

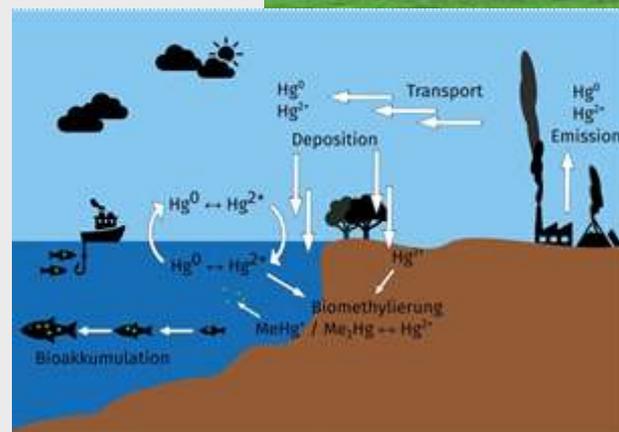


Mitteilungen der Fachgruppe

Umweltchemie und Ökotoxikologie

Gesellschaft Deutscher Chemiker

- Quecksilber in der Umwelt
- Risikobewertung von Mikroplastik
- PFAS-Summenparameter mittels Combustion Ion Chromatography (CIC)
- Enzymatische Filtration
- Reorientation of the Department of Ecological Chemistry
- Tagungen, Kurznachrichten und Personalien



2/2023

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:

Biogeochemischer Hg-Kreislauf (S. Hauser)

Editorial

30 Editorial

Originalbeiträge

- 31 **S. Hauser, K. Leopold:** Quecksilber und seine Überwachung in der Umwelt
35 **J. Schwaiger et al.:** Risikobewertung von Mikroplastik in bayerischen Flüssen und Seen
40 **P. Roesch et al.:** Entwicklung von PFAS-Summenparametern mittels Combustion Ion Chromatography (CIC)
45 **D. Schmiemann et al.:** Enz4Water – Enzymatische Filtration für die 4. Reinigungsstufe

Kurz vorgestellt

- 49 Reorientation of the Department of Ecological Chemistry (OEC) at the Helmholtz-Centre for Environmental Research – UFZ in Leipzig

Aus der Fachgruppe

- 52 Bericht von der Sitzung des Fachgruppenvorstands am 24. März 2023
52 Aktuelle Informationen zum Arbeitskreis Umweltmonitoring

Informationen

Tagungen

- 53 Gordon Research Conference: Atmospheric Chemistry, July 30 - August 4, 2023, Newry, ME, United States
53 5th Wageningen Soil Conference, August 28 - September 1, 2023
54 AquaConSoil, 11 - 15 September 2023, Prague
54 BAM-Workshop "Advancements of Analytical Techniques for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)", 19.09.2023, Berlin
54 DECHEMA-Symposium „Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung“, 27. - 28. 11. 2023, Frankfurt am Main

Kurznachrichten

- 55 Berlin statement on legacy and emerging contaminants in polar regions
55 AWI-Studie: Plastikmüll in der Arktis stammt aus aller Welt – auch aus Deutschland
55 AWI-Mitteilung: Arktische Eisalgen stark mit Mikroplastik belastet
56 Über 3000 nachgewiesene Chemikalien in Lebensmittelverpackungen
56 „The Lancet“-Publikation: Global estimates of daily ambient fine particulate matter concentrations
56 Bedeutung ultrafeiner Partikel für die menschliche Gesundheit
57 Global increase of ozone-depleting chlorofluorocarbons from 2010 to 2020
57 Forschungsprojekt zu Schiffsabgasen
58 Giftigkeit von Medikamenten in Gewässern hängt auch vom Säuregehalt ab
58 How temperature drives toxicokinetics of organic contaminants in freshwater amphipods
59 BfN: Glyphosat-Herbizid kann Insekten direkt schädigen
60 EU-Council reaches agreement on amendments to industrial emissions directive (IED)
61 Neue Veröffentlichungen aus dem Umweltbundesamt

Personalia

- 63 Eintritte in die FG 24.02. bis 23.05.2023
63 Geburtstage 3. Quartal 2023

Liebe Mitglieder der Fachgruppe „Umweltchemie und Ökotoxikologie“,

das Thema künstliche Intelligenz (KI) ist spätestens seit Ende letzten Jahres allgegenwärtig. Der kostenlose und öffentliche Zugang zum Large Language Model *chatGPT* der Firma OpenAI hat eine Welle an Medienberichten losgetreten, in denen Laien und Fachleute versuchen die Auswirkungen solcher und anderer Modelle auf verschiedenste Gebiete einzuordnen und vorherzusagen. Das Meinungsspektrum geht dabei weit auseinander und reicht von absolutem Optimismus bis hin zum Heraufbeschwören dystopischer Endzeit-Fantasien.

Die Themenbereiche Umweltchemie und Ökotoxikologie stellen hier keine Ausnahme dar. Und so gibt es auch hier bereits einiges an Analysen und Prognosen in der Allgemein- und Fachliteratur wie künstliche Intelligenz unsere Fachgebiete zukünftig beeinflussen wird. Wir im Vorstand haben daher beschlossen die Fähigkeiten von *chatGPT* einmal selbst auf die Probe zu stellen – und haben das Model nach seiner eigenen Einschätzung gefragt.

Vorstand UCÖT:

Wie wird künstliche Intelligenz sich auf die Themengebiete der Umweltchemie und Ökotoxikologie auswirken?

chatGPT:

Künstliche Intelligenz (KI) kann in der Umweltchemie und Ökotoxikologie einen bedeutenden Einfluss haben, indem sie die Forschung und Entwicklung von Technologien zur Überwachung, Vorhersage und Minderung von Umweltverschmutzung unterstützt. Im Bereich der Umweltchemie kann KI dabei helfen, komplexe Daten aus verschiedenen Quellen zu analysieren und zu interpretieren, um beispielsweise die Zusammensetzung von Wasser- oder Bodenproben zu bestimmen und die Ursachen von Umweltverschmutzungen zu identifizieren. KI-basierte Modelle können auch genutzt werden, um die Verteilung von Schadstoffen in der Umwelt vorherzusagen und potenzielle Risiken für Mensch und Tier zu bewerten.

In der Ökotoxikologie kann KI dazu beitragen, die Auswirkungen von Schadstoffen auf Ökosysteme und Lebewesen besser zu verstehen und zu quantifizieren. KI-basierte Modelle können beispielsweise die Ausbreitung von Schadstoffen in Gewässern vorhersagen und das Risiko für Fische und andere Wasserlebewesen bewerten.

Darüber hinaus kann KI bei der Entwicklung von Strategien zur Minderung von Umweltverschmutzung und zur Verbesserung der Umweltqualität eingesetzt werden. Durch die Analyse großer Datenmengen und die Identifizierung von Mustern können KI-basierte Modelle beispielsweise helfen, die Wirksamkeit von Maßnahmen zur Reduzierung von Schadstoffemissionen zu bewerten und die Auswir-

kungen von Klimaveränderungen auf Ökosysteme vorherzusagen.

Insgesamt bietet die Anwendung von KI in der Umweltchemie und Ökotoxikologie viele Möglichkeiten, um unsere Fähigkeit zu verbessern, Umweltverschmutzungen zu erkennen, zu verstehen und zu bekämpfen. Es ist jedoch wichtig, sicherzustellen, dass KI-basierte Modelle auf verlässlichen und aussagekräftigen Daten basieren und dass die Ergebnisse von Experten validiert werden, um die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Modelle zu gewährleisten.

Die Bewertung dieser Antwort möchten wir jedem Mitglied selbst überlassen. Ein wichtiger Aspekt, der bei Diskussion rund um KI jedoch häufig in den Hintergrund gerät und auch hier von *chatGPT* nicht angesprochen wird, sind die direkten Auswirkungen auf die Umwelt. Diese ergeben sich z.B. durch den Energie- und Wasserverbrauch. So haben erste Analysen gezeigt, dass allein für das Training von *chatGPT-3* etwa 1300 MWh Elektrizität und 700 000 L Wasser verbraucht worden sind. Das entspricht dem Stromverbrauch von fast 200 Menschen pro Jahr und dem Trinkwasserverbrauch von über 5.000 Menschen an einem Tag. Ob sich dieser Ressourcenverbrauch rechtfertigen lässt, hängt insbesondere vom jeweiligen Einsatzzweck und den erzielten Ergebnissen ab. Wer an einer genaueren Analyse zu den Vor- und Nachteilen von KI auf das Gebiet der Umweltwissenschaften interessiert ist, dem sei z.B. der kürzlich erschienene Artikel von Rillig *et al.* (*Environ. Sci. Technol.* 2023, 57, 9, 3464–3466) empfohlen.

