



Mitteilungen der Fachgruppe

Umweltchemie und Ökotoxikologie

Gesellschaft Deutscher Chemiker

- Untersuchung der PFAS-Immobilisierung
- Screening nach bromierten Flamm-
schutzmitteln
- Bildgebende
MALDI-MS und
Nanodispensing
- Kurz vorgestellt:
Instrumentelle Analytik und Analytische
Chemie Hochschule Emden-Leer und
Microplastic Research at CEN, Uni Hamburg
- Kurznachrichten, Personalien und ein
Sommerpecial



3/2022

28. Jahrgang, September 2022 ISSN 1618-3258

Impressum

Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie

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

Redaktion:

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

Abkürzung:

Mitt Umweltchem Ökotox

Design/ Technische Umsetzung:

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

ISSN: 1618-3258

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

Titelbild:

Emden – Stadt der „Umwelt 2022“ (©:Bastian Rothe, DAAD)

Editorial

82 Editorial

Originalbeiträge

- 83 **T. Bierbaum et al.:** Experimentelle Methoden zur Untersuchung der PFAS-Immobilisierung
- 88 **M. Petri et al.:** Screening nach bromierten Flammschutzmitteln und anderen persistenten organischen Verbindungen in Filterschlamm aus der Trinkwasseraufbereitung am Bodensee
- 93 **Zhe Pan et al.:** Bildgebende MALDI-MS und Nanodispensing als Werkzeuge für die wirkungsbezogene HPTLC-Analytik - Ein Zwischenbericht

Aus der Fachgruppe

98 Bericht aus dem Fachgruppenvorstand

Kurz vorgestellt

- 98 Professur für Instrumentelle Analytik und Analytische Chemie, Fachbereich Technik, Hochschule Emden-Leer
- 100 Arbeitsgruppe Microplastic Research at CEN, Universität Hamburg

Informationen

Kurznachrichten

- 102 ES&T article: Outside the safe operating space of a new planetary boundary for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)
- 102 LfU: Vorläufige Leitlinien zur Bewertung von PFAS-Verunreinigungen in Wasser und Boden
- 103 Wie reagieren Zellen auf Mikro- und Nanoplastik?
- 103 Endstation Tiefsee: Mikroplastik belastet Meeresgrund noch stärker als angenommen
- 104 The „Cryosphere“ article: First evidence of microplastics in Antarctic snow
- 104 European Commission to introduce tighter control of F-gases and ODS
- 105 International Day of Clean Air for blue skies
- 106 UN Ocean Conference 2022: 198 countries adopt the Lisbon Declaration
- 107 Mapping unknown chemical contaminants in Swiss waters
- 108 EUA: Schadstoffbelastung verursacht 10 % aller Krebsfälle in Europa
- 109 Pesticides and environmental injustice in the USA
- 109 UN General Assembly declared Environmental Rights and Governance
- 110 EFSA: Bees and pesticides: draft guidance update for public consultation
- 110 EU-Bürgerinitiative fordert verbindliche Pestizidreduktion in Deutschland und Europa
- 111 Neue Veröffentlichungen aus dem Umweltbundesamt

Sommerspecial

- 113 Geheimnisse des Steinkreises von Brodgar

Personalien

- 114 Eintritte in die FG 13.05. bis 22.08.2022
- 114 Geburtstage 4. Quartal 2022

Liebe Mitglieder der Fachgruppe „Umweltchemie und Ökotoxikologie“,

während des Schreibens dieses Editorials sind draußen 35 °C und statt „Wann wird's mal wieder richtig Sommer“ läuft „Ich will zurück nach Westerland“ hoch und runter. Das Meer ist im Sommer für viele ein Sehnsuchtsort, an den man sich hin wünscht, während man bei strahlender Sonne am Schreibtisch oder im Labor schwitzt.

Die gute Nachricht für die Fachgruppe ist: Der Ausrichtungsort unserer diesjährigen Jahrestagung – Emden – liegt an der Nordsee. Das wissenschaftliche Programm ist zusammengestellt und wir freuen uns jetzt schon auf viele spannende Themen und eine kühle Meeresbriese. Einige davon haben auch mit dem Meer zu tun, denn das Meer ist natürlich neben einem Urlaubsziel auch ein spannendes Forschungsgebiet.

Beide Plenarvorträge auf der Jahrestagung beschäftigen sich mit Verschmutzungen, die im Meer eine große Rolle spielen. Am Dienstag geht es in dem Vortrag von Prof. Dr. Edmund Maser von der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel um die toxikologischen Risiken versenkter Kriegsmunition. Ein Problem, das uns weltweit leider noch lange beschäftigen wird und in der Nord- und Ostsee eine große Rolle spielt. Neben der Gefahr unkontrollierter Detonationen verteilen sich diese Stoffe im Meer und können sich in der maritimen Nahrungskette anreichern. So wirken sie sich negativ auf verschiedenste Wasserorganismen wie Seeigel, Garnelen, Muscheln und Fische aus, und durch den Verzehr kontaminierter Meeresfrüchte gefährden sie die menschliche Gesundheit. Um Verschmutzungen mit Plastik geht es in dem Plenarvortrag am Mittwoch von Dr. Gunnar Gerds vom Alfred-Wegener-Institut. Mikroplastik tauchte auch schon in unserem Editorial zu unseren Mitteilungen 3/2019 auf und ist immer wieder in Beiträgen in den Mitteilungen zu finden. Das allseits beliebte Beispiel zur Verteilung von Plastikentern in den Weltmeeren ist übrigens fast so alt wie unsere Fachgruppe. Im Januar 1992 gingen fast 30.000 Plastiktiere in der Nähe von Hawai'i über Bord und zeigen seitdem auf sehr eindrückliche Art und Weise, wie sich Verschmutzungen weltweit über die Meere verteilen können. Der Runde Tisch Meeresmüll diskutiert mit vielen Akteuren regelmäßig zu Lösungen für den Müll in den deutschen Meeren: <https://www.muell-im-meer.de/>.

Bei den chemischen Verschmutzungen sind in der Welt der Umweltchemie und Ökotoxikologie UV-Filter und ihre Auswirkungen immer wieder ein Thema. In den Beiträgen der GDCh zu UV-Filtern auf der Seite „Faszination Chemie“ haben diese Erkenntnisse ihren Weg leider noch nicht gefunden. Auf der nächsten Vorstandsklausur der GDCh werden wir uns dafür einsetzen, dass auch die negativen Auswirkungen von Chemikalien bei den Themen auf der Seite dargestellt werden, um ein komplettes Bild abzuliefern. Bei dem Artikel zu Glyphosat ist dies beispielsweise besser gelungen. Wenn Ihnen auf den Seiten etwas auffällt, sagen Sie uns gerne

Bescheid. Auf unterhaltsame Art und Weise nähert sich übrigens ein aktueller Artikel in den Nachrichten aus der Chemie dem Sonnenschutz: <https://gdch.app/article/blau3-blueht-der-ozean-4127273>



Spurensuche im Watt (Quelle: S. Wieck)

Doch im Meer gibt es nicht nur Verschmutzungen zu entdecken, auch viele chemische Innovationen stammen aus dem Meer. So wurde beispielsweise das Zytostatikum Cytarabin in Schwämmen entdeckt und Muscheln dienen als Ideengeber für Klebstoffe. Algen übernehmen Funktionen als Nahrungsmittel oder auch als Energielieferant.

Falls Sie in Emden also im Rahmenprogramm an einer Wattführung teilnehmen, halten Sie die Augen auf – am und im Meer gibt es immer etwas zu entdecken. Wir freuen uns darauf, Sie in Emden wieder persönlich treffen zu können, und wünschen Ihnen nun eine spannende Lektüre der Mitteilungen!

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



Experimentelle Methoden zur Untersuchung der PFAS-Immobilisierung

Thomas Bierbaum¹ (thomas.bierbaum@iws.uni-stuttgart.de),

Norbert Klaas¹ (norbert.klaas@iws.uni-stuttgart.de), Claus Haslauer¹ (claus.haslauer@iws.uni-stuttgart.de),

Jürgen Braun¹ (juergen.braun@iws.uni-stuttgart.de), Frank Thomas Lange² (frankthomas.lange@tzw.de),

Frank Sacher² (frank.sacher@tzw.de)

¹ Universität Stuttgart, IWS/VEGAS, Stuttgart

² TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Zusammenfassung

Die Immobilisierung von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) durch Bearbeitung von kontaminiertem Bodenmaterial mit Agentien wird als effektive Maßnahme zur Reduzierung des Schadstofftransports an belasteten Standorten diskutiert. Die experimentelle Vorgehensweise zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung ist jedoch noch nicht einheitlich geregelt. Um der Frage, welche Laborversuche hierfür geeignet sind, nachzugehen, wurden im Projekt „PFAS-Immo“ mehrere Immobilisierungsmaßnahmen in Laborversuchen auf verschiedenen Skalen und bei unterschiedlichen Sättigungsbedingungen untersucht: Es wurden Schüttelversuche („Infinite Sink“), gesättigte Säulenversuche sowie variabel-gesättigte Lysimeter betrieben. In allen Versuchstypen wurde in Böden mit aktivkohlebasierenden Zusatzstoffen eine deutliche Reduktion des PFAS-Austrags festgestellt. Dabei wurden langkettige PFAS wirksamer und nachhaltiger adsorbiert als kurzkettige Verbindungen. In Säulen- wie auch in Lysimeterversuchen wurde eine verzögerte Freisetzung von kurzkettigen Substanzen beobachtet, die vermutlich durch Transformationsprozesse initiiert wurde. Die Kombination verschiedener experimenteller Methoden (gesättigte/ungesättigte Bedingungen) und der Vergleich von Elutionsdaten sind bei der Bewertung von Immobilisierungsmaßnahmen zu empfehlen. Für die Untersuchung von Langzeiteffekten sind ausreichend lange Versuche nötig.

Einleitung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind heute aufgrund ihrer Persistenz („forever chemicals“) sowie der bioakkumulierenden und toxischen Eigenschaften mancher Vertreter als großes und langfristiges Umweltproblem erkannt. Eine besondere Herausforderung ist dabei, dass die Substanzklasse der PFAS aus mehreren Tausend Verbindungen besteht (>4700 sog. PFAS-bezogener CAS-Nummern, lt. OECD), von denen bisher lediglich ca. 20 in der Routineanalytik quantifiziert werden. Ein Teil der perfluorierten Endprodukte entsteht dabei in Transformationsprozessen aus polyfluorierten Präkursoren.

PFAS sind ubiquitär verbreitet mit Bodenhintergrundgehalten von circa 0,1 – 5 µg/kg. Neben deutschlandweit hunderten Schadensfällen nach Einsatz von Löschschaum oder bei Galvaniken sind auch flächenhafte Einträge zu verzeichnen. Im Raum Rastatt/Baden-Baden befindet sich der flächenmäßig größte PFAS-Schadensfall Deutschlands (Klatt, 2022; Bugsel

et al., 2022 u. a.). Dort wurde vor über einem Jahrzehnt mit Papierschlämmen verunreinigter Kompost auf landwirtschaftliche Flächen aufgebracht. Über 1200 ha sind seither unterschiedlich stark mit PFAS kontaminiert. Dies führt zu starken Einschränkungen der landwirtschaftlichen Nutzung und zu einer Beeinträchtigung der Grundwasserqualität.

Die großflächige Belastung, die damit verbundenen hohen Kosten sowie fehlende Erfahrung im Umgang mit den chemisch und thermisch stabilen perfluorierten Verbindungen erschweren die Anwendung von Bodensanierungsmaßnahmen. Eine Schadstoffimmobilisierung im Bodenmaterial wird als effektive Maßnahme zur Reduzierung der PFAS-Verlagerung diskutiert. Ein in-situ-Immobilisierungsverfahren sieht die Einmischung von Additiven mit einer hohen Sorptionskapazität in den Oberboden vor, um die Elutionskonzentration im Grundwasser zu vermindern und die ursprüngliche Nutzung (beispielsweise als landwirtschaftliche Fläche) wieder zu ermöglichen. Die Verfestigung und somit eine Reduzierung der hydraulischen Durchlässigkeit des Bodenmaterials stellt einen weiteren Immobilisierungsansatz dar – beispielsweise zur Verwendung des kontaminierten Bodenmaterials in Lärmschutzwällen. Im Projekt „PFAS-Immo“ (gefördert vom Umweltministerium Baden-Württemberg im Rahmen des Forschungsprogramms BWPLUS) wurden entsprechende Bodenmischungen untersucht.

Bisher wurde über die PFAS-Immobilisierung in Bodenmischungen nur in wenigen begutachteten (peer reviewed) Veröffentlichungen berichtet, Berichte über Feldapplikationen sind selten zu finden (Hale et al., 2017; Söregard et al., 2021; Bräunig et al., 2021; Kabiri et al., 2021; McDonough, 2022). Meist wird bei aktivkohlebasierenden Immobilisierungsprodukten von einer hohen Sorptionswirkung berichtet. Eine allgemeine Vorgehensweise zur Untersuchung und zum Nachweis der nachhaltigen Wirksamkeit von Immobilisierungsmaßnahmen gibt es jedoch bisher nicht. So unterscheiden sich beispielsweise die Versuchsmethoden und der Parameterumfang in der Einzelstoffanalytik. Im Projekt „PFAS-Immo“ wurden zur Untersuchung der PFAS-Desorption aus den Bodenmischungen Versuche auf verschiedenen Skalen (Batchversuche, Säulenversuche, Lysimeter) und unter verschiedenen Sättigungsbedingungen durchgeführt. Das vorrangige Ziel war dabei die Entwicklung einer Methode zur Untersuchung unterschiedlicher PFAS-Immobilisierungsansätze in Böden.

Methoden

Ein PFAS-belasteter Oberboden aus dem Landkreis Rastatt, Baden-Württemberg, wurde als Ausgangsmaterial (N-1) für verschiedene Immobilisierungsansätze verwendet. Nach der Bodenprobennahme ergab die Feststoffanalyse nach methanolischer Extraktion in Anlehnung an DIN 38407-42 einen PFAS-Gehalt von circa 800 µg/kg (Summe der 27 analysierten Einzelsubstanzen) mit hohen Anteilen von PFDA und PFOS (jeweils > 200 µg/kg). Die Analyse des Summenparameters EOF ergab einen methanolisch extrahierbaren organisch gebundenen Fluorgehalt von circa 1500 µg/kg; dies deutet auf einen hohen Anteil an polyfluorierten Vorläufersubstanzen (Präkursoren) hin. Durch die Analyse mehrerer polyfluorierter Alkylphosphatester (PAP) sowie Perfluoroktansulfonamidoethanol-basierte Phosphatester (SAMPAP) konnte festgestellt werden, dass diese Vorläufersubstanzen den Großteil der Kontamination darstellen (Nürnberg et al., 2018).

Basierend auf dem Bodenmaterial N-1 wurden Immobilisierungsansätze (R-1 bis R-4) mit verschiedenen Applikationsmöglichkeiten hergestellt: Mischungen R-1 und R-2 enthalten zusätzlich ca. 2,5 M-% aktivkohlebasierte Additive, R-3 ist ein zement- und bentonithaltiger Flüssigboden (mit ca. 93 M-% N-1), R-4 ist ein Beton mit belastetem Bodenmaterial als Zuschlagsstoff (ca. 6 M-%). Die verwendeten Rezepturen wurden in enger Zusammenarbeit mit Vertretern der Kiesindustrie festgelegt.

Zur Untersuchung der Elutionscharakteristiken und zur Entwicklung einer experimentellen Methode für Immobilisierungsansätze wurden Laborversuche auf verschiedenen Skalen durchgeführt, Batchversuche, gesättigte Säulenversuche sowie variabel-gesättigte Lysimeter. Die Batchversuche wurden nach der „Infinite-Sink“-Methode durchgeführt (Wege, 2005). Dabei handelt es sich um einen Schüttelversuch, bei dem Boden und Wasser im Verhältnis von ca. 1:5 in einer Glasflasche geschüttelt werden. Um die Desorptionsrate (Übergang vom Boden in die Wasserphase) während des Versuchsverlaufs auf möglichst hohem Niveau zu halten, steht ein Sorbens (Aktivkohlegranulat) in dauerhaftem Kontakt mit der Wasserphase. Die gelösten Stoffe adsorbieren an der Aktivkohle und werden somit kontinuierlich der Wasserphase entzogen. Das Wasser-Feststoff-Verhältnis spielt bei diesem Verfahren keine Rolle (außer evtl. für ultrakurzkettenige PFCA (TFAA, PFPrA), die aber in diesen Proben nicht untersucht wurden). Die Desorption der PFAS wird durch regelmäßigen Austausch und Extraktion des Sorbens analysiert. Eine vierfache Heißextraktion zur Analyse der adsorbierten Substanzen ergab Wiederfindungen von 80 – 120 %.

Zur Beurteilung der Beschaffenheit von Grund- und Sickerwasser wird derzeit in der Regel ein Säulenversuch nach DIN 19528 angewandt (siehe auch Röhler et al., 2021). Daran angelehnt wurden im Forschungsvorhaben gesättigte Elutionsversuche in Glassäulen (ID = 9 cm, L = 55 cm) mit regelmäßigen Probennahmen durchgeführt. Da die Erfassung von

Langzeiteffekten bei Immobilisierungen wichtig ist, wurden die Versuche bis zu hohen Wasser-Feststoff(WF)-Verhältnissen betrieben.

Die variabel-gesättigten Bedingungen in den Lysimetern kommen den Feldverhältnissen am nächsten. In den Glaszylindern mit einem Innendurchmesser von 60 cm wurden jeweils circa 180 kg der belasteten Bodenmaterialien eingebaut. Die Lysimeter wurden mit einer Wasserzugabe von 500 bis 1000 mm/a betrieben, die somit über der Grundwasserneubildung im Feld (circa 300 mm/a) liegt.

Die Elutionscharakteristik und die Feststoffgehalte in den Bodenmischungen wurden durch verschiedene analytische Methoden ermittelt. Die Messung von Zielverbindungen mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie-Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-MS-MS) wurde durch die Bestimmung der summarischen Parametern EOF (extrahierbares organisch gebundenes Fluor) und AOF (adsorbierbares organisch gebundenes Fluor) sowie mit dem Total Oxidizable Precursor (TOP)-Assay ergänzt. Insbesondere sollte die Langzeitstabilität der Immobilisierungsmaßnahmen untersucht werden. In den gesättigten Säulen- und den variabel-gesättigten Lysimeterversuchen (siehe Abbildung 1) war daher eine lange Versuchsdauer mit entsprechend hohen Wasser-Feststoff-Verhältnissen (in den gesättigten Versuchen > 20 L/kg) notwendig, um damit auch Langzeitprognosen zu ermöglichen.



Abb. 1: Der Versuchsstand mit Lysimeter (vorne) und gesättigten Säulenversuchen (hinten) bei VEGAS, Universität Stuttgart.

Begleitend wurden mit HYDRUS-1D numerische Modelle angewendet, um Eluatkonzentrationen für größere Zeitskalen zu berechnen. Stofftransportrelevante Modellparameter (Kd-Werte und weitere Modellparameter) wurden für ausgewählte PFAS (PFBA, PFOA, PFOS) in eindimensionalen Simulationen kalibriert. Verschiedene Sorptionsmodelle, die beispielsweise auch die zeitabhängige Sorption im Nichtgleichgewichtszustand betrachten, stehen dabei zu Verfügung.

Ergebnisse und Diskussion

In den Säulenversuchen mit N-1 wurden zu Versuchsbeginn Konzentrationen von bis zu 100 µg/L im Eluat nachgewiesen, die Verbindungen mit den höchsten Konzentrationen waren PFOA, PFDA und PFOS. Über den gesamten Versuchsverlauf (bis zu 142 Tage, WF ≈ 70 L/kg) wurden im Eluat ca. 520 µg/kg ΣPFAS (eluierte Masse normiert auf Bodenmasse) ausgetragen. Die PFAS-Konzentration im Eluat nimmt dabei zwar stetig ab (Abbildung 2), beispielsweise sinkt jedoch die PFOA-Konzentration erst bei WF > 40 L/kg unter den GFS-Wert von 100 ng/L. Bei einer Grundwassererneubildungsrate von 300 mm/Jahr entspräche dies im Feld ungefähr 80 Jahren (ohne Berücksichtigung von Transformationsreaktionen und möglicher zusätzlicher PFOA-Freisetzung).

