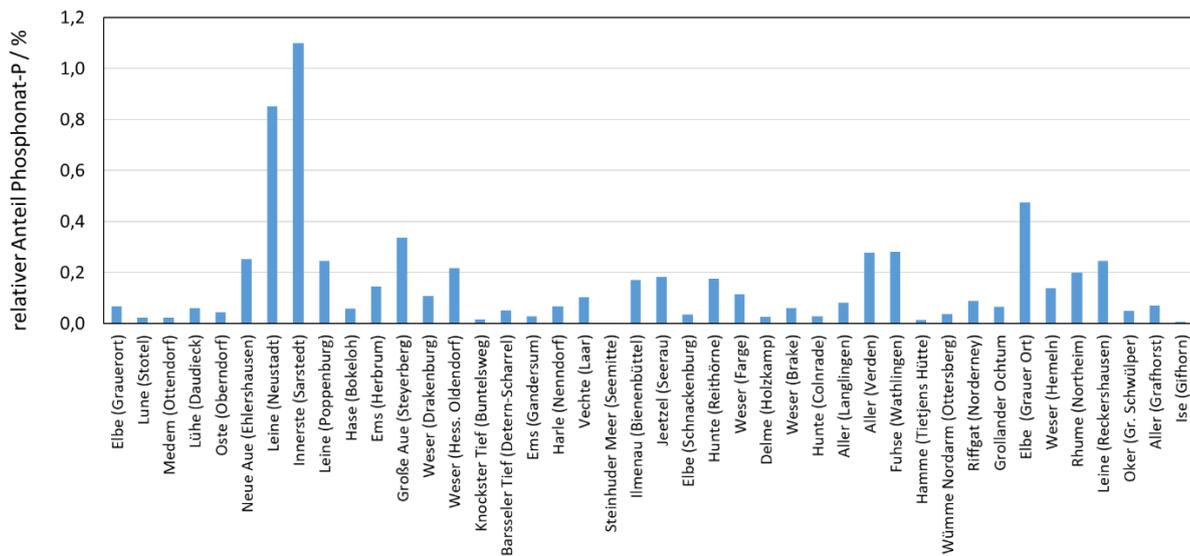


Abb. 7: Relative Anteile des Phosphonat-P am Gesamtphosphor

Die Summengehalte der fünf Phosphonat-Einzelstoffe liegen in einem Bereich zwischen  $< 0,1$  mg/kg (Steinhuder Meer) und 43 mg/kg (Leine bei Neustadt), wobei der Median bei 2,7 mg/kg liegt. In Abbildung 6 sind die ermittelten Gehalte graphisch aufgetragen. An der Leine liegen oberhalb der Probenahme-stelle die beiden größten Kläranlagen in Niedersachsen (Hannover-Herrenhausen und Hannover Gümmerwald) mit einem Wasseranteil von über 10 %. Dies kann eine Erklärung für die erhöhten Phosphonat-Werte sein.

Mit deutlichem Abstand wird in allen Proben HEDP als die Substanz mit den höchsten Gehalten gefunden. Die HEDP-Anteile machen oft  $> 50$  % bei den Summengehalten aus. An zweiter Stelle folgt PBCT, dann folgen DTPMP, ATMP und

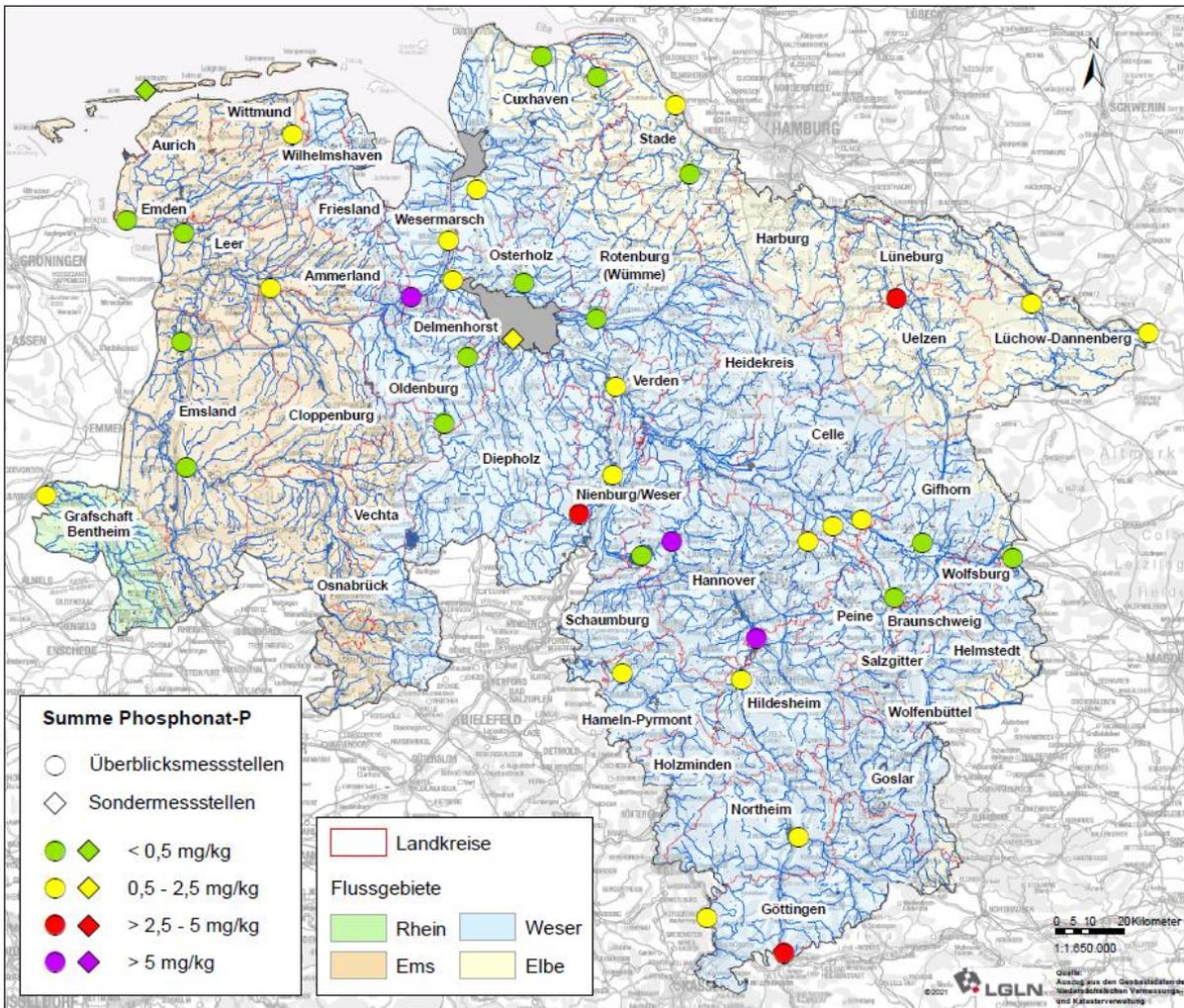
ETPMP mit deutlich niedrigeren Gehalten. Diese Abfolge ist für fast alle Proben gültig.

Für weitergehende Bilanzierungen und Vergleiche mit den Ergebnissen aus dem SMT-Protokoll wurde aus den ermittelten Phosphonat-Einzelstoffgehalten ihr jeweiliger P-Anteil errechnet. Die Summen der P-Anteile aus den Einzelverbindungen wurden in Abbildung 7 relativ zum Gesamtphosphorwert der jeweiligen Probe aufgetragen. Die relativen Anteile liegen in einem Bereich von  $< 0,006$  % bis 1,1 %, wobei der Median bei 0,08 % liegt.

Zur Übersicht der ermittelten Phosphonat-Gehalte in Niedersachsen wurden die gefundenen Gehaltsbereiche in vier farbige Kategorien eingeteilt und in eine Karte des Landes ein-

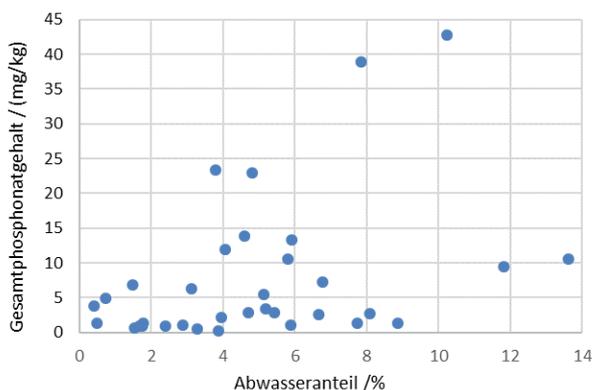
gezeichnet (s. Abbildung 8). Bei den getroffenen Kategorien < 0,5 mg/kg (grün), 0,5 mg/kg bis 2,5 mg/kg (gelb), 2,5 mg/kg bis 5 mg/kg (rot) und > 5 mg/kg (violett) ist zu beachten, dass sich diese Einteilung nicht auf gesetzliche Vorgaben o.ä. bezieht. Zur Stoffgruppe der organischen Phosphonate sind solche Qualitätsziele nicht bekannt. Die gewählten Bereiche sollen in

erster Linie einen relativen Vergleich der Gehalte untereinander ermöglichen. Eine weitergehende Interpretation der Phosphonatgehalte soll im folgenden Abschnitt über eine Korrelation mit den jeweiligen Abwasseranteilen an den Probenahmestellen erfolgen.



**Abb. 8:** Karte zu den Phosphonat-P-Summengehalten an den jeweiligen Probenahmestellen in Niedersachsen

### Bezug der Phosphonat-Messungen zu den Probenahmestellen



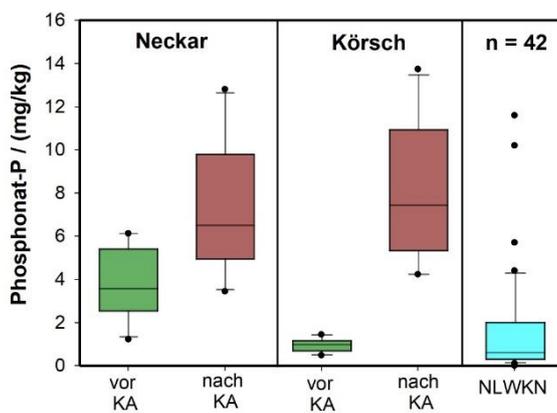
**Abb. 9:** Korrelation der Gesamtposphonatgehalte mit dem modellierten Abwasseranteil an den Probenahmestellen

Die Auftragung der Gesamtposphonatgehalte über die jeweilige Abwasserbelastung (bezogen auf MQ) der untersuchten Gewässer liefert eine moderate Korrelation (Abbildung 9). An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass die untersuchten Sedimentproben im Jahr 2018/19 genommen wurden, die Abwasseranteile aber modellierte Werte für das Trockenjahr 2014 darstellen [36]. Entsprechende Abwasseranteile für 2004 und 2008 [ebenfalls 36] ergaben keine bessere Korrelation.

### Vergleich mit Literaturdaten

Zur Einordnung der erhaltenen Werte kann auf Daten aus einem vom UBA geförderten Vorhaben zurückgegriffen werden, in dem Sedimente zweier Flüsse vor und nach der Einleitung von Kläranlagen mehrfach beprobt wurden. Der Vergleich dieser Werte mit den Daten aus diesem Bericht ist in Abbildung 10 als Boxplot-Darstellung zu sehen. Zur Interpre-

tation der Daten ist zu beachten, dass der Neckar bereits vor der Kläranlage bei Stuttgart mit Phosphonaten belastet ist. Der Volumenanteil des geklärten Abwassers, das über die Kläranlage in den Neckar gelangt, liegt im unteren Prozentbereich im Vergleich zum Abfluss des Neckars. Die im geklärten Abwasser enthaltenen Phosphonate führen aber dennoch zu einer messbaren Erhöhung der Gehalte im Sediment. Diese Einleitsituation ist in etwa vergleichbar mit den in diesem Projekt betrachteten niedersächsischen Überblicksmessstellen, welche sich an größeren Fließgewässern befinden und meist verhältnismäßig geringe Abwasseranteile von <10 % aufweisen. Die Körsch kann vor der Einleitstelle hingegen als unbelastetes Fließgewässer gelten. Weiterhin übersteigt die Wassermenge aus der Kläranlage bei weitem den natürlichen Abfluss der Körsch. Beides führt dazu, dass nach der Einleitstelle stark erhöhte Phosphonat-Gehalte messbar sind.



**Abb. 10:** Box-Plot-Darstellung von Phosphonat-P-Gehalten in Sedimenten zweier Flüsse vor und nach Kläranlagen im Raum Stuttgart, sowie die im Rahmen dieser Untersuchungen erhaltenen Werte aus Niedersachsen.

Wird dieser Datensatz (vier Probenahmestellen mit je 10 Beprobungen) mit den Einzelwerten aus Niedersachsen verglichen, so kann für den Großteil der Messstellen erwartungsgemäß keine starke Belastung festgestellt werden. Diese Stellen können – analog zu den Werten der Körsch vor der Kläranlage – als wenig-belastet eingestuft werden. Nur vier der Proben wiesen Gehalte auf, die vergleichbar mit den Gehalten aus dem Neckar oder der Körsch nach der Einleitstelle der Kläranlage ausfallen. Bei diesen Proben (Leine (Neustadt), Innerste (Sarstedt), Ilmenau (Bienenbüttel) und Hunte (Reithörne)) liegt eine deutliche Belastung mit Phosphonaten vor. Die erhöhten Gehalte in diesen Proben lassen sich – wie bereits erläutert – über einen Abwassereinfluss erklären.

Bei dem hier gezogenen Vergleich ist zu berücksichtigen, dass es sich bei den Proben aus Niedersachsen um Einzelwerte handelt. Aus den Beprobungen während des UBA-Projekts (je zehn Beprobungen im gleichen Flussabschnitt) und allgemeinen Erfahrungen aus dem Sedimentmonitoring ist aber bekannt, dass bei Einzelproben mit deutlichen

Schwankungen in den Werten zu rechnen ist. Für eine weitere Absicherung der Werte müssten weitere Beprobungen erfolgen.

## Zusammenfassung

**Einsatzmengen:** Organische Phosphonate kommen als Komplexbildner in vielen Haushaltsprodukten (primär in Wasch- und Reinigungsmitteln) zum Einsatz und verhindern z.B. Kalkausfällungen in Maschinen. Auf diese Haushaltsanwendungen entfällt in etwa die Hälfte der in Deutschland eingesetzten Phosphonatmenge. Die andere Hälfte wird in industriellen Prozessen oder als Antiscalant („Kesselsteinhemmer“) in Membrananlagen im Prozess der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Aus Berichten des Industrieverbands Körperpflege und Waschmittel e.V. (IKW) geht hervor, dass die Einsatzmengen der organischen Phosphonate seit vielen Jahren zunehmen. Ein sprunghafter Zuwachs wurde ab dem Jahr 2017 beobachtet, da hier aufgrund einer EU-Verordnung zum Verbot von Phosphat in Geschirreinigern zunehmend organische Phosphonate als Ersatzstoffe eingesetzt werden [3]. Gegenwärtig finden jährlich rund 8.000 t in Haushaltsprodukten Verwendung.