Haben wir oder *chatGPT* noch Aspekte übersehen? Möchten Sie ihre Einschätzung zu den Auswirkungen von KI teilen und mit uns diskutieren? Dann laden wir sie herzlich ein in unserer LinkedIn-Gruppe vorbeizuschauen und uns dort zu schreiben. Die Gruppe finden Sie direkt unter <https://www.linkedin.com/groups/9105026> (Registrierung bei LinkedIn benötigt).

Nicht durch KI zu ersetzen, bleibt jedenfalls der persönliche und fachliche Austausch z.B. auf unserer Jahrestagung. Die diesjährige „Umwelt 2023“ findet vom 11.-13. September an der Fachhochschule MuttENZ in der Schweiz statt. Im Vorfeld dazu wird es wieder ein Junges Umweltforum (JUF) geben, das sich speziell an den wissenschaftlichen Nachwuchs richtet (bitte die gesonderte Anmeldung auf der Webseite beachten). Genaue Hinweise zur Veranstaltung und Anmeldung gibt es unter <https://www.setac-qlb.de/tagung-2023>.

Wir freuen uns darauf, Sie in MuttENZ wieder persönlich treffen zu können – manches Mitglied trifft man sicherlich auch schon im Juni bei der ICCE in Venedig. Bis dahin wünschen wir Ihnen nun eine spannende Lektüre der Mitteilungen!

Ihr Fachgruppen-Vorstand



Quecksilber und seine Überwachung in der Umwelt

Die Analytik von Quecksilber birgt aufgrund der speziellen Eigenschaften des Elements Hindernisse, es eröffnen sich deshalb aber auch neue Möglichkeiten.

Sebastian Hauser (sebastian.hauser@uni-ulm.de),
Kerstin Leopold* (kerstin.leopold@uni-ulm.de)

Abstract. Seine besonderen Eigenschaften machten Quecksilber zu einem weit verwendeten Element in Industrie und Technik. Aufgrund der hohen Toxizität bei gleichzeitiger Persistenz wird jedoch seit langem eine Reduktion der Quecksilberemission angestrebt und durch das *Minamata*-Übereinkommen der Vereinten Nationen umgesetzt. Die Gehaltsbestimmung von Quecksilber in Lebensmitteln erfolgt relativ problemlos mittels direkter Feststoffanalyse. In Gewässerproben stellt die Bestimmung von Quecksilber eine größere Herausforderung dar. Als etabliertes Verfahren gilt die Kaldampftechnik gekoppelt mit Atomfluoreszenzspektrometrie, bei der über mehrere Oxidations- und Reduktionsschritte elementares Quecksilber erzeugt und als Gesamtquecksilber gemessen wird. Neue, direktere Verfahren ermöglichen eine einfachere Analyse unter nachhaltigen und umweltschonenden Bedingungen.

Quecksilbereinträge in die Umwelt

Quecksilber nimmt im Periodensystem der Elemente – zusammen mit Brom – eine Sonderstellung ein. Lediglich diese zwei Elemente befinden sich bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand und neigen zur Dampfbildung. Jedoch bildet Quecksilber im Gegensatz zu Brom einen einatomigen Dampf.

Seine besonderen Eigenschaften machten Quecksilber zu einem weit verwendeten Element in industriellen Prozessen (Chlor-Alkali-Elektrolyse, Goldgewinnung) und technischen Geräten wie Barometern und Manometern. Diese Verbreitung führte folglich zu einer deutlichen Freisetzung in die Umwelt. Aufgrund der hohen Toxizität für Mensch und Tier bei gleichzeitiger Persistenz wird seit langem eine Reduktion der Quecksilberemission angestrebt. 2013 wurde dieses Bestreben durch das *Minamata*-Übereinkommen der Vereinten Nationen von über 90 Nationen weltweit ratifiziert. Mittlerweile sind 141 Länder dem Abkommen beigetreten ¹⁾. Inzwischen sind zahlreiche quecksilberfreie, alternative technische Produkte und industrielle Prozesse etabliert und die Emissionen haben sich in den vergangenen Jahrzehnten kontinuierlich rückläufig entwickelt. Dies ist in Abbildung 1 exemplarisch für Deutschland gezeigt. So konnte die jährliche Gesamtemission aus anthropogenen Quellen in Deutschland von 1990 bis 2018 auf rund ein Viertel reduziert werden. Von diesen 8,3 t (2018) freigesetztes Quecksilber stammen rund 50 % aus Kohlekraftwerken, da die effektive Abscheidung von Quecksilber aus dem Verbrennungsgas nach wie vor eine große technische Herausforderung ist ²⁾.

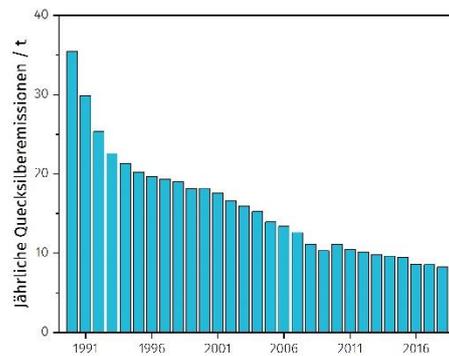


Abb. 1: Entwicklung der jährlichen Quecksilberemissionen in Deutschland von 1990 bis 2018 nach Quelle ²⁾

Global betrachtet nimmt der Anteil der Quecksilberemission aus Kohleverbrennung einen Anteil von etwa 20% ein, wohin gegen die kleingewerbliche Goldgewinnung in den letzten Jahren einen steigenden Anteil von nun über 37% ausmacht. In Abbildung 2 sind die verschiedenen anthropogenen Quecksilberquellen und ihr Anteil an der weltweiten Gesamtemission für das Jahr 2018 dargestellt. Neben der kleingewerblichen Goldgewinnung und Verbrennungsprozessen stellen die Metallproduktion und -aufarbeitung nennenswerte Emissionsquellen dar. Im Vergleich zum jährlichen industriellen Ausstoß von etwa 2.200 Tonnen fallen die natürlichen Emissionsquellen, wie z.B. Eruptionen und Waldbrände mit rund 500 Tonnen jährlich deutlich geringer aus ³⁾. Zukünftig könnten sich die Emissionsmengen global wieder erhöhen, da im Zuge des Klimawandels bisher gebundenes Quecksilber freigesetzt werden könnte, bspw. aus Permafrostböden.

Vorkommen und Verteilung in der Umwelt

In der Umwelt liegt Quecksilber in Form verschiedener Spezies vor: elementares Quecksilber (Hg_0), anorganisches Quecksilber (Hg^{2+}) und organische Quecksilberverbindungen, wie Mono- und Dimethylquecksilber (MeHg^+ , Me_2Hg). Die hohe Flüchtigkeit und Reaktivität fast aller Quecksilberspezies bewirkt die Verteilung und den Transport von Quecksilber in der Natur. Kontaminationen und Freisetzungen sind daher nicht lokal beschränkt, sondern werden über die Atmosphäre global verteilt. Durch trockene und nasse Deposition wird Quecksilber aus der Luft in Böden und Gewässern abgeschieden. Durch verschiedene Prozesse wie Biomethylierung findet eine kontinuierliche Umwandlung der verschiedenen Spezies und ein Transfer zwischen den unterschiedlichen Umweltkompartimenten statt. Diese Prozesse sind in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

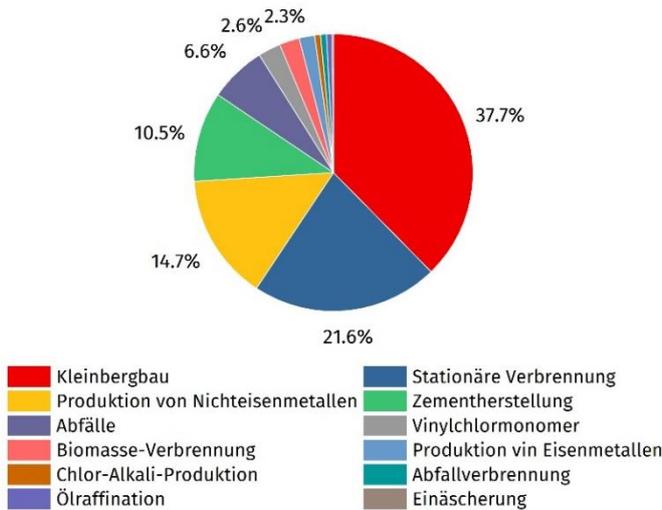


Abb. 2: Verteilung der jährlichen, globalen Quecksilberemissionen im Jahr 2018 nach Quelle ³⁾.