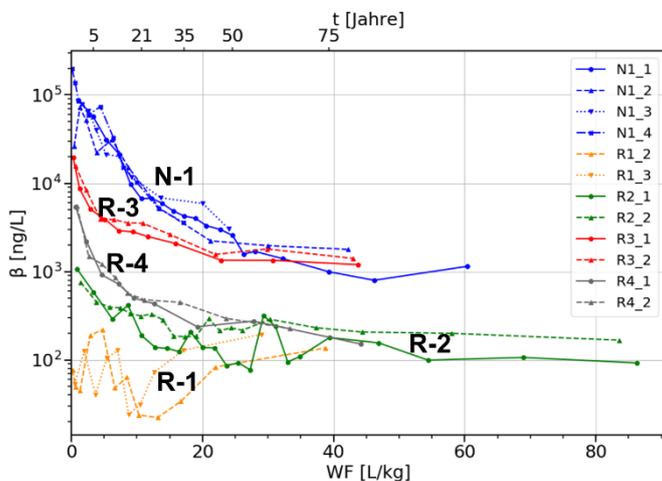


Abb. 2: Eluatkonzentrationen β (Summe der Konzentrationen der PFAS-Einzelsubstanzen) in den gesättigten Säulenversuchen in Abhängigkeit vom Wasser-Feststoff-Verhältnis (WF). Die zeitliche Entsprechung im Feld ist am oberen Rand des Diagramms angegeben.

In den mit aktivkohlehaltigen Reagenzien behandelten Böden (R-1 und R-2) wird in den Säulenversuchen eine deutlich reduzierte Elution der PFAS beobachtet: Im Vergleich zum unbehandelten Boden liegen die Eluatkonzentrationen (Summe der Konzentrationen der analysierten Einzelsubstanzen) zu Beginn bis zu einem Faktor 1000 niedriger (R-1 und R-2, Abbildung 2), die eluierten Stoffmengen betragen weniger als 4 %. Die Infinite-Sink-Versuche zeigen ein ähnliches Verhalten, jedoch liegen hier die Desorptionsraten methodenbedingt (Schüttelversuch) höher als in den Säulenversuchen. Dies wird insbesondere bei den Versuchen mit den behandelten Materialien deutlich: Vor allem die Desorption von langkettigen Verbindungen liegt im Batchversuch höher als im Säulenversuch.

Sowohl beim Infinite-Sink- als auch beim Säulenelutionsverfahren ist zu erkennen, dass die Immobilisierungseffektivität der Einzelverbindungen variiert. Bei den kurzkettingen Carbonsäuren (PFBA, PFPeA) ist eine geringere Sorptionswirkung zu beobachten als bei Verbindungen mit Kohlenstoffkettenlängen von 6 bis 12 (PFHxA bis PFDODA, Abbildung 3). Bei der Elution der zementhaltigen Bodenmischungen R-3 und R-4 (alkalische

Eluate) werden höhere desorbierte Massen der kurzkettingen Carbonsäuren (PFBA, PFPeA, PFHxA) beobachtet als aufgrund des jeweiligen N-1-Anteils zu erwarten wäre. Zusätzlich zur erhöhten Desorption werden hier Transformationsreaktionen vermutet, die abiotisch oder in der Kombination abiotisch/biotisch (d. h. alkalische Hydrolyse, z. B. von Fluor-telemeralkohol-basierten Präkursoren, gefolgt von oxidativen Prozessen) polyfluorierte Substanzen in mobile Carbonsäuren mit verschiedenen Kettenlängen überführen.

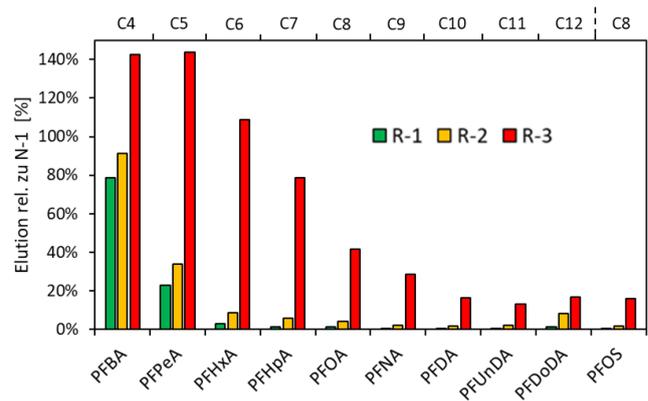


Abb. 3: Elution von Einzelsubstanzen im Säulenversuch in den behandelten Böden (R-1, R-2, R-3) in Vergleich zur beobachteten Elution in N-1. In der oberen x-Achse sind die Kettenlängen der Alkylsäuren angegeben.

Ein besonderes Elutionsverhalten wird bei den behandelten Böden R-1 und R-2 in den variabel-gesättigten Lysimeterversuchen beobachtet. Hier findet eine verzögerte PFBA-Elution statt (Abbildung 4), die so in den übrigen Versuchsmethoden nicht nachgewiesen werden konnte. Zwar wird auch in den gesättigten Säulenversuchen eine verzögerte Elution von kurzkettingen Verbindungen beobachtet, jedoch bei deutlich niedrigeren Konzentrationen und höheren WF-Verhältnissen. Da die Elution in beiden Versuchsskalen ähnliche zeitliche Raten aufweist, könnten (zeitabhängige) biotische oder abiotische Transformationsprozesse beteiligt sein.

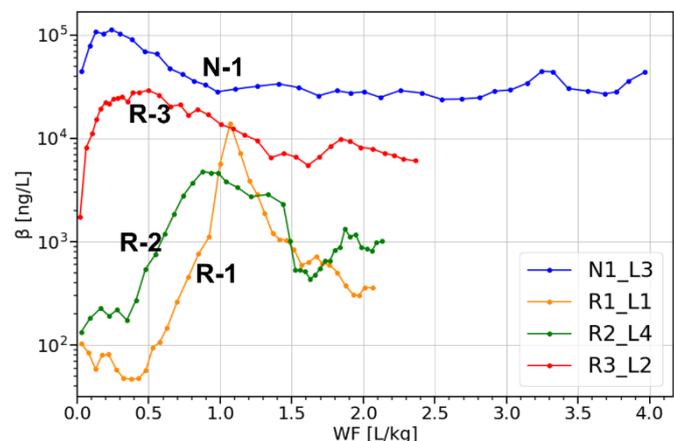


Abb. 4: Eluatkonzentrationen β (Summe der 27 analysierten Einzelsubstanzen) aus den Lysimeterversuchen mit den verschiedenen Bodenmischungen.

Im Vergleich der Elutionsdaten wird zudem deutlich, dass langkettige Verbindungen (bei gleichem WF-Verhältnis) im Lysimeter stärker retardiert werden. Zum Teil ist das auf den Tensidcharakter der PFAS (hydrophiler Kopf und hydrophobe Kohlenstoffkette) und dadurch eine zusätzliche Retardation durch Adsorption an Luft-Wasser-Grenzflächen zurückzuführen (siehe auch Brusseau et al., 2018). Für kurz-kettige Substanzen, die kaum an Bodenpartikel sorbieren und rasch mit dem Sickerwasser eluieren, z. B. PFBA, wird dieser Effekt nicht beobachtet.

Für die numerischen Simulationen wurde das Sorptionsmodell „two-site sorption“ gewählt, in dem eine sofortige (gemäß dem jeweiligen Verteilungsgleichgewicht nach Freundlich) und eine zeitabhängige (De-)Sorptions möglich ist. Das Modell kann die Elutionskurven in den gesättigten Säulenversuchen mit N-1 in guter Näherung darstellen. Die in einer „brute-force“-Kalibrierung bestimmten Parametersätze wurden basierend auf Elutionsdaten aus Versuchen mit unterschiedlichen Kontaktzeiten validiert. Ein stark nicht-konservatives Verhalten, das beispielsweise Elutionskurven wie bei den Lysimetern mit R-1 und R-2 ergibt, kann dabei jedoch ohne reaktive Prozesse kaum abgebildet werden.

In den Feststoffanalysen der unbehandelten und der behandelten Böden vor und nach den Versuchen wird deutlich, dass ein großer Anteil der Vorläufersubstanzen im Boden verbleibt (> 80 %). Untersuchungen des EOF bestätigen diese Beobachtung. Ein Teil dieser Vorläufersubstanzen sind polyfluorierte Alkylphosphatester (PAP) und Perfluoroktansulfonamidoethanol-basierte Phosphatester (SAmPAP). Vorläufersubstanzen und Zwischenabbauprodukte werden in geringen Gehalten auch in den Eluatproben gemessen. Diese werden bei Anwendung des TOP-Assays in messbare Endprodukte umgewandelt. Es hat sich gezeigt, dass die Vorläufersubstanzen größtenteils im Feststoff gebunden vorliegen, kaum verlagert werden und einen unbestimmten Quellterm für die mobileren perfluorierten Substanzen darstellen. Es wird vermutet, dass sich diese Transformationsprozesse auch auf die Langzeitstabilität von Immobilisierungsmaßnahmen auswirken können.

Fazit

In den verschiedenen Elutionsverfahren wird eine stark reduzierte Desorption in den aktivkohlebasierten Mischungen (R-1, R-2) festgestellt. Bei Betrachtung der Desorption der Einzelsubstanzen ergeben sich vergleichbare Charakteristiken in den Infinite-Sink- und den gesättigten Säulenversuchen, die auf eine stoffspezifisch unterschiedlich starke Sorption in R-1, R-2 und R-3 schließen lassen. Bei den zementhaltigen Böden deuten zudem höhere Gehalte an kurz-kettigen PFAS im Eluat auf abiotische Transformationsprozesse hin. Bei den Infinite-Sink-Versuchen wird vor allem bei den behandelten Böden methodenbedingt eine höhere PFAS-Desorption festgestellt als in den Säulenversuchen. Unterschiedliche Bedingungen (kein WF-Verhältnis in den Infinite-Sink-Versuchen, unge-

sättigte Verhältnisse in den Lysimetern) erschweren den direkten Vergleich der gemessenen Zeitreihen.

Bei den Lysimetern wird mit dem verzögerten PFAS-Austrag ein abweichendes Elutionsverhalten beobachtet. Ob und inwiefern diese Beobachtung die Bewertung der Langzeitstabilität der PFAS-Immobilisierung beeinflussen kann, ist offen. Jedoch verdeutlicht dies die Bedeutung von ungesättigten Elutionsversuchen. Der Einfluss von Biotransformationen sowie der Einfluss von Luft-Wasser-Grenzflächen werden hier ähnlich wie im Feld abgebildet.

Die Untersuchungen zeigen, dass die PFAS-Emission von belasteten Böden mit aktivkohlehaltigen Reagenzien deutlich reduziert werden kann. Eine generelle Herausforderung bei der Bewertung von Immobilisierungsmaßnahmen ist, dass nur teilweise auf bestehende Grenzwerte (GFS-Werte für wenige Substanzen, Quotientensumme) zurückgegriffen werden kann und erwartungsgemäß künftig andere Bewertungskonzepte eingeführt werden. Zudem ist offen, inwiefern die beobachtete Wirksamkeit, die in Laborversuchen unter idealisierten Bedingungen bestimmt wird, auf die reale Situation im Feld übertragen werden kann. Der gewählte Ansatz mit verschiedenen Versuchsmethoden auf unterschiedlichen Skalen kann dabei hilfreich sein. Bei der experimentellen Untersuchung von Immobilisierungen muss gewährleistet sein, dass alle relevanten Prozesse in den Laborversuchen, wie z. B. die stoffspezifischen, langfristigen Desorptionsraten, ausreichend abgebildet werden. Der Vergleich der verschiedenen Versuchsskalen spielte bei der Erarbeitung dieser experimentellen Vorgehensweise eine zentrale Rolle. Alle experimentellen Methoden lieferten wertvolle Erkenntnisse zur Charakterisierung der PFAS-Elution in Immobilisierungsansätzen. Durch den Einsatz von verschiedenen Versuchstypen und den Vergleich von Elutionsdaten konnten beteiligte Prozesse (wie z.B. Transformationen, Adsorption an Luft-Wasser-Grenzflächen) herausgearbeitet werden. Zur Untersuchung von PFAS-Immobilisierungen wird daher empfohlen, verschiedene Versuchsmethoden zu kombinieren. Zur Untersuchung von Langzeiteffekten sind zudem lange Versuchslaufzeiten nötig. Es bedarf weiterer Untersuchungen, etwa zum Einfluss der Biotransformation auf die Langzeitstabilität von Immobilisierungen.

Danksagung

Das Forschungsprojekt „PFAS-Immo“ wurde mit Mitteln des Umweltministeriums Baden-Württemberg innerhalb des Förderprogramms „Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS)“ (Förderkennzeichen L7519001) gefördert und vom Projektträger Forschungszentrum Karlsruhe (PTKA) betreut. Die Autoren danken für die Unterstützung. Das Forschungsvorhaben endete im Juni 2022.

Quellen

- Bräunig, J., Baduel, C., Barnes, C. M., Mueller, J. F. (2021): Sorbent assisted immobilisation of perfluoroalkyl acids in soils - effect on leaching and bioavailability. *J. Hazard. Mater.* 412, 125171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125171>
- Brusseau, M. L. (2018): Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface. *Sci. Total Environ.* 613-614, 176-185. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.065>
- Bugsel, B., Bauer, R., Herrmann, F., Maier, M.E., Zwiener, C. (2022): LC-HRMS screening of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in impregnated paper samples and contaminated soils. *Anal. Bioanal. Chem.* 414, 1217-1225. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03463-9>
- DIN (2009). Norm 19528:2009-01. Elution von Feststoffen - Perkulationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen. Beuth Verlag, Berlin.
- Hale, S. E., Arp, H. P., Slinde, G. A., Wade, E. J., Bjørseth, K., Breedveld, G. D., Straith, B. F., Moe, K. G., Jartun, M., Høisæter, Å. (2017): Sorbent amendment as a remediation strategy to reduce PFAS mobility and leaching in a contaminated sandy soil from a Norwegian firefighting training facility. *Chemosphere* 171, 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.057>
- Kabiri, S., McLaughlin, M. J. (2021): Durability of sorption of per- and polyfluorinated alkyl substances in soils immobilized using common adsorbents: 2. Effects of repeated leaching, temperature extremes, ionic strength and competing ions. *Sci Total Environ.* 766, 144718. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144718>
- Klatt, P. (2022): Zehn Jahre PFAS-Belastung in Mittelbaden: Ein „Freilandexperiment“ mit unbekanntem Ausgang? *Mitt. Umweltchem. Ökotox.* 28, 47-51
- McDonough, J. T., Anderson, R. H., Lang, J. R., Liles, D., Matteson, K., & Olechiw, T. (2022): Field-scale demonstration of PFAS leachability following in situ soil stabilization. *ACS Omega* 7, 419-429. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04789>
- Nürenberg, G. et al. (2018): Nachweis von polyfluorierten Alkylphosphatestern (PAP) und Perfluoroktansulfonamidoethanol-basierten Phosphatestern (SAMPAP) in Böden. *Mitt. Umweltchem. Ökotox.* 24, 28-32.
- Röhler, K., Haluska A. A., Susset B., Liu B., Grathwohl P. (2021): Long-term behavior of PFAS in contaminated agricultural soils in Germany, *J. Contam. Hydrol.* 241, 103812 <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2021.103812>
- Söregård, M., Gago-Ferrero, P., Kleja, D. B., Ahrens, L. (2021): Laboratory-scale and pilot-scale stabilization and solidification (S/S) remediation of soil contaminated with per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *J. Hazard. Mater.* 402, 123453. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123453>

Wege, R. (2005): Untersuchungs- und Überwachungsmethoden für die Beurteilung natürlicher Selbstreinigungsprozesse im Grundwasser. Dissertation, IWS, Universität Stuttgart

Korrespondenzadresse

Thomas Bierbaum
Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung (VEGAS)
Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung (IWS)
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 61
70569 Stuttgart
E-Mail: thomas.bierbaum@iws.uni-stuttgart.de



Screening nach bromierten Flammschutzmitteln und anderen persistenten organischen Verbindungen in Filterschlämmen aus der Trinkwasseraufbereitung am Bodensee

M. Petri (dr.michael.petri@bodensee-wasserversorgung), C. Mosbach (christian.mosbach@bodensee-wasserversorgung.de), M. Bauer (manuela.bauer@bodensee-wasserversorgung.de), R. Schick (dr.roland.schick@bodensee-wasserversorgung.de)

Bodensee-Wasserversorgung, Qualitätssicherungs- und Forschungslabor, Sipplingen

Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Schlämme aus der Trinkwasseraufbereitung der Bodensee-Wasserversorgung aus den Jahren 1999 bis 2021 auf verschiedene bromierte Flammschutzmittel und andere persistente organische Spurenstoffe untersucht. Dazu wurden die getrockneten Schlämme über Ultraschall-extraktion und Clean-Up aufbereitet und mittels APGC-HRMS analysiert. In den Wasserwerksschlämmen aus der Trinkwasseraufbereitung konnten verschiedene PBDEs nachgewiesen werden. BDE-209 wurde in Konzentrationen von bis zu 714 ng/g Trockenschlamm nachgewiesen. Es wurden auch andere persistente organische Spurenstoffe wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und polychlorierte Biphenyle qualitativ nachgewiesen.

Einleitung

Bromierte Flammschutzmittel werden in vielen Produkten und Gebrauchsgegenständen eingesetzt (z.B. Wärmedämmmaterialien, Leiterplatten, Thermoplaste, Haushaltsgeräte, Textilien und Schaumstoffe). Es gibt eine große Anzahl an verschiedenen bromierten Flammschutzmitteln. Die bekanntesten sind die polybromierten Diphenylether (PBDE) und die polybromierten Biphenyle (PBB). Die PBDEs und PBBs sind mittlerweile verboten, werden aber durch neue bromierte Verbindungen ersetzt [1, 2] (Tabelle 1). Durch die Produktion, Nutzung und Entsorgung gelangen die bromierte Flammschutzmittel in die Umwelt und haben sich ubiquitär verteilt. Die Substanzen sind sehr persistent und reichern sich in der Nahrungskette u.a. von aquatischen Lebewesen an. Bromierte Flammschutzmittel sind meistens sehr unpolar und adsorbieren in wässrigen Medien sehr gut an Partikeln und Sedimenten. Bei der Wasseraufbereitung aus Oberflächenwasser werden Partikel z.B. durch Flockungs- und Filtrationsverfahren sehr gut entfernt, so dass im aufbereiteten Trinkwasser auch keine unpolaren bromierten Flammschutzmittel nachweisbar sind. In dieser Studie sollte untersucht werden, inwieweit die verbotenen PBDEs und einige der neueren bromhaltigen Ersatzstoffe in den Schlämmen aus der Trinkwasseraufbereitung am Bodensee nachweisbar sind.

Trinkwassergewinnung und -verteilung

Der Bodensee ist einer der größten Trinkwasserspeicher in Europa und versorgt über fünf Millionen Menschen mit Trinkwasser. Die Bodensee-Wasserversorgung entnimmt das Roh-

wasser aus einer Tiefe von 60m und bereitet es in der Förder- und Aufbereitungsanlage „Sipplinger Berg“ mittels Mikro-siebung, Ozonung und Sandschnellfiltration zu Trinkwasser auf. Das aufbereitete Trinkwasser wird über ein Leitungssystem von über 1700 km bis in den nördlichsten Bereich von Baden-Württemberg verteilt und an die Mitgliedsgemeinden und -verbände übergeben, die es dann an die Verbraucher verteilen.