**Eintrag in die aquatische Umwelt:** Nach ihrem Gebrauch gelangen die Phosphonate über die Abwässer in Kläranlagen. Dort werden sie zu einem großen Teil (ca. 80 % bis 90 %) durch Sorption am Klärschlamm aus der Wasserphase entfernt. Eine biologische Umsetzung im Klärprozess konnte bislang nicht nachgewiesen werden. Die im gereinigten Abwasser enthaltenen Rest-Gehalte gelangen dann in die aufnehmenden Oberflächengewässer.

**Analytische Methode:** Obwohl Phosphonate schon seit Jahrzehnten in großen Mengen eingesetzt werden, liegen bislang nur sehr wenige publizierte Daten zu ihren Gehalten in der aquatischen Umwelt vor. Grund hierfür ist die sehr anspruchsvolle Analytik, die sich aus den speziellen Eigenschaften der Verbindungen ableitet. Am TZW ist es gelungen, eine Phosphonat-Spurenanalytik für Flüssig- und Feststoffproben auf Basis der Ionenchromatographie gekoppelt mit ESI-MS/MS-Detektionstechniken aufzubauen. Diese recht neue Methodik wurde für die aus Niedersachsen stammenden Sediment- und Schwebstoffproben eingesetzt, um einen landsweiten Überblick der Belastungssituation zu erhalten und etwaige Belastungsschwerpunkte zu identifizieren.

**Phosphor-Fraktionen:** Ergänzend zur Phosphonat-Einzelstoffanalytik wurde erstmals systematisch untersucht, welchen Anteil die Phosphonate am Gesamtphosphor (Gesamt-P) in Sedimentproben ausmachen. Weiterhin sind in der Literatur diverse Extraktionsverfahren beschrieben, die Aussagen zum Anteil an organischen Phosphorverbindungen ermöglichen. Auch hier war es von Interesse, welchen Anteil diese anthropogenen Substanzen am organisch gebundenen Phosphor ausmachen, der sich zum größten Teil aus natürlichen P-Verbindungen zusammensetzt. Unter den verschiedenen Fraktionierungsmethoden wurde ein Ansatz gewählt, der eine Kombination aus sauren und basischen Extraktionsschritten und thermischen Behandlungen bei 450 °C nutzt. Das als so

genanntes „SMT-Protokoll“ vor ca. 20 Jahren entwickelte Verfahren wurde bereits in mehreren Veröffentlichungen zur Charakterisierung von P-Fractionen in Sedimenten eingesetzt. Die Phosphor-Bestimmungen der Extrakte wurden ergänzend zur im SMT-Protokoll vorgeschlagenen photometrischen Molybdänblaumethode zusätzlich per ICP-OES durchgeführt. Über diese unabhängige Methode konnten die Daten überprüft bzw. verifiziert werden.

**Gehalte in den Sedimentproben:** Zur Analyse standen 42 Sediment- und Schwebstoffproben größtenteils von niedersächsischen Oberflächengewässerüberblicksmessstellen aus den Jahren 2018/2019 zur Verfügung. Die ermittelten Gesamt-P-Gehalte nach dem SMT-Protokoll lagen zwischen 110 mg/kg und 4800 mg/kg (Median 700 mg/kg).

Die Gehalte an organisch gebundenem Phosphor nach SMT-Protokoll lagen im Bereich zwischen 10 mg/kg und 400 mg/kg (Median bei 110 mg/kg). Der relative Anteil an organisch gebundenem Phosphor am Gesamt-P bewegte sich zwischen 3 % und 45 % (Median 12 %).

Über die Summe der als Einzelstoffe quantifizierten Phosphonate wurden Phosphonat-P Gehalte im Bereich zwischen < 0,1 mg/kg und 43 mg/kg (Median 2,7 mg/kg) ermittelt. Die relativen Anteile des Phosphonat-P am Gesamt-P liegen in einem Bereich von < 0,006 % bis 1,1 % (Median 0,08%). Aus den Daten zu den P-Anteilen geht hervor, dass die organischen Phosphonate in den untersuchten Sedimenten typischerweise nur einen geringen Anteil am Gesamt-P ausmachen, aber einzelne Gehalte im zweistelligen mg/kg-Bereich eindeutig auf anthropogenen Einfluss zurückzuführen sind. Zwischen der modellierten Abwasserbelastung der Gewässer und den Gesamtphosphonatgehalten der Sedimente wurde eine moderate Korrelation festgestellt.

**Vergleich mit Literaturdaten:** Zur weiteren Einordnung der Phosphonat-Gehalte wurde der Datensatz mit den Monitoring-Ergebnissen aus einem UBA-Projekt zu zwei Kläranlagen verglichen. Aus diesem Vergleich kann abgeleitet werden, dass der Großteil der Proben als gering-belastet gelten kann. Nur wenige Proben zeigten Werte, wie sie auch direkt hinter der Einleitung von Kläranlagen im Sediment gefunden wurden. Bei diesem Vergleich ist aber zu berücksichtigen, dass es sich bei den 42 untersuchten Proben um Einzelproben handelt. Frühere Erfahrungen haben gezeigt, dass sich die Phosphonatbelastung von Flusssedimenten am besten durch Mehrfachbeprobung und die Anfertigung Mischproben erfassen lässt [5]. Aus diesem Grund sind für belastbarere Daten und zur Abschätzung des Einflusses steigender Verbrauchsmengen weitere Beprobungen notwendig.

**Ausblick:** Für zukünftige Untersuchungen könnte der Schwerpunkt auf stärker belastete Gewässer gesetzt werden. Interessant könnte hier sowohl ein Längen- als auch ein Tiefenprofil vor und nach einer signifikanten Punktquelle sein. Insbesondere ein zeitliches Profil durch den Vergleich von aktuellen Proben und Rückstellproben könnte Aufschluss darüber

geben, ob sich die in 2017 signifikant angestiegenen Einsatzmengen von Phosphonaten in den Sedimentgehalten widerspiegeln. Zusätzliche Informationen zu den untersuchten Sedimentproben sowie analytische Einzelwerte und weitere graphische Abbildungen sind in einem Bericht zu den Untersuchungen publiziert, der frei auf der NLWKN-Seite zugänglich ist [37].

## Literatur

- [1] R. Groß, A. Leisewitz, K. Moch, Untersuchung der Einsatzmengen von schwer abbaubaren organischen Inhaltsstoffen in Wasch- und Reinigungsmitteln im Vergleich zum Einsatz dieser Stoffe in anderen Branchen im Hinblick auf den Nutzen einer Substitution. Im Auftrag des Umweltbundesamtes, **2012**. Berichtsnummer UBA-FB 3709 65 430.
- [2] IKW Reporte 1992-2019, Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. ([www.ikw.org/haushaltspflege/kooperation-dialog/](http://www.ikw.org/haushaltspflege/kooperation-dialog/)).
- [3] Verordnung (EU) Nr. 259/2012 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 14. März 2012 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 648/2004 in Bezug auf die Verwendung von Phosphaten und anderen Phosphorverbindungen in für den Verbraucher bestimmten Waschmitteln und Maschinengeschirrspülmitteln (Text von Bedeutung für den EWR), **2012**.
- [4] E. Rott, O. Happel, D. Armbruster, R. Minke, Behavior of PBTC, HEDP, and aminophosphonates in the process of wastewater treatment, *Water*, **2020**, 12(1), 53.
- [5] E. Rott, O. Happel, D. Armbruster, R. Minke, Influence of wastewater discharge on the occurrence of PBTC, HEDP, and aminophosphonates in sediment, suspended matter, and the aqueous phase of rivers, *Water*, **2020**, 12(3), 803.
- [6] E. Matthus, N.T. de Oude, M. Bolte, J. Lemaire, Photodegradation of ferric ethylenediamine-tetra(methylene-phosphonic acid) (EDTMP) in aqueous solution, *Water Research*, **1989**, 23(7), 845-851.
- [7] B. Nowack, Determination of phosphonic acid breakdown products by high-performance liquid chromatography after derivatization, *Journal of Chromatography A*, **2000**, 942(1-2), 185-190.
- [8] B. Nowack, A.T. Stone, Degradation of nitrilotris (methylene-phosphonic acid) and related (amino) phosphonate chelating agents in the presence of manganese and molecular oxygen, *Environmental Science & Technology*, **2000**, 34(22), 4759-4765.
- [9] S.V. Kononova, M.A. Nesmeyanova, Phosphonates and their degradation by microorganisms, *Biochemistry (Moscow)*, **2002**; 67(2), 184-95. doi:10.1023/A:1014409929875.
- [10] D. Schowaneck, W. Verstraete, Phosphonate utilization by bacterial cultures and enrichments from environmental samples, *Applied and Environmental Microbiology*, **1990**, 56(4), 895-903.
- [11] G. Forlani, V. Prearo, D. Wiecezorek, P. Kafarski, J. Lipok, Phosphonate degradation by Spirulina strains: cyano-bacterial biofilters for the removal of anticorrosive poly-phosphonates from wastewater, *Enzyme and Microbial Technology*, **2011**, 48(3), 299-305. doi:10.1016/j.enzmictec.2010.12.005.
- [12] J. Steber, P. Wierich, Properties of hydroxyethane diphosphonate affecting its environmental fate: Degradability, sludge adsorption, mobility in soils, and bioconcentration, *Chemosphere*, **1986**, 15(7), 929-945. doi:10.1016/0045-6535(86)900 58-5.

- [13] J. Steber, P. Wierich, Properties of aminotris (methylenephosphonate) affecting its environmental fate: Degradability, sludge adsorption, mobility in soils, and bioconcentration, *Chemosphere*, **1987**, 16(6), 1323-1337. doi:10.1016/0045-6535(87)90069-5.
- [14] H. Raschke, H.-G. Rast, R. Kleinstück, H. Sicius, D. Wischer, Utilization of 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid as source of phosphorus by environmental bacterial isolates, *Chemosphere*, **1994**, 29(1), 81-88. doi:10.1016/0045-6535(94)90092-2.
- [15] E. Rott, H. Steinmetz, J.W. Metzger, Organophosphonates: A review on environmental relevance, biodegradability and removal in wastewater treatment plants, *The Science of the Total Environment*, **2018**, 615, 1176-1191. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.223.
- [16] Phosphonates. Human & environmental risk assessment on ingredients of European household cleaning products. <http://www.heraproject.com/files/30-F-04-%20HERA%20Phosphonates%20Full%20web%20wd.pdf> **2004**. Accessed 01/2022.
- [17] W.E. Gledhill, T.C.J. Feijtel, Environmental Properties and Safety Assessment of Organic Phosphonates Used for Detergent and Water Treatment Applications. In: Oude NT de [Ed.] Detergents. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **1992**, 261-285.
- [18] J. Steber, 3 - The Ecotoxicity of Cleaning Product Ingredients. In: Johansson I, Somasundaran P, [Eds.] Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces. Elsevier Science B.V: Amsterdam, **2007**, 721-746.
- [19] J. Jaworska, H. van Genderen-Takken, A. Hanstveit, E. van de Plassche, T. Feijtel, Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands, *Chemosphere*, **2002**, 47(6), 655-665. doi:10.1016/S0045-6535(01)00328-9.
- [20] C.K. Schmidt, B. Raue, H.-J. Brauch, F. Sacher, Trace-level analysis of phosphonates in environmental waters by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2013**, 94(4):385-398.
- [21] D. Armbruster, U. Müller, O. Happel, Characterization of phosphonate-based antiscalants used in drinking water treatment plants by anion-exchange chromatography coupled to electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **2019**, 1601, 189-204.
- [22] D. Armbruster, E. Rott, R. Minke, O. Happel, Trace-level determination of phosphonates in liquid and solid phase of wastewater and environmental samples by IC-ESI-MS/MS, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, **2020**, 412, 4807-4825.
- [23] NLWKN, Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GÜN) - Gütemessnetz Fließgewässer und stehende Gewässer, 2017, (abrufbar unter <https://bit.ly/2LkUkC8>).
- [24] L.M. Condon, S. Newman, Revisiting the fundamentals of phosphorus fractionation of sediments and soils, *Journal of Soils and Sediments*, **2011**, 11, 830-840.
- [25] B.L. Turner, B.J. Cade-Menun, L.M. Condon, S. Newman, Extraction of soil organic phosphorus, *Talanta*, **2005**, 66, 294-306.
- [26] A.F. Cross, W.H. Schlesinger, A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems, *Geoderma*, **1995**, 64, 197-214.
- [27] R.A. Bowman, C.V. Cole, An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland soils, *Soil Science*, **1978**, 125(2), 95-101.
- [28] V. Ruban, J.F. López-Sánchez, P. Prado, G. Rauret, H. Muntau, Ph. Quevauviller, Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment, *Journal of Environmental Monitoring*, **1999**, 1, 51-56.
- [29] V. Ruban, J.F. López-Sánchez, P. Prado, G. Rauret, H. Muntau, Ph. Quevauviller, Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments – A synthesis of recent works, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **2001**, 370, 224-228.
- [30] V. Ruban, J.F. López-Sánchez, P. Prado, G. Rauret, H. Muntau, Ph. Quevauviller, Development of a harmonised phosphorus extraction procedure and certification of a sediment reference material, *Journal of Environmental Monitoring*, **2001**, 3, 121-125.
- [31] P. Prado, J.F. López-Sánchez, G. Rauret, Relationships between phosphorus fractionation and major components in sediments using the SMT harmonised extraction procedure, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, **2003**, 376, 248-254.
- [32] P. Prado, G. Rauret, J.F. López-Sánchez, Shortened screening method for phosphorus fractionation in sediments – A complementary approach to the standards, measurements and testing harmonised protocol, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 508, 201-206.
- [33] M. Gracia-Albacete, A. Martín, M.C. Cartagena, Fractionation of phosphorus biowastes: Characterisation and environmental risk, *Waste Management*, **2012**, 32, 1061-1068.
- [34] C. Wang, Y. Zhang, H. Li, R.J. Morrison, Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment, *Limnology*, **2013**, 14, 147-157.
- [35] S. Baoqing, L. Jie, Z. Wenqiang, D. Zhenzhen, J. Xin, Characteristics of phosphorus components in the sediments of main rivers into the Bohai Sea, *Ecological Engineering*, **2016**, 97, 426-433.
- [36] B. Tetzlaff, P. Ta, Belastung der Fließgewässer Niedersachsens mit Human-Pharmaka (Phase II). Im Auftrag des Niedersächsischen Landesbetriebs für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, **2018**.
- [37] O. Happel, D. Armbruster, B. Schmutz, K. Nödler, R. Schmid, M. Schaffer, Quantifizierung von Phosphonaten in Sediment- und Schwebstoffproben sowie deren Beitrag am extrahierbaren organischen Gesamtphosphor (EOP) – Landesweiter Überblick und Identifikation von Belastungsschwerpunkten. Im Auftrag des Niedersächsischen Landesbetriebs für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, **2022**. <https://www.nlwkn.niedersachsen.de/download/180102/>

## Korrespondenzadresse

Dr. Oliver Happel  
Abteilung Wasserchemie  
DVGW-Technologiezentrum Wasser  
Karlsruher Straße 84  
76139 Karlsruhe  
Tel.: 0721 9678-155 / FAX: 0721 9678-104  
[oliver.happel@tzw.de](mailto:oliver.happel@tzw.de) / [www.tzw.de](http://www.tzw.de)



## DECIDE – Entwicklung und Evaluierung eines ökotoxikologischen, wasserrahmenrichtlinienkonformen Bewertungssystems für Fließgewässer

Delia Hof<sup>a</sup> ([d.hof@bio.uni-frankfurt.de](mailto:d.hof@bio.uni-frankfurt.de)), Thomas Bing<sup>b</sup> ([thomas.bing@mesocosm.de](mailto:thomas.bing@mesocosm.de)), Peter Ebke<sup>b</sup> ([ebke@mesocosm.de](mailto:ebke@mesocosm.de)), Anita Herold<sup>a</sup> ([anita.herold@gmx.de](mailto:anita.herold@gmx.de)), Sebastian Heß<sup>c</sup> ([sebastian.hess@senckenberg.de](mailto:sebastian.hess@senckenberg.de)), Jörg Oehlmann<sup>a</sup> ([oehlmann@bio.uni-frankfurt.de](mailto:oehlmann@bio.uni-frankfurt.de)), Andrea Sundermann<sup>b</sup> ([andrea.sundermann@senckenberg.de](mailto:andrea.sundermann@senckenberg.de)), Matthias Oetken<sup>a</sup> ([oetken@bio.uni-frankfurt.de](mailto:oetken@bio.uni-frankfurt.de))

<sup>a</sup> Goethe-Universität Frankfurt am Main, Abteilung Aquatische Ökotoxikologie

<sup>b</sup> Mesocosm GmbH - Institut für Gewässerschutz, Homberg (Ohm)

<sup>c</sup> Senckenberg Gesellschaft für Naturforschung, Sektion Flussökosystemmanagement, Gelnhausen

### Abstract

Aquatische Ökosysteme haben eine große ökologische, ökonomische und gesellschaftliche Bedeutung. Fortschreitende anthropogene Eingriffe, insbesondere stoffliche Einträge und eine morphologische Degradation, gefährden die von ihnen bereitgestellten Ökosystemleistungen. Um dieser Degradation entgegenzuwirken, ist die Identifizierung der Hauptbelastungen unabdingbar. Im Projekt DECIDE soll ein ökotoxikologisches Bewertungssystem für Fließgewässer weiterentwickelt und implementiert werden, um den möglichen Beitrag stofflicher Belastungen für den defizitären Gewässerzustand identifizieren zu können und so ein effektives Gewässermanagement zu unterstützen.