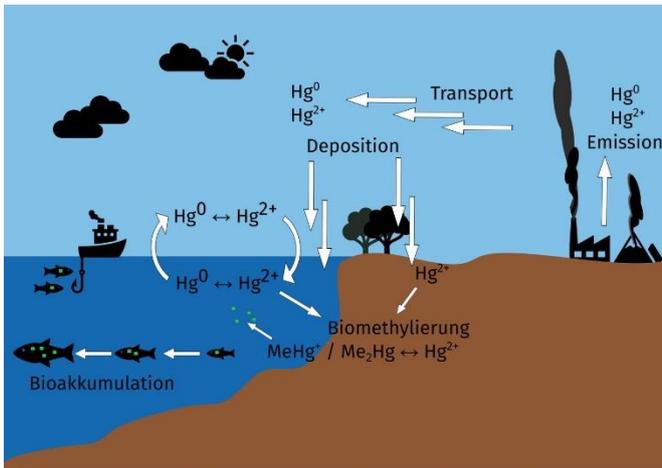


Abb. 3: Biogeochemischer Quecksilberkreislauf (■ = organische Quecksilberspezies).

Während sich elementares Quecksilber in der Gasphase kaum bis gar nicht an Partikel bindet und daher sehr lange in der Atmosphäre verbleiben kann, adsorbieren gelöste, ionische Quecksilberspezies an Partikel und/oder bilden Komplexe mit anorganischen sowie organischen Liganden, wie z.B. Huminstoffen. Durch Biomethylierung in Bakterien entsteht Methylquecksilber (MeHg^+ , Me_2Hg), welches aufgrund seiner amphiphilen Eigenschaft eine höhere Toxizität als anorganisches Quecksilber aufweist und die Blut-Hirn-Schranke überwinden kann. Während Methylquecksilber bevorzugt in Fisch und Meeresfrüchten vorzufinden ist, sind elementares und anorganisches Quecksilber mehr in Feldfrüchten verbreitet ⁴⁾. Die Kontamination und Belastung in Lebensmitteln stellt die größte Gefahr der Quecksilberbelastung für die allgemeine Bevölkerung dar. Die extrem hohe Bioakkumulation insbesondere in der aquatischen Nahrungskette führt dazu, dass größere und somit ältere Raubfische eine bis zu einer Million höhere Quecksilberkonzentration im Vergleich zur umgebenden Gewässerkonzentration erreichen (s. Abbildung 4).

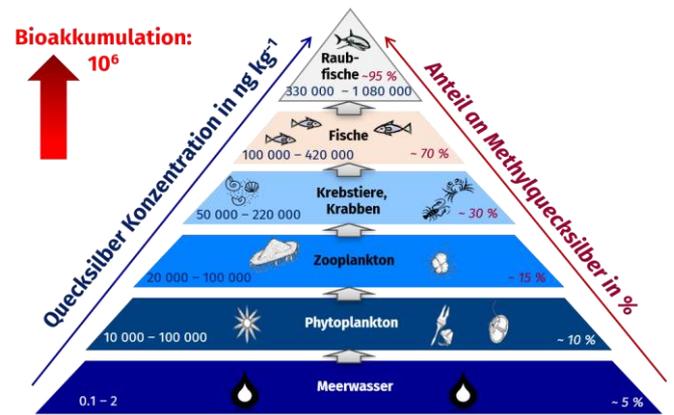


Abb. 4: Bioakkumulation von Quecksilber in der Nahrungskette. (adaptiert aus ⁵⁾)

Analytik

Die Gehaltsbestimmung von Quecksilber in Lebensmittel wie Fisch, Gemüse oder Milchprodukten erfolgt relativ problemlos mittels direkter Feststoffanalyse (engl. Direct Mercury Analysis, DMA). Hierbei wird die (feste) Probe in einem Tiegel eingewogen und in einer Sauerstoffatmosphäre thermisch zersetzt. Die Verbrennungsprodukte werden zur Eliminierung störender Stoffe über einen Katalysator geleitet und anschließend Quecksilber selektiv mittels Amalgambildung angereichert. Durch Erhitzen wird Quecksilber erneut freigesetzt und mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) gemessen. Nachweisgrenzen hierbei liegen im sub- μg pro kg Bereich bei Standardabweichungen im niedrigen einstelligen Prozentbereich ⁶⁾. Die Quantifizierung erfolgt über externe Kalibrierung mittels Standardreferenzmaterialien oder wässrigen Standardlösungen. In einer Studie des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) veröffentlicht im Jahr 2022 werden die höchsten Quecksilbergehalte in der Größenordnung von mehreren hundert $\mu\text{g}/\text{kg}$ in Fisch ermittelt, während sich die Werte für Gemüse und Obst im einstelligen $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich ^{4,7,8)} bewegen. Grenzwerte für Quecksilber in Speisefisch betragen 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Frischgewicht, für größere Raubfische sind 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ zulässig ⁹⁾.

Empfohlene Höchstwerte für tolerierbare, langfristige Quecksilberkonzentrationen in natürlichen Gewässern liegen dagegen um Größenordnungen niedriger im Bereich von wenigen ng/l ¹⁰⁾. Entsprechend stellt die Bestimmung von Quecksilber in Gewässerproben eine größere Herausforderung an den Analysenprozess dar. Als etabliertes Standardverfahren gilt die Kaltdampftechnik in Verbindung mit Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) ¹¹⁾. Hierbei wird über mehrere Oxidations- und Reduktionsschritte aus allen Spezies elementares Quecksilber erzeugt und dies als Gesamtquecksilber gemessen. Im ersten Schritt werden vor Ort filtrierte und stabilisierte Proben im Labor durch Zugabe einer Mischung von Kaliumbromid und Kaliumbromat in Salzsäure oxidativ aufgeschlossen. Überschüssiges Oxidationsmittel wird mittels Hydroxylamin eliminiert und anschließend alles Quecksilber(II) mittels Zinnchlorid zu elementarem Quecksilber reduziert. Dies wird gasförmig aus der Probe ausgetrieben und entweder direkt zur Messküvette ge-

leitet oder vorher mittels Amalgambildung angereichert. Im Vorfeld der Analyse müssen Quecksilberkontaminationen in Reagenzien und Gefäßen durch geeignete Reinigungsprozeduren entfernt bzw. minimiert werden. Dies ruft einen beträchtlichen Aufwand hervor und dennoch limitiert der verbleibende Prozessblindwert die tatsächlich erreichbare Bestimmungsgrenze des Verfahrens.

Alternative Ansätze für die Spurenbestimmung von Quecksilber in Gewässerproben zielen daher auf direktere Verfahren ab. In unserer Arbeitsgruppe wurden für die Bestimmung von Quecksilber in Gewässern Festphasenextraktionsmethoden auf Basis von Nanogold entwickelt, welches eine reagenzienfreie, katalytische Reduktion und Zersetzung von natürlichen Hg-Spezies und eine anschließende Anreicherung mittels Amalgambildung erlaubt (12). Dabei können die jeweils wiederverwendbaren Nanogold-basierten Materialien entweder als Granulat (im Batch) (13), gepackt in einer Säule eines Fließinjektionssystem (14), oder als Teststreifen (15) eingesetzt werden. Letztere bestehen aus einem Siliziumwafer, der einen aktiven Anreicherungsfilm trägt. Dazu wird auf dem Substrat zunächst eine wenige Nanometer dicke Goldschicht abgeschieden, die durch thermische Behandlung in einen Film aus Goldnanopartikeln (Durchmesser ca. 30 nm) überführt wird. Mittels Tauchbeschichtung wird dieser Film mit einer mesoporösen Titandioxidschicht überdeckt (siehe Abbildung 5A). Die Titandioxidschicht fungiert einerseits als Schutzschicht gegen mechanische Beanspruchung und gleichzeitig als Fotokatalysator für die Zersetzung gelöster organischer Quecksilberkomplexe, welche sich sonst teilweise der Anreicherung entziehen.