Generelle Vorgehensweise

Die Untersuchung der Filterschlämme aus der Wasseraufbereitung basiert auf einer ultraschall-unterstützten Extraktion der bromierten Flammschutzmittel und einem anschließenden Clean-up. Für die gaschromatographische-massenspektrometrische Analyse wird ein hochauflösender Quadrupol-Flugzeitmassenspektrometer (QTOF-MS) mit einer chemischen Ionisation bei Atmosphärendruck (APGC) eingesetzt. Die chemische Ionisation bei Atmosphärendruck ist eine sehr milde Ionisierung [3], so dass das Moleküllion der meisten Analyten in hoher Intensität detektiert werden kann, was für eine eindeutige Identifizierung von großem Vorteil ist. Zusätzlich können auch Fragmentspektren aufgenommen werden, die bei einer Identifizierung und Bestätigung von Analyten große Hilfe leisten können. Mit dem verwendeten APGC-QTOF-MS kann in einem analytischen Lauf eine quantitative Zielkomponenten-Analyse mit einem Suspect- und/oder Non-target-Screening miteinander verbunden werden [4-8].

Tabelle 1: Untersuchte bromierte Flammschutzmittel mit Retentionszeit der APGC-HRMS

Verbindung	Abkürzung	Summenformel	CAS
<i>Polybromierte Diphenylether</i>			
	<i>PBDE</i>		
2,4,4'-Tribromdiphenylether	BDE-28	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	41318-75-6
2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether	BDE-47	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	5436-43-1
2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether	BDE-99	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	60348-60-9
2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether	BDE-100	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	189084-64-8
2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether	BDE-153	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	68631-49-2
2,2',4,4',5,6'-Hexabromdiphenylether	BDE-154	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	207122-15-4
2,2',3,4,4',5',6'-Heptabromdiphenylether	BDE-183	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	207122-16-5
Decabromdiphenylether	BDE-209	C ₁₂ Br ₁₀ O	1163-19-5
<i>Polybromierte Biphenyle</i>			
	<i>PBB</i>		
2-Brombiphenyl	PBB-1	C ₁₂ H ₉ Br	2052-07-5
2,4-Dibrombiphenyl	PBB-7	C ₁₂ H ₈ Br ₂	53592-10-2
2,6-Dibrombiphenyl	PBB-10	C ₁₂ H ₈ Br ₂	59080-32-9
4,4'-Dibrombiphenyl	PBB-15	C ₁₂ H ₈ Br ₂	92-86-4
2,3',5-Tribrombiphenyl	PBB-26	C ₁₂ H ₇ Br ₃	59080-35-2
2,4,6-Tribrombiphenyl	PBB-30	C ₁₂ H ₇ Br ₃	59080-33-0
2,2',5,5'-Tetrabrombiphenyl	PBB-52	C ₁₂ H ₆ Br ₄	59080-37-4
2,2',4,5',6-Pentabrombiphenyl	PBB-103	C ₁₂ H ₅ Br ₅	59080-39-6
Decabromobiphenyl	PBB-209	C ₁₂ Br ₁₀	13654-09-6
<i>Andere Flammschutzmittel</i>			
2-Bromallyl-2,4,6-tribromphenylether	BATE	C ₉ H ₆ Br ₄ O	99717-56-3
Pentabromtoluol	PBT	C ₇ H ₃ Br ₅	87-83-2
Pentabrommethylbenzol	PBEB	C ₈ H ₅ Br ₅	85-22-3
2,3-Dibrompropyl-2,4,6-tribromphenylether	DPTE	C ₁₈ H ₁₂ Br ₁₀ O	35109-60-5
Hexabrombenzol	HBB	C ₆ Br ₆	87-82-1
2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabrombenzoat	EHTBB	C ₁₅ H ₁₉ Br ₄ O	483658-27-7
1,2-Bis-(2,4,6-tribromphenoxy)-ethan	BTBPE	C ₁₄ H ₈ Br ₆ O ₂	37853-59-1
Decabromdiphenylethan	DBDPE	C ₁₄ H ₄ Br ₁₀	84852-53-9

Analysenmethode

Die Sandschnellfilter der Bodensee-Wasserversorgung werden regelmäßig durch Rückspülungen gereinigt. Aus den Jahren 1999 bis 2021 wurden Filterschlämme aus der Reinigung gesammelt und untersucht. Die bromierten Flammschutzmittel wurden über eine Ultraschallextraktion aus den Filterschlämmen gelöst. Nach einem Clean-Up wurden die Extrakte mittels Gaschromatographie und hochauflösender Massenspektrometrie (GC-HRMS) analysiert.

Extraktion

1g getrockneter Filterschlamm werden in ein Zentrifugenglas eingewogen (15 mL, Glas mit Schraubdeckel). Es wird ein

interner Standard aus ¹³C-markierten bromierten Flammschutzmitteln zugegeben. Im Ultraschall werden die Filterschlämme mit 3 mL n-Hexan/Aceton (v/v 3/1) versetzt und für 5 min extrahiert. Zur Phasentrennung werden die Proben für 15 min bei 2500 rpm zentrifugiert und der Überstand in ein Sammelgefäß überführt. Die Ultraschallextraktion wird insgesamt dreimal wiederholt. Die vereinigten Überstände werden mit Stickstoff bei 45°C auf ca. 1 mL eingeeengt. Die eingeeengten Extrakte müssen vor der GC-HRMS-Analyse mit einem Clean-Up gereinigt werden.

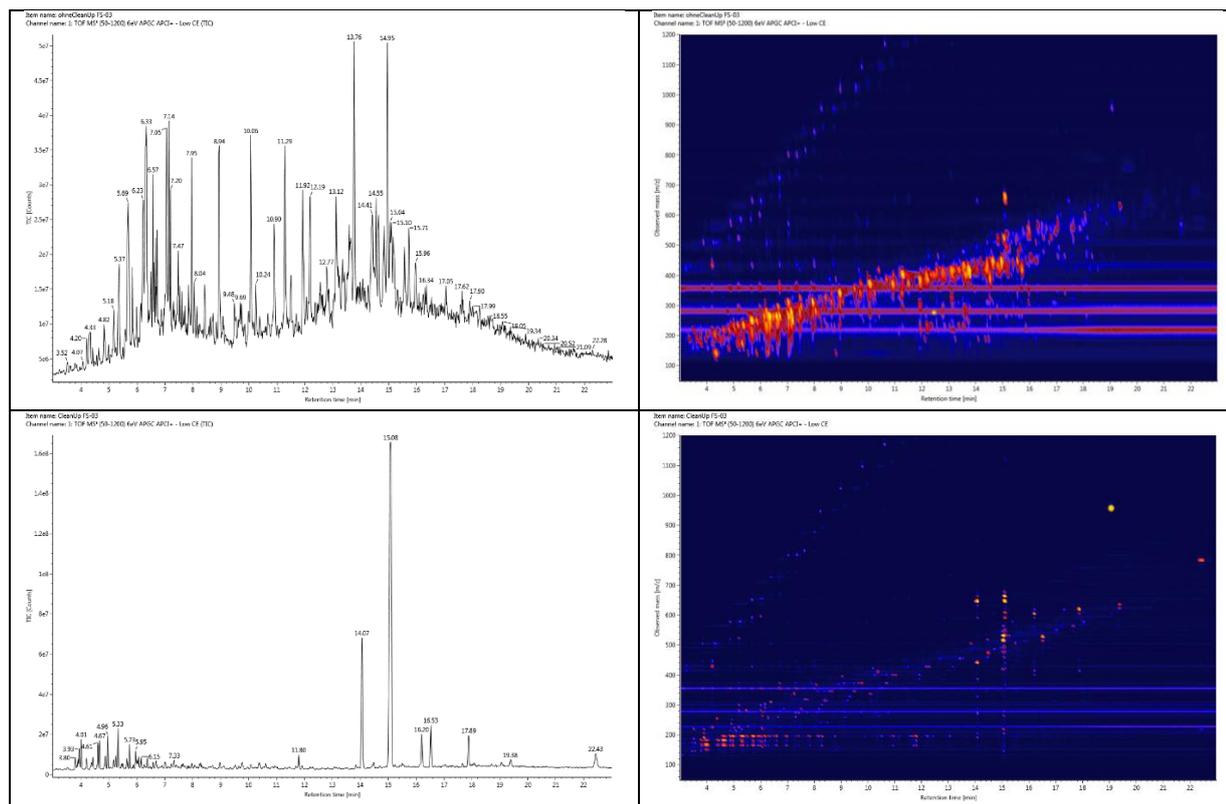


Abb.1: Totalionenchromatogramme (TIC) und 3D-Viewer-Ansichten in UNIFI eines Filterschlammextraktes (FS-03 von 2003) mit (untere Abbildungen) und ohne (obere Abbildungen) Clean-Up.

Clean-Up

Das Clean-Up erfolgt in Anlehnung an die DIN EN ISO 22032:2009-06 [9]. Eine 6 mL-Säule wird mit 1g Kieselgel/ AgNO_3 (unten), 1g Kieselgel/ H_2SO_4 (mittig) und 1g Na_2SO_4 (oben) gefüllt. Die Füllung wird mit 10 mL n-Heptan konditioniert. Der Extrakt wird vollständig aufgegeben. Das Extrakt-Gefäß wird mit 2 mL Toluol gespült und ebenfalls auf die Säule gegeben. Es wird viermal mit je 3 mL n-Heptan eluiert und das gesamte Eluat in einem Sammelgefäß auffangen. Dem farblosen Eluat wird der Injektions-Standard zugeben. Bei 45°C mit Stickstoff wird der aufbereitete Extrakt auf 1 mL eingengt und in ein braunes GC-Vial mit Schraubkappe überführt. Der Extrakt kann bei 2-8°C bis zu 4 Wochen gelagert werden.

GC-HRMS-Analyse

Die Extrakte werden mittels APGC-HRMS analysiert. GC: 7890B mit Autosampler (Fa. Agilent, Waldbronn), HRMS: Xevo-G2 XS-QToF-MS mit APGC-2 (Fa. Waters, Eschborn). Als chromatographische Säule wird eine Rtx-1614, 15m x 0,25 mm x 0,1 μm (Fa. Restek, Homburg) verwendet. Ofen: 75°C (1 min halten), auf 210°C mit 21°C/min, auf 310°C mit 9°C/min (5 min halten). Als Trägergas wird Helium 5.0 mit einem Volumenstrom von 3mL/min verwendet. Es werden 2 μL Extrakt bei 280°C im pulsed-split-splitless-Modus injiziert. Der Ausgang der GC-Säule wird über eine unbeschichtete und deaktivierte Säule als Transferline (0,25 mm) mit der APGC als Ionisierungsquelle verbunden (Temperatur 300°C, AUX-Gas-Flow 100 mL/min). Die Ionisierung erfolgt in der APGC-Quelle

(Temperatur: 150°C, Corona Current: 3,5 μA , Cone Voltage: 40 V, Auxillary Gas Flow: 350 L/h, Cone Gas Flow: 100 L/h). Die massenspektrometrische Analyse wird mit folgenden Einstellungen durchgeführt: positiv, 50 -1200 m/z, Scan Time 0,4s, MSe, Low CE 6 eV, High CE 20-50eV, Lock Mass: 503,1081 m/z \pm 0,2 m/z. Für die Steuerung des Analysensystems, Datenaufnahme und Datenauswertung wird UNIFI 1.9.4 (Fa. Waters, Eschborn) verwendet.

Auswertung

Für eine quantifizierende Zielkomponentenanalyse der bekannten und häufig in der Umwelt nachgewiesenen bromierten Flammschutzmittel (Tabelle 1) wurde eine externe Kalibrierung mit interner Standardisierung über das Gesamtverfahren durchgeführt. Über Standardadditionen wurden für die Zielkomponenten Wiederfindungsraten zwischen 96 bis 110% ermittelt. Die Chromatogramme der extrahierten Filterschlammproben wurden zusätzlich über ein Suspect-Screening für weitere persistente organische Verbindungen ausgewertet. Für das qualitative Suspect-Screening wurden u.a. die Summenformeln der Mono- bis Decabrombiphenyle ($\text{C}_{12}\text{H}_{10-n}\text{Br}_n$, $1 \leq n \leq 10$), der Mono- bis Decabrombiphenylether ($\text{C}_{12}\text{H}_{10-n}\text{Br}_n\text{O}$, $1 \leq n \leq 10$) aber auch der Mono- bis Decachlorbiphenyle ($\text{C}_{12}\text{H}_{10-n}\text{Cl}_n$, $1 \leq n \leq 10$) verwendet, um einen Überblick über die bis zu 209 möglichen Isomere zu bekommen, ohne alle Substanzen einzeln einer Retentionszeit zuordnen zu müssen. Ebenso wurden auch verschiedene polyzyklische aromatische

Kohlenwasserstoffe und Organochlorpestizide in die Suspect-Liste eingetragen.

Ergebnisse

Es wurden verschiedene Schlämme aus der Trinkwasseraufbereitung der Bodensee-Wasserversorgung aus den Jahren 1999 bis 2021 auf bromierte Flammschutzmittel und andere persistente organische Spurenstoffe untersucht. Dazu wurden die getrockneten Schlämme mittels Ultraschallextraktion und Clean-Up aufbereitet und mit APGC-HRMS analysiert. Durch das Clean-Up wurde der Untergrund in den Chromatogrammen und Massenspektren deutlich reduziert (Abbildung 1). Die Extrakte waren z.B. durch die im Filterschlamm enthaltenen Huminstoffe und Algenpigmente von gelb-bräunlich bis dunkelgrün verfärbt und nach dem Clean-Up vollkommen farblos. Allerdings muss man berücksichtigen, dass ein Clean-Up bei unbekanntem Verbindungen zu Minderbefunden in unbekannter Größe führen kann, da das angewendete Clean-Up der DIN EN ISO 22032:2009-06 [9] zur Aufreinigung der Extrakte für eine PBDE-Analytik optimiert wurde.

Die analysierten Extrakte wurden über eine quantitative Zielkomponentenanalyse und einem Suspect-Screening ausgewertet, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf PBDEs, PBBs und andere bromierte Flammschutzmittel gelegt wurde, die seit

dem Verbot der PBDE eingesetzt werden (Tabelle 1). In den Wasserwerksschlämmen aus der Trinkwasseraufbereitung von Bodenseewasser konnte vor allem BDE-209 in Konzentrationen von bis zu 714 ng/g Trockenschlamm nachgewiesen werden (Tabelle 2). Andere bromierte Flammschutzmittel lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 ng/g Trockenschlamm oder waren nicht nachweisbar. Zusätzlich wurden die Filterschlämme über ein Suspect-Screening auch auf polychlorierte Biphenyle (PCB), Organochlorpestizide und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) untersucht. In den Proben konnte neben den PBDEs noch verschiedene PCBs und PAKs nachgewiesen werden (Tabelle 2). Die PAKs stammen vermutlich aus natürlichen Zersetzungsprozessen von organischem Material. Die PCBs wurden bis in den 1980er Jahren in großen Mengen produziert und in vielfältiger Weise verwendet. Sie sind daher wie die PBDEs ubiquitär verbreitet, so dass ein Nachweis in den Filterschlämmen der Bodensee-Wasseraufbereitung nicht verwunderlich ist. Die qualitativen Nachweise der PCBs und PAKs konnten mit Referenzstandards bestätigt werden. Um die qualitativen Nachweise quantifizieren zu können, sind noch weitere Untersuchungen zur Ultraschallextraktion und zum Einfluss des Clean-Up notwendig.

Tabelle 2: Ergebnisse der Untersuchungen von Wasserwerksschlämmen auf bromierte Flammschutzmittel und auf andere persistente organische Substanzen (Messwerte in ng/g Trockenschlamm).

Probe (Jahr)	Bemerkung	PBDE	PCB	PAK
FS-1 (1999)	Sandfilter 18 Filterspülung	BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154: < 1ng/g BDE-209: 5ng/g	PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118/123, PCB-138, PCB-153, PCB-180	Fluoren, Anthracen/Phenanthren, Fluoranthen Chrysen Benzo-(b)-/-(k)-fluoranthen
FS-2 (2000)	Sedimentationsbecken nach 4 Filterspülungen	BDE-209: < 1ng/g		Fluoren, Anthracen/Phenanthren, Fluoranthen Chrysen Benzo-(b)-/-(k)-fluoranthen
FS-3 (2003)	Filterschlamm Rückhaltebecken	BDE-154, BDE-183: < 1ng/g BDE-209: 177ng/g	PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180	Fluoren, Anthracen/Phenanthren, Fluoranthen Chrysen Benzo-(b)-/-(k)-fluoranthen
FS-4 (2012)	Filterschlamm Rückhaltebecken	BDE-99, BDE-153, BDE-154 < 1ng/g BDE-183: 1ng/g BDE-209: 714 ng/g	PCB-28, PCB-52, PCB-138, PCB-153, PCB-180	Fluoren, Anthracen/Phenanthren, Fluoranthen Chrysen Benzo-(b)-/-(k)-fluoranthen
FS-5 (2015)	Filterschlamm Rückhaltebecken	BDE-183: < 1ng/g BDE-209: 485ng/g	PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180	Fluoren, Anthracen/Phenanthren, Fluoranthen Chrysen Benzo-(b)-/-(k)-fluoranthen
FS-6 (2021)	Spülwasserschlamm aus der Ultrafiltration Lamellenabscheider	BDE-209: < 1ng/g		Fluoren, Anthracen/Phenanthren, Fluoranthen Chrysen Benzo-(b)-/-(k)-fluoranthen

Literatur

- [1] Megson, D., Robson, M., Jobst, K. J., Helm, P. A. and Reiner, E. J. (2016): Determination of halogenated flame retardants using gas chromatography with atmospheric pressure chemical ionization (APCI) and a high resolution quadrupole time of flight mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 88, 11406-11411.
- [2] McGrath, T. J., Ball, A. S. and Clark, B. O. (2017): Critical review of soil contamination by polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and novel brominated flame retardants (NBFRs); concentrations, sources and congener profiles. *Environmental Pollution*, 230, 741-757.
- [3] Li, D.-X., Gan, L., Bronja, A. and Schmitz, O.-J. (2015): Gas chromatography coupled to atmospheric pressure ionization mass spectrometry (GC-API-MS): Review. *Analytica Chimica Acta*, 891, 43-61.
- [4] Portolés, T., Sancho, J. V., Hernández, F., Newton, A. and Hancock, P. (2010): Potential of atmospheric pressure chemical ionization source in GC-QTOF MS for pesticides residue analysis. *Journal of Mass Spectrometry* 45, 926-936.
- [5] Domeno, C., Canellas, E., Alfaro, P., Rodriguez-Lafuente, A. and Nerin, C. (2012): Atmospheric pressure gas chromatography with quadrupole time of flight mass spectrometry for simultaneous detection of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in mosses. *Journal of Chromatography A*, 1252, 146-154.
- [6] Portolés, T., Mol, J. G. J., Sancho, J. V., López, F. J. and Hernández, F. (2014): Validation of a qualitative screening method for pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography quadrupole-time of flight mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization. *Analytica Chimica Acta* 838, 76-85.
- [7] Organtini, K. L., Haimovici, L., Jobst, K. J., Reiner, E. J., Ladak, A., Stevens, D., Cochran, J. W. and Dorman, F. L. (2015): Comparison of atmospheric pressure ionization gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometer to traditional high-resolution mass spectrometry for identification and quantitation of halogenated dioxins and furans. *Analytical Chemistry*, 87, 7901-7908.
- [8] Schreckenbach, S. A., Simmons, D., Ladak, A., Mullin, L., Muir, D. C. G., Simpson, M. J. and Jobst K.J. (2020): Data-independent identification of suspected organic pollutants using gas chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 93, 1498-1506.
- [9] DIN EN ISO 22032:2009-06, Wasserbeschaffenheit – Bestimmung ausgewählter polybromierter Diphenylether in Sediment und Klärschlamm - Verfahren mittels Extraktion und Gaschromatographie/Massenspektrometrie, Beuth Verlag, Berlin.