### Einleitung

Rund 90% der deutschen Oberflächengewässer erfüllen aktuell nicht die Ziele der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL) 2000/60/EG. Kein einziges Oberflächengewässer befindet sich derzeit in einem guten chemischen Zustand und lediglich 8% erfüllen den guten ökologischen Zustand (UBA, 2021; UBA 2017).

Gründe für das Nicht-Erreichen der Ziele sind einerseits Einträge von Spurenstoffen durch Punktquellen (z.B. kommunale und industrielle Kläranlagen) und diffuse Einträge, insbesondere aus der Landwirtschaft, andererseits aber auch anthropogene Eingriffe in die Gewässerstruktur wie beispielsweise Begradigungen. Um die Ziele der EU-WRRL zu erreichen, sollen auch im aktuellen 2. Bewirtschaftungszyklus Maßnahmen an relevanten Belastungsschwerpunkten veranlasst werden, wobei ein Großteil der Maßnahmen auf die Schwerpunkte „Abflussregulierung und morphologische Veränderungen“, sowie „Diffuse Quellen“ fällt. Ziel ist es, durch die Identifikation der wesentlichen Belastungsquellen erfolgreiche Maßnahmen zur Verbesserung defizitärer Gewässer durchzuführen. In der Umsetzung zeigt sich jedoch, dass Probleme durch eine Vielzahl unterschiedlichster Ursachen hervorgerufen werden, welche in komplexer und teilweise noch unbekannter Art zusammenwirken. Eine exakte Ursachenrückverfolgung stellt sich als so schwierig dar, dass Maßnahmen

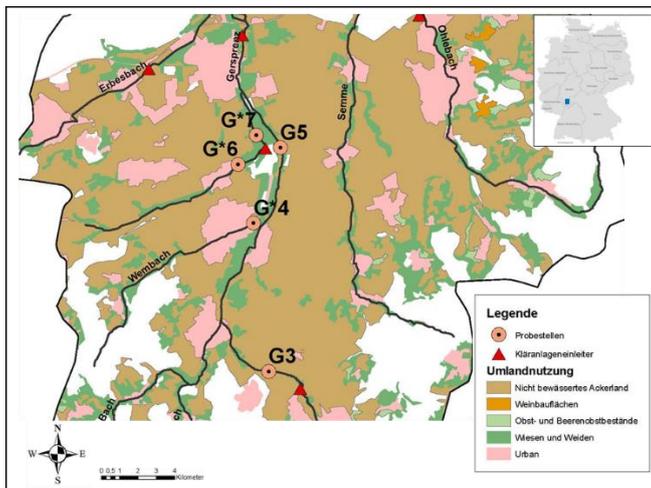
aktuell überwiegend auf Basis praktischer Gründe und weniger zielgerichtet entschieden werden.

Das Ziel des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderten Projekts DECIDE (AZ 35663/01) ist die Entwicklung eines Entscheidungshilfesystems als Grundlage für ein nachhaltiges Gewässermanagement und die Unterstützung behördlicher Aufgaben. Dieses ökotoxikologisch-basierte und wasserrahmenrichtlinienkonforme Bewertungssystem soll differenzieren, ob stoffliche Einträge oder eine defizitäre Gewässerstruktur hauptsächlich für das Nicht-Erreichen eines guten ökologischen Zustands sind. Der Hauptfokus liegt hierbei auf der Abschätzung und möglichen Quantifizierung von Schadstoffen aus diffusen Einträgen und Punktquellen als Ergänzung zu bereits bestehenden Verfahren zur Bewertung gewässerökologischer Defizite. Nur durch das Erkennen der Ursache(n) können wasserwirtschaftliche Maßnahmen sinnvoll priorisiert und umgesetzt werden, um das Ziel des guten ökologischen Zustandes zu erreichen. Die Untersuchungen wurden an verschiedenen Fließgewässersystemen in der Modellregion Hessisches Ried durchgeführt, das von großer Bedeutung für die Trinkwasserversorgung Hessens ist, insbesondere der Metropolregion Rhein-Main. Zudem wurde jüngst vom Land Hessen eine Strategie zur Vermeidung und Verminderung des Spurenstoffeintrags in die Gewässer des Rieds entwickelt (HMUKLV, 2018). Ziel dieser „Spurenstoffstrategie Hessisches Ried“ ist es, durch geeignete Maßnahmen die stoffliche Belastung der Fließgewässer im Ried zu vermindern sowie die Grundwasservorkommen im Ried langfristig für die Trinkwassernutzung zu schützen. Das Hessische Ried erstreckt sich über eine Fläche von ca. 1.200 km<sup>2</sup> und wird durch den Main im Norden, den Odenwald im Osten, den Neckar im Süden und den Rhein im Westen begrenzt. Im Verlauf der ersten Projektphase erfolgte eine ökotoxikologische Bewertung des Gersprenz-Einzugsgebietes (EZG) als Teilgebiet des Hauptuntersuchungsgebiets „Hessisches Ried“ mit Hilfe diverser In-vitro- und In-vivo-Experimente.

## Material und Methoden

### Das Untersuchungsgebiet

Das EZG der Gersprenz befindet sich in Hessen, südöstlich von Frankfurt am Main und umfasst ca. 515 km<sup>2</sup> (HLNUG WRRL-Viewer). Die Gewässer im EZG weisen aufgrund unterschiedlicher Einträge und struktureller Defizite keinen guten ökologischen Zustand nach EU-WRRL auf. Im Rahmen des DECIDE-Projekts wurden 15 Probestellen im EZG der Gersprenz untersucht. Fünf dieser Probestellen (G3, G\*4, G5, G\*6, G\*7) sollen hier vorgestellt werden (Abb. 1). In der Gersprenz befinden sich die Probestellen G3 und G5, die weiteren Probestellen (gekennzeichnet mit \*) befinden sich in Zuläufen des Mittel- und Unterlaufs der Gersprenz. Davon liegen G\*6 und G\*7 ober- bzw. unterhalb der Kläranlage (KA) Reinheim-Spachbrücken. Insgesamt leiten 8 KA der Größenklasse 4 und eine KA der Größenklasse 3 in das EZG der Gersprenz ein. In Summe wird die Schmutzfracht von insgesamt 9 KA und damit knapp 180.000 angeschlossenen Einwohnern eingeleitet. Durch die hohe Besiedlungsdichte, urban genutzten Flächen mit Regen- und Mischwassereinleitern, aber auch durch die intensive landwirtschaftliche Nutzung (Abb. 1) wird sowohl eine höhere stoffliche Belastung als auch eine starke bis vollständige strukturelle Veränderung durch anthropogene Einflüsse erwartet.



**Abbildung 1:** Einzugsgebiet der Gersprenz mit Probestellen, Kläranlagen und Umlandnutzung (Quelle Deutschlandkarte: <https://www.mixmaps.de/deutschland/karte.html>; modifiziert).

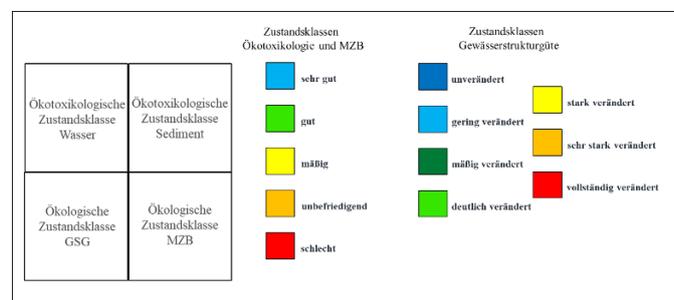
### Die Testsysteme

Für die ökotoxikologische Bewertung des Gewässers wurde eine Kombination von In-vivo- und In-vitro-Versuchen durchgeführt. Für die In-vivo-Tests wurde die Zwergdeckelschnecke *Potamopyrgus antipodarum* verwendet. Hierbei handelt es sich um einen Standardtestorganismus nach OECD (OECD, 2016). Durch die Sensitivität gegenüber reproduktionstoxischen Stoffen, darunter endokrinen Disruptoren (EDC), eignet sich *P. antipodarum* als Anzeiger für anthropogene Spurenstoffe aus Abwasser von Kläranlagen (Duft et al., 2007; Giebner et al., 2018; Gust et al., 2014). Für die Untersuchungen wurden Schnecken mit einer Schalenlänge zwischen 3,5 bis 4,5 mm

aus der laboreigenen Zucht entnommen. Diese wurden sowohl im Rahmen des aktiven Monitorings (AM) im Freiland eingesetzt, als auch parallel im Laborexperiment (LE) einem kombinierten Sediment-Wasser-System der Probestellen exponiert. Des Weiteren wurden angereicherte Wasserproben im Labor auf ihr ökotoxikologisches Wirkpotential überprüft. Die Detektion von endokrinen und dioxinähnlichem Wirkpotential erfolgte mittels rekombinanter Hefereporter-Gen-Assays mit *Saccharomyces cerevisiae* (Giebner et al., 2018). Eine mögliche Mutagenität wurde anhand des Ames-Fluktuationstest mit den Stämmen TA98, TA100, YG1041 und YG1042 von *Salmonella typhimurium* (ISO 11350, Hagiwara et al., 1993) ermittelt und die Basistoxizität mit *Allivibrio fischeri* im Mikrottox-Assay (ISO 11348, Völker et al. 2019) bestimmt. Die oben genannten Effekt-Assays wurden in einem weiteren Schritt auch für extrahierte Sedimentproben ermittelt.

### Ökotoxikologische Zustandsbewertung

Um die wesentliche Ursache für das Nicht-Erreichen der Ziele der EU-WRRL zu ermitteln, muss sowohl die ökotoxikologische als auch ökologische Zustandsklasse ermittelt werden, um geeignete Managementmaßnahmen ergreifen zu können. Basierend auf Brettschneider et al. (2019) wurde ein ökotoxikologisches und wasserrahmenrichtlinienkonformes Bewertungssystem erarbeitet, welches im Rahmen des DECIDE-Projekts weiterentwickelt werden soll. Dazu werden die Wasser- und Sedimentphase separat ökotoxikologisch bewertet und das Ergebnis mit den Zustandsklassen der biologischen Qualitätskomponenten Makrozoobenthos und der Gewässerstrukturgüte (GSG) verglichen. Die Bewertung des ökologischen Zustands des Makrozoobenthos (MZB) wurde nach Meier et al. (2006) und die des ökologischen Zustands der GSG nach LANUV, Pottgiesser et al. (2018) durchgeführt. Aus diesen vier Bestandteilen ergibt sich eine Vierfeldertafel (Abb. 2) mit einer Farbcodierung nach EU-WRRL. Die Ermittlung und Einteilung in Klassengrenzen und die jeweilige Gewichtung der einzelnen In-vitro- und In-vivo-Ergebnisse für die Bewertung der Ökotoxikologie erfolgte nach Brettschneider et al. (2019).



**Abbildung 2:** Bewertung der Zustandsklassen (verändert nach Brettschneider et al. 2019).

### Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden sind die ermittelten ökotoxikologischen und ökologischen Zustandsklassen der fünf ausgewählten Probestellen dargestellt (Abb. 3), und es wird eine erste Ein-

schätzung gegeben, ob stoffliche Einträge oder strukturelle Defizite das Erreichen eines guten ökologischen Zustands verhindern. Die ökotoxikologische Bewertung sowie die ökologische Bewertung des MZB wurde in 5 Klassen, die ökologische Bewertung der Gewässerstrukturgüte (GSG) in 7 Klassen unterteilt. Bei einer identischen Zustandsklasse für Ökotoxikologie und Ökologie oder einer nicht mehr als eine Klasse schlechteren Ökologie, kann eine stoffliche Belastung als dominierender Faktor vermutet werden. Falls die Ökotoxikologie mehr als eine Klasse besser bewertet wird als die Ökologie, kann von einem strukturellen Defizit ausgegangen werden. Die Zustandsklasse der GSG wird aktuell lediglich als Indikator für die strukturelle Situation miteinbezogen.

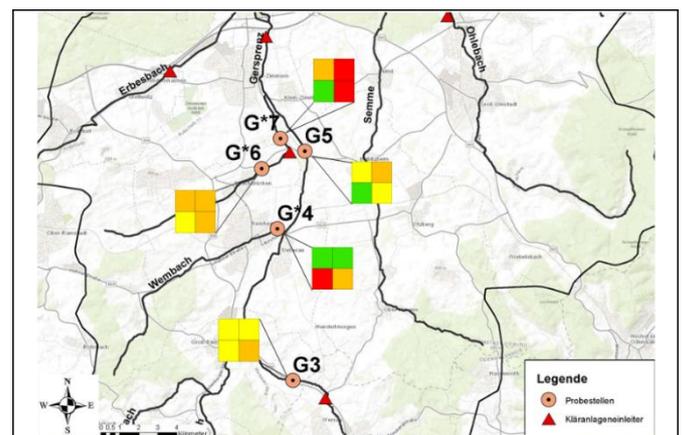
Bei Probestelle G3 wurde der ökotoxikologische Zustand „mäßig“ (Klasse 3) ermittelt. Das MZB ist als „unbefriedigend“ (Klasse 4) bewertet und die GSG als „stark verändert“ (Klasse 5). Da die Ökologie nicht mehr als eine Klasse besser ist als die Ökotoxikologie, ist hier dennoch eine Priorisierung der stofflichen Reduktion (KA, Landwirtschaft und urban genutzte Flächen) notwendig. Jedoch zeigen sich auch Defizite des ökologischen Zustandes, daher dürfen diese bei Maßnahmen zum Erreichen der WRRL-Ziele nicht unbeachtet bleiben.