Der Teststreifen muss nur wenige Minuten in eine filtrierte und leicht angesäuerte Wasserprobe getaucht werden, um ausreichend Quecksilber für die Quantifizierung anzureichern. Während der Anreicherung wird mit UV-Licht bestrahlt, um Quecksilber aus organischen Komplexen freizusetzen. Sowohl der Anreicherungs- als auch der thermische Desorptionsschritt finden ohne Reagenzienzusatz statt. Der freigesetzte Quecksilberdampf wird atomspektrometrisch nach externer Kalibration quantifiziert. Mit dieser Methode werden sowohl für Meerwasser als auch für huminstoffreiche Süßwasserproben Nachweisgrenzen unterhalb von 0,14 ng/L erreicht. Das Verfahren ist präzise (rel. Standardabweichung <3,5%) und richtig (Wiederfindungen $118 \pm 19\%$) und weist einen relativ großen linearen Arbeitsbereich auf (0,1 – 100 ng/L). Außerdem werden auch nach bis zu 60 Messzyklen pro Teststreifen diese Parameter noch erreicht (16).

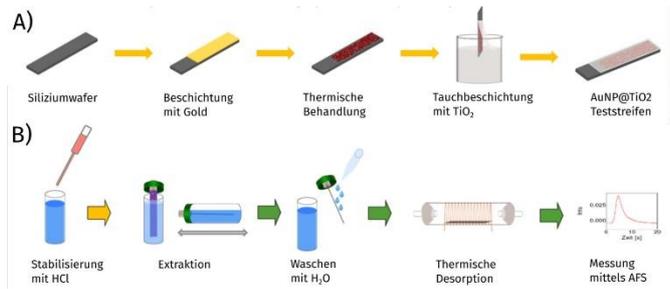


Abb. 5: Schematische Darstellung der Herstellung (A) und Anwendung (B) des Nanogold-basierten Teststreifens.

Neben klassischen Vergleichsgrößen wie analytischen Kennzahlen, Gefährdungspotential oder Anzahl der Arbeitsschritte gewinnt die Nachhaltigkeit oder auch „Grünheit“ von analytischen Methoden mehr und mehr an Bedeutung. Eine Möglichkeit der Bewertung der „Grünheit“ von analytischen Methoden ist der sogenannte „AGREE“-Wert (engl. Analytical GREENess). Dazu werden die zwölf Prinzipien der Grünen Analytischen Chemie nach Galuszka et al. (17) herangezogen und die Prozessschritte, wie verwendete Reagenzien, Abfallmenge oder Stromverbrauch, auf einer Skala von 0 bis 1 eingestuft und letztlich zu einer Gesamtbewertung zusammengefasst (18). In Abbildung 6 ist dies für die Quecksilberbestimmung mittels etabliertem Kaltdampf-Standardverfahren (A) und alternativer Bestimmung unter Benutzung des Nanogold-basierten Teststreifen (B) gezeigt. Es wird deutlich, dass die Teststreifenmethode deutlich „grüner“ ist, was auch am doppelt so hohen Gesamtwert von 0,76 abgelesen werden kann. Wichtige Gründe hierfür sind u.a. die minimierte Probenvorbereitung (Parameter 1), keine Verwendung toxischer Reagenzien (Parameter 11), das verringerte Abfallvolumen (Parameter 7) und die Möglichkeit der in-situ Bestimmung (Parameter 3).

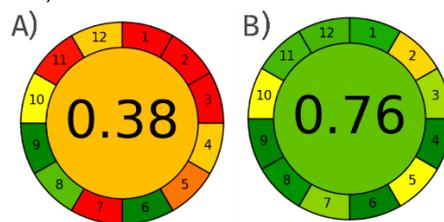


Abb. 6: AGREE-Werte für die Quecksilberbestimmung in Gewässern mittels Kaltdampfstandardverfahren (A) und Nanogold-basiertem Teststreifen (B) berechnet nach Pena-Pereira et al. (17)

Literatur

- 1) „Minamata Convention on Mercury/Parties“ <https://mercuryconvention.org/en/parties/overview>, 2023
- 2) <https://www.umweltbundesamt.de/bild/trend-der-quecksilber-emissionen-in-deutschland>
- 3) AMAP/UN Environment, 2019. Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2018. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo,

- Norway/UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch, Geneva, Switzerland.
- 4) C. Fechner, C. Hackethal, T. Höpfner, J. Dietrich, D. Bloch, O. Lindtner, I. Sarvan, *Food Chem. X* **2022**, 14, 100326.
 - 5) K. Leopold, M. Foulkes, P. J. Worsfold, *Trends Anal. Chem.* **2009**, 28 (4), 426–435.
 - 6) S. L. C. Ferreira, V. A. Lemos, L. O. B. Silva, A. F. S. Queiroz, A. S. Souza, E. G. P. da Silva, W. N. L. dos Santos, C. F. das Virgens, *Microchem. J.* **2015**, 121, 227–236.
 - 7) I. Sarvan, M. Bürgelt, O. Lindtner, M. Greiner, *Bundesgesundheitsblatt–Gesundheitsforschung–Gesundheitsschutz* **2017**, 60, 689–696.
 - 8) A. E. Kolbaum, A. Jaeger, S. Ptok, I. Sarvan, M. Greiner, O. Lindtner, *Food Chem. X* **2022**, 13, 100240.
 - 9) VERORDNUNG (EG) Nr. 1881/2006 DER KOMMISSION vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln.
 - 10) Directive 2008/105/EC of the European Parliament and the Council of 16 December 2008 on Environmental Quality Standards in the Field of Water Policy.
 - 11) Standardverfahren nach EU EN 13506 bzw. EPA Methode 1631: W. A. Telliard, *Federal Register, EPA-821-R-02-019 Method 1631 Revision E*, **2002**.
 - 12) A. Zierhut, K. Leopold, L. Harwardt, P. Worsfold, M. Schuster, *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, 24, 767–774.
 - 13) M. Schlathauer, V. Reitsam, R. Schierl, K. Leopold, *Anal. Chim. Acta* **2017**, 965, 63–71.
 - 14) K. Leopold, M. Foulkes, P. J. Worsfold, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 3421–3428.
 - 15) A. Mutschler, V. Stock, L. Ebert, E. Björk, K. Leopold, M. Lindén, *Nanomaterials* **2019**, 9:35, 1–14.
 - 16) V. Stock, A. Mutschler, M. Lindén, K. Leopold, *Nanomaterials* **2021**, 11, 512.
 - 17) A. Gałuszka, Z. Migaszewski, J. Namieśnik, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2013**, 50, 78–84.
 - 18) F. Pena-Pereira, W. Wojnowski, M. Tobiszewski, *Anal. Chem.* **2020**, 92, 10076–10082.

Korrespondenzadresse

*Prof. Dr. Kerstin Leopold
Institut für Analytische und Bioanalytische Chemie
Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 11
89081 Ulm
Email: kerstin.leopold@uni-ulm.de



Risikobewertung von Mikroplastik in bayerischen Flüssen und Seen

Julia Schwaiger¹ (julia.schwaiger@lfu.bayern.de), Hermann Ferling¹ (hermann.ferling@lfu.bayern.de), Tobias Geiger¹ (tobias.geiger@lfu.bayern.de), Karin Scholz-Göppel¹ (karin.scholz-goeppel@lfu.bayern.de), Isabella Schrank² (isabella.schrank@uni-bayreuth.de), Hannes Imhof² (hannes.imhof@uni-bayreuth.de), Martin Löder² (martin.loeder@uni-bayreuth.de), Christian Laforsch² (christian.laforsch@uni-bayreuth.de)

¹ Bayerisches Landesamt für Umwelt, Dienststelle Wielenbach

² Lehrstuhl für Tierökologie, Universität Bayreuth

Zusammenfassung

Ein an bayerischen Gewässern durchgeführte Forschungsstudie zeigt eine ubiquitäre Präsenz von Mikroplastik in Flüssen und Seen. Hinsichtlich der nachgewiesenen Größenfraktionen, der Polymersorten sowie der Partikelformen von Mikroplastik ergeben sich ähnliche Muster. Generell waren die Mikroplastikkonzentrationen in Ufersediment von Flüssen und Seen sowie in Grundsediment von Seen um ein Vielfaches höher als in Wasserproben.