Korrespondenzadresse

Dr. Michael Petri
Bodensee-Wasserversorgung
Qualitätssicherungs- und Forschungslabor
Süßenmühle 1
78354 Sipplingen
Tel. 07551 833 1201
E-Mail: dr-michael.petri@bodensee-wasserversorgung.de

Bildgebende MALDI-MS und Nanodispensing als Werkzeuge für die wirkungsbezogene HPTLC-Analytik - Ein Zwischenbericht

Zhe Pan, Da Xu, Leonard Dreyer, Mike Dohmen, Andreas Heinrich, Wolfgang Schulz,
Hans-Dieter Junker (hans-dieter.junker@hs-aalen.de)

Hochschule Aalen

Zusammenfassung

Die Wirkungsbezogene Analytik (WBA) ist eine immer wichtigere Methode zur Beurteilung und Bewertung organischer Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt. Gerade in der Kombination mit der HPTLC zur Fraktionierung der Wasserproben ergeben sich neue Möglichkeiten der Detektion und Verbesserung der Effektivität der WBA. Hierzu gehört eine präzisere und flexiblere Auftragung von Probe und Reagenzien. Durch den Einsatz des hier vorgestellten Nano-Dispensers ist es möglich, ortsspezifisch Analyte und Reagenzien zu dosieren. Dadurch wird es ermöglicht, gezielt an einer Bande unterschiedliche Biotests durchzuführen. Als exemplarisches Beispiel wurde zur orts aufgelösten Detektion auf der Dünnschichtplatte bildgebende MALDI-Massenspektrometrie als Detektionsverfahren eingesetzt. Die Entwicklung eines MALDI-MS gestützten Acetylcholinesterase (AChE)-Tests für Neurotoxizität auf der HPTLC-Platte in Kombination mit der PipeJet nL Dispensingtechnologie erlaubt den Nachweis von Enzyminhibitoren und die Bestimmung von IC_{50} -Werten von schwachen AChE-Inhibitoren wie z.B. Koffein.

Einleitung und Zielsetzung

Die heute in der instrumentellen Analytik zur Verfügung stehenden Target- und Non-Target-Methoden ermöglichen die Routinebestimmung von Spurenstoffen in der aquatischen Umwelt in Konzentrationen bis in den ng/L-Bereich. Die mit Flüssigkeitschromatographie und mit hochauflösender Massenspektrometrie gekoppelte Non-Target Analytik liefert einen Einblick in die Substanzvielfalt an Spurenstoffen in einer Wasserprobe [1]. Ein Problem ist, dass nur ein geringer Anteil dieser Stoffe derzeit identifiziert werden kann. Für die Beurteilung bzw. Bewertung der Kontamination ist die Kenntnis über deren Wirkung entscheidend.

Direkte biologische Testverfahren (Bioassays) von Wasserproben können beispielsweise Informationen zu neurotoxischen oder endokrinen Wirkungen liefern. Die Wirkung kann aber nicht bestimmten Substanzen oder Substanzgruppen zugeordnet werden. Durch die Anwendung der Wirkungsbezogenen Analytik (WBA), eine Kombination von Fraktionierung mit einem Bioassay und chemischer Analytik, ist eine differenzierte Beurteilung der Wirkung möglich [2, 3]. Je selektiver die Fraktionierung durchgeführt wurde, umso wahrscheinlicher wird es, einen Bezug zwischen Substanz/-gruppe und Wirkung herzustellen. Eine erprobte Fraktionierungsmethode ist die Anwendung der Hochleistungsdünnschichtchromatographie (HPTLC, High-performance thin-layer chromatography).

Die offene Trennschicht ermöglicht, im Gegensatz zur Trennsäule, nicht nur die Anwendung von unterschiedlichen Detektionstechniken wie beispielsweise UV-VIS Absorption, Fluoreszenz, Farbreaktionen durch Derivatisierung und in den letzten Jahren verstärkt die Massenspektrometrie, sondern auch die direkte Durchführung von unterschiedlichen Bioassays auf der Dünnschichtplatte. Dadurch ist es möglich, beim Auftreten einer Wirkung in einer Bande diese gezielt auf die Wirksubstanzen zu untersuchen. Eine Substanzidentifizierung erfolgt in der Regel durch eine Extraktion aus den Substanzbanden mit einem speziellen Interface, welches entweder direkt mit einem Massenspektrometer gekoppelt ist oder das Extrakt in ein LC-MS System zur zusätzlichen Trennung überführt [4]. Interferenzen der Assay-Detektionssysteme mit der Eigenabsorption der unbekanntenen Substanzen sowie eine unvollständige und örtlich unpräzise Extraktion der Substanzen aus der Dünnschicht für die LC-MS Identifizierung sind limitierende Faktoren. Wünschenswert wäre zudem eine Automatisierung, die eine genauere Quantifizierung der Stärke und Art der biologischen Wirkung der Schadstoffe ermöglicht. In dem hier vorgestellten Lösungsansatz wird die Kopplung eines nL-Dispensing Systems mit bildgebender MALDI-MS (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation-Massenspektrometrie) für die wirkungsbezogene HPTLC-Analytik vorgestellt. In der bildgebenden MALDI-MS wird die zu untersuchende Dünnschicht zunächst mit einer Matrix, einem kleinen organischen Molekül, beschichtet. Danach kann diese Oberfläche orts aufgelöst mit einem Laserstrahl punktförmig abgerastert werden. Hierbei wird die Energie des Laserlichts auf die Matrix übertragen, es kommt zu einer sanften Ionisierung der in der Schicht vorhandenen Substanzen. Durch diese Ionisierung ist es möglich, für jede Position ein Massenspektrum zu erzeugen. Aus den Massenspektren der einzelnen Positionen wird ein Bild berechnet, bei dem die Signale der verschiedenen ausgewählten m/z -Verhältnisse farbkodiert sind. In der computererzeugten Darstellung dient die Farbtintensität als Skala für die gewählte Messgröße (z.B. Intensität).

Zur Evaluierung dieses Systems wird der Acetylcholinesterase-Bioassay auf der HPTLC-Platte zur Detektion neurotoxischer Substanzen eingesetzt. Die Neurotoxizität von Spurenstoffen hat einen Einfluss auf die Festlegung des gesundheitlichen Orientierungswertes (GOW-Konzept) für Trinkwasser [5].

Material und Methoden

Massenspektrometrische Methoden

Als Massenspektrometer wurde ein MALDI-TOF/TOF UltrafleXtreme (Bruker Daltonics), ausgestattet mit einem Nd:Yag Laser (355 nm) mit einer Wiederholungsfrequenz von 2 kHz, eingesetzt. Die Messungen wurden mit super-Dihydroxybenzoesäure (sDHB, eine 9:1 (w/w) Mischung von 2,5-Dihydroxybenzoesäure und 2-Hydroxy-5-methoxybenzoesäure) als MALDI-Matrix (Fisher Scientific, GmbH, UK, 99 % Reinheit) im positiven Ionenmodus mit einem Massenbereich von 0 - 1000 Da durchgeführt. Die Laserleistung wurde manuell auf ein Optimum zwischen Ionisationseffizienz und Auflösung angepasst.

Als Trägermaterial für die bildgebende MALDI-Massenspektrometrie wurden HPTLC-Fertigplatten mit einer Schichtdicke von 0,20 mm (NANO-SIL-20 / UV254, Macherey & Nagel GmbH & Co.KG, Düren, DE) eingesetzt. Diese basieren auf einer mit Kieselgel beschichteten Aluminiumfolie, da die HPTLC Platte für die Funktionsweise der MALDI-Ionenquelle leitfähig sein muss.

Dispenser System

Als Grundlage für den entwickelten Dispenser für die Dosierung auf die HPTLC-Platte dient der Nano-Dispenser PipeJet P9 Druckkopf (BioFluidix GmbH, Freiburg, DE). Dieser wurde in einen Universal Robot 3 (Universal Robots GmbH, München, DE) eingebaut. Die Ansteuerung des Systems erfolgt mit einem selbstentwickelten Programm, geschrieben in Python (Version 3.8.) Dieses steuert die Tröpfchen-Abgabe des Druckkopfes während des Dispensingvorgangs im Nanoliterbereich und die Position der orts aufgelösten Abgabe ($\pm 0,3$ mm). Die Abbildung 1 zeigt den Aufbau des Dispensers.

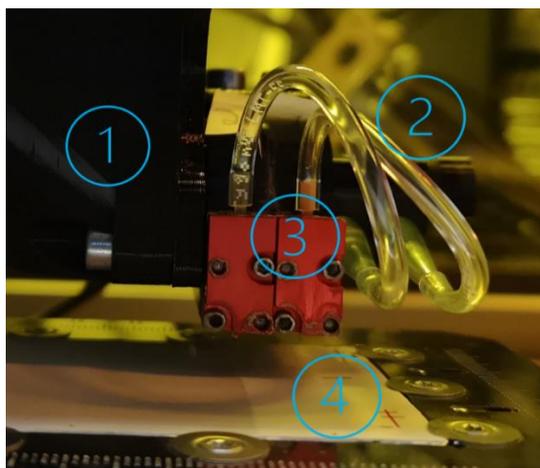


Abb. 1: Aufbau des Dispensers. (1) Roboterarm, (2) Lösungsmittelreservoir, (3) PipeJet-Druckköpfe mit integrierter Kapillare, (4) MALDI-Target mit eingespannter HPTLC-Platte.

Acetylcholinesterase-Hemmtest

Für den Acetylcholinesterase-Hemmtest wurde ein auf der MALDI-MS Detektion der Hydrolyse des natürlichen Substrates Acetylcholin basierender HTS-Assay aus der Literatur [6] etabliert und auf die HPTLC-Platte übertragen. Als Substratlösungen für den Hemmtest in Lösung wurden 10 mM Acetylcholin- und Acetylthiocholin- (Sigma Aldrich, > 99%) Lösungen (TRIS-HCl, pH 7,8) und als Enzym die Acetylcholin-Esterase aus *Electrophorus electricus* (Zitteraal, lyophilisiertes Pulver, Enzymaktivität $\geq 1,000$ units/mg Protein, Merck KGaA, Darmstadt, DE) eingesetzt. Als EnzymstammLösung (0,8 M Tris-Puffer, pH 7,8) wurde eine Aktivität von 2,5 U/ml eingestellt. Die Enzymreaktion wurde nach 5 Minuten mit Acetonitril beendet (finale Konzentration 20%). Für die MALDI-MS Messung wurden 0,5 μ L Assaylösung und 0,5 μ L (5 g/L sDHB Lösung in 75% [v/v] Ethanol) auf einem Anchor-Chip Target (Bruker Daltonics) zusammengegeben und an der Luft getrocknet. Für das AChE-Bioassay auf der HPTLC-Platte wurde eine Lösung mit einer Aktivität von 10 U/ml eingesetzt. Für das Dispensingprotokoll wurde eine 500 μ m Kapillare mit einem Tröpfchenabstand von 0,7 mm verwendet. Nach 1 - 5 Minuten wurde die Reaktion durch Trocknung mit einem Heißluftfön beendet. Für die bildgebende MALDI-MS wurde sDHB (50 g/l in 75% [v/v] Ethanol) als Matrix aufgegeben und an der Luft getrocknet. Für die bildgebenden MALDI-MS Messungen wurde ein Raster von 400 μ m und 1000 Laserschüsse pro Position eingestellt.

AChE-Inhibitoren

In Tabelle 1 sind die verwendeten Inhibitoren mit der Summen- und Strukturformel, sowie der monoisotopischen Masse zusammengestellt.

Ergebnisse und Diskussion

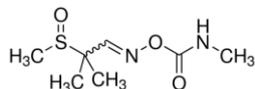
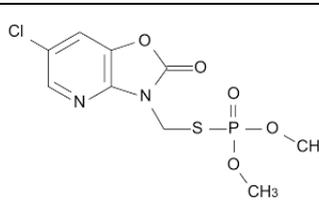
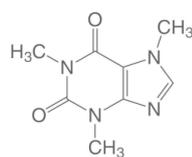
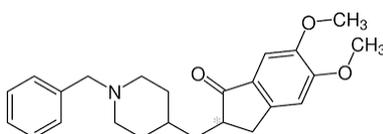
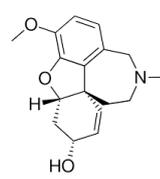
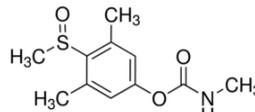
Evaluierung des Dispensingvorgangs

Die Qualität des entwickelten Dispensingvorgangs ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Fläche der Auftragung und das aufgetragene Volumen kann durch die Variation der Kapillare beeinflusst werden, welche in dem Druckkopf austauschbar integriert ist. Abb. 2 zeigt den Zusammenhang zwischen Kapillargröße und Auftragungsfläche, wobei das Auftragungsvolumen der 500 μ m Kapillare bei 70 nL/Spot und bei der 200 μ m Kapillare bei 25 nL/Spot lag. Die Auftragsgeschwindigkeit konnte auf 13 Tropfen pro Sekunde optimiert werden.



Abb. 2: Reproduzierbarkeit der Auftragung der Matrix sDHB 3 mm Spotabstand mit 500 μ m Kapillare (oben), 2 mm Abstand mit 200 μ m Kapillare (unten) – UV-Detektion bei 254 nm.

Tabelle 1: Zusammenstellung der verwendeten AChE-Inhibitoren

Nr.	Strukturformel	Name Summenformel	monoisotopische Masse [Da]
1		Aldicarb-Sulfoxid C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	206,072510
2		Azamethiphos C ₉ H ₁₀ ClN ₂ O ₅ PS	323,973663
3		Koffein C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194,080383
4		Donepezil C ₂₄ H ₂₉ NO ₃	379,214752
5		Galanthamin C ₁₇ H ₂₁ NO ₃	287,152130
6		Methiocarb-sulfoxid C ₁₁ H ₁₅ NO ₃ S	241,077271

Nachweis von AChE-Inhibitoren durch MALDI-MS

Zunächst wurde der Effekt des Dispensing-Systems auf die MALDI-MS-Nachweisstärke des AChE-Inhibitors Galantamin (ein Alzheimer-Medikament) auf einem Edelmetalltarget untersucht, da dieses für Routinemessungen eingesetzt wird. Hierzu wurde der Biofluidix-Druckkopf mit einer 200 µm Kapillare als Dispensing-Einheit ausgestattet und für die Abgabe der Matrix und der anderen Reagenzien verwendet. Die Nachweisgrenze von Galantamin (25 nL Aufgabevolumen, 50 µm Spotdurchmesser, sDHB als MALDI-Matrix) wurde mit 0,0003 ng/Spot (1,1 fmol/Spot, S/N = 6) abgeschätzt. Eine manuelle Aufgabe (1 µL) erzielte hierbei eine wesentlich schlechtere Nachweisgrenze von 300 fmol/Spot.

In einem Folgeschritt wurde die Nachweisstärke der AChE Inhibitoren auf der HPLC-Platte bestimmt. Abbildung 3 zeigt beispielhaft eine mit der Dispensingeinheit aufgetragene

Verdünnungsreihe von 13 Galantaminkonzentrationen (senkrechte Banden) auf der HPLC-Platte

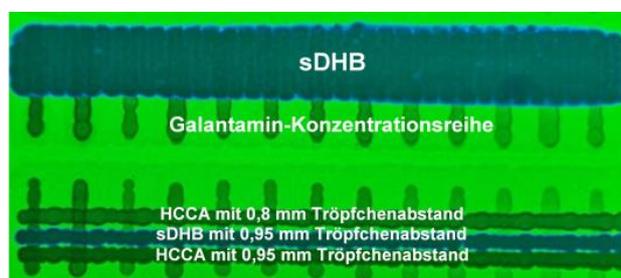


Abb. 3: Beispiel für die Auftragung (500 µm Kapillare) einer Galantamin-Konzentrationsreihe im Abstand von 5 mm und einer Bandenlänge von 10 mm (3 Wiederholungen) auf die HPLC-Platte. Detektion durch UV-Licht (254 nm).

Danach erfolgte die Auftragung der MALDI-MS Matrix sDHB als Vorbereitung für die bildgebende MALDI-MS. Es ist zudem

möglich auch andere Matrices, wie z.B. α -Cyano-4-hydroxyzimtsäure (HCCA), aufzutragen. Nach Auftragen der MALDI-Matrix sDHB wurde durch bildgebende MALDI-MS die Nachweisgrenzen der sechs Inhibitoren bestimmt (Abb. 4). Die Ergebnisse zeigen, dass die Kieselgelschicht zu einer wesentlichen Verschlechterung der Nachweisstärke führt. Im Vergleich zu Messungen auf Edelmetalltargets, müssen die Bedingungen für eine ausreichend hohe Nachweisstärke von AChE-Inhibitoren auf der Kieselgelschicht weiter optimiert werden, um reale Proben analysieren zu können.

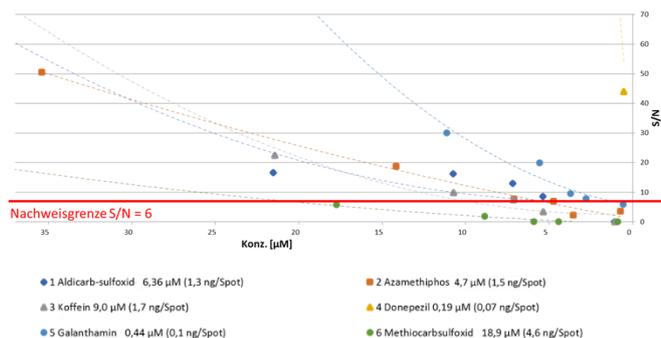


Abb. 4: Bestimmung der Nachweisgrenze ($S/N = 6$) von 6 verschiedenen Acetylcholinesteraseinhibitoren auf der HPLTC-Platte

Bestimmung von IC_{50} -Werten durch bildgebende MALDI-MS

Die Durchführung von enzymatischen Reaktionen, wie dem AChE-Bioassay, ist auf einer HPTLC-Platte möglich und erlaubt die Bestimmung von IC_{50} -Werten. Die Vorgehensweise wird beispielhaft in Abbildung 5 für den AChE-Inhibitor Koffein dargestellt. Zur Bestimmung der IC_{50} -Werte wird der Acetylcholinesterasebioassay bei verschiedenen Inhibitorkonzentrationen auf der HPTLC-Platte durchgeführt. Bildgebende MALDI-MS dient hierbei als Detektionsverfahren für das Enzymsubstrat und das Hydrolyseprodukt.

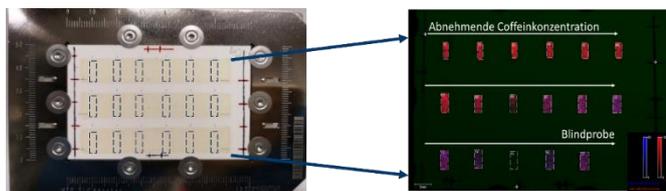
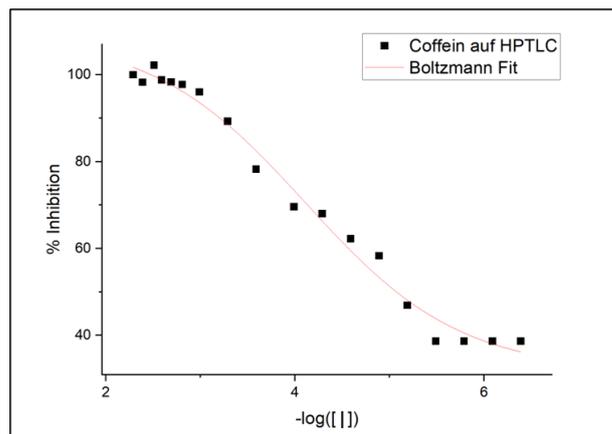
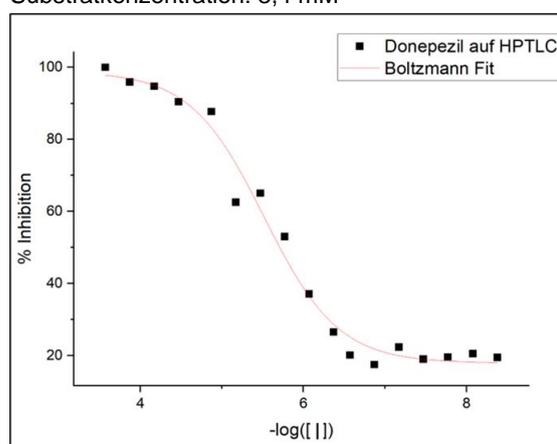


Abb. 5: MALDI-MS Imaging

links: Bild der im MALDI-Taget eingespannten HPTLC-Platte mit 15 verschiedenen Koffeinkonzentrationen ($0,8 \mu\text{M}$ bis $5,2 \text{ mM}$ und Blindproben) und einem Auftragsvolumen von $10 \mu\text{L}$ (blaue Kästen: Messbereiche der bildgebenden MALDI-MS).
rechts: Farbcodierung der massenspektrometrischen MALDI-MS Signale. Rot: Intensität des Acetylcholin(Edukt)-Signals. Blau: Intensität des Cholin(Produkt)-Signals.