An Probestelle G\*4 zeigt sich eine „gute“ (Klasse 2) ökotoxikologische Bewertung. Die GSG weist mit „vollständig verändert“ (Klasse 7) den schlechtesten Zustand der hier vorgestellten Probestellen auf. Der ökologische Zustand des MZB wird als „unbefriedigend“ (Klasse 4) eingestuft und ist damit um zwei Klassen schlechter als die Ökotoxikologie. Der defizitäre strukturelle Zustand steht daher als Hauptursache für den schlechten ökologischen Zustand im Vordergrund, weshalb Maßnahmen für eine Verbesserung der Hydromorphologie zu priorisieren wären.

Der ökotoxikologische Zustand des Sediments an Probestelle G5 wurde als „unbefriedigend“ (Klasse 4) und der des Wassers als „mäßig“ (Klasse 3) bewertet. Die GSG wurde als „deutlich verändert“ (Klasse 4) und das MZB als „mäßig“ (Klasse 3) eingestuft. Durch den teils schlechteren Zustand der Ökotoxikologie kann auf stoffliche Einträge als Faktor für den mäßigen Zustand des MZB geschlossen werden. Eine Reduktion der stofflichen Belastung wäre hier zu priorisieren.

An der Probestelle G\*6 wird der sowohl der Zustand der Ökotoxikologie, als auch der ökologische Zustand des MZB als „unbefriedigend“ (Klasse 4) eingeteilt. Die GSG wird als „stark verändert“ (Klasse 5) bewertet. Auch hier können v.a. stoffliche Einträge (landwirtschaftlich und urban genutzte Flächen, s. Abb. 1), aber auch eine defizitäre Struktur den unbefriedigenden Zustand des MZB hervorrufen. Neben der Priorisierung der Reduktion von stofflichen Einträgen (z.B. breitere Gewässerstrandstreifen) sollte daher auch eine hydromorphologische Verbesserung durchgeführt werden.

Der ökotoxikologische Zustand des Wassers an G\*7 wird als „unbefriedigend“ (Klasse 4) und der des Sediments als „schlecht“ (Klasse 5) bewertet. Der ökologische Zustand des MZB befindet sich in einem „schlechten“ (Klasse 5) Zustand, der der GSG in einem „deutlich veränderten“ (Klasse 4) Zustand. Die Probestelle befindet sich unmittelbar unterhalb einer KA (mutagenes Potential und erhöhte Basistoxizität des Sediments nachgewiesen). Maßnahmen zur Reduktion von stofflichen Einträgen sind hier zu priorisieren. Möglich wäre z.B. eine Aufrüstung der Kläranlage, um eine umfassendere Eliminierung zu gewährleisten (UBA, 2015).



**Abbildung 3:** Ökotoxikologische und ökologische Bewertung der Probestellen.

## Fazit und Ausblick

Durch das Bewertungssystem lassen sich Unterschiede ökologischer und ökotoxikologischer Zustände leicht visualisieren, und es kann ein guter integrativer Überblick über den Zustand des Gewässers gegeben werden. Vor allem unterhalb von Kläranlagen und urbanen sowie landwirtschaftlich genutzten Flächen ist der Einfluss stofflicher Einträge deutlich messbar. Die Ergebnisse aus dem EZG der Gersprenz zeigen, wie stoffliche Einträge aus Punkt- und diffusen Quellen sowie komplexe Mischungen von Stoffen und deren Effekte neben strukturellen Defiziten zum defizitären Zustand beitragen. Jedoch ist hier zu beachten, dass die Ergebnisse weiterer In-vivo- und In-vitro-Tests zum Zeitpunkt dieser Bewertung noch nicht vorlagen und es sich zunächst um eine erste Einschätzung im laufenden Projekt handelt. Dieses kann unter [https://www.bio.uni-frankfurt.de/92589926/ContentPage\\_92589926](https://www.bio.uni-frankfurt.de/92589926/ContentPage_92589926) eingesehen werden.

Das ökotoxikologische, wasserrahmenrichtlinienkonforme Bewertungssystem auf Basis von Brettschneider et al. (2019) wird im Projekt DECIDE weiterentwickelt und modifiziert, so dass neben dem endokrinen Potential zusätzliche Wirkebenen wie „dioxinähnliche, mutagene und neurotoxische Effekte“ sowie die Phytotoxizität erfasst werden. Letztlich soll aufbauend auf einer Vielzahl experimentell erhobener Wirkdaten eine Toolbox für das effektbasierte Monitoring von Fließgewässern entwickelt werden.

## Literatur

- Brettschneider, D. J.; Misovic, A.; Schulte-Oehlmann, U.; Oetken, M.; Oehlmann, J. (2019): Detection of chemically induced ecotoxicological effects in rivers of the Nidda catchment (Hessen, Germany) and development of an ecotoxicological, Water Framework Directive-compliant assessment system. *Environmental Science Europe* 31 (1) N7 <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0190-4>
- Duft, M.; Schmitt, C.; Bachmann, J.; Brandelik, C.; Schulte-Oehlmann, U.; Oehlmann, J. (2007): Prosobranch snails as test organisms for the assessment of endocrine active chemicals--an overview and a guideline proposal for a reproduction test with the freshwater mudsnail *Potamopyrgus antipodarum*. *Ecotoxicology* 16 (1), S. 169–182.
- Giebner, S.; Ostermann, S.; Straskraba, S.; Oetken, M.; Oehlmann, J.; Wagner, M. (2018): Effectivity of advanced wastewater treatment: reduction of in vitro endocrine activity and mutagenicity but not of in vivo reproductive toxicity. *Environmental Science and Pollution Research International* 25 (5), S. 3965–3976.
- Gust, M.; Gagné, F.; Berlioz-Barbier, A.; Besse, J. P.; Buronfosse, T.; Tournier, M. et al. (2014): Caged mudsnail *Potamopyrgus antipodarum* (Gray) as an integrated field biomonitoring tool: exposure assessment and reprotoxic effects of water column contamination. *Water Research* 54, S. 222–236.
- Hagiwara, Y.; Watanabe, M.; Oda, Y.; Sofuni, T.; Nohmi, T. (1993): Specificity and sensitivity of *Salmonella typhimurium* YG1041 and YG1042 strains possessing elevated levels of both nitroreductase and acetyltransferase activity. *Mutation Research* 291, 171–180. [https://doi.org/10.1016/0165-1161\(93\)90157-U](https://doi.org/10.1016/0165-1161(93)90157-U)
- HLNUG (2021): Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie: WRRL-Viewer. <https://wrrl.hessen.de/mapapps/resources/apps/wrrl/index.html?lang=de>
- HMUUKLV (2018): Spurenstoffstrategie Hessisches Ried. Stand: 30. April 2018. Wiesbaden: Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz.
- ISO-Guideline 11348-3 (2007): Water quality - Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) - Part 3: Method using freeze-dried bacteria
- ISO-Guideline 11350 (2012): Water quality - Determination of the genotoxicity of water and wastewater - Salmonella/microsome fluctuation test (Ames fluctuation test).
- Meier, C.; Haase, P.; Rolaufts, P.; Schindehütte, K.; Schöll, F.; Sundermann, A.; Hering, D. (2006): Methodisches Handbuch Fließgewässerbewertung. Handbuch zur Untersuchung und Bewertung von Fließgewässern auf der Basis des Makrozoobenthos vor dem Hintergrund der EG-Wasserrahmenrichtlinie.
- OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development (2016): Test No. 242: *Potamopyrgus antipodarum* Reproduction Test.
- Pottgiesser, T.; Dr. Müller A.; Behrens, S.; Münzinger, A.; Schultze, A. (2018): Gewässerstruktur in Nordrhein-Westfalen. Kartieranleitung für die kleinen bis großen Fließgewässer. LANUV-Arbeitsblatt 18.
- UBA, Umweltbundesamt (2015): Organische Mikroverunreinigungen in Gewässern. Vierte Reinigungsstufe für weniger Einträge. Dessau-Roßlau.
- UBA, Umweltbundesamt (2017): Gewässer in Deutschland. Zustand und Bewertung. Dessau-Roßlau.
- UBA, Umweltbundesamt (2021): 20 Jahre Wasserrahmenrichtlinie: Empfehlungen des Umweltbundesamtes. Dessau-Roßlau
- Völker J., Misovic A. (2019): Bakterientoxizitätstest mit *Aliivibrio fischeri* – Standard Operation Procedure. Version 1.0 Deutsch. Department Aquatic Ecotoxicology, Institute of Ecology, Evolution and Diversity, J.W. Goethe University Frankfurt, Germany.

## Korrespondenzadresse

Delia Lara Hof  
 Abteilung Aquatische Ökotoxikologie  
 Goethe Universität Frankfurt am Main  
 Max-von-Laue-Straße 13  
 60438 Frankfurt am Main  
 Tel.: 069-79842151  
 E-Mail: [D.hof@bio.uni-frankfurt.de](mailto:D.hof@bio.uni-frankfurt.de)  
<http://www.ecotox.uni-frankfurt.de>

## Berichte aus dem Fachgruppenvorstand

Am **26. November 2021** traf sich der Vorstand der Fachgruppe online zur Vorstandssitzung. Als Gast war ein Vertreter der jUCÖT vertreten. Themen waren diesmal vornehmlich die Richtlinien für die jUCÖT, die Vorstandswahlen für die Amtszeit 2023- 2026, der Status der Arbeitskreise, sowie die Kriterien zur Vergabe der Waiver für die ESEU. Zudem wurde der Stand der Vorbereitungen zur Umwelt 2022 und des Perspektiventags 2022 diskutiert. Des Weiteren fand Anfang November ein virtuelles Treffen mit der „Section of Chemistry and the Environment“ der Swiss Chemical Society statt. Dabei wurden Möglichkeiten gemeinsamer Aktivitäten und des Austausches von Informationen erörtert.

Am **21. Januar 2022** kam der Fachgruppen-Vorstand online zur ersten Sitzung des Jahres zusammen. Mit dabei war wieder eine Vertreterin der jUCÖT, die aus dem Treffen der Gruppe berichtet hat. Die Gruppe hat sich auf dem letzten Treffen mit der Planung des nächsten Perspektiventags beschäftigt und den Entwurf der jUCÖT-Richtlinien diskutiert. Dieser Entwurf wurde auf der Vorstandssitzung verabschiedet, so dass den ersten Wahlen im Laufe des Jahres nichts mehr im Wege steht. Auch im Vorstand wird in diesem Jahr gewählt und Vorschläge für Kandidatinnen und Kandidaten können gerne an den Vorstand gemeldet werden. Insbesondere Personen aus der Industrie und Landesbehörden werden noch gesucht.

---

## Ausschreibung des Paul-Crutzen-Preises 2022 der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie & Ökotoxikologie

Die GDCh-Fachgruppe Umweltchemie & Ökotoxikologie verleiht seit dem Jahr 2000 einen Preis für eine herausragende wissenschaftliche Publikation des wissenschaftlichen Nachwuchses auf dem Gebiet der Umweltchemie und Ökotoxikologie. Der Preis wurde 2011 nach Paul J. Crutzen benannt, der 1995 für seine Arbeiten zur Erforschung des Ozonlochs mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde. Die Auszeichnung wird in der Regel jährlich vergeben und ist verbunden mit einer Verleihungsurkunde, einem Preisgeld in Höhe von 1000 Euro sowie einer einjährigen, kostenlosen Mitgliedschaft in der Fachgruppe.

**Deadline:** 1. Mai 2022

## Zielsetzung

Die Fachgruppe Umweltchemie & Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) verleiht in der Regel einmal jährlich den Paul-Crutzen-Preis zur Würdigung einer herausragenden Publikation des wissenschaftlichen Nachwuchses auf dem Gebiet der Umweltchemie /Ökotoxikologie in einer begutachteten wissenschaftlichen Fachzeitschrift.

## Der Preis

Mit der Auszeichnung verbunden sind eine Verleihungsurkunde, ein von der Fachgruppe Umweltchemie & Ökotoxikologie gestiftetes Preisgeld in Höhe von 1000 Euro und eine einjährige, kostenlose Mitgliedschaft in der Fachgruppe. Der Preis wird im Rahmen der **Fachgruppentagung „Umwelt 2022“** verliehen, die für Herbst 2022 geplant wird. Im Anschluss an die Preisverleihung wird die prämierte Veröffentlichung in einem Kurzvortrag vorgestellt. Die Kosten für die Tagungsteilnahme trägt die Fachgruppe. Über die Preisvergabe entscheidet ein vom Vorstand der Fachgruppe berufenes Gremium.

## Nominierung/Bewerbung

Nominierungen können durch die wissenschaftliche Betreuung erfolgen, aber auch Eigenbewerbungen sind möglich. Die vorgeschlagene oder sich bewerbende Person muss die Erst- oder Haupt-Autorenschaft der Publikation innehaben und sollte möglichst promoviert sein. Die Publikation muss im **Zeitraum 2020 bis 2022** und darf nicht später als **zwei Jahre nach Abschluss der Promotion** publiziert worden sein. Dem formlosen Vorschlag mit kurzer Begründung sind ein Lebenslauf (inklusive Kontaktdaten), eine Publikationsliste, die Veröffentlichung selbst und – im Falle einer Eigenbewerbung – ein Unterstützungsschreiben der wissenschaftlichen Betreuung beizufügen.

## Einreichung

Bitte schicken Sie alle Unterlagen zusammengefasst in einer PDF-Datei per E-Mail an die GDCh-Geschäftsstelle zu Händen Maïke Fries ([m.fries@gdch.de](mailto:m.fries@gdch.de)).

## Arbeitsgruppe Anthropogene Wasserkreisläufe, Institut für Wasser- und Energiemanagement, Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hof

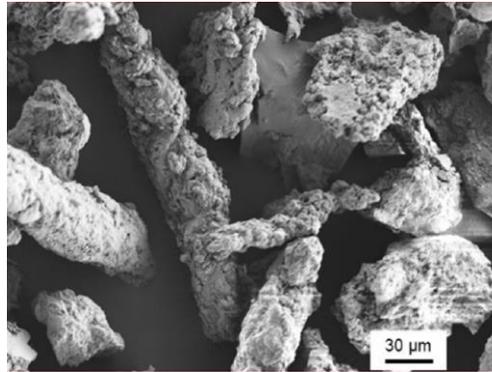
### Ausrichtung und Forschungsschwerpunkte

Nach acht Jahren Forschungs- und Entwicklungstätigkeit im Bereich Partikelanalytik an der Universität Wien und am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung wechselte Dr. Stephan Wagner im Herbst 2020 ans Institut für Wasser- und Energiemanagement der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hof, um eine Arbeitsgruppe (AG) zum Thema „Anthropogene Wasserkreisläufe“ aufzubauen. Er forscht dort zu den Themen i) Bewertung von anthropogenen Materialien in der Umwelt, ii) Folgen des Klimawandels und Anpassungsmaßnahmen in der Wasserwirtschaft und iii) Entwicklung von Technologien zur Wasserwiederverwendung. Im Schnittpunkt der drei Forschungsthemen steht der Einfluss anthropogener Materialien auf die Wasserqualität. Die aktuellen und abgeschlossenen Projekte werden von der Industrie und von öffentlichen Projektträgern wie dem BMWI und der Europäischen Union finanziert. Neben der inhaltlichen Forschung werden Wissenstransferprojekte zu den Forschungsthemen mit verschiedenen Stakeholdern durchgeführt. Dazu gehören kleine- und mittelständische Unternehmen, Gemeinden, aber auch Bürger. Die Ergebnisse der Forschungsarbeiten werden von Dr. Stephan Wagner in Lehrveranstaltungen in den beiden Studiengängen „Sustainability Management“ und „Sustainable Water Management and Engineering“ integriert.