Zur Ermittlung eines, von Mikroplastik ausgehenden potentiellen Risikos für Fische wurde ein 8-wöchiger Expositionsversuch an Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) durchgeführt. Eine orale Applikation von Hart- und Weich-PVC mit dem Futter in Konzentrationen, die um ein Vielfaches höher lagen als die in Gewässern vorhandenen Mengen, führte bei den Fischen zu vergleichsweise geringen Effekten.

Einleitung

Kunststoffe sind aufgrund ihrer anpassbaren Materialeigenschaften und den dadurch bedingten vielfältigen Einsatzmöglichkeiten zu einem unverzichtbaren Bestandteil unseres täglichen Lebens geworden. Daher steigt die weltweit produzierte Menge an Plastik stetig und belief sich im Jahr 2021 auf rund 390,7 Millionen Tonnen. In Europa lag die Plastikproduktion 2021 bei 57,2 Millionen Tonnen, wovon 23,2% allein zur Deckung des Kunststoffbedarfs in Deutschland benötigt wurden [1].

Zu den Kunststoffen mit den europaweit höchsten Bedarfsmengen zählen Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polyurethan (PUR) Polyethylenterephthalat (PET) sowie Polystyrol (PS). Den Hauptabnehmer stellt mit 39,1% die Verpackungsindustrie dar, gefolgt vom Bausektor (21,3%) [1]. Über unterschiedlichste Wege gelangen Kunststoffe in die Umwelt, fragmentieren dort zu immer kleineren Teilchen [2,3] und reichern sich in allen Umweltkompartimenten an, da sie aufgrund ihrer hohen chemischen und thermischen Beständigkeit eine sehr hohe Persistenz aufweisen.

1. Forschungsprojekt zum Vorkommen von Mikroplastik in bayerischen Flüssen und Seen

Um einen ersten Überblick über das Vorkommen von Mikroplastik in bayerischen Gewässern und dessen potenzielle Aus-

wirkung auf Organismen zu erhalten, wurde vom bayerischen Umweltministerium schon im Jahr 2014 das Forschungsprojekt „Orientierende Untersuchungen der Mikroplastikbelastung bayerischer Gewässer sowie Auswirkungen von Mikroplastik auf Organismen“ gefördert, an dem als wissenschaftliche Projektpartner das Landesamt für Umwelt Bayern (LfU) und die Universität Bayreuth beteiligt waren. Zum Startzeitpunkt des Projektes lagen nur wenige, belastbare Untersuchungsergebnisse zum Vorkommen von Mikroplastik in Binnengewässern vor, die aufgrund der Anwendung unterschiedlicher Untersuchungsverfahren kaum miteinander vergleichbar waren. Daher wurde von der Universität Bayreuth im Projekt zuallererst die Entwicklung, Optimierung und Standardisierung von Probenahme-, Probenaufreinigungs- und Analyseverfahren zum Nachweis von Mikroplastik in Gewässerproben vorangetrieben.

Nach einer optimierten Probenaufreinigung [4] kamen abhängig von der Größe der Mikroplastikpartikel unterschiedliche spektroskopische Analysemethoden zum Einsatz. Potentielle Plastikpartikel > 500 µm wurden mit ATR (attenuated total reflection)-FTIR (Fourier-Transformations-Infrarot) Spektroskopie, Partikel < 500 µm mittels FPA (focal plane array detector)-Mikro-FTIR Spektroskopie analysiert [5,6]. Im Verlauf der Untersuchungen wurde zudem auch die SWIR (short wave infrared)-Mikrospektroskopie zur Analyse der Größenfraktion 1mm - 250 µm zur Praxisreife weiterentwickelt und kam bei ausgewählten Proben zum Einsatz [7]. Die detektierten Kunststoffpartikel wurden in fünf verschiedene Formparameter (Fragment, Faser, Folie, Bead, Pellet) eingeteilt und anhand der längsten Ausdehnung vier verschiedenen Größenklassen zugeordnet: Makroplastik (> 5 mm), großes Mikroplastik (5 mm - 1 mm), kleines Mikroplastik I (1000 µm - 300 µm) und kleines Mikroplastik II (< 300 µm - 20 µm). Da die Probenahme im Wasser mit Netzen der Maschenweite 300 µm erfolgte, und somit ein Teil der Partikel < 300 µm die Netzmaschen passieren konnte, wurden für die Größenklasse kleines Mikroplastik II keine voll-quantitativen Daten, sondern nur Mindestmengen bestimmt.

1.1. Makro- und Mikroplastik in bayerischen Flüssen

Im Projekt wurden exemplarisch Donau, Altmühl, Isar und Inn auf Makro- und Mikroplastik hin untersucht. Um unterschiedliche Verteilungsmuster von Mikroplastik im Gewässer

zu erfassen, wurden Proben der Wasseroberfläche, der Gewässersohle sowie des Ufersedimentes analysiert (Tab. 1). Makroplastik (> 5 mm) wurde nur sehr selten detektiert. Hin- gegen wurde in allen untersuchten Gewässern Mikroplastik nachgewiesen. Dabei stellte, unabhängig vom untersuchten Gewässerkompartiment, trotz der nicht vollquantitativen Erfas- sung, sehr kleines Mikroplastik II (< 300 µm – 20 µm) die domi- nierende Größenklasse dar. Die höchsten Partikelzahlen wur- den in Ufersedimentproben detektiert und lagen zwischen 198 und 92.522 Partikeln/m². Auch einzelne Proben aus der Ge- wässersohle wiesen relativ hohe Partikelzahlen auf. Die er- mittelten Konzentrationen lagen zwischen 0,1 und 1.300 Partikeln/m². In oberflächennahen Wasserproben wurden mit Partikelkonzentrationen zwischen 8 und 151 Partikeln/m³ meist deutlich niedrigere Werte ermittelt.

In der Regel wurden die Polymere PE und PP am häufigsten nachgewiesen. An manchen Stellen lag ein heterogeneres Polymerspektrum vor. Ein Großteil der analysierten Partikel lag in Form von Fragmenten vor, an einzelnen Messstellen waren zudem auch Fasern und Folienreste nachweisbar.

Tabelle 1: Analyse von Mikroplastik in Fließgewässern: Anzahl der Proben je Gewässer und Kompartiment; Gesamtzahl von Mikroplastikpartikel aller Größenklassen (5 mm – 20 µm); dar- gestellt sind Minimal- und Maximalkonzentrationen

Gewässer kompartiment		Alt- mühl	Donau	Inn	Isar
Wasser- oberfläche	Anzahl Proben	3	5	6	4
	Anzahl Partikel/m ³	8-72	1-151	9 -105	< 1 - 88
Gewässer- sohle	Anzahl Proben	3	4	5	4
	Anzahl Partikel/m ³	3-17	1-29	18- 1.300	<1-7
Ufer- sediment	Anzahl Proben	-	4	1	3
	Anzahl Partikel/m ²	-	1.019- 92.522	39.876	198- 4.527

1.2. Makro- und Mikroplastik in bayerischen Seen

Die Untersuchungen zum Vorkommen von Makro- und Mikro- plastik in bayerischen Seen erfolgten an den drei Alpenseen Chiemsee, Starnberger See und Ammersee sowie dem Altmühlsee, einem polymiktischen Mittelgebirgssee. Analysiert wurden Proben der Wasseroberfläche, der Wassersäule sowie des Ufer- und Grundsedimentes (Tab. 2).

Makroplastik (> 5 mm) wurde ausschließlich in Ufersediment- proben detektiert. Diese Größenklasse wurde an allen Seen an mindestens einer Messstelle mit Konzentrationen zwischen 14 und 410 Partikeln/m² gefunden.