IC_{50} Koffein $77 \pm 6 \mu\text{M}$
Substratkonzentration: $3,4 \text{ mM}$



IC_{50} Donepezil $3 \pm 1 \mu\text{M}$
Substratkonzentration: $3,4 \text{ mM}$

Abb. 6: Bestimmung der IC_{50} -Werte der Inhibitoren Koffein und Donepezil durch bildgebende MALDI-MS auf der HPTLC-Platte.

Die Auftragung der Messwerte zur Bestimmung der IC_{50} -Werte ist in Abbildung 6 dargestellt. Als Vergleichsmessungen wurden IC_{50} -Werte in Lösung ermittelt, wobei Aliquote für die Bestimmung des Substratumsatzes durch MALDI-MS entnommen wurden. Für den schwachen Inhibitor Koffein zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Literaturwerten ($87 \mu\text{M}$ (mit Acetylthiocholin als Substrat [7]), dem in Lösungs-Bioassay mit MALDI-MS Detektion bestimmten Wert ($66 \mu\text{M} \pm 6 \mu\text{M}$) und dem Ergebnis der bildgebenden MALDI-MS auf der HPTLC-Platte ($77 \mu\text{M} \pm 6 \mu\text{M}$). Auf der HPTLC-Platte musste aufgrund der limitierten Substratnachweisstärke eine im Vergleich zu dem Bioassay in Lösung höhere Substratkonzentration von $3,4 \text{ mM}$ eingesetzt werden. Dies führte bei dem starken AChE-Inhibitor Donepezil zu einem im Vergleich zur Literatur höheren IC_{50} -Wert ($3 \pm 1 \mu\text{M}$), da dieser von der Substratkonzentration abhängig ist. Das Ergebnis des auf MALDI-MS basierenden Bioassays mit einem IC_{50} -Wert von $18 \pm 2 \text{ nM}$ ist vergleichbar mit dem Literaturwert ($35 \pm 3 \text{ nM}$ (Acetylthiocholiniodid als Substrat)) [8].

Ausblick

Die dargestellten Ergebnisse zeigen die prinzipielle Machbarkeit von bildgebender MALDI-MS als Detektionsverfahren für die Substanzidentifikation und für die Bestimmung der Inhibitionswirkung von neurotoxischen Substanzen durch einen Acetylcholin-Bioassay. Bildgebende MALDI-MS kann eine Substanzextraktion aus der Dünnschicht und eine aufwendige Assayentwicklung mit Substratanaloga vermeidbar machen. Die vorgestellte Miniaturisierung der Auftragechnik durch einen PipeJet-Nanoliterdispenser ermöglicht vielfältige Anwendungen. Die Auftragung verschiedener Konzentrationen der zu untersuchenden Umweltproben auf die HPLTC-Platte erlaubt die Bestimmung von Dosis-Wirkungsbeziehungen. Die Auftragung von verschiedenen Substratkonzentration kann zudem die Bestimmung des Inhibitionsmechanismus von Enzyminhibitoren erlauben. Nicht zuletzt scheint es möglich, verschiedene Assays der wirkungsbezogenen Analytik auf einer HPTLC-Platte durchzuführen. Die Hauptlimitation ist derzeit die Einschränkung der Nachweisstärke der Substanzen und der Enzymsubstrate. Ein Lösungsansatz wäre hier die Herstellung von HPTLC-Platten mit geringerer Schichtdicke und anderen Trägermaterialien.

Danksagung

Das Projekt wurde durch das Land Baden-Württemberg (Innovatives Projekt Trinkmass), die Landeswasserversorgung Stuttgart, Bruker Daltonics, Biofluidix und von Macherey & Nagel finanziell und durch geldwerte Leistungen unterstützt. Für Ihre fachliche Unterstützung bedanken wir uns bei L. Betz und W. Seitz (Landeswasserversorgung Stuttgart), J. Fuchser (Bruker Daltonics), S. Schork (Biofluidix) und C. Falk (Macherey & Nagel).

Literatur

- [1] J. Hollender, E.L. Schymanski, H.P. Singer, et al., "Nontarget screening with high resolution mass spectrometry in the environment: Ready to go?" *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 11505-11512.
- [2] W. Brack, S. Aït-Aïssa, R.M. Burgess, et al., "Effect-directed analysis supporting monitoring of aquatic environments - An in-depth overview". *Sci. Total Environ.* 544 (2016) 1073-1118.
- [3] S. C. Weiss, N. Egetenmeyer, W. Schulz, "Coupling of in vitro bioassays with planar chromatography in effect-directed analysis". In: *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 157, p. 187-224, DOI: 10.1007/10_2016_16.
- [4] L. Stütz, S. C. Weiss, W. Schulz, W. Schwack, R. Winzenbacher, "Selective two-dimensional effect-directed analysis with thin-layer chromatography". *J. Chromatogr. A* 1524 (2017) 273-282.
- [5] Umweltbundesamt (2003) „Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht“ *Bundesgesundheitsblatt – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz* 46:249-251 doi:10.1007/s00103-003-05
- [6] C. Haslam, J. Hellicar, A. Dunn, et al., "The evolution of MALDI-TOF mass spectrometry toward ultra-high-throughput screening: 1536-well format and beyond". *J. Biomol. Screen.* 21 (2016) 176-186.
- [7] N. Karadsheh, P. Kussie, D. S. Linthicum, "Inhibition of acetylcholinesterase by caffeine, anabasine, methyl pyrrolidine and their derivatives". *Toxicol. Lett.* 55 (1991) 335-342.
- [8] F. Li, Z.-M. Wang, J.-J. Wu, J. Wang, S.-S. Xie, J.-S. Lan, W. Xu, L.-Y. Kong, X.-B. Wang, „Synthesis and pharmacological evaluation of donepezil-based agents as new cholinesterase/monoamine oxidase inhibitors for the potential application against Alzheimer's disease". *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* 31 (2016) 41-53.

Kontaktadresse

Prof. Dr. Hans-Dieter Junker
Fakultät Chemie
Hochschule Aalen
Beethovenstraße 1 / 73430 Aalen
T +49 7361 576-2306
E-Mail: hans-dieter.junker@hs-aalen.de

Bericht aus dem Vorstand

Kurz vor der Sommerpause hat sich der Vorstand der Fachgruppe wieder online getroffen. Im Vordergrund stand zum einen die anstehende Jahrestagung Umwelt 2022 in Emden sowie das ebenfalls in Emden stattfindende *Junge Umweltchemie Forum (JUF)*. Erste Gedanken wurden auch perspektivisch für die Tagungen 2023/2024 diskutiert. Zum anderen hat sich der Vorstand pünktlich zur Tagung auch den/die diesjährige/n Paul-Crutzen Preisträger/in ausgewählt. Ein dritter Schwerpunkt der Vorstandssitzung war die sehr positive und engagierte Entwicklung des jUCÖT, z.B. bei der Organisation des *Perspektiventags* im November.



Professur für Instrumentelle Analytik und Analytische Chemie, Fachbereich Technik, Hochschule Emden-Leer

Prof. Dr. Gottfried Walker

Ausrichtung und Forschungsschwerpunkte

Prof. Walker war mehr als 18 Jahre lang Geschäftsführer und Laborleiter der Firma EUKOS Umweltanalytik Nord GmbH, einem Unternehmen, das analytische Dienstleistungen für Privatpersonen, Industrie und Behörden anbot (das Labor gehört heute zum Umwelt Control Labor, UCL). Hierzu zählte die Untersuchung von Holz, Hausstaub, Raumluft, Leder, Teppichen und sonstigen Materialien des Wohnbereichs. Auch mikrobiologische Untersuchungen in der Raumluft sowie auf und in Materialproben, z.B. die Differenzierung und Quantifizierung von Bakterien und Pilzen, zählten zum Untersuchungsprogramm. Neben dieser Tätigkeit war er von 2000-2008 Lehrbeauftragter für Analytische Chemie an der FH Lübeck.

2008 übernahm Prof. Walker die Professur „Instrumentelle Analytik und Analytische Chemie“ im Fachbereich Technik der Hochschule Emden-Leer. Forschungsschwerpunkte sind auch hier die Innenraumanalytik mit Studien zum Vorkommen von Schadstoffen in Innenräumen u.a. zu Bioziden und künstlichen Mineralfasern (KMF) in Innenräumen (u.a. im Auftrag des Landes Schleswig-Holstein). Daneben werden vereinzelt auch Studien zur Wasser-/Abwasseranalytik, Bodenanalytik und zur Außenluftanalytik (u.a. im Auftrag von EFRE Niedersachsen) durchgeführt. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Entwicklung von Analysemethoden zur Bestimmung von Schadstoffen in der Innenraumluft gemeinsam mit Kollegen/-innen anderer Einrichtungen, die dann in neue Richtlinien und Normen (VDI, DIN-ISO) einfließen (s.u. Gremienarbeit). Über aktuelle Entwicklungen und Studienergebnisse wird regelmäßig in Veranstaltungen u.a. des VDI-Wissensforums berichtet.

Ausstattung Analytik

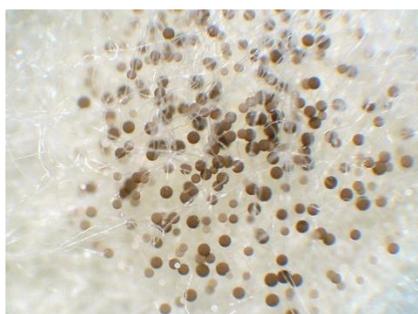
Die Geräteausstattungen der Analytischen Chemie und der Instrumentellen Analytik reichen von klassischen Techniken (Volumetrie und Gravimetrie) zu chromatographischen Techniken (DC, GC, HPLC, IC), elektroanalytischen Techniken (u.a. Automatische Titrations, Karl-Fischer), spektroskopischen Techniken (UV-VIS, FT-IR, AAS, ICP-OES, Fluoreszenzspektroskopie) bis hin zu Kopplungstechniken (GC-MS, HPLC-MS). Für die Probenahme und Analytik von Luftschadstoffen steht neben diversen Luftprobenahmesystemen ein TD-GC-MS-System (Markes-Agilent) zur Verfügung. Für mykologische Untersuchungen von Innenraumluft und Materialproben sind moderne Zeiss-Mikroskope (Durchlicht, Aufricht, Phasenkontrast, Fluoreszenz) vorhanden. Ein Team aus drei wissenschaftlichen Mitarbeitern (Dipl.-Ing. Gerd Klaassen, Dr. Christine Dauelsberg, M.Eng. Andreas Heß) kümmert sich um

die Geräte und unterstützt bei Betreuung der Studierenden in den Praktika und Projekten.

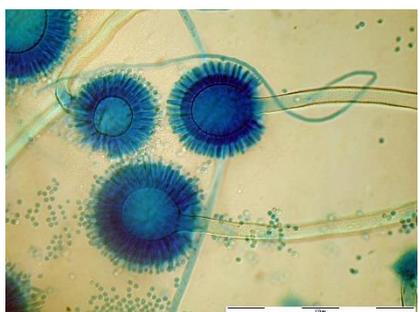
Ergänzt wird die Geräteausstattung in der instrumentellen Analytik durch weitere analytische Techniken in den Nachbararbeitsgruppen der Hochschule wie z.B. RT-PCR, REM, AFM.



Studierender am Thermodesorber (TD-GC-MS) für die Luftanalytik von VOC (flüchtige organische Verbindungen)



Aspergillus niger (Stereolupe, 40-fache Vergrößerung)



Aspergillus ochraceus (nach Anfärben mit Lactophenolblau, 400-fache Vergrößerung)

Lehre

Die Analytische Chemie und die Instrumentelle Analytik nehmen innerhalb der 7-semestrigen Bachelorstudiengänge Chemietechnik, Umwelttechnik und Biotechnologie an der Hochschule Emden-Leer einen festen Platz ein. Alle Studierenden dieser Studiengänge durchlaufen Vorlesungen und Praktika zur analytischen Chemie sowie zur Instrumentellen Analytik. Dazu werden Wahlpflichtmodule zur Umweltanalytik angeboten. Es wird Wert daraufgelegt, die analytischen

Methoden möglichst praxisnah zu vermitteln. Die Studierenden können dazu bei vielen Versuchen eigene Proben mitbringen und diese analysieren. Von Anfang an werden die Studierenden dazu angeleitet, ihre Analysenergebnisse anhand von Richtwerten, Grenzwerten und anderen geeigneten Regelwerken zu bewerten.

Der zweisprachige (deutsch und englisch) konsekutive Masterstudiengang „Applied Life Sciences“ an der Hochschule Emden-Leer führt in drei Semestern zum Master of Engineering (M.Eng.). Hier bildet die Analytik (neben der (Bio-)Verfahrenstechnik) eine von zwei Vertiefungsrichtungen im Masterstudiengang. In Vorlesungen und Praktika wird das Wissen aus dem Bachelorstudium vertieft und es werden weitere Techniken (u.a. Raman, NIR, REM, GC-MS, HPLC-MS, TD-GC-MS) gelehrt und angewendet. In Wahlpflichtmodulen zur Analytik von Böden, Wasser/Abwasser, Lebensmitteln und Innenraummaterialien können die Studierenden die erlernten Techniken an realen Proben – von der Probenahme über die Analytik bis zum Bericht - erproben. Die Nachbararbeitsgruppen an der Hochschule ergänzen die instrumentelle Analytik hier mit weiteren Inhalten u.a. zur Bioanalytik. Für die NMR gibt es eine Kooperation mit der benachbarten Universität Oldenburg. Masterarbeiten werden entweder in Forschungsinstitutionen oder Laboren außerhalb der Hochschule angefertigt oder in laufenden Forschungsprojekten innerhalb der Arbeitsgruppen an der Hochschule.

An-Institut „Analytik- und Beratungsinstitut für Innenraumschadstoffe“ (ABIS GmbH)

Das Analytik- und Beratungsinstitut für Innenraumschadstoffe (ABIS) hat sich auf die Untersuchung von chemischen und mikrobiologischen Schadstoffen in Innenräumen spezialisiert. ABIS wurde im August 2010 von Dr. Ilka Toepfer, Prof. Walker und Prof. Butte (Uni Oldenburg) gegründet. Seit Januar 2011 ist ABIS ein An-Institut der Hochschule Emden/Leer.

Neben dem Standort in Emden hat ABIS eine Zweigstelle mit einem Labor und einem Büro in Oldenburg. Die Kunden der ABIS GmbH sind Privatpersonen, öffentliche Stellen (wie z.B. Schulen, Kindergärten, Kirchen usw.) wie auch gewerbliche Unternehmen. Während ABIS in den Anfangsjahren eher als reines Dienstleistungslabor tätig war, hat sich das Aufgabensfeld inzwischen überwiegend auf die Bearbeitung von gutachterlichen Aufgaben verlagert. Prof. Walker ist von der IHK für Ostfriesland und Papenburg öffentlich bestellter und vereidigter Sachverständiger für die Messung und Bewertung von Schadstoffen in Innenräumen. Dr. Toepfer ist von der IHK Oldenburg öffentlich bestellte und vereidigte Sachverständige für Schimmelpilze im Innenraum.

Die enge Anbindung von ABIS an die Hochschule ermöglicht die Beteiligung an Forschungsprojekten sowie die Entwicklung und Optimierung neuer Methoden. ABIS unterstützt die Lehre an der Hochschule durch Mitarbeit in Modulen insbesondere zur Schimmelpilzanalytik. Weitere Kooperationen sind das

gemeinsame Auftreten bei Fachvorträgen und Fortbildungen, sowie bei der Kontaktpflege der Hochschule mit den umliegenden allgemein- und berufsbildenden Schulen. Hier unterstützt ABIS regelmäßig durch Vorträge und die Gestaltung von Workshops.



Dr. Ilka Toepfer

Gremienarbeit

Prof. Walker ist Vorsitzender des Unterausschusses „Bestimmung organischer Stoffe in Luft“ im Normenausschuss der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) sowie Mitglied in weiteren Ausschüssen der KRdL. Gemeinsam mit anderen Laboren (u.a. BAM, Fraunhofer sowie anderen öffentlichen und privaten Laboren) wurden mehrere Richtlinien und Normen zur Messung von Innenraumluftverunreinigungen erarbeitet, u.a.: PCP und Lindan (VDI 4300-4 und 4301-2), Pyrethroide und PBO (VDI 4301-4), Carbonsäuren (VDI 4301-7), Phthalate (VDI 4301-6 sowie DIN-ISO 16000-33), VOC (DIN-ISO 16000-6). Derzeit wird an Methoden für eine neue Richtlinie zur Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) in der Innenraumluft gearbeitet. Studierende der Hochschule sind mit Bachelor- und Masterarbeiten regelmäßig in die laufenden VDI-DIN-KRdL-Projekte eingebunden.

Kontaktadresse

Prof. Dr. Gottfried Walker

Instrumentelle Analytik und Analytische Chemie

Hochschule Emden/Leer

Constantiaplatz 4

26723 Emden

Tel.: +49 4921 807-1579

E-Mail: gottfried.walker@hs-emden-leer.de

Internet: www.hs-emden-leer.de

<http://www.abis-analytik.de/>

Arbeitsgruppe Microplastic Research at CEN (Centrum für Erdsystemforschung und Nachhaltigkeit) der Universität Hamburg

Die Verschmutzung unserer Ökosysteme durch Plastik steht aktuell im Fokus des öffentlichen und wissenschaftlichen Interesses. Große Plastikteile, die wir beispielsweise am Strand finden, sind dabei für alle offensichtlich, Mikroplastik mit Partikelgrößen <5 mm indessen nicht.

Die Arbeitsgruppe Microplastic Research at CEN (MRC) beschäftigt sich seit 2011 mit dem Thema Mikroplastik in aquatischen und terrestrischen Ökosystemen. Mikroplastikpartikel sind Partikel mit unterschiedlichen Morphologien wie beispielsweise Fragmente, Fasern und Pellets, die je nach Materialzusammensetzung und zugegebenen Additiven wie Farb- oder Konservierungsstoffen unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Diese heterogene Ausprägung der Partikel hinsichtlich Zusammensetzung und Morphologie ist für die Analytik von Umweltproben eine besondere Herausforderung. Es gilt zunächst, synthetische Kunststoffpartikel von der häufig komplexen Hintergrundmatrix zu separieren. Dies erfolgt in der Arbeitsgruppe MRC mittels oxidativer und alkalischer Behandlung der Proben, was zur weitgehenden Zerstörung der biologisch organischen Substanz führt. Im Anschluss wird über Separation mithilfe einer dichten Salzlösung aus Natriumiodid z.B. das verbleibende Sediment von den Kunststoffpartikeln getrennt. Grundsätzlich besteht während der Probenaufbereitung zum einen die Gefahr der Hintergrundkontamination durch die Laborumgebung sowie die eingesetzten Materialien, zum anderen zugleich die Gefahr des Partikelverlusts während der Probenprozessierung. Dementsprechend werden bei allen Probenreihen sowohl Blindproben als auch mit Kunststoffpartikeln geimpfte Referenzproben mitgeführt.

Im Anschluss müssen die synthetischen Partikel unter den verbliebenen biogenen organischen Residuen identifiziert und deren Polymerzusammensetzung bestimmt werden. In der Arbeitsgruppe MRC wird hierzu von Beginn an ein Färbefahrer mit Nilrot in Kombination mit Fluoreszenzmikroskopie eingesetzt (Abb. 1).