#### *i) Bewertung von anthropogenen Materialien in der Umwelt und in technischen Prozessen*

Der Eintrag anthropogener Materialien in die Umwelt ist ein hochrelevantes Thema, da mit der Entwicklung neuer Materialien auch stetig neue und neuartige Substanzen in die Umwelt eingetragen werden. Eine Vision des Europäischen Green Deals ist die Entwicklung neuer Chemikalien, Materialien und Produkte, die von sich aus die „Safe and Sustainable-by-Design“-Prinzipien von der Produktion bis zum Ende ihrer Nutzung, erfüllen. Die AG trägt mit ihrer Forschung im Bereich der Risikoanalyse von Chemikalien, Materialien und Produkten zur Erreichung dieses Ziels bei. Mit den sogenannten Nicht-Abgas Emissionen, dazu gehören beispielsweise Reifen- und Bremsabrieb, werden eine Vielzahl von Stoffen in die Umwelt eingetragen. Die absolut emittierte Menge an Reifenabrieb wird für Deutschland auf 75 000 bis 130 000 Tonnen pro Jahr geschätzt (Wagner et al. 2018). Die derzeitige unvollständige Datenlage zu Reifenabrieb lässt jedoch noch keine Schlussfolgerung über die Belastungs- und Risikosituation in den Umweltkompartimenten Wasser, Luft und Boden zu. Die AG untersucht deshalb in Kooperation mit anderen Instituten die Umweltverteilung und das Umweltverhalten dieser Stoffe. Diese Daten ermöglichen es, bestehende Maßnahmen zur Verringerung des Eintrags von Reifeninhaltsstoffen zu bewerten und effiziente Maßnahmen und nachhaltige Reifenmaterialien zu entwickeln. Neben Reifenabrieb beschäftigt sich die AG auch mit Themen wie der

Bewertung anthropogener Materialien in der Umwelt und in technischen Prozessen wie beispielsweise Mikroplastik.



**Abb. 1:** Elektronenmikroskopische Aufnahme von Straßentaubpartikeln aus einem Tunnel, zigarrenförmige Partikel sind mutmaßlich Reifenabriebpartikel (Klößner et al 2021)

#### *ii) Folgen des Klimawandels und Anpassungsmaßnahmen in der Wasserwirtschaft*

Die AG befasst sich mit den Folgen des Klimawandels für die Wasserqualität. Es wird untersucht, wie sich die veränderten Niederschlagsereignisse auf die Wasserqualität von Oberflächengewässern aber auch von Grundwasser auswirken. Außerdem werden Anpassungsmaßnahmen an den Klimawandel in der Wasserwirtschaft mit den Zielen des Erhalts der ökologischen Funktion und der Ausgleichsteuerung zwischen Starkregen und Trockenzeiten in ländlichen Regionen wie beispielsweise in Oberfranken (Bayern) sowie in urbanen Räumen entwickelt. Die entwickelten Konzepte zielen auf den Rückhalt von Regenwasser bzw. Oberflächenablauf, kombiniert mit einer dezentralen Behandlung vor Ort, ab. Insbesondere werden Konzepte zur dezentralen Behandlung von Oberflächenablauf von Verkehrsflächen sowie Mischkanalüberläufe untersucht. Außerdem werden Gründächer als eine Maßnahme zum Regenrückhalt und zur Aufbereitung von Wasser in urbanen Räumen bewertet und optimiert. Hierfür steht an der Hochschule Hof und bei deren Kooperationspartnern umfangreiche Forschungsinfrastruktur für Untersuchungen im labor- und technischen Maßstab zur Verfügung.

#### *iii) Abwasserwiederverwendung*

Infolge von Klimawandel, Bevölkerungswachstum und Industrialisierung werden neue, nachhaltige Ansätze zur Wasserwiederverwendung und Wasserkreislaufführung wichtiger denn je. Hierbei stellt Abwasser eine bisher unzureichend genutzte Ressource dar. Um die Abwasserwiederverwendung als Brauchwasser zu ermöglichen, müssen unzureichend abgechiedene Inhaltsstoffe bedarfsabhängig eliminiert werden. In der EU-Verordnung (EU) 2020/741 sind die Mindestanforderungen an die Wasserqualität für die Wasserwiederverwen-

# Kurz vorgestellt

derung festgelegt. Diese wird ab 26.06.2023 in den Mitgliedstaaten der EU ihre Gültigkeit erlangen. Die AG entwickelt gemeinsam mit Kooperationspartnern hierfür innovative und nachhaltige Verfahren und überführt sie in den Anwendungsmaßstab (Abb. 2). Besonderes Interesse gilt der Kombination von einzelnen Prozessen wie beispielsweise der Desinfektion und Filtration, die Risikocharakterisierung von regulatorisch nicht erfassten Stoffen, sowie der Erfassung von Wasserinhaltsstoffen mittels Online-Analytik.



**Abb. 2:** Versuchsanlage zur Nachbehandlung von gereinigtem Abwasser in Kooperation mit utp Umwelttechnik GmbH

## Arbeit in Gremien

Dr. Stephan Wagner ist im Fachausschuss „Kunststoffe in der aquatischen Umwelt“ der Wasserchemischen Gesellschaft sowie in der Arbeitsgruppe „Nanomaterialien“ der Lebensmittelchemischen Gesellschaft aktiv. Weiterhin ist er in DIN-Arbeitskreisen zur Mikroplastikprobenahme und -detektion engagiert.

Weitere Informationen finden Sie unter

<https://www.hof-university.de/forschung/institut-fuer-wasser-und-energiemanagement.html>

## Referenzen

- Klößner, P., Seiwert, B., Weyrauch, S., Escher, B.I., Reemtsma, T., Wagner, S., (2021), Comprehensive characterization of tire and road wear particles in highway tunnel road dust by use of size and density fractionation. *Chemosphere* 279, art. 130530
- Wagner, S., Hüffer, T., Klößner, P., Wehrhahn, M., Hofmann, T., Reemtsma, T., (2018). Tire wear particles in the aquatic environment - A review on generation, analysis, occurrence, fate and effects. *Water Res.* 139, 83 - 100

## Kontaktadresse

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hof  
Institut für Wasser und Energiemanagement  
Dr. Stephan Wagner  
Alfons-Goppel-Platz 1  
95028 Hof / Saale  
Germany  
Phone +49 9281 409-5114  
E-Mail: [stephan.wagner@hof-university.de](mailto:stephan.wagner@hof-university.de)

## Kurznachrichten



### Forderung nach der Einrichtung eines Weltwissenschaftsrats für Chemikalien und Abfälle

Die Umweltorganisation der Vereinten Nationen (UNEP) stellte in dem Bericht ‚Global Chemicals Outlook‘ (UNEP 2019) diverse Defizite im internationalen Umgang mit der Bewertung und dem Management von Risiken von Chemikalien und Abfällen fest. Die Bedrohung der menschlichen Gesundheit und der Umwelt durch toxische und persistente Chemikalien und Abfälle wird von vielen Wissenschaftlern/innen weltweit wahrgenommen. Man schätzt, dass die Exposition von Menschen gegenüber schädlichen Chemikalien jedes Jahr weltweit mehr als eine Million vorzeitiger Todesfälle verursacht und dies vor dem Hintergrund, dass die weltweite Produktion von Chemikalien und Abfällen stetig zunimmt, ohne dass eine angemessene, evidenzbasierte globale Aufsicht des Managements von Chemikalien und Abfällen existiert. Daher wurden von der UNEP Forderungen nach einer Stärkung der Schnittstellen zwischen Wissenschaft und Politik zum Zwecke der Stärkung wissenschaftsbasierter Verfahren beim Monitoring, bei der Prioritätensetzung und in der Lebenszyklusbetrachtung von Chemikalien und Abfällen abgeleitet.

In einem Science-Artikel [1] ging kürzlich ein internationales Autorenteam der Frage nach, welche Erfahrungen man mit Formaten der internationalen Kommunikation zwischen Wissenschaft und Politik zu Chemikalien gesammelt hat, welche Lücken existieren und wie diese zu überwinden wären. Einer aus dem Science-Artikel hervorgegangene Unterschriftenkampagne mit der Forderung, aus diesen Gründen einen Weltwissenschaftsrat für Chemikalien und Abfälle einzurichten, haben sich inzwischen mehr als 2050 Wissenschaftlern/innen aus über 90 Ländern angeschlossen [2].

Die Autoren des Science-Artikels identifizieren vor dem Hintergrund der vielfältigen internationalen Anstrengungen zum Chemikalien- und Abfallmanagement vier wesentliche Lücken. Als erstes existiert nach Ansicht der Autoren eine erhebliche Lücke bei der Erfassung und Regulation von Problemstoffen, insbesondere im Hinblick auf die Vielzahl von Chemikalien, die bereits auf dem Markt sind und deren Zahl immer weiter zunimmt. Im Vergleich zu dem wachsenden Spektrum an Stoffen und Abfällen sind die existierenden Übereinkommen auf einige wenige Stoffe beschränkt. Man könnte einwenden,

dass sich bereits einige wissenschaftlich-politische Gremien mit spezifischen Fragen im Bereich "Chemikalien, Abfälle und Umweltverschmutzung" befassen, zum Beispiel im Rahmen der Übereinkommen von Basel, Rotterdam, Stockholm und Minamata. Es bestehen jedoch erhebliche Lücken bei der Abdeckung kritischer Themen, z. B. von toxischen Schwermetallen wie Blei, hochgefährlichen Pestiziden, endokrin wirksamen Chemikalien und vielen anderen Stoffen, die von den bestehenden Rahmenwerken nicht abgedeckt werden. Darüber hinaus verfügen die bestehenden Rahmenwerke im Allgemeinen nicht über Mechanismen zur proaktiven Erfassung neuer und aufkommender Bedrohungen oder zur wirksamen Zusammenarbeit mit dem Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) und der Intergovernmental Platform on Biodiversity and Ecosystem Services (IPBES). Die internationalen Organisationen, die einen breiteren Blick auf aktuell auftretende Stoffe richten könnten, sind daher durch ihre thematische Mandatierung in ihren Handlungsspielräumen beschränkt, so dass eine starke Fragmentierung in der Beurteilung von Stoffen und in den Erfordernissen an das Management resultiert.

Als Zweites wird eine Lücke in der proaktiven Betrachtung und Frühwarnung ausgemacht. Da die überwiegende Mehrzahl der existierenden Gremien an den Schnittstellen von Politik und Wissenschaft nicht mit dem Monitoring wissenschaftlicher Entwicklungen in diesem sich dynamisch entwickelndem Feld beauftragt ist, werden neue absehbare Risiken leicht übersehen. So muss beispielsweise, bevor sich das POP Review Committee des Stockholmer Übereinkommens mit einem neuen Stoff beschäftigt, dieser erst durch einen Staat nominiert werden. Eine systematische Aufmerksamkeit für aktuelle Entwicklungen der Chemikalien auf dem globalen Markt, für die rapide fortschreitende Wissenschaft und Gelegenheiten zur frühzeitigen Erkennung von gefährlichen Entwicklungen sind so nicht möglich. Diese Situation führt insbesondere für Länder mit geringen institutionellen Kapazitäten in der Chemikalienbewertung und Infrastruktur zu Problemen für das Management von gefährlichen Stoffen und Abfällen.

Eine fehlende Kommunikation zwischen Politik und Wissenschaft in beide Richtungen wird als dritte Lücke ausgemacht. Die meisten derzeitigen Kommunikationsformen im Rahmen internationaler Aktivitäten fokussieren auf die Information von politischen Entscheidungsträgern über spezifische wissenschaftliche Fragen, vernachlässigen aber weithin die Kommunikation von wissenschaftsrelevanten Fragen der Politik an die wissenschaftliche Gemeinschaft. Auch macht es der individuell unterschiedliche Kenntnisstand und Beratungsbedarf über die diversen multilateralen Vereinbarungen für Wissenschaftler/innen oder auch wissenschaftliche Förderorganisationen unübersichtlich und schwer, drängende Bedarfe zu erkennen. Politikdokumente werden typischerweise kaum in der wissenschaftlichen Community wahrgenommen, was die Bearbeitung politikrelevanter wissenschaftlicher Fragen erheblich erschwert.

# Informationen

Als Viertes ist die Wissenschaftsgemeinschaft in ihrer Breite an den Schnittstellen nicht hinreichend in derartige Prozesse involviert und die stattfindenden Interaktionen verlaufen in engen Bahnen. Das liegt zum einen an den stofflich und thematisch beschränkten Blickrichtungen der existierenden Gremien und zum anderen an den beschränkten Möglichkeiten einer Partizipation von Wissenschaft. Diese thematisch oft inadäquate Partizipation führt zu geringer Wahrnehmung und verstärkt damit noch die Tendenz in der Wissenschaft, anstelle einer nicht honorierten Wissenschaftsberatung die gleiche Zeit lieber in die Abfassung weiterer Publikationen in Fachzeitschriften zu investieren.

Auf der bevorstehenden Sitzung der Umweltversammlung der Vereinten Nationen (UN-EA5.2) vom 28. Februar bis 2. März 2022 in Nairobi, Kenia, soll ein Resolutionsentwurf [3] mit der Forderung zur Einrichtung eines Weltwissenschaftsrats analog zum Weltklima- und Weltbiodiversitätsrat behandelt werden. Dies zeigt, dass die internationale Gemeinschaft entschlossen ist, die drei miteinander verknüpften globalen Umweltbedrohungen Klimawandel, Verlust der biologischen Vielfalt sowie Schädigungen von Chemikalien, Abfälle und Verschmutzung gemeinsam anzugehen. In einer Reihe von Hintergrundberichten, die das UNEP als Reaktion auf die UNEA-Resolutionen erstellt hat, wurde nachdrücklich auf die Notwendigkeit solider, glaubwürdiger und wissenschaftlicher Bewertungen hingewiesen, um zeitnahe politische Maßnahmen zur Minderung der von Chemikalien, Abfällen und Verschmutzung ausgehenden Risiken auf globaler, nationaler und regionaler Ebene zu unterstützen. Solche Bewertungen müssen von sachkundigen, unabhängigen und repräsentativen Expertinnen und Experten erarbeitet werden, die in einem offenen und transparenten Verfahren arbeiten.

Chemikalien, Abfälle und Verschmutzung stellen eine globale Umweltbedrohung dar, die keine nationalen Grenzen kennt und daher nur durch gemeinsame Anstrengungen aller Mitglieder der internationalen Gemeinschaft angegangen werden kann, die sich an den neuesten wissenschaftlichen Erkenntnissen orientieren. Die Aktivitäten des IPCC und des IPBES zeigen, dass der mittel- bis langfristige Nutzen die kurzfristigen Investitionen zur Einrichtung eines Weltwissenschaftsrats Chemikalien und Abfälle bei weitem überwiegen würde.