Im Gegensatz dazu wurde Mikroplastik in allen Gewässerkom- partimenten gefunden. Auch in den Seen stellte sehr kleines Mikroplastik II (300 µm – 20 µm) die dominierende Größen- fraktion dar. Die höchsten Mikroplastikkonzentrationen wurden

im Ufersediment der Seen detektiert. Die an den einzelnen Messstellen ermittelten Konzentrationen variierten jedoch sehr stark. Die höchste gemessene Konzentration lag bei 129.375 Partikeln/m², die niedrigste bei 99 Partikeln/m². Die Grund- sedimentproben enthielten mit Werten zwischen 2.173 und 9.511 Partikeln/m² weniger Mikroplastik als die Ufersediment- proben. Im Vergleich dazu waren die Mikroplastikkonzentra- tionen in den Wasserproben insgesamt gering. In den ober- flächennahen Wasserproben der Seen lagen die Partikel- konzentrationen zwischen < 1 Partikel und maximal 42 Par- tikeln/m³. Die Analyse von Proben aus der Wassersäule ergab mit Konzentrationen zwischen 2 und 44 Partikeln/m³ Werte in einer ähnlichen Größenordnung.

Tabelle 2: Analyse von Mikroplastik in Seen: Anzahl der Proben je Gewässer und Kompartiment; Gesamtzahl von Mikroplastikpartikel aller Größenklassen (5mm – 20 µm); dargestellt sind Minimal- und Maximalkonzentrationen

Gewässer kompartiment		Ammer- see	Chiem- see	Altmühl- see	Starn- berger See
Wasser- oberfläche	Anzahl Proben	3	3	3	3
	Anzahl Partikel/m ³	1-7	4-42	< 1 -14	< 1-7
Wasser- säule	Anzahl Proben	1	1	1	1
	Anzahl Partikel/m ³	10	2	44	12
Ufer- sediment	Anzahl Proben	6	6	4	6
	Anzahl Partikel/m ²	11.261– 129.375	99 – 124.796	736 – 35.934	113 – 81.671
Grund- sediment	Anzahl Proben	1	1	1	1
	Anzahl Partikel/m ²	9.511	9.126	2.291	2.173

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, stellten PP und PE in der Summe den Hauptanteil der vertretenen Polymersorten dar. Daneben wurden je nach Gewässer, Messstelle und Gewässerkompartiment auch PET/PES, PS, PVC, PA sowie in sehr geringen Mengen auch PUR, SAN/ABS, PMMA und Lacke identifiziert.

Die überwiegende Mehrzahl der Partikel lag in Form von Fragmenten vor, regelmäßig gefolgt von Fasern. Sehr selten wurden auch Beads und Folienreste detektiert.

2. Auswirkungen von Mikroplastik auf Fische

Um potentiell schädliche Auswirkungen von Mikroplastik auf Fische zu ermitteln, wurde in der ökotoxikologischen Versuchs- anlage des LfU, Dienststelle Wielenbach, unter standardi- sierten Laborbedingungen ein Expositionsversuch mit Regen- bogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) durchgeführt (Abb. 1).



Abb. 1: Ökotoxikologische Versuchsanlage an der Dienststelle Wielenbach des LfU.

Als Testpolymer wurde PVC ausgewählt, da es neben PE und PP einen der am häufigsten produzierten und eingesetzten Kunststoffe darstellt [8] [1] und zudem in Gewässern relativ oft nachgewiesen wird [9,10]. Um exemplarisch auch mögliche Effekte von Additiven zu ermitteln, wurde neben Hart-PVC auch Weich-PVC eingesetzt, welches zu einem Anteil von 30% den Weichmacher DINP (Di-Isononylphthalat) enthielt. Um einen Realitätsbezug herzustellen, wurden keine industriell produzierten PVC-Partikel, sondern durch Vermahlung hergestellte PVC-Mikroplastikfragmente verwendet.

Die Zusammensetzung der Testmischung wurde mittels SPOS (Single Particle Optical Sensing) untersucht. Während das Hart-PVC-Pulver 69 Millionen Partikel/Gramm enthielt, waren es bei Weich-PVC-Pulver 198 Millionen Partikel/Gramm. In beiden Testpulvern wiesen 95% der Partikel eine Größe von kleiner 50 µm auf. Die meisten Partikel hatten einen Durchmesser von 2 µm.

Die chemische Zusammensetzung der PVC-Pulver wurde mit Hilfe von Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)-gekoppelter Rasterelektronenmikroskopie (REM; Phenom ProX (G3), Phenom-World) untersucht. Es wurden die partikeltypischen Elemente Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O) sowie Chlor (Cl) nachgewiesen (Abb. 2). In den Weich-PVC-Partikeln wurde zusätzlich Calcium (Ca) detektiert, welches durch den Einsatz Calcium-haltiger Stabilisatoren bei der Herstellung enthalten war.

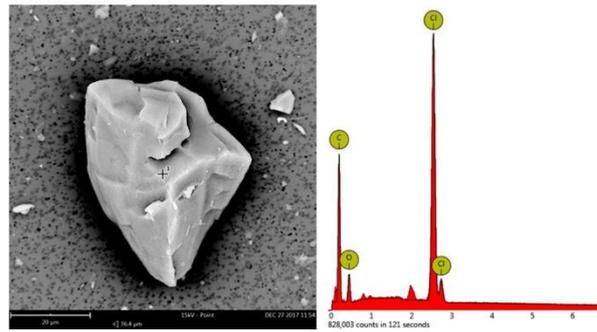


Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Partikels aus Hart-PVC sowie das zugehörige Spektrogramm. Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Chlor (Cl)

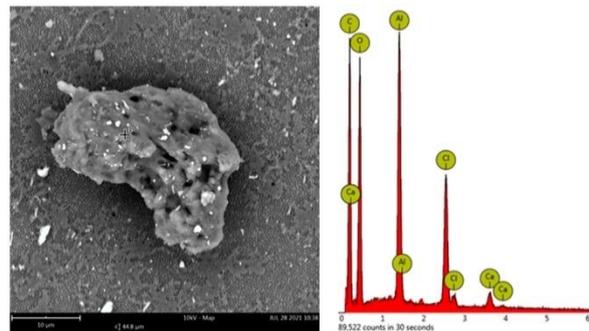


Abb. 3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Partikels aus Weich-PVC sowie das zugehörige Spektrogramm. Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Chlor (Cl), Calcium (Ca)

Im Rahmen des Expositionsversuches wurde den Testfischen über einen Zeitraum von 56 Tagen unter kontrollierten Bedingungen Futter verabreicht, dem entweder Hart-PVC oder Weich-PVC zu je 10% zugesetzt war. Die orale Exposition wurde gewählt, da auch bei freilebenden Fischen die Aufnahme von Mikroplastik in erster Linie mit der Nahrung erfolgt. Auf diese Weise erhielten die Fische der Hart-PVC-Gruppe während der gesamten Versuchsphase jeden zweiten Tag etwa 68 Millionen PVC-Partikel pro Fisch. In der Weich-PVC-Gruppe betrug die jeden zweiten Tag oral applizierte Menge ca. rund 192 Millionen PVC-Partikel. Diese PVC-Konzentrationen liegen um mehrere Größenordnungen über der in bayerischen Flüssen und Seen nachgewiesenen Anzahl an PVC-Partikeln. Die verabreichte Menge an PVC wurde absichtlich so hoch gewählt um auch schwache potentielle Effekte zu erfassen.

Während der gesamten Versuchsphase erfolgte eine kontinuierliche Beobachtung der Fische hinsichtlich Futteraufnahme, Verhalten, sowie des Auftretens klinischer Symptome. Im Anschluss an die Exposition wurden die PVC-exponierten Fische sowie die Kontrolltiere einem breiten Spektrum an medizinisch-toxikologischen Untersuchungen unterzogen. Diese umfassten hämatologische, klinisch-chemische und

histopathologische Untersuchungen sowie Biomarker-Analysen.

Die Untersuchung der Versuchsfische ergaben keine Veränderungen hämatologischer sowie klinisch-chemischer Parameter. Es wurden zudem keine pathologischen Organläsionen diagnostiziert. Hingegen wurde eine Beeinflussung ernährungsphysiologischer Parameter in Form einer signifikant verringerten Gewichtszunahme sowie einer Abnahme des Energiespeicherstoffes Glykogen in der Leber bei männlichen und weiblichen Fischen der Weich-PVC-Gruppe beobachtet. Hart-PVC-exponierte männliche Tiere wiesen ebenfalls eine Glykogenentspeicherung der Leber auf. Die Konzentrationen des Biomarkers Hsp70 (Heat shock protein70) im Blut waren sowohl bei männlichen als auch bei weiblichen Fischen der Hart-PVC-Gruppe gegenüber Kontrolltieren signifikant im Sinne einer unspezifischen Stressreaktion erhöht. Darüber hinaus wurde im Blut der Weich-PVC-exponierten, männlichen Fische ein signifikanter Anstieg des zum Nachweis estrogenen Wirkungen eingesetzten Biomarkers Vitellogenin ermittelt.