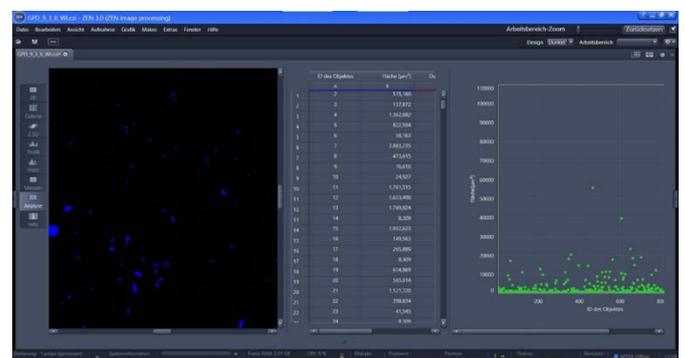


Abb. 1: Automatisierte Bildauswertung nach Nilrot-Anfärbung und Fluoreszenzmikroskopie (ZEISS Axioscope 5/7 KMAT, ZEN 3.0)

Die dadurch bedingte Präselektion bietet den Vorteil, dass insbesondere bei nicht vollständiger Digestion biogener organischer Substanz (beispielsweise in Meeresgrundsedimenten, terrestrischen Böden oder tierischen Geweben) eine objektivierte Präselektion von potenziellen Mikroplastikpartikeln bei gleichzeitig hohem Probendurchsatz erfolgen kann. Je nach Auflösung des eingesetzten Fluoreszenz-Mikroskops können so Partikel bis minimal 2 µm erfasst werden, was im Rahmen unserer Projekte insbesondere bei der Analyse von Atmosphären- und Humangewebeproben essentiell ist. Weiterer Vorteil der Methode ist, dass durch dieses tagging eine automatisierte Bildauswertung erfolgen kann und die Partikel nicht mehr manuell identifiziert, vermessen und gezählt werden müssen. Die Qualität und Intensität der Fluoreszenzmarkierung hängt dabei insbesondere vom Ausgangspolymer, den zugesetzten Farbstoffen aber auch dem Grad der Degradation bzw. Oxidation der Partikeloberflächen ab. Über vergleichende Untersuchungen mit unterschiedlichen Wellenlängen und Filtersystemen und Verifikation über µRamanspektroskopie wird diese Methode in Zukunft weiter verbessert werden können.

Die apparative Ausstattung der Arbeitsgruppe MRC umfasst neben spezifischen Probenahmegeräten wie Manta Trawl und verschiedenen Pumpensystemen, Kernbohrern und Sedimentfallen mehrere automatisierte Fluoreszenzmikroskope sowie ein µRamanspektroskop. Aufschlussysteme, ICP-OES, C/N-Elementanalyser, TOC/TN-Analyser und Ionenchromatographie ergänzen diese Ausstattung zur Erfassung weiterer grundlegender Wasser- und Bodenparameter.

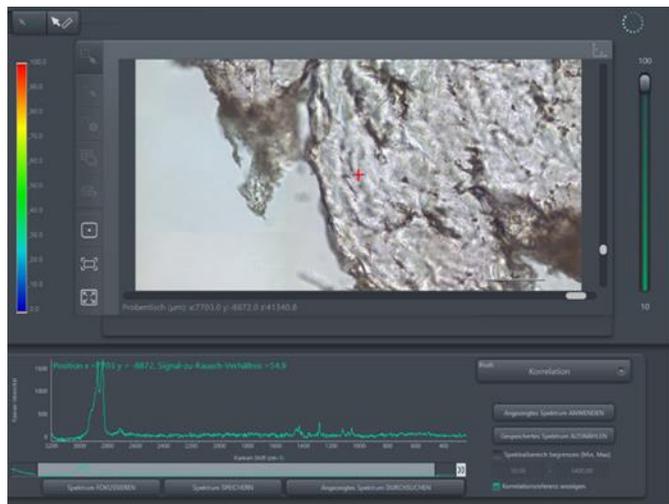


Abb. 2: Analyse von synthetischen Polymerpartikeln (hier: Polyethylen) mittels Ramanspektroskopie (DXRi2xi Raman Imaging Microscope, Thermofisher Scientific)

Ausgewählte laufende Forschungsprojekte:

MICROLIM (Deutsche Forschungsgemeinschaft): Bilanzierung von Mikroplastik in limnischen Ökosystemen: Quellen, Flüsse und Senken von Mikroplastikpartikeln im Modelleinzugsgebiet des Tollensesees, Mecklenburg-Vorpommern
Erfassung von Mikroplastik in Wasser- und Sedimentkörper des Sees, der Zu- und Abflüsse sowie in atmosphärischer Deposition sowie Evaluation potenzieller Quellen im Einzugsgebiet.

HELCOM BLUES (European Commission, DG Environment): HELCOM biodiversity, litter, underwater noise and effective regional measures for the Baltic Sea. Weiterentwicklung des Mikrolitter-Monitorings zu Deskriptor 10 (marine litter) der Meeresschutzrahmenrichtlinie (MRSL).

RV Belgica - 3-Seas Mission (United Nations Environmental Programme): Vergleichende Bewertung von Mikroplastik-Probenahmesystemen (Überstellungscruise des Forschungsschiffes Belgica von Zeebrügge nach Odessa)

Biota Wattenmeer (NLWKN und LKN): Erfassung und Bewertung des Vorkommens und der Verteilung von Mikroplastik in Fischen und Invertebraten entlang der deutschen Wattenmeerküste.

Mikroplastik in Atmosphäre (Kooperation mit dem Hamburger Luftmessnetz), Vegetation und Forst und Agrarökosystemen (Kooperation mit CNR, Italien)

Mikroplastik im Hafengebiet Hamburgs (Kooperation mit der BUKEA und der Hamburg Port Authority)

Mikroplastik in humanem Gewebe (Kooperation mit dem Universitätsklinikum Eppendorf, Hamburg)

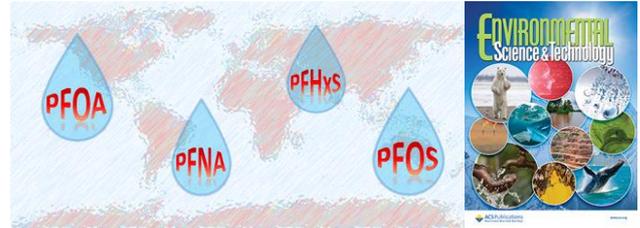
Der aktuelle Fokus der Mikroplastikforschung liegt auf der Analytik von Nanoplastikpartikeln, die mit den dominierend eingesetzten Methoden wie Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie und Ramanspektroskopie nicht erfolgen kann. In diesem Zusammenhang stellt sich insbesondere die Frage der potenziellen Aufnahme kleiner Mikroplastik- und Nanoplastikpartikel über Inhalation und Ingestion durch den Menschen sowie deren Translokation innerhalb von Organen und Zellen und den damit verbundenen gesundheitlichen Konsequenzen.

Hinsichtlich unserer Ökosysteme gilt es weiterhin, räumliche und zeitliche Verbreitungsmuster in Atmosphäre, Flüssen, Böden, marinen Becken etc. und die potenziellen Konsequenzen zu erfassen. Die so gewonnenen Erkenntnisse werden zunehmend in Modellierungsansätze integriert werden, mit dem Ziel, Quellen und Transportwege zu erfassen und nachverfolgen zu können.

Kontakt:

Dr. Elke K. Fischer
Centrum für Erdsystemforschung und Nachhaltigkeit
Arbeitsgruppe Microplastic Research at CEN
Universität Hamburg
Bundesstraße 55
D-20146 Hamburg
Phone: +49(40)42838-7419
E-Mail: elke.fischer@uni-hamburg.de
Homepage:
<https://www.geo.uni-hamburg.de/en/geographie/abteilungen/zentrale-einrichtungen/labor.html>

Kurznachrichten



Environmental Science & Technology article: Outside the Safe Operating Space of a New Planetary Boundary for Per- and Polyfluoro- alkyl Substances (PFAS)

Abstract. It is hypothesized that environmental contamination by per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) defines a separate planetary boundary and that this boundary has been exceeded. This hypothesis is tested by comparing the levels of four selected perfluoroalkyl acids (PFAAs) (i.e., perfluorooctanesulfonic acid (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS), and perfluorononanoic acid (PFNA)) in various global environmental media (i.e., rainwater, soils, and surface waters) with recently proposed guideline levels. On the basis of the four PFAAs considered, it is concluded that (1) levels of PFOA and PFOS in rainwater often greatly exceed US Environmental Protection Agency (EPA) Lifetime Drinking Water Health Advisory levels and the sum of the aforementioned four PFAAs ($\Sigma 4$ PFAS) in rainwater is often above Danish drinking water limit values also based on $\Sigma 4$ PFAS; (2) levels of PFOS in rainwater are often above Environmental Quality Standard for Inland European Union Surface Water; and (3) atmospheric deposition also leads to global soils being ubiquitously contaminated and to be often above proposed Dutch guideline values. It is, therefore, concluded that the global spread of these four PFAAs in the atmosphere has led to the planetary boundary for chemical pollution being exceeded. Levels of PFAAs in atmospheric deposition are especially poorly reversible because of the high persistence of PFAAs and their ability to continuously cycle in the hydrosphere, including on sea spray aerosols emitted from the oceans. Because of the poor reversibility of environmental exposure to PFAS and their associated effects, it is vitally important that PFAS uses and emissions are rapidly restricted.

Ian T. Cousins, Jana H. Johansson, Matthew E. Salter, Bo Sha and Martin Scheringer
<https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02765> (2.08.2022)

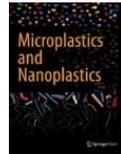


Vorläufige Leitlinien zur Bewertung von PFAS-Verunreinigungen in Wasser und Boden (Juli 2022)

Einleitung (gekürzt)

In den letzten Jahren wurden in Bayern zunehmend Schadensfälle und Verunreinigungen mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) in Boden und Gewässern bekannt. Bundesweit einheitliche Regelungen für diese Stoffklasse gibt es aktuell in der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) vom 20.06.2016, die Umweltqualitätsnormen für Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) enthält. Werden diese Umweltqualitätsnormen derzeit in einem Oberflächengewässer überschritten, müssen geeignete Maßnahmen festgesetzt werden, um ihre Einhaltung spätestens ab 2027 zu erreichen. Weitere gesetzliche Regelungen gibt es noch in der Düngemittelverordnung mit 100 µg/kg Trockenmasse für die Summe aus PFOS und Perfluoroktansäure (PFOA), sowie in der ab 01.08.2023 geltenden Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung. Weitere bundesweit einheitliche gesetzliche Grenzwerte für diese Stoffklasse liegen aktuell noch nicht vor. Mit den vorliegenden Leitlinien werden für den Vollzug in Bayern ein Bewertungsrahmen sowie beurteilungsrelevante Hintergrundinformationen zur Verfügung gestellt. Damit soll eine Bewertung von PFAS-Einträgen in Gewässer oder in den Boden ermöglicht werden (z. B. Einleitungen von Abwasser oder Grundwasser in Oberflächengewässer, Ablagerungen, Einsatz von PFAS-haltigen Feuerlöschmitteln). Zusätzlich enthalten die Leitlinien Maßstäbe für die Bewertung von Untersuchungsergebnissen und für Entscheidungen über ggf. erforderliche weitergehende Maßnahmen bei bestehenden Untergrundverunreinigungen.

Link: <https://bit.ly/3zOXYtr>



Wie reagieren Zellen auf Mikro- und Nanoplastik?

Ein Forscherteam des Bundesinstituts für Risikobewertung prüft mögliche gesundheitliche Wirkungen von Plastikpartikeln. Je kleiner Plastikteilchen sind, umso leichter werden sie von Zellen aufgenommen. Daneben spielen Form, Oberfläche und die chemischen Eigenschaften eine wichtige Rolle bei der Antwort auf die Frage, wie sich die Partikel auf menschliches Gewebe auswirken. Das ist das Ergebnis einer Studie von Forscherinnen und Forschern des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR), die im Fachblatt „Microplastics and Nanoplastics“ veröffentlicht wurde:

“Beyond microplastics - investigation on health impacts of submicron and nanoplastic particles after oral uptake in vitro”

Abstract (shortened): The continuously increasing use of plastics is supposed to result in a rising exposure of MNPs to humans. Available data on human health risks of microplastics after oral uptake increased immensely in the past years and indicates very likely only low risks after oral consumption. Concerning nanoplastics, uptake, transport and potential adverse effects after oral uptake are less well understood. This study aims to investigate differences between microplastic particles and particles in the submicron- and nanoscaled size derived from food-relevant polymers with a particle size range consistent with higher potential for cellular uptake, fate, and effects when applied to human intestinal and liver cells. [...] The submicro- and nanoplastic test particles showed an increased uptake and transport quantity through intestinal cells. Both types of particles resulted in observed differences of uptake behavior, most likely influenced by different lipophilicity, which varied between the polymeric test materials. Toxic effects were detected after 24 h only in overload situations for the particles in the submicrometer range. This study provides further evidence for gastrointestinal uptake of submicro- and nanoplastics and points towards differences regarding bioavailability between microplastics and smaller plastic particles that may result following the ingestion of contaminated food and beverages. Furthermore, the results reinforce the importance for studying nanoplastics of different materials of varying size, surface properties, polymer composition and hydrophobicity.

Maxi B. Paul, Christoph Fahrenson, Lucas Givelet, Tim Herrmann, Katrin Loeschner, Linda Böhmert, Andreas F. Thünemann, Albert Braeuning & Holger Sieg
Microplastics and Nanoplastics, Volume 2, Article number: 16 (2022)

<https://microplastics.springeropen.com/articles/10.1186/s43591-022-00036-0>

SENCKENBERG museum frankfurt

Endstation Tiefsee: Mikroplastik belastet Meeresgrund noch stärker als angenommen

Forschungsteam weist hohe Mikroplastik-Verschmutzung im westpazifischen Kurilen-Kamtschatka-Graben nach

Die Senckenberg-Forscherinnen Serena Abel und Angelika Brandt haben mit Kolleg*innen des Alfred-Wegener-Instituts – Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung (AWI) und der Goethe-Universität Frankfurt die Mikroplastik-Verschmutzung des westpazifischen Kurilen-Kamtschatka-Grabens untersucht. Dabei fanden sie in jeder einzelnen von insgesamt 13 Sedimentproben aus bis zu 9450 Metern Tiefe zwischen 215 und 1596 Kleinstpartikel pro Kilogramm – mehr als zuvor nachgewiesen. Ihre nun im Journal „Science of the Total Environment“ (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156035>) erschienene Studie zeigt: Die Tiefsee ist der „Mülleimer der Meere“ – und bei der Ablagerung überraschend dynamisch. Die hohe Biodiversität am tiefsten Meeresgrund ist durch die Verschmutzung mit Mikroplastik stark gefährdet. [...].

Serena Abel, Gastforscherin am AWI und wissenschaftliche Mitarbeiterin am Senckenberg Forschungsinstitut und Naturmuseum Frankfurt, und die dortige [Abteilungsleiterin für Marine Zoologie Prof. Dr. Angelika Brandt](#) werteten gemeinsam mit Forschenden der Goethe-Universität und des AWI Sedimentproben vom Grund des Kurilen-Kamtschatka-Grabens im Westpazifik aus, die 2016 bei einer Tiefsee-Expedition mit dem Forschungsschiff Sonne entnommen wurden. „Wir haben insgesamt 13 Proben an sieben verschiedenen Stationen des Grabens genommen, in Tiefen zwischen 5740 und 9450 Metern. Keine einzige davon war frei von Mikroplastik“, berichtet Meeresbiologin Abel und fährt fort: „Pro Kilogramm Sediment haben wir zwischen 215 und 1596 Mikroplastik-Teilchen nachgewiesen – eine so große Menge hätte zuvor niemand erwartet.“

Mit Hilfe der Micro-FTIR-Methode, einer speziellen Variante eines Spektrometers, konnten die Forschenden noch kleinste Mikroplastik-Partikel nachweisen. „Jedes Jahr gelangen schätzungsweise 2,4 bis 4 Millionen Tonnen Plastik über die Flüsse ins Meer, als Folge des extremen weltweiten Plastikkonsums und der schlecht organisierten Müllentsorgung. Ein beträchtlicher Teil davon sinkt zum Meeresboden und sammelt sich im Sediment an, oder wird durch Strömungen bis in die tiefsten Regionen weitertransportiert, wo es sich letztendlich ablagert. So wird die Tiefsee zum ‚Endlager des Mülls‘“, mahnt Brandt. Insgesamt 14 verschiedene Plastikarten haben die Forschenden in den Proben aus dem Kurilen-Kamtschatka-Graben gefunden. Unter den häufigsten Stoffen befindet sich Polypropylen, einer der weltweit für Verpackungen verwendeten

Standardkunststoffe, sowie die für Lacke genutzten Acrylate und Polyurethan.

Überrascht war das Forschungsteam von den großen Unterschieden zwischen den einzelnen Proben. „Bislang galt der tiefste Meeresgrund als eine vergleichsweise unbeeinflusste und stabile Umgebung, in der sich das Mikroplastik ablagert und an einem Ort verbleibt. Umso erstaunter waren wir, dass auch Proben, die nur wenige Meter voneinander entfernt entnommen wurden, ganz unterschiedlich aufgebaut waren“, berichtet Abel und ergänzt: „Das zeigt, was für eine dynamische Umgebung die tiefsten Bereiche der Tiefsee tatsächlich sind. Nicht nur spezielle Strömungen und Wirbel, sondern auch die Organismen, die hier heimisch sind, halten das Sediment in Bewegung.“ Tatsächlich ist die Biodiversität am Grund des Kurilen-Kamtschatka-Grabens sogar höher als in weniger tiefen Bereichen dieses Grabens. [...].

Pressemitteilung (gekürzt), Senckenberg Forschungsinstitut und Naturmuseum Frankfurt, 12.07.2022, vollständiger Text: <https://bit.ly/3QEoQnr>



The “Cryosphere” article: First evidence of micro- plastics in Antarctic snow

Abstract. In recent years, airborne microplastics have been identified in a range of remote environments. However, data throughout the Southern Hemisphere, in particular Antarctica, are largely absent to date. We collected snow samples from 19 sites across the Ross Island region of Antarctica. Suspected microplastic particles were isolated and their composition confirmed using micro-Fourier transform infrared spectroscopy (μ FTIR). We identified microplastics in all Antarctic snow samples at an average concentration of 29 particles L^{-1} , with fibres the most common morphotype and polyethylene terephthalate (PET) the most common polymer. To investigate sources, backward air mass trajectories were run from the time of sampling. These indicate potential long-range transportation of up to 6000 km, assuming a residence time of 6.5 d. Local sources were also identified as potential inputs into the environment as the polymers identified were consistent with those used in clothing and equipment from nearby research stations. This study adds to the growing body of literature regarding microplastics as a ubiquitous airborne pollutant and establishes their presence in Antarctica.

Aves, A. R., Revell, L. E., Gaw, S., Ruffell, H., Schuddeboom, A., Wotherspoon, N. E., LaRue, M., and McDonald, A. J.: First evidence of microplastics in Antarctic snow, *The Cryosphere*, 16, 2127–2145, <https://doi.org/10.5194/tc-16-2127-2022>, 2022.

European Commission to introduce tighter control of F-gases and ODS



Fluorinated greenhouse gases (F-gases) and ozone depleting substances (ODS) are the focus of the European Commission's proposals made on 5 April.

The proposal on F gases aims to introduce a tighter quota system for hydrofluorocarbons, as well as restrictions on F gas usage, including the most potent greenhouse gas, SF₆. Regarding ODS, the proposal contains new measures for products containing them, as well as additional emission savings achieved by recovering or destroying ODS used in insulation foams during renovation. Both proposals include improved enforcement and broader monitoring.

These human-made greenhouse gases, if released into the atmosphere, contribute drastically to global warming as they are often significantly more harmful than carbon dioxide. Despite this and existing legal limitations, these substances are still broadly used in many areas, such as refrigeration, insulation, among others. The new proposals aim to reduce their usage and incentivise reliance on climate friendly alternatives.

The new F gas proposal and ODS proposal will result in significant emission reduction. It is estimated that the F gas proposal will save the equivalent of 40 million tons CO₂ emissions by 2030, and the equivalent to 310 million tons of CO₂ by 2050, while the ODS proposal is expected to save the equivalent of 180 million tonnes of CO₂ as well as an additional 32,000 tonnes of ozone depleting potential (ODP) emissions by 2050.