In der Konstitution eines solchen internationalen Wissenschaftsrates müssen das Mandat für die unabhängige Beratung von Politik und Wissenschaft für den Umgang mit allen Chemikalien und allen Arten von Abfällen, die Besetzung mit Wissenschaftlern/innen, die Rollen und die Regeln zur Vermeidung von Interessenkonflikten klar definiert werden. Hierfür verlässliche und transparente Prozesse zu etablieren, wird als entscheidend erachtet, um die Relevanz der Kommunikation, die Qualität, Repräsentativität und Glaubwürdigkeit der wissenschaftlichen Empfehlungen zu gewährleisten. Die Hoffnung besteht, dass bidirektionale Kommunikation zwischen Politik und Wissenschaft durch eine weltweit

verbreiterte und diverse Beteiligung von Wissenschaft frühzeitigere und bessere Politikberatung leisten kann, um die bisher oft zu langen Zeiträumen zwischen wissenschaftlichen Befunden zu gefährlichen Chemikalien und politischer Entscheidung [4] zu verkürzen.

[1] <https://www.science.org/doi/10.1126/science.abe9090>

[2] Stand 21.02.2022,

<https://www.ipcc.ch/activities/developing-a-global-science-policy-body-for-chemical-pollution>

[3] <https://tinyurl.com/a3wc456s>

[4] <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0157-x>

Andreas Schäffer, RWTH Aachen, 22.12.2021



Draft resolution for a Science-Policy Panel to support action on chemicals, waste and pollution, submitted by Costa Rica, Ghana, Mali, Switzerland, United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland, and Uruguay

Sehr geehrte Frau Ministerin, sehr geehrte Frau Lemke

Ich möchte Sie auf den obigen Resolutionsentwurf zur Einrichtung eines Weltwissenschaftsrats zum Thema Chemikalien und Abfälle, analog zum internationalen Klimarat (IPCC) und Biodiversitätsrat (IP-BES), aufmerksam machen und Sie dringend darum bitten, diesen zu unterstützen. Dieser Resolutionsentwurf wird auf der bevorstehenden Sitzung der Umweltversammlung der Vereinten Nationen (UNEA5.2) vom 28. Februar bis 2. März 2022 in Nairobi, Kenia, eingebracht werden.

Als Wissenschaftler befasse ich mich sowie die unterzeichnenden Kolleginnen und Kollegen mit dem Verbleib und den Auswirkungen chemischer Schadstoffe in der Umwelt. Wir sind sehr besorgt über die Bedrohung der menschlichen und ökologischen Gesundheit durch toxische und persistente Chemikalien und Abfälle. Man schätzt, dass die Exposition von Menschen mit schädlichen Chemikalien jedes Jahr weltweit mehr als eine Million vorzeitiger Todesfälle verursacht und dies vor dem Hintergrund, dass die weltweite Produktion von Chemikalien und Abfällen stetig zunimmt, ohne dass eine angemessene, evidenzbasierte globale Aufsicht des Managements von Chemikalien und Abfällen existiert. Daher wird mein Schreiben an Sie als Bundesumweltministerin von zahlreichen Kolleginnen und Kollegen (siehe Namensliste am Ende des Briefes) unterstützt.

Wie die Arbeitsprioritäten des UNEP für 2022-25 zeigen, ist die internationale Gemeinschaft entschlossen, die drei miteinander verknüpften globalen Umweltbedrohungen Klimawandel, Verlust der biologischen Vielfalt sowie Schädwirkungen von Chemikalien, Abfälle und Verschmutzung gemeinsam anzugehen. In einer Reihe von Hintergrundberichten, die das UNEP als Reaktion auf die UNEA-Resolutionen erstellt hat, wurde nachdrücklich auf die Notwendigkeit solider, glaubwürdiger und wissenschaftlicher Bewertungen hingewiesen, um zeitnahe politische Maßnahmen zur Minderung der von Chemikalien, Abfällen und Verschmutzung ausgehenden Risiken auf globaler, nationaler und regionaler Ebene zu unterstützen. Solche Bewertungen müssen von sachkundigen, unabhängigen und repräsentativen Expertinnen und Experten erarbeitet werden, die in einem offenen und transparenten Verfahren arbeiten.

Mehrere wissenschaftlich-politische Gremien befassen sich bereits mit spezifischen Fragen im Bereich "Chemikalien, Abfälle und Umweltverschmutzung", zum Beispiel im Rahmen der Übereinkommen von Basel, Rotterdam, Stockholm und Minamata. Es bestehen jedoch erhebliche Lücken bei der Abdeckung kritischer Themen, z. B. von toxischen Schwermetallen wie Blei, hochgefährlichen Pestiziden, endokrin wirksamen Chemikalien und vielen anderen Stoffen, die von den bestehenden Rahmenwerken nicht abgedeckt werden. Darüber hinaus verfügen die bestehenden Rahmenwerke im Allgemeinen nicht über Mechanismen zur proaktiven Erfassung neuer und aufkommender Bedrohungen oder zur wirksamen Zusammenarbeit mit dem IPCC und dem IPBES.

Chemikalien, Abfälle und Verschmutzung stellen eine globale Umweltbedrohung dar, die keine nationalen Grenzen kennt. Solche komplexen Probleme können nur durch gemeinsame Anstrengungen aller Mitglieder der internationalen Gemeinschaft angegangen werden, die sich an den neuesten wissenschaftlichen Erkenntnissen orientieren. Die Aktivitäten des IPCC und des IPBES zeigen, dass der mittel- bis langfristige Nutzen die kurzfristigen Investitionen zur Einrichtung solcher Institutionen bei weitem überwiegen wird.

Als Reaktion auf diese Notwendigkeit werden mehrere Länder auf der bevorstehenden UNEA5.2-Tagung einen Resolutionsentwurf vorlegen, in dem sie ein zwischenstaatliches wissenschaftspolitisches Gremium für Chemikalien, Abfall und Verschmutzung fordern. Zu diesen Ländern gehören bisher Costa Rica, Ghana, Mali, die Schweiz, das Vereinigte Königreich von Großbritannien und Nordirland sowie Uruguay. Ich möchte Sie als Vertreterin der deutschen Bundesregierung dringend bitten, diesen Resolutionsentwurf mitzutragen und bei dem UNEA5.2 Treffen zu unterstützen. Zudem möchte ich Sie bitten, auf dieses Schreiben vor der UNEA5.2 zu antworten und den Standpunkt der deutschen Bundesregierung zu diesem Vorschlag zu erläutern.  
Mit besten Grüßen  
Prof. Dr. Andreas Schäffer

## The Burlington Consensus

On 26 January 2022, the European Chemical Society (EuChemS) participated in the Burlington Consensus, organised by the Royal Society of Chemistry (RSC), and the UK Government's Department for Environment, Food & Rural Affairs (Defra).

This event was a science and policy call for setting up a global panel on chemicals, waste, and pollution. Scientific experts from academia, industry, regulators, not-for-profits, and leading policymakers were brought together to discuss the need for global coordination of scientific advice.

On behalf of EuChemS, Floris Rutjes, EuChemS President, gave a statement in support of the Burlington Consensus, highlighting the necessity to establish an independent platform taking concrete actions to guarantee a safe environment for everyone. Chemical pollution is a global issue that needs to be addressed on a broad scale: EuChemS also supports building a platform coordinating this global effort, in collaboration with relevant stakeholders and governments.

Nineta Hrastelj, EuChemS Secretary General, addressed the need to build an inclusive platform, in which organisations with similar goals can also contribute. Floris Rutjes pointed out that this platform should not only signal waste and pollution challenges but advise on setting regulations and enhance initiatives.

The experts called to put this debate as a high priority at the 5th United Nations Environment Assembly (UNEA-5) session in Nairobi, which is scheduled to take place from 28 February – 2 March 2022.

EuChemS statement Jan 27, 2022



## Neue Studie:

### **Umweltverschmutzung durch Chemikalien und Plastik hat die Belastungsgrenzen des Planeten überschritten – Natürliche Lebensgrundlagen der Menschheit bedroht**

Berlin. Die Verschmutzung der Umwelt durch gefährliche und langlebige Chemikalien ist nach jüngsten wissenschaftlichen Erkenntnissen außer Kontrolle geraten. Weltweit sind Ökosysteme durch Chemikalien und Plastik bedroht. Zu diesem Schluss kommen europäische Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler in einer neuen Studie, die erstmals das planetare Ausmaß der chemischen Verschmutzung angibt.

Mehr als 350.000 chemische Stoffe befinden sich weltweit im Umlauf. Hierzu zählen Kunststoffe, Pestizide, Industriechemikalien, Chemikalien in Produkten, Antibiotika und andere pharmazeutische Erzeugnisse. Eine ausreichende Bewertung und Regulierung dieser Stoffe ist aufgrund fehlender Daten häufig nur schwer möglich. [...].

Nahezu alle Grundchemikalien und Plastiksorten werden auf Basis von fossilen Rohstoffen hergestellt, vor allem Erdöl und Erdgas. Etwa alle 10-12 Jahre verdoppelt die globale Chemieindustrie ihre Produktion. Der deutsche Chemiekonzern BASF ist nach Umsätzen der weltweit größte Konzern. „Weiter ungebremst riskante Stoffe in die Umwelt zu pumpen wäre, wie mit offenen Augen auf einen Abgrund zuzurennen. Wir brauchen einen nachhaltigen Umbau der Chemieindustrie mit Chemikalien „Safe by design“, so eine BUND-Vertreterin. „Darüber hinaus muss die Produktion von Chemikalien und Plastik und der damit verbundene Ressourcenverbrauch erheblich reduziert werden. Ein erster Schritt dahin ist das Verbot von langlebigen Schadstoffen wie etwa Fluorchemikalien.“

[...]„Wir brauchen global verbindliche Vereinbarungen, um die chemische Verschmutzung zu stoppen. Und dafür braucht es, ähnlich wie bei Klima- und Artenschutz, ein neues völkerrechtlich verbindliches Übereinkommen für nachhaltiges Chemikalien-, Stoffstrom- und Abfallmanagement.“

## Informationen zur Studie: Planetare Belastungsgrenze für neue Substanzen

„Outside the Safe Operating Space of the Planetary Boundary for Novel Entities“, zu Deutsch „Außerhalb des sicheren Handlungsraums bei der planetaren Belastungsgrenze für neue Substanzen“, heißt die erste Studie, die das planetare Ausmaß der Umweltverschmutzung durch Chemikalien und Plastik quantifiziert. Erstellt von einem internationalen Forschungsteam von 14 Wissenschaftler\*innen aus Großbritannien, Schweden, Dänemark und der Schweiz.

Zur Bestimmung der Umweltbelastung, wurden verschiedene messbare Faktoren kombiniert, darunter rasant steigende Produktionsmengen für Chemikalien, das Ausmaß ihrer Freisetzung und welchen Anteil Stoffe mit gefährlichen Eigenschaften wie Langlebigkeit und Mobilität daran haben.

Fazit der Studie: Natürliche Prozesse sind nach Ansicht der Autor\*innen zunehmend beeinträchtigt und die Stabilität des Systems Erde gefährdet. Demnach hat die Menschheit im Umgang mit gefährlichen Stoffen den sicheren Handlungsraum verlassen und die planetare Belastungsgrenze überschritten. Es brauche eine nachhaltige Kreislaufwirtschaft, die den Einsatz von Primärrohstoffen erheblich reduziert sowie Obergrenzen für die Chemikalienproduktion.

BUND-Pressemitteilung (gekürzt) vom 04. Februar 2022

Vollständiges Dokument:

<https://www.bund.net/themen/aktuelles/detail-aktuelles/news/neue-studie-umweltverschmutzung-durch-chemikalien-und-plastik-hat-die-belastungsgrenzen-des-planeten-ueberschritten-natuerliche-lebensgrundlagen-der-menschheit-bedroht/>

Originalpublikation:

Persson, L. et al.,  
*Environmental Science & Technology* 2022 56 (3), 1510-1521, DOI: [10.1021/acs.est.1c04158](https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04158)



AWI-Studie:

## Die Auswirkungen von Plastikverschmutzung in den Ozeanen auf marine Arten, die biologische Vielfalt und Ökosysteme



Basstölpel (*Mons bassanus*) auf Helgoland „nutzen“ alte Netze als Nistmaterial (Photo: AWI)

Ein neuer, vom WWF in Auftrag gegebener Bericht liefert die bis heute umfassendste Darstellung des Ausmaßes der Plastikverschmutzung in den Meeren, deren Auswirkungen auf marine Arten und Ökosysteme und der voraussichtlichen Entwicklung dieser Trends in der Zukunft. Der Bericht der Forschenden des Alfred-Wegener-Institut Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung offenbart eine ernste und sich rasch verschärfende Situation, die sofortiges und konzertiertes internationales Handeln erfordert:

- Heute ist fast jede Art im Meer mit Plastikverschmutzung konfrontiert, wobei Forschende bei fast 90% der untersuchten Arten negative Auswirkungen beobachteten.
- Die Plastikverschmutzung ist nicht nur in die marine Nahrungskette eingedrungen, sondern beeinträchtigt auch ernsthaft die Produktivität einiger der wichtigsten marinen Ökosysteme wie Korallenriffe und Mangroven.
- Mehrere Regionen – darunter das Mittelmeer, das Ostchinesische und das Gelbe Meer – haben bereits kritische Verschmutzungs-Schwellenwerte überschritten, bei denen erhebliche ökologische Risiken auftreten. Aufgrund der

wachsenden Plastikproduktion wird erwartet, dass in den kommenden Jahren weitere Regionen hinzukommen werden.

- Selbst wenn die Plastikverschmutzung heute gestoppt werden würde, würde sich die Menge an Mikroplastik in den Meeren innerhalb der nächsten 30 Jahren mehr als verdoppeln – einige Szenarien gehen von einem 50-fachen Anstieg bis 2100 aus.

Der WWF fordert die Regierungen der Welt auf, dringend ein globales Abkommen zu verhandeln und zu verabschieden, um die allgegenwärtige und ständig wachsende Bedrohung des Lebens in unseren Ozeanen zu bekämpfen.

Download:

<https://www.awi.de/ueber-uns/service/presse/presse-detailansicht/die-plastifizierung-des-ozeans.html>

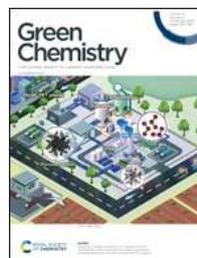


## PNAS Article: Pharmaceutical pollution of the world's rivers

Environmental exposure to active pharmaceutical ingredients (APIs) can have negative effects on the health of ecosystems and humans. While numerous studies have monitored APIs in rivers, these employ different analytical methods, measure different APIs, and have ignored many of the countries of the world. This makes it difficult to quantify the scale of the problem from a global perspective. Furthermore, comparison of the existing data, generated for different studies/regions/ continents, is challenging due to the vast differences between the analytical methodologies employed. Here, we present a global-scale study of API pollution in 258 of the world's rivers, representing the environmental influence of 471.4 million people across 137 geographic regions. Samples were obtained from 1,052 locations in 104 countries (representing all continents and 36 countries not previously studied for API contamination) and analyzed for 61 APIs. Highest cumulative API concentrations were observed in sub-Saharan Africa, south Asia, and South America. The most contaminated sites were in low- to middle-income countries and were associated with areas with poor wastewater and waste management infrastructure and pharmaceutical manufacturing. The most frequently detected APIs were carbamazepine, metformin, and caffeine (a compound also arising from lifestyle use), which were detected at over half of the sites monitored. Concentrations of at least one API at 25.7% of the sampling sites were greater than concentrations considered safe for aquatic organisms, or which are of concern in terms of selection for antimicrobial resistance. Therefore, pharmaceutical pollution poses a global threat to environmental

and human health, as well as to delivery of the United Nations Sustainable Development Goals.