Diskussion

Die vorliegenden Analysendaten zeigen eine ubiquitäre Präsenz von Kunststoffpartikeln in der aquatischen Umwelt. Dabei lagen die Mikroplastikkonzentrationen in Ufersediment von Flüssen und Seen sowie in Grundsediment von Seen um ein Vielfaches höher als in den untersuchten Wasserproben. Es ist daher davon auszugehen, dass Sedimente Akkumulationszonen bzw. Senken für Mikroplastik darstellen. Diese Annahme wird durch andere Studien an verschiedenen europäischen Seen bestätigt [11,12].

Wie in den oberflächennahen Wasserproben bayerischer Fließgewässer wurden auch in Parallelstudien aus den Bundesländern Baden-Württemberg, Hessen, Rheinland-Pfalz sowie Nordrhein-Westfalen, bei denen ebenfalls die Universität Bayreuth die Analysen durchführte, Mikroplastik an allen Probestellen nachgewiesen - unabhängig davon, ob diese im dichtbesiedelten Ruhrgebiet oder im Voralpenland lagen. Auch hinsichtlich der Partikelzahlen, der vorgefundenen Größenfraktionen, der Polymersorten sowie der Partikelformen ergaben sich vergleichbare Muster [13].

Sowohl in Flüssen als auch in Seen war der Anteil von primärem Mikroplastik, wie z.B. über kommunales Abwasser eingetragene Kunststoffbeads aus Körperpflegeprodukten, sehr gering. Bei der Mehrzahl der nachgewiesenen Partikel handelt es sich um sekundäres Mikroplastik. Am häufigsten waren PP und PE vertreten, die überwiegend in Verpackungen und anderen Wegwerfgegenständen Verwendung finden. Ein Großteil der analysierten Partikel lag zudem in Form von Fragmenten vor, die durch den Zerfall größerer Plastikteile, wie zum Beispiel achtlos am Ufer zurückgelassenem Plastikmüll entstehen.

Zahlreiche Untersuchungen belegen, dass größerer Kunststoffmüll in den Weltmeeren erhebliche Auswirkungen auf dort lebende Tiere haben kann. Die Frage in wieweit auch Mikroplastik zu schädlichen Auswirkungen bei aquatischen Organismen des Süßwassers führen kann, wird in der Wissenschaft gegenwärtig kontrovers diskutiert [14]. Somit ist eine für Vertreter aller Trophieebenen geltende Risikobewertung mit dem aktuellen Wissensstand und der aktuellen Datenlage nicht möglich [15].

Bei Organismen, die am Anfang der Nahrungskette stehen, wie z.B. *Daphnia magna*, wurden negative Effekte durch Mikroplastik in Form reduzierter Wachstums- und Reproduktionsraten, Immobilisation und Mortalität beobachtet [16,17]. In Bezug auf Fische, als Vertreter einer höheren Trophieebene, mehrten sich Studienergebnisse, denen zufolge auch hohe Konzentrationen von Mikroplastik unter experimentellen Bedingungen nur geringe Effekte hervorrufen [18–21].

Die Ergebnisse der vorliegenden Studie sprechen ebenfalls dafür, dass eine Verabreichung von PVC-Partikeln in einer Konzentration, die um Größenordnungen über den in Gewässern nachgewiesenen Partikelzahlen lag, keine negativen Folgen für die Fischgesundheit zur Folge hat. Die beobachteten Effekte beschränkten sich auf eine Beeinflussung ernährungsphysiologischer Parameter insbesondere bei Weich-PVC-exponierten Tieren. Bei männlichen Individuen dieser Gruppe wurden zudem Hinweise auf einen Einfluss des in Weich-PVC enthaltenen, schwach estrogen wirkenden Weichmachers DINP ermittelt. Bei Fischen der Hart-PVC-Gruppe waren Anzeichen für das Vorliegen einer unspezifischen Stressreaktion nachweisbar.

Eine generelle Entwarnung ist aus diesen Ergebnissen jedoch nicht abzuleiten. So können z.B. Mikroplastik-bedingte Effekte auf Gewässerorganismen, die am Anfang der Nahrungskette stehen, zusätzlich durch ein geringeres Nahrungsangebot zu einem Energiedefizit bei Fischen in den Gewässern führen.

Auch ist zu beachten, dass Mikroplastik eine sehr heterogene Gruppe von Partikeln unterschiedlicher Polymersorten, Größen, Formen, mit unterschiedlichen Alterungsstadien und mit diversen Inhaltsstoffen darstellt. Aus diesem Grund ist mit unterschiedlichsten Effekten zu rechnen. Im Sinne des Vorsorgeprinzips sollte daher der Eintrag in die Umwelt und Gewässer möglichst vermieden werden [22].

In Zukunft sind bei einer zusätzlichen Belastung durch eine Vielzahl weiterer Stressoren in den Gewässern, darunter chemische Verbindungen, Krankheitserreger sowie Folgen des Klimawandels negative Auswirkungen auf die Fischgesundheit nicht auszuschließen.