For more information:

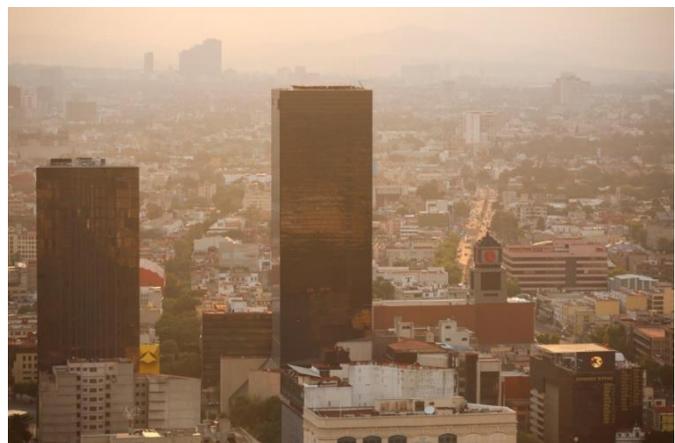
https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_22_2189

International Day of Clean Air for blue skies

The third edition of the [International Day of Clean Air for blue skies](#), which stresses the importance of clean air and the urgency to act to improve air quality and protect human health, will be commemorated on 7 September 2022. According to the World Health Organization (WHO), [99 per cent of the world is now breathing polluted air](#). Air pollution is the greatest environmental threat to human health and causes 7 million premature deaths annually.

The theme for this year's day is *The Air We Share*. It focuses on the transboundary nature of air pollution while stressing the need for collective accountability through global, regional and local cooperation.

Air pollution knows no borders and impacts us all, with people living in low- and middle-income countries bearing most of the burden," said Sheila Aggarwal-Khan, Director of the Economy Division at the United Nations Environment Programme'. "The only way to mitigate the health and economic impacts of this problem is through collective action, which includes stronger international cooperation; collecting and sharing data and research and raising public awareness." In 2021, air pollution was responsible for US\$8.1 trillion in healthcare costs, equivalent to 6.1 per cent of global GDP, according to [a report by the World Bank](#). Some of the main drivers of air pollution include emissions from the burning of fossil fuels for energy and transport, and the burning of traditional fuels for household cooking, as well as agricultural and waste burning. [2.4 billion people](#) are exposed to dangerous levels of household air pollution because they cook on open fires or unsafe stoves using solid fuels like kerosene, wood, animal dung and crop waste. WHO found that as a result, 3.8 million people die each year from household air pollution. Women and young children are the most vulnerable. Close to half of pneumonia deaths among children under 5 are because of household air pollution.



Air pollution in Mexico City. Photo by Gustavo Graf/Reuters

RELATED



PRESS RELEASE

[International Day of Clean Air for blue skies highlights links between human and planetary health](#)

Outdoor pollution was also estimated to cause [4.2 million premature deaths](#) worldwide in 2016 from cardiovascular and respiratory diseases and cancers. “Air pollution is a regional and global challenge as air pollutants not only stay sufficiently long in the atmosphere to be transported across administrative boundaries and national borders, but also play an important role in climate change,” said Martina Otto, Head of the Secretariat of the [Climate and Clean Air Coalition](#) (CCAC). “The right to a clean, healthy and sustainable environment, now recognized by the UN General Assembly, is a big win to make sure that the very thing that keeps us alive – breathing – is not harming us at the same time.”

The International Day of Clean Air for blue skies, whose observance is facilitated by UNEP, was designated by the [UN General Assembly in 2019](#), following the international community’s increasing interest in clean air. It emphasizes the need to make deliberate efforts to improve air quality to protect human health.

The occasion was first marked on 7 September 2020 under the rights-based theme of [Clean Air For All](#). Thousands of people from all over the world participated in the observance. The event was launched by the then President Moon Jae-in of the Republic of Korea, whose country led global efforts in creating the new international Day.

The second commemoration was held in 2021 under the theme [Healthy Air, Healthy Planet](#), which emphasized the health aspects of air pollution. UNEP and partners announced the [global elimination of the use of leaded petrol](#), a major achievement that will prevent more than 1.2 million premature deaths and save US\$2.45 trillion a year.



An electric two-wheeler showroom in Bengaluru, India. Electric vehicles are an important tool in the fight against air pollution. Photo by Pradeep Gaur/SOPA images via Reuters

Other ways to address air pollution include making a shift to renewable energy and modern bioenergy, adopting cleaner cooking fuels, switching to low-emission electric vehicles, transforming food systems, reducing trash and crop burning. The Climate and Clean Air Coalition is a UNEP-convened voluntary partnership of governments, intergovernmental organizations, businesses, scientific institutions and civil society organizations committed to improving air quality and protecting the climate through actions to reduce short-lived climate pollutants.

To mark the International Day of Clean Air for blue skies, the coalition works with its partners and scientists to highlight achievements and promote regional action on this transboundary issue.

Every year, on 7 September, the world celebrates the [International Day of Clean Air](#) for blue skies. The day aims to raise awareness and facilitate actions to improve air quality. It is a global call to find new ways of doing things, to reduce the amount of air pollution we cause, and ensure that everyone, everywhere can enjoy their right to breathe clean air. The theme of the third annual International Day of Clean Air for blue skies, facilitated by UNEP, is “The Air We Share.”

<https://www.unep.org/news-and-stories/story/collective-action-needed-improve-quality-air-we-share>



UN Ocean Conference 2022: 198 countries adopt the Lisbon Declaration

The 2022 UN Ocean Conference (UNOC) concluded on Friday July 1, 2022 in Lisbon, when the 198 members of the United Nations unanimously adopted the Lisbon Declaration on ocean conservation, a new political declaration to save our ocean. Along with the emphasis on the importance of implementing the Paris Agreement of 2015 and the last November's Glasgow Climate Pact, some of the main points of the declaration include:

- Support to the decision to convene an intergovernmental negotiating committee to develop an international legally binding instrument on plastic pollution, including in the marine environment, which could include both binding and voluntary approaches, based on a comprehensive approach that addresses the full lifecycle of plastic.
- Recognition of the importance of the work being undertaken by the intergovernmental conference on an international legally binding instrument under the United Nations Convention on the Law of the Sea on the conservation and sustainable use of marine biological diversity of areas beyond national jurisdiction
- Focus on the importance of adopting science-based and innovative actions and international cooperation and partnerships based in science, technology and innovation to contribute to the solutions necessary to overcome challenges in achieving Goal 14.
- Reduce greenhouse gas emissions from international maritime transportation, especially shipping.

Furthermore, the signatories committed to strengthen observation and data collection efforts, to establish effective partnerships and to explore, develop and promote innovative financing solutions to drive the transformation to sustainable ocean-based economies, and the scaling up of nature-based solutions.

The dissemination of scientific data and information will also ensure that people, especially children and youth, are empowered with relevant knowledge and skills that enable them to understand the importance of and the need to

contribute to the health of the ocean, including in decision-making, through promoting and supporting quality education and life-long learning for ocean literacy.

During the conference, more than 150 Member States made voluntary commitments to conserve or protect at least 30 percent of the global ocean within Marine Protected Areas, and other effective area-based conservation measures, by 2030. [Summary from the "One Ocean Foundation"]

Links:

<https://www.1ocean.org/news/un-ocean-conference-2022-198-countries-adopt-the-lisbon-declaration>

<https://www.unep.org/news-and-stories/story/new-declaration-help-save-our-oceans>



Mapping unknown chemical contaminants in Swiss waters

We conducted the first nationwide assessment of pollution from chemical and pharmaceutical manufacturing in Swiss surface waters, by analysing the compositional dynamics of effluents from different wastewater treatment plants. Even in a country like Switzerland with strict emission and environmental regulations, production facilities leave a clear footprint in treated wastewater that is passed on to surface waters. This study demonstrates the need for site-specific mitigation strategies, as effluent characteristics vary significantly over time and between treatment facilities. [...]

While certain sources of chemical pollution to the aquatic environment such as agriculture or urban wastewater are reasonably well known and understood, knowledge on the amount and diversity of SOCs released from production and manufacturing of chemicals in the respective industries' wastewater is fragmentary and anecdotal.

Research to date has failed to capture the compositional complexity and temporal dynamics of SOCs in WWTP effluents receiving wastewater from chemical production and manufacturing, mostly due to a lack of appropriate analytical instrumentation and monitoring strategies. [Our study](#) fills some of these knowledge gaps in the Swiss context by using a monitoring strategy that is fully targeted towards capturing temporally highly variable and compositionally unknown chemical mixtures. We set out by identifying a total of around 1000 chemical and pharmaceutical manufacturers (CPMs), which are located in 271 (38%) of the 718 Swiss wastewater catchments.

We selected eleven WWTPs to compare effluents with varying shares of industrial wastewater (0-100%). Two WWTPs, which received 100% of industrial influents, were equipped with advanced treatment processes to target SOCs. The other WWTPs, that received either only domestic influent or a mix of domestic and industrial influents, were equipped with standard mechanical and biological treatment facilities.

We gathered daily samples from each WWTP over a period of 2-3 months, observing the changing composition of SOC_s over time using [high-resolution mass spectrometry](#). The methodology used allowed us to observe the total number of compounds present and their peak periods of intensity. For one of the WWTPs, we analysed the presence of compounds that could potentially be toxic to aquatic life.

The first observation from our analysis was that treated industrial wastewater had a significantly higher concentration of, and greater fluctuations in, dissolved SOC_s. Its chemical composition was also 15 times more diverse than that of domestic effluents. Of the 718 WWTPs in Switzerland, only 100 are scheduled to be upgraded with SOC treatment processes— which may prove to be insufficient as pharmaceutical production, in particular, can be expected to increase in Switzerland as a result of in-sourcing in response to the COVID-19 pandemic.

The second observation is that the chemical diversity of effluents is highly site-specific. In addition to reflecting the manufacturing processes, effluent composition is highly influenced by pre-treatment processes, industrial storage and discharge practices, and the type and condition of WWTP facilities. Considering the variety and large number of unidentified chemicals, our study demonstrates that the current practice of measuring a standard list of target contaminants to test water quality is insufficient as a stand-alone measure.

Finally, our study demonstrated how toxic compounds can be identified by simultaneously observing chemical fluctuations in effluents and their impact on aquatic organisms over time. By conducting daily [bioassays](#), we observed that samples of green algae and duckweed were affected by fluctuating concentrations of a short chain organofluorine compound and a herbicide, respectively. The methodology used, therefore, is relevant to identifying unknown chemicals in low concentrations that pose threats to aquatic biodiversity.

This study reveals that the amounts, diversity, and potential impacts of SOC_s from pharmaceutical and chemical industries are severely underestimated. Despite having state-of-the-art WWTP infrastructure, SOC contamination in Switzerland could be vastly pervasive. Mitigation strategies need a multifaceted approach— from regulating the type of chemicals being manufactured, to pre-treatment and discharge practices of CPMS, and designing effective monitoring practices. Moreover, there is scope for innovation in wastewater infrastructure planning towards adaptive design that can tackle evolving, site-specific wastewater characteristics.

Singer, H. et al. (2022) 'Mapping unknown chemical contaminants in Swiss waters' Water Science Policy, doi: <https://dx.doi.org/10.53014/USJG7720>

Original publication: Large-scale assessment of organic contaminant emissions from chemical and pharmaceutical manufacturing into Swiss surface waters. *Water Research*, Volume 215, 15 May 2022, 118221. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118221>

Europäische Umweltagentur



Schadstoffbelastung verursacht 10 % aller Krebsfälle in Europa

Aus einem am 28.06.2022 veröffentlichten Bericht der Europäischen Umweltagentur (EUA) geht hervor, dass die Belastung durch Luftverschmutzung, Passivrauchen, Radon, ultraviolette Strahlung, Asbest, bestimmte Chemikalien und andere Schadstoffe mehr als 10 % aller Krebsfälle in Europa verursacht. Die gute Nachricht ist, dass man diesen Risiken vorbeugen kann.

Schadstoffe in der Umwelt und am Arbeitsplatz haben ebenso wie manche natürlichen Risiken einen enormen Einfluss auf unsere Gesundheit und können zu Krebserkrankungen führen. Darauf weist die EUA in ihrem Online-Bericht „Beating cancer — the role of Europe's environment“ hin. Mit jährlich fast 3 Millionen neuen Patienten und 1,3 Millionen Todesfällen in der Europäischen Union hat Krebs schwerwiegende Folgen für unsere Gesellschaft. Auch die wirtschaftlichen Kosten sind enorm und werden allein für das Jahr 2018 auf etwa 178 Milliarden Euro geschätzt. [...]

Die EUA untersuchte erstmals die Verbindungen zwischen Krebs und der Umwelt unter Einbeziehung der neuesten wissenschaftlichen Erkenntnisse über Luftverschmutzung, Radon, ultraviolette Strahlung, Tabakrauch in der Umgebungsluft und Chemikalien. Nach Schätzung des Berichts sind umwelt- und arbeitsbedingte Risiken für etwa 10 % der Krebsfälle in Europa verantwortlich.

Umweltbedingte Risiken

Luftverschmutzung (sowohl innerhalb von Gebäuden als auch im Freien) ist an etwa 1 % aller Krebsfälle in Europa beteiligt und verursacht etwa 2 % aller Todesfälle durch Krebs. Allein auf Lungenkrebs bezogen gilt dies sogar für 9 % der Todesfälle. Jüngste Studien zeigen Zusammenhänge zwischen der langfristigen Belastung durch Feinstaub, einem wichtigen Luftschadstoff, und Leukämie bei Erwachsenen und Kindern.

Radon und *ultraviolette* Strahlung tragen ebenfalls zur hohen Zahl von Krebsfällen in Europa bei. Die Radonexposition innerhalb von Gebäuden wird mit bis zu 2 % aller Krebsfälle und einem von zehn Lungenkrebsfällen in Europa in Verbindung gebracht. Die natürliche ultraviolette Strahlung könnte für bis zu 4 % aller Krebsfälle in Europa verantwortlich sein. Insbesondere hat die Häufigkeit von Melanomen, einer schweren Form von Hautkrebs, in den letzten Jahrzehnten in Europa zugenommen.

Die Belastung durch *Tabakrauch* in der Umgebungsluft kann bei Menschen, die selbst nie geraucht haben, das Gesamtrisiko für Krebserkrankungen um bis zu 16 % erhöhen. Etwa 31 % der Europäer sind zu Hause, bei der Arbeit, bei Freizeitaktivitäten, in Bildungseinrichtungen oder im öffentlichen Umfeld Tabakrauch in der Umgebungsluft ausgesetzt.

Bestimmte *Chemikalien*, die in europäischen Arbeitsstätten verwendet und in die Umwelt abgegeben werden, sind krebs-erregend und tragen zur Entstehung von Krebs bei. Von einigen dieser Chemikalien ist zudem bekannt oder wird vermutet, dass sie in verschiedenen Organen Krebs verursachen können. Zu diesen Substanzen gehören Blei, Arsen, Chrom, Cadmium, Acrylamid, Pestizide, Bisphenol A und per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS).

Alle Formen von *Asbest* sind als karzinogene Stoffe bekannt, die Mesotheliom und Lungenkrebs sowie Kehlkopf- und Eierstockkrebs hervorrufen können. Die EU hat Asbest 2005 verboten, doch es ist in Gebäuden und Infrastrukturbauten weiterhin vorhanden und belastet Personen, die an Renovierungs- und Abbrucharbeiten mitwirken. Zudem kann auch viele Jahre nach der Belastung noch Krebs entstehen, sodass Asbest Schätzungen zufolge für 55 bis 88 % der arbeitsbedingten Lungenkrebsfälle verantwortlich ist.

EU-Aktion gegen Krebs und Verschmutzung

[Europas Plan gegen den Krebs](#) berücksichtigt die Rolle von umwelt- und arbeitsbedingten Risiken bei der Entstehung von Krebs und die Möglichkeiten zur Rettung von Leben durch wirksame Präventionsstrategien. Parallel dazu zielt der Null-Schadstoff-Aktionsplan darauf ab, die Luft- und Wasserverschmutzung zu reduzieren, um die Belastung der Menschen durch Umweltschadstoffe und deren gesundheitlichen Auswirkungen zu senken, zu denen auch das Risiko von umwelt- und arbeitsbedingten Krebserkrankungen gehört.

Die EU hat mit der [Richtlinie über nationale Emissionshöchstmengen \(NEC\)](#) und den [Richtlinien über die Luftqualität](#), die Luftqualitätsstandards für Europa festlegen, bereits strikte Maßnahmen gegen die Luftverschmutzung ergriffen. Die Europäische Kommission hat eine [Überarbeitung der Richtlinien über die Luftqualität](#) angeregt, die unter anderem darauf abzielt, die Luftqualitätsstandards verstärkt in Einklang mit den neuesten [Luftqualitätsstandards](#) der Weltgesundheitsorganisation zu bringen.

Ziel der [Chemikalienstrategie für Nachhaltigkeit](#) ist es, die schädlichsten in Produkten enthaltenen Chemikalien zu verbieten, zu denen auch krebs-erregende Substanzen gehören, und die Verwendung von [inhärent sicheren und nachhaltigen Chemikalien](#) zu fördern.

Für Radon hat die [Richtlinie über grundlegende Sicherheitsnormen](#) rechtsverbindliche Anforderungen für den Schutz vor Belastungen durch natürliche Strahlungsquellen eingeführt. Sie gebietet den EU-Mitgliedstaaten, nationale Aktionspläne für Radon zu erstellen. Weitere EU-Aktionen sind die Koordination der europäischen Aktivitäten zur Bekämpfung von Tabakrauch in der Umgebungsluft und zur Sensibilisierung für die Gefahren von ultravioletter Strahlung.

Weitere Informationen:

<https://www.eea.europa.eu/publications/environmental-burden-of-cancer/beating-cancer-the-role-of-europes>



Review BMC Public Health: Pesticides and environmental injustice in the USA: root causes, current regulatory reinforcement and a path forward

Abstract. Many environmental pollutants are known to have disproportionate effects on Black, Indigenous and People of Color (BIPOC) as well as communities of low-income and wealth. The reasons for these disproportionate effects are complex and involve hundreds of years of systematic oppression kept in place through structural racism and classism in the USA. Here we analyze the available literature and existing datasets to determine the extent to which disparities in exposure and harm exist for one of the most widespread pollutants in the world - pesticides. Our objective was to identify and discuss not only the historical injustices that have led to these disparities, but also the current laws, policies and regulatory practices that perpetuate them to this day with the ultimate goal of proposing achievable solutions. Disparities in exposures and harms from pesticides are widespread, impacting BIPOC and low-income communities in both rural and urban settings and occurring throughout the entire lifecycle of the pesticide from production to end-use. These disparities are being perpetuated by current laws and regulations through 1) a pesticide safety double standard, 2) inadequate worker protections, and 3) export of dangerous pesticides to developing countries. Racial, ethnic and income disparities are also maintained through policies and regulatory practices that 4) fail to implement environmental justice Executive Orders, 5) fail to account for unintended pesticide use or provide adequate training and support, 6) fail to effectively monitor and follow-up with vulnerable communities post-approval, and 7) fail to implement essential protections for children. Here we've identified federal laws, regulations, policies, and practices that allow for disparities in pesticide exposure and harm to remain entrenched in everyday life for environmental justice communities. This is not simply a pesticides issue, but a broader public health and civil rights issue. The true fix is to shift the USA to a more just system based on the Precautionary Principle to prevent harmful pollution exposure to everyone, regardless of skin tone or income. However, there are actions that can be taken within our existing framework in the short term to make our unjust regulatory system work better for everyone.

Nathan Donley, Robert D Bullard, Jeannie Economos, Iris Figueroa, Jovita Lee, Amy K Liebman, Dominica Navarro Martinez, Fatemeh Shafiei

Review BMC Public Health, 2022 Apr 19; 22(1):708.
doi: 10.1186/s12889-022-13057-4.