Source: PNAS February 22, 2022 119 (8) e2113947119;  
<https://doi.org/10.1073/pnas.2113947119>



## Green Chemistry: Planetary metrics for the absolute environmental sustainability assessment of chemicals

**Abstract.** Environmental assessments in green chemistry often rely on simplified metrics that enable comparisons between alternative routes but fail to shed light on whether they are truly sustainable in absolute terms, viz. relative to the Earth's ecological capacity. To expand our currently limited knowledge of the extent to which chemicals are environmentally sustainable, here we analyse 492 chemical products through the lens of seven planetary boundaries representing critical biophysical limits that should never be exceeded. We found that most of them transgress these environmental guardrails, mainly the ones strongly connected to greenhouse gas emissions (i.e., climate change, ocean acidification and biosphere integrity). However, their levels of transgression fail to correlate with their carbon footprints, currently the focus of most studies, implying that chemicals entailing higher greenhouse gas emissions are not necessarily less environmentally sustainable in absolute terms. Our work points towards the need to embrace absolute sustainability criteria in current environmental assessments, which will require agreeing on how to allocate shares of the planet's ecological capacity among anthropogenic activities, including chemicals' production. This work's absolute environmental sustainability assessment (AESA) method, which could complement standard life cycle assessment approaches, might help experimental researchers working in green chemistry develop truly 'green' products. The AESA method should be taken as a starting point to devise holistic approaches for quantifying the absolute environmental impact of chemicals to guide research and policymaking more sensibly.

Tulus, V. et al., **Green Chem.**, 2021,23, 9881-9893, DOI  
<https://doi.org/10.1039/D1GC02623B>

## Strategie zur Bewertung der Sedimentqualität in der Schweiz

Studie im Auftrag des Bundesamts für Umwelt, Dezember 2021

### Zusammenfassung

**Einleitung:** Hier wird eine Strategie zur Überwachung und Qualitätsbewertung von Sedimenten auf der Basis ihres chemischen Zustands vorgestellt. Die Strategie bietet einen robusten Ansatz für die routinemässige Bewertung der Sedimentqualität. Sie umfasst ein Verfahren zur Probenahme und zur Probenvorbehandlung für die chemische Analyse. Zudem enthält die Strategie Sedimentqualitätskriterien (EQSsed) für relevante Schadstoffe sowie ein Bewertungssystem, welches sich an das Modul-Stufen-Konzept anlehnt.

**Studiendesign und Probenahmestrategie:** Es wird empfohlen, mehrere Proben zu einer Sammelprobe zusammenzuführen. Diese sollten pro Probenahmestelle an mindestens drei verschiedenen Orten im Abstand von mehreren Metern genommen werden. Bei den meisten Studienzielen und Fließgewässertypen wird empfohlen, für die Analyse die Sedimentfraktion <2mm zu verwenden. Dient die Sedimentüberwachung einer Trendanalyse und ist der Anteil an Feinsedimenten relativ gering, ist die Feinfraktion (< 63 µm) als Matrix für die Analyse angezeigt.

**Stoffauswahl:** Für die Analyse und Bewertung der Sedimentqualität wird eine Liste von 20 Stoffen vorgeschlagen. Diese Liste umfasst vier Metalle, vier Pestizide, zwei Arzneimittel, ein Bakterizid, ein Fluortensid, ein Phthalat, die Nonylphenole und Octalphenole, eine synthetische Moschussubstanz, eine chlorierte aliphatische Verbindung sowie die Stoffgruppen PCB, PAH und PBDE. Diese Liste eignet sich jedoch nicht für alle Fälle und sollte je nach Art des Wasserkörpers, der vorhandenen Belastungsquellen und der Untersuchungsziele verfeinert werden.

**Bewertung der Sedimentqualität:** Es wird ein mehrstufiger Ansatz vorgeschlagen. Stufe 1 besteht aus der chemischen Analyse der Stoffe und dem anschliessenden Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit Sedimentqualitätskriterien (EQSsed). Diese Sedimentqualitätskriterien werden aus ökotoxikologischen Wirkdaten abgeleitet und stellen Schwellenwerte dar. Werden diese Werte in Sedimenten überschritten, können schädliche Wirkungen auf die Sedimentlebewesen nicht ausgeschlossen werden. Je nachdem, wie hoch das Verhältnis aus der gemessenen Umweltkonzentration und dem EQSsed ist, kann die Sedimentqualität in eine von fünf Qualitätsklassen eingeteilt werden. Es wird empfohlen, die EQSsed als Screening-Instrumente oder Richtwerte einzusetzen. Konzentrationen unterhalb des EQSsed geben an, welche Chemikalien und Standorte unbedenklich sind. Überschreiten die Werte den EQSsed in Stufe 1, sollte jedoch

nach Möglichkeit eine detailliertere, standortspezifische Risikobewertung (Stufe 2) durchgeführt werden. Die dafür verfügbaren Methoden werden hier ebenfalls kurz diskutiert.

**Schlussfolgerung und Perspektive:** Die hier vorgeschlagene Strategie ist ein erster Schritt zu einer einheitlichen Bewertung der Sedimentqualität in der Schweiz. Sie baut auf Methoden auf, die bereits auf kantonaler Ebene angewendet werden, damit sich die bestehenden Daten so weit wie möglich weiterverwenden lassen können. Die Liste der für das Sedimentmonitoring vorgeschlagenen Stoffe wurde auf Basis einer vorherigen Priorisierung erstellt. Da es nur wenige Messdaten zur Konzentration der Stoffe in Schweizer Sedimenten gibt, wurden dazu unter anderem die unterschiedlichen Stoffeigenschaften verwendet. Künftig sollte diese Stoffliste auf Grundlage neuer Daten aus Monitoringkampagnen und aus der Zulassung der Stoffe überprüft und gegebenenfalls aktualisiert werden. Auch die EQSsed sollten angepasst werden, sobald neue wissenschaftliche Erkenntnisse vorliegen. Zudem sind künftige Studien sinnvoll, welche die Mischungstoxizität berücksichtigen und die Risikobewertung verfeinern.

Casado, C., Wildi, M., Ferrari, Benoit J.D., Werner, I. 2021. Strategie zur Beurteilung der Sedimentqualität in der Schweiz. Studie im Auftrag des Bundesamts für Umwelt. Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie, Lausanne.



### Vier neue SVHC-Stoffe auf der Kandidatenliste

Die ECHA hat vier neue Stoffe mit besonders besorgniserregenden Eigenschaften auf die Kandidatenliste aufgenommen. Damit enthält die Kandidatenliste nunmehr 223 Stoffe, wobei einige dieser Stoffe Gruppen von Chemikalien abdecken, sodass die Gesamtzahl der betroffenen Chemikalien höher ist.

Die ECHA hat die Kandidatenliste um folgende vier Stoffe erweitert: 6,6'-Di-tert-butyl-2,2'-methylendi-p-cresol (EG-Nr. 204-327-1, CAS-Nr. 119-47-1), Tris(2-methoxyethoxy)vinylsilan (EG-Nr. 213-934-0), CAS-Nr. 1067-53-4), (±)-1,7,7-Trimethyl-3-[(4-methylphenyl)methylen]bicyclo[2.2.1]heptan-2-on, das beliebige der einzelnen Isomere und/oder Kombinationen davon abdeckt (4-MBC) (keine EG-Nr., keine CAS-Nr.) und S-(Tricyclo(5.2.1.0<sub>2,6</sub>)deca-3-en-8(oder 9)-yl-O-(isopropyl oder isobutyl oder 2-ethylhexyl)-O-(isopropyl oder isobutyl oder 2-ethylhexyl)phosphordithioat (EG-Nr. 401-850-9, CAS-Nr. 255881-94-8).

6,6'-Di-tert-butyl-2,2'-methylendi-p-cresol wird in Kautschuk, Schmiermittel, Klebstoffen, Tinten und Kraftstoff verwendet und ist reproduktionstoxisch. Ebenso auch Tris(2-methoxyethoxy)vinylsilan, das in Gummi, Kunststoffen und Dichtstoffen

verwendet wird. 4-MBC ist endokrin wirksam und wird in Kosmetika eingesetzt. S-(Tricyclo(5.2.1.02,6)deca-3-en-8(oder 9)-yl-O-(isopropyl oder isobutyl oder 2-ethylhexyl)-O-(isopropyl oder isobutyl oder 2-ethylhexyl)phosphordithioat wurde aufgrund seiner PBT-Eigenschaften in die Kandidatenliste aufgenommen. Er findet in Schmierstoffen und Fetten Verwendung.



[https://www.reach-clp-biozidhelpdesk.de/DE/Home/Home\\_node.html](https://www.reach-clp-biozidhelpdesk.de/DE/Home/Home_node.html)



## Studie des Helmholtz-Zentrums Hereon: Verkehr emittiert viele kleinste Partikel

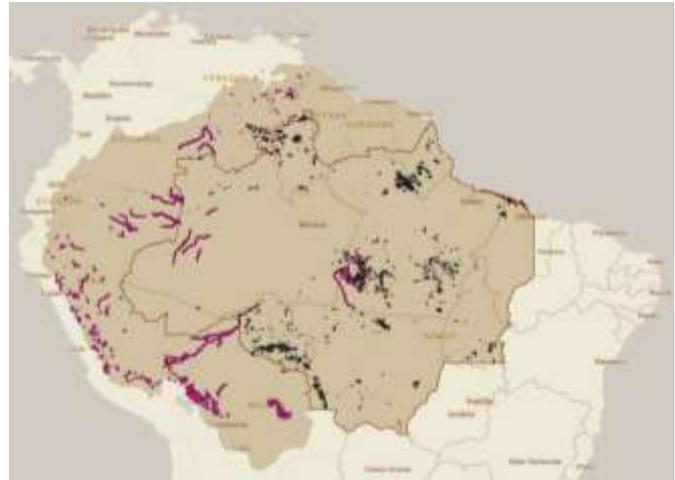
Forscher des Helmholtz-Zentrums Hereon haben im vergangenen Jahr Luftmessungen an verschiedenen verkehrsrelevanten Orten in Hamburg vorgenommen und dazu Modellierungen für die ganze Stadt erstellt. Das Ergebnis: Die Belastung durch ultrafeine Partikel (UFP), die generell als gesundheitsgefährdend eingestuft werden, ist lokal sehr hoch und weist in der Nähe von Fähren ähnlich hohe Werte wie an viel befahrenen Straßen auf. Die Ergebnisse der Studie sind im Fachjournal *Toxics* erschienen und lassen sich auf andere Hafenstädte übertragen.



Auch die Hamburger Fähren sorgen für erhöhte Werte von ultrafeinen Partikeln in der Luft. Foto: Hereon/ Matthias Karl

Pressemitteilung vom 18.02.2022 ([presse@hereon.de](mailto:presse@hereon.de))  
Originalpublikation (Open Access):  
Lauenburg, M. et al., *Toxics* **2022**, 10(1), 3;  
<https://doi.org/10.3390/toxics10010003>

## Brasiliens Präsident Bolsonaro legalisiert umweltzerstörenden und gesundheitsgefährdenden Goldabbau im Amazonasgebiet



Schwarze Markierungen: Legaler Goldabbau, violett: illegale Goldgewinnung (Geo-Plattform)



Berlin, 15.02.2022: Der brasilianische Präsident Jair Bolsonaro hat ein neues Dekret zum Goldabbau im Amazonasgebiet erlassen. Die Umweltschutzorganisation WWF kritisiert es als „Lizenz zum giftigen Goldrausch“. „Die Regierung Bolsonaros legalisiert faktisch den illegalen Goldabbau und zementiert dessen verheerende soziale, gesundheitliche und ökologische Folgen: Kinderarbeit, mit Quecksilber vergiftete Menschen, Tiere und Gewässer sowie zerstörte Wälder. Der Schutz des Amazonas und der Indigenen ist egal“, sagt Roberto Maldonado, Brasilien-Referent bei WWF zu dem am Montag veröffentlichten Dekret.

„Wir wissen von über 2.500 illegalen Goldminen in der Amazonasregion. Sie verseuchen die Gewässer im Amazonas jährlich mit rund 30 Tonnen Quecksilber. Die als sicher geltenden Grenzwerte werden dadurch durchschnittlich um das 34-Fache übertroffen. Das alles wird jetzt legal, ohne dass Gruppen wie die Riberinhos und Indigene dagegen ein Stimmrecht hatten“, unterstreicht Maldonado.

Die Verschmutzung mit Quecksilber im Amazonas ist bereits jetzt deutlich höher als bisher angenommen. Das zeigen die Daten einer Geo-Plattform, die von WWF, Oswaldo Cruz Foundation, Amazonian Scientific Innovation und weiteren Institutionen ins Leben gerufen wurde. Sie fasst Studien und andere Daten auf einer Landkarte zusammen, wodurch sich erstmals ein umfassendes Bild der Belastung von Mensch und Umwelt durch Quecksilber in der größten Regenwaldregion der Erde ergibt: 70 Prozent des im Bergbau verwendeten Quecksilbers gelangt in die Atmosphäre, 30 Prozent in den Boden und das Wasser. Das Gift gelangt zu den Menschen, weil sie Fische und belastete landwirtschaftliche Lebensmittel konsumieren. Dies führe zu drastischen Gesundheitsproble-

# Informationen

men, wie etwa chronischen Schäden an Organen und des Nervensystems, oder dauerhaften Hirnschäden bei unborenen Kindern. Teilweise werden hohe Belastungen aber auch in weit entfernten Orten Brasiliens wie Manaus, Cametá, Belém oder Tucuruí gefunden, wie die Plattform zeigt.

Für jedes Kilogramm Gold verbrauchen die Schürfer 1,3 Kilogramm Quecksilber, um das Edelmetall zu extrahieren. Dabei gelangt es meist vollständig und ungefiltert in die Umwelt. Laut offiziellen Statistiken werden in Brasilien jedes Jahr rund 100 Tonnen Gold produziert. Laut dem Nationalen Inventar der Quecksilberemissionen und -freisetzungen, das 2018 vom brasilianischen Ministerium für Technologie, Wissenschaft, Innovationen und Kommunikation veröffentlicht wurde, ist die illegale Produktion von Gold jedoch achtmal höher als die offizielle. Der Großteil des gewonnenen Edelmetalls wird exportiert, insbesondere in die Schweiz, wo zwischen 60 und 70 Prozent des weltweit geförderten Goldes landet.

<https://www.wwf.de/2022/februar/lizenz-zum-giftigen-goldrausch>



## Section Chemistry and the Environment (SCE) Young Scientist Event 2022, May 3, 10.00-16.00h

The event is for young environmental scientists to learn about job opportunities in chemical and chemical-related private companies.

### Goals of the Event

- Hear and discuss challenges for a career in industry
- Experience industry jobs during a site visit
- Get in contact with industry representatives and expand your network.

### Venue

Syngenta Research Center, Stein, Schaffhauserstrasse, 4334 Münchwilen

### Fees and Registration

Participation is free of charge.

However, registration via the website is mandatory:

[scg.ch/sce-yse22](http://scg.ch/sce-yse22)

Deadline: April 15, 2022.

This is an in-person event with a limited number of participants (40 registrations), and we trust that you will only register if you are able to attend.