United Nations General Assembly declared Environmental Rights and Governance

In historic move, UN declares healthy environment a human right

The United Nations General Assembly declared today (28 JUL 2022) that everyone on the planet has a right to a healthy environment, a move backers say is an important step in countering the alarming decline of the natural world.

In [a resolution](#) passed Thursday morning at UN headquarters in New York City, the General Assembly said climate change and environmental degradation were some of the most pressing threats to humanity's future. It called on states to step up efforts to ensure their people have access to a "clean, healthy and sustainable environment."

The resolution is not legally binding on the 193 UN Member States. But advocates are hopeful it will have a trickle-down effect, prompting countries to enshrine the right to a healthy environment in national constitutions and regional treaties, and encouraging states to implement those laws. Supporters say that would give environmental campaigners more ammunition to challenge ecologically destructive policies and projects.



General Assembly Meets on Peacebuilding and Human Rights. Photo by UN

The resolution comes as the planet grapples with what Andersen, Executive Director of the UN Environment Programme (UNEP), called a [triple planetary crisis](#) of climate change, nature and biodiversity loss, and pollution and waste. Left unchecked, the new resolution said those problems could have disastrous consequences for people around the world, especially the poor, and women and girls.

The General Assembly resolution follows a flurry of similar legal reforms at the international and national levels. In April, the [UN Human Rights Council](#) declared access to a "clean, healthy and sustainable environment" a human right. Earlier this year, countries in Latin America and the Caribbean [pledged more protections](#) for so-called environmental defenders, including indigenous peoples campaigning against logging, mining and

oil exploration in protected areas. In 2021, 227 environmental defenders were reportedly killed. And last year, New York State passed a constitutional amendment guaranteeing citizens a right to a ["healthful environment."](#)

Those changes come as environmental campaigners increasingly use the law to force countries to address pressing environmental problems like climate change.

At the national level, declaring a healthy environment a human right would allow people to challenge environmentally destructive policies under human rights legislation, which is well-defined in many countries.

"These resolutions may seem abstract, but they are a catalyst for action, and they empower ordinary people to hold their governments accountable in a way that is very powerful," said David Boyd, the UN Special Rapporteur for Human Rights and the environment, [before the vote](#). In the days before the General Assembly resolution was passed, Andersen pointed to a similar decree from 2010 that [recognized the right](#) to sanitation and clean water. That, she said, spurred countries across the globe to add drinking water protections to their constitutions. She said the latest resolution has the same historic potential. "The resolution will trigger environmental action and provide necessary safeguards to people all over the world," said [Andersen](#). "It will help people stand up for their right to breathe clean air, to access safe and sufficient water, healthy food, healthy ecosystems, and non-toxic environments to live, work, study, and play."

<https://www.unep.org/news-and-stories/story/historic-move-un-declares-healthy-environment-human-right>



Bees and pesticides: draft guidance update for public consultation

EFSA has launched a public consultation on its draft guidance document on the risk assessment of plant protection products and bees, covering honey bees, bumble bees and solitary bees. [18.07.2022]

EFSA is responding to a request from the European Commission to review the guidance document, first published in 2013, considering new scientific knowledge that has emerged in the meantime. Comments are particularly invited on the novel approaches included in the draft guidance, which regard the risk assessment and the statistical analysis of field

studies. The consultation will run for 12 weeks to allow for maximum participation among interested parties. EFSA has consulted stakeholders and Member States on key aspects of the guidance update at various stages of the review process. Interested parties are invited to submit comments on the draft document and its supplementary information via the dedicated consultation pages. The deadline for comments is 3 October 2022.

Homepage: <https://www.efsa.europa.eu/en/news/bees-and-pesticides-draft-guidance-update-public-consultation>



EU-Bürgerinitiative fordert verbindliche Pestizidreduktion in Deutschland und Europa

Die Europäische Bürgerinitiative „Bienen und Bauern retten“ fordert in einem aktuellen Brief an die Bundesregierung, angesichts der Ukraine Krise an dem Ziel festzuhalten, den Pestizideinsatz in Europa bis ins Jahr 2030 zu halbieren.

Vor dem Hintergrund des Ukrainekriegs drohen aktuell bereits beschlossene Klima- und Umweltziele in Europa wieder in Frage gestellt zu werden. Die deutschen Vertreter*innen der Europäischen Bürgerinitiative (EBI) „Bienen und Bauern retten“ appellieren deshalb in einem heute (11.05.2022) veröffentlichten Brief an die deutsche Bundesregierung, sich auch weiterhin für das Ziel einer verbindlichen Pestizidreduktion in Europa stark zu machen.

Die Bürgerinitiative begrüßt ausdrücklich die bisherige Haltung von Bundeslandwirtschaftsminister Cem Özdemir und Bundesumweltministerin Steffi Lemke, die Ukraine Krise nicht gegen die Krisen des Artensterbens und des Klimawandels auszuspielen. Die Folgen des Ukrainekriegs zeigen umso mehr auf, wie wichtig es ist, auch in der Landwirtschaft externe, fossile Abhängigkeiten zu minimieren. Pestizidreduktion ist ein wichtiger Schritt hin zu einer widerstandsfähigeren Landwirtschaft, die gesunde Böden, sauberes Wasser und eine biologische Vielfalt gewährleistet und somit für langfristige Ernährungssicherheit und Unabhängigkeit von fossilen Brennstoffen sorgt.

Pressemitteilung [Berlin/Hamburg, 11.05.2022, gekürzt]
Vollständiger Text: <https://pan-germany.org/pestizide/eu-buergerinitiative-fordert-verbindliche-pestizidreduktion-in-deutschland-und-europa/>



Neue Veröffentlichungen aus dem Umweltbundesamt

UBA-Texte 78/2022

Refinement of the P assessment of ionisable substances: Distribution and degradation of anionic, neutral and cationic organic chemicals in water-sediment systems

The criteria for the assessment of PBT substances were developed for neutral organic substances. Many chemicals are, however, charged under environmentally relevant pH conditions. The influence of a charge in molecule on its potential to degrade in the environment is unclear and therefore the research question of this project. The results show that especially a positive charge can strongly influence the degradation of a substance in the environment. The degradation half-life of the cationic model substance was clearly slowed down in a water simulation test (OECD 309) and also in a sediment simulation test (OECD 308). First suggestions for an adaptation of the method to evaluate the persistence of charged organic chemicals were made.

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/refinement-of-the-p-assessment-of-ionisable-0>

UBA-Texte 77/2022

Erarbeitung von fachlichen Grundlagen für die Ableitung von Bewertungsmaßstäben für weitere bodenrelevante, bisher nicht in der BBodSchV enthaltenen Schadstoffe und Schadstoffgruppen in Böden (Schwerpunkt PFAS) im Wirkungspfad Boden-Pflanze (FLUORTRANSFER)

Ziel des Vorhabens war es, Erkenntnisse für neue Schadstoffe im Wirkungspfad Boden-Pflanze näher zu untersuchen. In der Studie wurde der wissenschaftliche Kenntnisstand zu polybromierten Diphenylethern (**PBDE**) anhand einer Literaturrecherche zusammengestellt. Für die systematische Untersuchung des Transfers von per- und polyfluorierten Chemikalien (**PFAS**) aus Böden in Nutzpflanzen wurden bereits vorhandene Daten aus den Ländern und der wissenschaftlichen Literatur zusammengetragen und umfangreiche Versuche durchgeführt. Die Ergebnisse wurden statistisch ausgewertet und abschließend Empfehlungen für die Bewertung des PFAS-Transfers abgeleitet.

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/erarbeitung-von-fachlichen-grundlagen-fuer-die>

UBA-Texte 46/2022

Emerging and legacy organic contaminants in the polar regions

The report summarises and evaluates the current state of knowledge on organic contaminants in polar regions that have become significant concerns because of their persistence, bioaccumulation and toxicity potential. Climate change can

also alter the biogeochemical cycling of persistent organic pollutants (POPs) and emerging organic contaminants (EOCs). The report concludes that continual monitoring should be conducted for legacy POPs in polar areas. Further research is needed to understand the various biogeochemical and geo-physical processes under climate change and anthropogenic pressures to be able to predict the environmental fates and toxicity risk of EOCs in polar regions.

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/emerging-legacy-organic-contaminants-in-the-polar>

UBA-Texte 43/2022

Zusatzbericht zu dem nationalen Durchführungsplan der Bundesrepublik Deutschland zum Stockholmer Übereinkommen 2020

Persistente organische Schadstoffe – sog. POP (engl. Persistent Organic Pollutants) sind aufgrund ihrer negativen Eigenschaften Gegenstand des [Stockholmer Übereinkommens](#) zu [POP](#) und des POP-Protokolls. Ziel der internationalen Abkommen ist es, Produktion, Verwendung und Freisetzungen dieser Substanzen soweit wie möglich zu reduzieren bzw. zu beenden. Um den Verpflichtungen unter dem [Stockholmer Übereinkommen](#) nachzukommen, muss Deutschland einen nationalen Durchführungsplan erstellen und diesen regelmäßig aktualisieren und um neu aufgenommene POP erweitern.

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde der Nationale Durchführungsplan inklusive seiner Struktur aktualisiert (siehe Zusatzbericht zu dem nationalen Durchführungsplan der Bundesrepublik Deutschland zum Stockholmer Übereinkommen 2020). Ebenfalls war es Aufgabe, Recherchen zum Stand der Umsetzung der bei den letzten beiden Vertragsstaatenkonferenzen neu aufgenommenen POP ([PCP](#), [PCN](#), [DecaBDE](#), [SCCP](#) und [HCBd](#)) durchzuführen, um Lücken der bestehenden nationalen Regulierung und Herausforderungen bei der Umsetzung der Verpflichtungen aus dem Stockholmer Übereinkommen zu identifizieren. Betrachtet wurden dabei die Verwendung der POP, mögliche Alternativen zu noch eingesetzten POP, die Entsorgung bzw. Rolle der neuen POP in der Kreislaufwirtschaft, das Vorkommen der POP in Umweltmedien sowie bestehender Forschungsbedarf und Handlungsoptionen. In einem Fall-beispiel wurden die Herausforderungen zu den neu aufgenommenen POP in Gebäuden in Form eines Factsheets erarbeitet.

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/zusatzbericht-zu-dem-nationalen-durchfuehrungsplan>

UBA-Texte 39/2022

The use of biocides in animal housings: elaboration of recommendations for the application of biocidal products for veterinary hygiene (PT 03) and for the control of arthropods (PT 18) with regard to the environment

Biocides that are released into the environment can have unintended negative environmental effects. The aim of this project was to analyse the current agricultural practice related

to the use of disinfectants (PT 03) and insecticides (PT 18) in animal husbandry. Based on the results, recommendations for the application of biocidal products in livestock farming were developed to minimise possible releases into the environment. The long-term objective of the measures is to ensure a holistic hygiene management in livestock farming, including cleaning, disinfection and preventive measures against arthropods, while at the same time ensuring a high level of safety for both the environment and animal health.

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/the-use-of-biocides-in-animal-housings-elaboration>

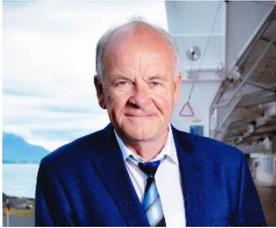
UBA-Texte 28/2022

Sind Stoffe persistenter als die Testsysteme glauben lassen? Überprüfung der Testsysteme zur Persistenzbewertung am Beispiel der Hydrolyse

Influence of particles being present in aquatic environments on the hydrolytic degradation of organic substances

Hydrolysis is an abiotic degradation process that influences the fate of many water-soluble substances in the environment. The ability of chemicals to undergo hydrolysis is currently tested in purified lab water in accordance with [OECD](#) guideline 111. It has been suggested that the addition of particles such as sediment or microplastic fibers i.e. may result in a change in the rate of hydrolysis. The project showed that adding commonly occurring particles in aquatic environments can lead to a reduced hydrolysis rate of organic substances, probably especially for sorbing cationic compounds. However, this effect is small compared to the influences known to occur for changes of pH or temperature.

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/sind-stoffe-persistenter-als-die-testsysteme>



Geheimnisse des Steinkreises von Brodgar

Matthias Kudra (kudra@uni-leipzig.de)

Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Linnéstraße 2, 04103 Leipzig



Der Steinkreis von Brodgar, Foto: M. Kudra

Einleitung

Dem schottischen Festland sind hoch im Norden etwa 70 kleinere Inseln, sogenannte Orkneys zugeordnet. Die Insel Mainland mit der Hauptstadt Kirkwall ist mit 7045 Einwohnern die größte der schottischen Orkneys. Dort befindet sich mit dem Ring of Brodgar ein kreisförmiger Steinring mit einem Durchmesser von 104 m, der wahrscheinlich 2700 v. Chr. entstanden ist und heute noch Rätsel aufgibt. So besticht der Steinkreis mit seiner erstaunlichen Genauigkeit der Kreisform. Heute stehen von den ursprünglich 60 Steinen noch 27 Megalithen, 2,1 bis 4,7 Meter hohe Steine, alle in einem Abstand von 6 Grad auf dem Kreis. Noch heute rätseln die Historiker über Zweck und Bedeutung des aufwendigen Bauwerks. War es ein Heiligtum, ein Zeremonial- oder gar ein Kultplatz?

Der Steinkreis und die Zahl π

Aber auch aus mathematischer Sicht wirft der Steinkreis einige interessante Fragen auf. 60 Steine, die in einem Abstand von exakt 6 Grad stehen, erinnern sofort an eine Uhr, wo jeder Stein für eine Minute steht. Das hat historische Gründe. Vor 4000 Jahren entwickelte das Volk der Babylonier ein Zahlensystem, das von 60 ausgeht, wo die Zahlen 1 bis 59 durch verschiedene Kombinationen von senkrechten Keilzeichen und winkelhakigen Einheiten, die jeweils eine Zehner-Einheit bezeichneten, dargestellt wurden. Auch heute noch ist das Sechziger-System in Gebrauch: Das Jahr dauert zwölf Monate, eine Stunde hat 60 Minuten, die Minute ist 60 Sekunden lang und der Kreis ist in $6 \times 60 = 360$ Grad eingeteilt.

Unterstellt man den Erbauern des Steinkreises von Brodgar nun dieses System, ist zumindest die Anzahl der Steine (60) und deren Abstand (6 Grad) geklärt. Aber die Perfektion des Bauwerkes, die man freilich heute nur noch erahnen kann, wirft auch noch weitere interessante Fragen auf.

Setzt man nämlich den Umfang eines Kreises zu seinem Durchmesser ins Verhältnis ergibt sich eine Konstante, die Ludolfsche Zahl oder auch Archimedes-Konstante π . Unterteilt man nun den Kreis mit einem Radius von $104/2 = 52$ m in 60 gleichgroße Flächen entstehen 60 Kreisbögen der Form von Abbildung 1.

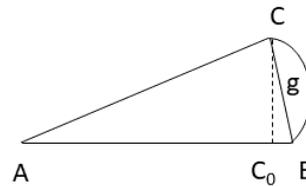


Abb 1: Kreisbogenelement des Steinkreises

Der Umfang des gesamten Kreises entspricht dann dem 60 fachen des Kreisbogens BC. Eine einfache Näherung für den Kreisbogen von B nach C ist die Strecke g . Die Länge von g ergibt sich mit dem Satz von Pythagoras im rechtwinkligen Dreieck CC_0B . Dafür benötigen wir die Länge der Geraden AC_0 und CC_0 , wobei für den Winkel α zwischen den Punkten ABC gleich 6° und die Länge von AB gleich 52 gilt. Mit dem Sinus- und Kosinussatz im rechtwinkligen Dreieck AC_0B ergibt sich:

$$AC_0 = \cos \alpha \cdot AC \approx 51.7151$$

$$CC_0 = \sin \alpha \cdot AC \approx 5.435$$

Für die Streckenlänge g gilt dann:

$$g = \sqrt{CC_0^2 + (AB - AC_0)^2} \approx 5.4425$$

Der Steinkreis von Brodgar hat dann ungefähr einen Umfang von: $60 \cdot 5.4425 = 326.55$ m

Setzt man diesen Umfang zum Durchmesser des Kreises ins Verhältnis ergibt sich als Näherung für die Zahl $\pi = 3.14159 \dots$

$\pi = \frac{326.55}{104} \approx 3.1399$. Das übertrifft in der Genauigkeit sogar die erste brauchbare Näherung für π aus dem Jahre 1850 v. Chr. mit $\pi \approx 3 \cdot \frac{1}{6} \approx 3.1605$.

Auch wenn den Erbauern des Steinkreises diese Zusammenhänge wahrscheinlich nicht bekannt waren, hätten Sie die Strecke g und damit eine Näherung für π durch Ausmessen ermitteln können.

Epilog

Mit diesem Wissen im Hinterkopf steht man heute ehrfurchtsvoll vor diesem Dokument längst vergangener Zeit. Doch der Zahn der Zeit nagt unübersehbar an den 27 verbliebenen Steinen. Das raue Klima mit Jahrestemperaturen bei 15° C mit vielen böigen Winden und auch Regen setzt dem Steinkreis zu, doch er trotz bis heute standhaft den klimatischen Einflüssen.

Unsere neuen Mitglieder

Neuaufnahmen in die Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie vom 13.05. bis 22.08.2022

Birr, Sebastian (M.Sc.), FG-Eintritt: 08.06.2022

Bloehs, Theresa, FG-Eintritt: 08.07.2022

Bojemüller, Marvin, FG-Eintritt: 31.05.2022

Brüning, Romy, FG-Eintritt: 15.08.2022

He, Ouchan (M.Sc.), FG-Eintritt: 24.05.2022

Dr. Hesami, Mahdis, FG-Eintritt: 22.08.2022

Dr. Junker, Thomas, FG-Eintritt: 21.07.2022

Kreimer, Lisa (B.Sc.), FG-Eintritt: 19.05.2022

Kuhn, Tobias, FG-Eintritt: 05.07.2022

Lüttich, Maurice, FG-Eintritt: 25.07.2022

Nordhoff, Daniela (B.Sc.), FG-Eintritt: 10.06.2022

Oberley, Minh Son, FG-Eintritt: 22.08.2022

Reimer, David Thomas, FG-Eintritt: 08.08.2022

Dr. Riefer, Patrick, FG-Eintritt: 17.08.2022

Rußbült, Eric, FG-Eintritt: 09.08.2022

Sakellariou, Anargiros-Martin, FG-Eintritt: 07.07.2022

Seböck-Papp, Hanna, FG-Eintritt: 02.06.2022

Scherer, Simon (B.Sc.), FG-Eintritt: 08.08.2022

Dr. Thorn, Andrea, FG-Eintritt: 14.07.2022

Dr. Ing. Wagner, Stephan, FG-Eintritt: 19.07.2022

Walch, Thomas, FG-Eintritt: 23.06.2022

Wolf, Nora (B.Sc.), FG-Eintritt: 28.07.2022

Zeibig, Theo Johannes, FG-Eintritt: 07.07.2022

Geburtstage

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

Geburtstagsliste Oktober bis Dezember 2022

60 Jährige

Dr. med Claudia Fruijtier Pölloth, Geburtstag 12.10.1962

Prof. Dr. Christian Zwiener, Geburtstag 07.11.1962

Dr. Andreas Mattulat, Geburtstag 10.11.1962

65 Jährige

Dr. Udo Flegel, Geburtstag 16.10.1957

Dr. Michael Weis, Geburtstag 19.10.1957

Josef Bernard (Dipl. Chem.), Geburtstag 23.11.1957

Prof. Dr. Klaus Günther, Geburtstag 27.11.1957

Dr. Bernd Krüger, Geburtstag 23.12.1957

Dr. Burkhard Lüer, Geburtstag 28.12.1957

70 Jährige

Dr. Beate Eberhard, Geburtstag 24.10.1952

Dr. Rainer Busch, Geburtstag 24.12.1952

75 Jährige

Dr. Walter Fürst, Geburtstag 09.12.1947

Dr. Helmut Unger, Geburtstag 28.12.1947

80 Jährige

Horst Böhme (Dipl. Chem.), Geburtstag 23.10.1942

Dr. Rainer Götz, Geburtstag 30.11.1942

85 Jährige

Dr. Peter G. Laubereau, Geburtstag 14.11.1937