### Program, May 3, 2022

- 10.00 Arrival & registration
- 10.20 Welcome message:  
Dr. Jérôme Cassayre, Syngenta
- 10.30 Keynote: Dr. Heike Laue, Givaudan  
*Replacing the need for in vivo animal testing - the use of alternative in vitro assays for environmental risk assessment of fragrance chemicals*
- 11:00 Panel discussion: Opportunities and challenges for environmental scientists in chemical industry  
Participants: Dr. Lucie Lovelle (Novartis), Dr. Steve Maund (Syngenta), Dr. Ludovic Vieille-Petit (DSM);  
Moderation: Leslie Fendt (Roche)
- 12.00 Lunch
- 13.00 Site tour at the Syngenta Research Center
- 14.30 Round tables: Meet industry representatives, discuss environmental sciences careers/job profiles in chemical industry (i.e., big companies, contractors, start-ups)
- 15.30 Wrap-up
- 15.45 End of program



We thank Syngenta Crop Protection for hosting the event and for sponsoring food and beverage.



## Neue Veröffentlichungen des Umweltbundesamtes

**UBA-Texte 07/2022:** Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen

In der Pilotstudie Kleingewässermonitoring wurden in ganz Deutschland Bäche in unmittelbarer Nachbarschaft zu landwirtschaftlich genutzten Flächen untersucht. Die Ergebnisse machen deutlich, dass Rückstände von Pflanzenschutzmitteln (PSM) regelmäßig bei Regen in bedenklichen Mengen in die angrenzenden Gewässer gespült werden:

In über 80% der untersuchten Bäche wurden PSM-Rückstände in zu hohen Konzentrationen nachgewiesen. Auch in jeder zweiten Wasserprobe überschritten Wirkstoffe die akzeptablen Konzentrationen, dabei waren 20 Wirkstoffe besonders auffällig. Biologische Untersuchungen zeigen, dass sich auch die Lebensgemeinschaften im Wasser in vier von fünf unter-

suchten Bächen in einem nur mäßigen bis schlechten Zustand befinden.

Download: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/umsetzung-des-nationalen-aktionsplans-zur-1>

---

**UBA-Texte 01/2022:** Umweltprobenbank des Bundes: Bericht für das Jahr 2020

Dieser Bericht fasst die wesentlichen Arbeiten der Umweltprobenbank des Bundes im Jahr 2020 zusammen.

Die Umweltprobenbank des Bundes unterstützt die Umsetzung des Vorsorgeprinzips mit einer wissenschaftlichen Infrastruktur, einer umfassenden Datenbasis zur Bestimmung und Bewertung des Ist-Zustandes der Umwelt und einer langfristigen Beobachtung der in der Umwelt stattfindenden chemischen, physikalischen und biologischen Entwicklungsprozesse. Dafür sammeln Fachleute Humanproben ausgewählter Standorte gemeinsam mit ökologisch repräsentativen Umweltproben, archivieren sie bei tiefkalten Temperaturen und führen Untersuchungen auf gesundheits- und umweltrelevante Stoffe durch. Auf diese Weise wird auch eine Kontrolle der Wirksamkeit umweltpolitischer Maßnahmen möglich, beispielsweise bei Beschränkungen der Verwendung von Stoffen.

Download: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/umweltprobenbank-des-bundes-0>

---

**UBA-Texte 177/2021:** Langzeittrends für Trifluoressigsäure in terrestrischen Umweltproben

Untersuchung von Pflanzenproben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) auf Trifluoressigsäure

In archivierten Blatt- und Nadelproben der Umweltprobenbank des Bundes wurden die Gehalte der persistenten und mobilen Substanz Trifluoressigsäure (TFA), dem Anion der Trifluoressigsäure, bestimmt. Die Messmethode wird beschrieben und validiert. Die TFA-Gehalte liegen überwiegend im zwei- bis dreistelligen µg/kg-Bereich (bezogen auf Trockengewicht), wobei die Blätter der Pyramidenpappel mit 1000 µg/kg die höchsten TFA-Gehalte aufweisen. Für beide Standorte der Pyramidenpappel und drei der vier Standorte der Rotbuche ergab sich ein statistisch signifikanter Anstieg TFA-Konzentration innerhalb des Untersuchungszeitraums von 1989 bis 2020. Auch die Ergebnisse für Nadelproben deuten auf einen Anstieg hin.

Download: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/langzeittrends-fuer-trifluoressigsaeure-in>

---

**UBA-Texte 161/2021:** Development of a specific OECD Test Guideline on Particle Size and Particle Size Distribution of Nanomaterials

The report describes the considerations, essential steps and organisational aspects of the development of the OECD Test Guideline for the determination of particle size and particle size distributions of nanomaterials. It gives furthermore insights into the selection, preparation and pre-validation of test materials used in an interlaboratory comparison and presents the results of this international laboratory comparison tests and their impact on the final version of the OECD Test Guideline. Upon adoption at OECD level, the Test Guideline for the determination of particle size and particle size distributions of nanomaterials will be available at the webpages of the OECD Test Guideline Programm.

Download: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/development-of-a-specific-oecd-test-guideline-on>

---

**UBA-Texte 155/2021:** Bauen und Sanieren als Schadstoffquelle in der urbanen Umwelt -Abschlussbericht

Der Bericht erläutert die Ergebnisse von Untersuchungen zur Stoffauslaugung durch Regen in zwei Berliner Neubaugebieten. Biozide aus Fassaden, Wurzelschutzmittel aus Dachbahnen, sowie Zink aus Dach und Fassade gelangten in Konzentrationen in den Regenkanal, die über Zielwerten für Gewässer liegen. Auch Transformationsprodukte der Biozide traten auf. Viele weitere Stoffe hingegen waren in ihrer Konzentrationshöhe unauffällig. Modellierung mit den erhobenen Daten zeigt, dass Emissionen aus Gebäudehüllen kleinere Gewässer, Boden und Grundwasser belasten. Vermeidung des Eintrages erfordert Änderungen in der Planung von Baugebieten. Empfehlungen für Planer\*innen sind in einem im Projekt entwickelten Leitfaden festgehalten.

Download: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/bauen-sanieren-als-schadstoffquelle-in-der-urbanen>

---

**Hintergrundpapier November 2021:** Chemikalieneintrag in Gewässer vermindern – Trifluoressigsäure (TFA) als persistente und mobile Substanz mit vielen Quellen

Quellen, Eintragspfade, Umweltkonzentrationen von TFA und regulatorische Ansätze

Trifluoressigsäure (TFA) ist ein mobiler und persistenter Stoff, der primär durch den Abbau verschiedener Fluorchemikalien in den Wasserkreislauf eingetragen wird und dort auf unabsehbare Zeit verbleibt. Bereits jetzt besteht eine hohe Grundbelastung vieler Gewässer mit TFA mit einigen regionalen Hotspots. Dieses Hintergrundpapier präsentiert aktuelle Daten und Abschätzungen zu Quellen, Eintragspfaden, Belastungen, Auswirkungen und Maßnahmen zu TFA. Es gibt einen Ausblick

auf erste Aktivitäten und Optionen zur umfassenden Minimierung von TFA-Einträgen in die Umwelt. Trotz Wissenslücken wird deutlich, dass kurzfristig eine konsistente Regulation und eine übergreifende Minimierungsstrategie auf den Weg gebracht werden müssen.

Download: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/chemikalieneintrag-in-gewaesser-vermindern>

---

**UBA-Texte 144/2021:** Methodik zur Anwendung von Non-Target Screening (NTS) mittels LC-MS/MS in der Gewässerüberwachung

Die Überwachung von Chemikalien in Gewässern ist angesichts der zunehmenden Vielzahl herausfordernd. Insbesondere für die frühzeitige Aufdeckung von Belastungen sind zuverlässige innovative Methoden notwendig

Basierend auf den bisherigen Arbeiten der Bundesanstalt für Gewässerkunde wurde in diesem Projekt der Einsatz der Non-Target-Methodik mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie für die Messung von Oberflächenwasserproben weiterentwickelt. Für Probenahme, Messung, Qualitätssicherung und Auswertung der großen Datensätze wurden praktische Empfehlungen abgeleitet und an zwei Messstellen der Bundeswasserstraßen erprobt. Mit der optimierten Methode gekoppelt mit einer Flüssigchromatographie können in Wasserproben mehr als 800 Verdachtsstoffe detektiert (Screening) und mit Hilfe von Auswertalgorithmen neue bisher unbekannte Spurenstoffe identifiziert werden. Dadurch ist es möglich, schneller und umfassender als mit der bisherigen Einzelstoffanalytik die zeitliche Dynamik, das Muster von Einträgen in Gewässer und deren Quellen zu identifizieren. Das NTS bietet daher für die chemische Gewässerüberwachung viele Anwendungsmöglichkeiten, besonders für die Priorisierung von umwelt- und gesundheitsrelevanten Chemikalien und die Identifizierung bisher nicht bekannter Umweltkontaminanten.

Download: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/methodik-zur-anwendung-von-non-target-screening-nts>

---

**UBA-Texte 136/2021:** Erfassung der ökologischen Auswirkungen des chemischen Pflanzenschutzes

Der alarmierende Rückgang der Biodiversität, insbesondere in der Agrarlandschaft, lässt Zweifel aufkommen, ob die derzeitige prospektive Risikoabschätzungs- und Registrierungspraxis von Pflanzenschutzmitteln (PSM), die zu Pflanzenschutz Zwecken eingesetzt werden, den gesetzlich vorgesehenen Schutz der Biodiversität gewährleistet. Als Hauptgrund dafür wird die allgemeine Intensivierung der Landwirtschaft genannt, die aus einem Komplex verschiedener Einflussfaktoren (z. B. Düngemiteleintrag, Monokulturen) besteht. Ein wichtiger Faktor ist dabei der derzeitige Einsatz von

PSM, die nachweislich negative Auswirkungen auf die Lebensgemeinschaften in landwirtschaftlichen Regionen haben. Die Auswirkungen der PSM auf die Biodiversität sind sowohl direkt als auch indirekt. Neben den direkten toxischen Wirkungen auf so genannte Nicht-Zielorganismen entstehen indirekte Effekte z. B. durch die Veränderung des durch Herbizide verursachten Konkurrenzverhältnisses zwischen Gräsern und Blütenpflanzen in der Vegetation als wichtige Primärproduzenten in der Nahrungskette. Folglich können die Wirkungen des chemischen Pflanzenschutzes in ihrer Gesamtheit nur durch retrospektive Ökosystembetrachtungen, d.h. durch Monitoringansätze, nachgewiesen werden. Da die Gemeinschaften im Freiland neben den bereits erwähnten PSM mit einem Komplex von verschiedenen Stressoren konfrontiert sind, müssen diese Stressoren in einem retrospektiven Ansatz ebenfalls berücksichtigt werden. Wir stellen hier das Konzept eines neuen, integrierten Monitoringansatzes vor, auf dessen Grundlage die ökologischen Auswirkungen des PSM-Einsatzes in der Agrarlandschaft Deutschlands untersucht und bewertet werden sollen. Dabei sollen Synergien genutzt werden, indem das Monitoring auf den etablierten, bundesweiten repräsentativen Stichprobenflächen durchgeführt und in die bestehenden Monitoringaktivitäten (z. B. Monitoring häufiger Brutvögel) integriert wird. Der geplante modulare Aufbau, d. h. die schrittweise Umsetzung einzelner Monitoring-Einheiten (Ermittlung stofflicher Belastung bzw. die Untersuchung verschiedener taxonomischer Gruppen) werden aufgezeigt.

Download: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/integriertes-monitoring-in-der-agrarlandschaft>

---

**UBA-Texte 128/2021:** Kunststoffe in Böden

Kunststoffe sind vielseitig einsetzbar und erleichtern uns das Leben in vielen Bereichen. Zum Problem können Kunststoffe werden, wenn sie in die Umwelt gelangen und dort von Organismen aufgenommen und in die Ökosysteme eingetragen werden. Folgen der Verunreinigungen mit großen Kunststoffteilen wie Plastiktüten sind offensichtlich, doch auch das kaum sichtbare Mikroplastik birgt Risiken für die Umwelt und die menschliche Gesundheit. Denn einmal in die Umwelt eingetragen, kann Mikroplastik kaum zurückgeholt werden. Der vorliegende Bericht zeigt den Sachstand zum Vorkommen von Kunststoffen in Böden, erläutert die Folgen für die Böden, angrenzenden Medien, Pflanzen und Menschen. Er benennt bereits laufende Maßnahmen, um Kunststoffeinträge in die Böden wirksam zu reduzieren. Darüber hinaus adressiert er, neben dem Forschungsbedarf, den notwendigen weiteren Handlungsbedarf.

Download: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/kunststoffe-in-boeden>

## Unsere neuen Mitglieder

Neuaufnahmen in die Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie vom 9.11.2021 bis 14.02.2022

Brink, Moritz (M.Sc.), FG-Eintritt: 13.01.2022

Busenius, Lena, FG-Eintritt: 02.12.2021

Fuhl, Franziska, FG-Eintritt: 01.02.2022

Gnirß, Regina, FG-Eintritt: 30.11.2021

Göckener, Bernd (Dr.), FG-Eintritt: 28.01.2022

Hilzendegen, Luka (B.Sc.), FG-Eintritt: 19.01.2022

Hümmler, Anna Elisabeth, FG-Eintritt: 09.11.2021

Kraus, Sophie, FG-Eintritt: 26.01.2022

Mederer, Bernadette, FG-Eintritt: 24.01.2022

Niedens, Jan (M.Sc.), FG-Eintritt: 07.02.2022

Przibilla, Anna, FG-Eintritt: 13.12.2021

Ranft, Ekaterina, FG-Eintritt: 10.11.2021

Sallier de la Tour, Nicole, FG-Eintritt: 13.12.2021

Schlottmann, Hannes (B.Sc.), FG-Eintritt: 19.01.2022

Schöpel, Miriam (Dr.), FG-Eintritt: 11.01.2022

Teichmüller, Malte, FG-Eintritt: 24.01.2022

Ulke, Jessica, FG-Eintritt: 29.11.2022

Werner, Nils, FG-Eintritt: 04.01.2022

Ziegler, Richard, FG-Eintritt: 08.12.2021

## Geburtstage

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

### Geburtstagsliste April bis Juni 2022

#### 60 Jährige

Dr. Klaus Peter Stengele, , Geburtstag 01.04.1962

Prof. Dr. Matthias Beller, Geburtstag 11.04.1962

Dagmar Steiner (Dipl. Chem.), Geburtstag 30.04.1962

Dr. Ruth Ellerbrock, Geburtstag 15.05.1962

Dr. Christoph Hafner, Geburtstag 16.06.1962

#### 65 Jährige

Prof. Dr. Peter Wiesen, Geburtstag 17.04.1957

Ralf Babatz (Dipl. Chem.), Geburtstag 25.04.1957

Dr. Hans Peter Ewinger, Geburtstag 16.05.1957

Dr. Imke Jensen, Geburtstag 17.05.1957

Dr. Roland Wittmann, Geburtstag 17.05.1957

Dr. Michael Schell, Geburtstag 11.06.1957

#### 70 Jährige

Dr. Burkhard Schulz, Geburtstag 18.05.1952

Dr. Udo Noack, Geburtstag 29.05.1952

Prof. Dr. Wolfgang Schwack, Geburtstag 05.06.1952

#### 75 Jährige

Prof. Dr. Ing Heinz Köser, Geburtstag 19.04.1947

Dr. Johann Vasgyura, Geburtstag 28.04.1947

Prof. Dr.med Albert Rettenmeier, Geburtstag 19.06.1947

#### 85 Jährige

Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter, Geburtstag 20.05.1937