Literatur

- [1] PlasticsEurope (2022). Plastics - The Facts 2022. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>.
- [2] Menzel, T., Meides, N., Mael, A., Mansfeld, U., Kretschmer, W., Kuhn, M., Herzig, E. M., Altstädt, V., Strohmriegl, P., Senker, J., Ruckdäschel, H. (2022). Degradation of low-density polyethylene to nanoplastic particles by accelerated weathering. *The Science of the Total Environment* **826**, 154035.
- [3] Meides, N., Menzel, T., Poetzschner, B., Löder, M. G. J., Mansfeld, U., Strohmriegl, P., Altstaedt, V., Senker, J. (2021). Reconstructing the environmental degradation of polystyrene by accelerated weathering. *Environmental Science & Technology* **55/12**, 7930–7938.
- [4] Löder, M. G. J., Imhof, H. K., Ladehoff, M., Löschel, L. A., Lorenz, C., Mintenig, S., Piehl, S., Primpke, S., Schrank, I., Laforsch, C., Gerds, G. (2017). Enzymatic purification of microplastics in environmental samples. *Environmental Science & Technology* **51/24**, 14283–14292.
- [5] Löder, M. G. J., Gerds, G. (2015). Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics—A Critical Appraisal. In: *Marine Anthropogenic Litter*. Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds.). Springer International Publishing, Cham, 201–227.
- [6] Löder, M. G. J., Kuczera, M., Mintenig, S., Lorenz, C., Gerds, G. (2015). Focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples. *Environmental Chemistry* **12/5**, 563.
- [7] Schmidt, L. K., Bochow, M., Imhof, H. K., Oswald, S. E. (2018). Multi-temporal surveys for microplastic particles enabled by a novel and fast application of SWIR imaging spectroscopy - Study of an urban watercourse traversing the city of Berlin, Germany. *Environmental Pollution* **239**, 579–589.
- [8] Espinosa, C., Cuesta, A., Esteban, M. Á. (2017). Effects of dietary polyvinylchloride microparticles on general health, immune status and expression of several genes related to stress in gilthead seabream (*Sparus aurata* L.). *Fish & Shellfish Immunology* **68**, 251–259.
- [9] Heß, M., Diehl, P., Mayer, J., Rahm, H., Reifenhäuser, W., Stark, J., Schwaiger, J. (2018). Mikroplastik in Binnengewässern Süd- und Westdeutschlands. Bundesländerübergreifende Untersuchungen in Baden-Württemberg, Bayern, Hessen, Nordrhein-Westfalen und Rheinland-Pfalz. Teil 1: Kunststoffpartikel in der oberflächennahen Wasserphase.
- [10] Schwaiger, J., Diehl, P., Heß, M., Kreimes, K., Mayer, J., Rahm, H., Reifenhäuser, W., Koschorreck, J. (2016). Monitoring activities for plastics in rivers and lakes in Germany. *Proceedings EU-Conference*, 21.-22.06.2016, UBA, Berlin, pp. 22-27.
- [11] Fischer, E. K., Paglialonga, L., Czech, E., Tamminga, M. (2016). Microplastic pollution in lakes and lake shoreline sediments - A case study on Lake Bolsena and Lake Chiusi (central Italy). *Environmental Pollution* **213**, 648–657.
- [12] Imhof, H. K., Wiesheu, A. C., Anger, P. M., Niessner, R., Ivleva, N. P., Laforsch, C. (2018). Variation in plastic abundance at different lake beach zones - A case study. *The Science of the Total Environment* **613-614**, 530–537.
- [13] Schrank, I., Löder, M. G. J., Imhof, H. K., Moses, S. R., Heß, M., Schwaiger, J., Laforsch, C. (2022). Riverine microplastic contamination in southwest Germany: A large-scale survey. *Frontiers in Earth Science* **10**.
- [14] Bucci, K., Tulio, M., Rochman, C. M. (2020). What is known and unknown about the effects of plastic pollution: A meta-analysis and systematic review. *Ecological Applications* **30/2**, e02044.
- [15] Bucci, K., Rochman, C. M. (2022). Microplastics: a multidimensional contaminant requires a multidimensional framework for assessing risk. *Microplastics & Nanoplastics* **2/1**.
- [16] Rehse, S., Kloas, W., Zarfl, C. (2016). Short-term exposure with high concentrations of pristine microplastic particles leads to immobilisation of *Daphnia magna*. *Chemosphere* **153**, 91–99.
- [17] Martins, A., Guilhermino, L. (2018). Transgenerational effects and recovery of microplastics exposure in model populations of the freshwater cladoceran *Daphnia magna* Straus. *The Science of the Total Environment* **631-632**, 421–428.
- [18] Bunge, A., Lugert, V., McClure, M., Kammann, U., Hanel, R., Scharsack, J. P. (2022). Less impact than suspected: Dietary exposure of three-spined sticklebacks to microplastic fibers does not affect their body condition and immune parameters. *The Science of the Total Environment* **819**, 153077.
- [19] Bunge, A., Kammann, U., Scharsack, J. P. (2021). Exposure to microplastic fibers does not change fish early life stage development of three-spined sticklebacks (*Gasterosteus aculeatus*). *Microplastics & Nanoplastics* **1/1**.
- [20] Schmiegl, H., Burmester, J. K., Kraus, S., Ruhl, A. S., Tisler, S., Zwiener, C., Köhler, H.-R., Triebkorn, R. (2020). Interacting effects of polystyrene microplastics and the antidepressant amitriptyline on early life stages of brown trout (*Salmo trutta f. fario*). *Water* **12/9**, 2361.
- [21] Schmiegl, H., Kraus, S., Kübler, K., Ruhl, A. S., Schmidgall, I. M., Zwiener, C., Köhler, H.-R., Triebkorn, R. (2022). Effects of the antidepressant amitriptyline on juvenile brown trout and their modulation by microplastics. *Toxics* **10/12**.
- [22] Ramsperger, A. F. R. M., Jasinski, J., Völkl, M., Witzmann, T., Meinhart, M., Jérôme, V., Kretschmer, W. P., Freitag, R., Senker, J., Fery, A., Kress, H., Scheibel, T., Laforsch, C. (2022). Supposedly identical microplastic particles substantially differ in their material properties influencing particle-cell interactions and cellular responses. *Journal of Hazardous Materials* **425**, 127961.

Korrespondenzadresse

Dr. Julia Schwaiger
 Bayerisches Landesamt für Umwelt
 Demollstr. 31
 82407 Wielenbach
 Email: julia.schwaiger@lfu.bayern.de

Entwicklung von PFAS-Summenparametern mittels Combustion Ion Chromatography (CIC)

Philipp Roesch (philipp.roesch@bam.de), Christian Vogel (christian.vogel@bam.de), Ute Kalbe (ute.kalbe@bam.de), Franz-Georg Simon (franz-georg.simon@bam.de)

Abstract

Wie können industriell synthetisierte Schadstoffe aus einer Stoffklasse quantifiziert werden, deren genauer Umfang unbekannt ist und auf mehrere tausend Verbindungen geschätzt wird? Im Falle der per- und polyfluorierten alkylierten Substanzen (PFAS) stellen sich Wissenschaftler*innen weltweit seit über zehn Jahren diese Frage. Neben der etablierten Methodik der Einzelstoffanalytik (engl. target analytic) existieren Summenparameteranalysen zur Quantifizierung organisch gebundener fluorierte Verbindungen in Umweltmedien und Konsumprodukten. An der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) beschäftigen wir uns mit der Weiterentwicklung von Summenparametermethoden am Beispiel von PFAS-belasteten Umweltkompartimenten wie Böden, Klärschlämmen und Gewässerproben sowie PFAS-haltigen Konsumgütern. In diesem Beitrag stellen wir zwei ausgewählte Fallbeispiele vor und diskutieren die Vor- und Nachteile der Methoden im Vergleich zur Einzelstoffanalytik.

Einleitung

Per- und polyfluorierte alkylierte Substanzen (PFAS) bezeichnen eine Klasse synthetischer Chemikalien mit mehr als 10.000 registrierten Verbindungen, deren Hauptmerkmale starke hydro- und lipophobe Eigenschaften sind [1]. PFAS werden in einer Vielzahl von Produkten verarbeitet und finden industrielle Anwendung, da sie chemisch nahezu inert sind und sich durch eine hohe Temperatur- und Säurebeständigkeit auszeichnen [2]. Infolge der ubiquitären Produktion und Nutzung konnten weltweit in den letzten Jahrzehnten Millionen von Tonnen PFAS in die Umwelt gelangen. Aufgrund ihrer hohen Persistenz haben sich große Mengen langkettiger PFAS (>C8) in rückhaltenden Umweltmedien (Böden, Schlämme) angereichert, wohingegen überwiegend kürzerkettige, mobilere Verbindungen (≤C6) in Grundwasservorkommen, Oberflächengewässern oder bei Atmosphärenuntersuchungen nachgewiesen werden konnten [3]. Kontaminierte Böden und Grundwasservorkommen wurden dabei vor allem an zahlreichen Industrie- und Militärstandorten nachgewiesen [4]. Aufgrund der nahezu uneingeschränkten Verwendung von PFAS-haltigen Konsumgütern konnten zudem geklärte Abwässer und Klärschlämme aus Kläranlagen als ein möglicher Eintragspfad für PFAS in die Umwelt identifiziert werden [5]. Besonders herausfordernd ist der Nachweis so genannter „ultra-kurzkettiger“ PFAS (≤C3), die aufgrund ihrer hohen Mobilität bzw. Volatilität gering adsorbierbar und infolgedessen schwer zu extrahieren sind [6].

Standardisierte Extraktionsmethoden ermöglichen heute bereits den Nachweis einiger weniger monomerer Perfluor-

alkyl- und sulfonsäuren sowie PFAS-Vorläufer und flüchtiger Fluortelomeralkohole (FTOHs) aus den meisten Umweltmatrizes. Die dafür entwickelten Routineverfahren begrenzen sich derzeit auf flüssigchromatographische (LC-) bzw. gaschromatographische (GC-) Trennverfahren mit gekoppelter Massenspektrometrie (MS/MS). Die Vorteile dieser Methoden liegen in der hohen Verfügbarkeit der Analysengeräte, der Trennleistung sowie der hohen Messempfindlichkeit der Systeme. Nachteilig ist die starke Einschränkung der verfügbaren Analyten (≤50 verschiedene PFAS) und die Beschränkung auf lösliche Verbindungen. So können beispielsweise unbekannte Derivate und polymere PFAS mit diesen Techniken nicht direkt nachgewiesen werden. Es bedarf daher innovativer Extraktions- und Analysemethoden, die im Idealfall die ganzheitliche Erfassung einer Schadstoffklasse ermöglichen. Ein möglicher Ansatz ist dabei die Verwendung von Summenparameteranalytik, deren Weiterentwicklung wir uns seit einigen Jahren an der BAM widmen.

Methodik der Verbrennungs-Ionenchromatographie

Bereits seit 2007 existiert die durch Miyake *et al.* veröffentlichte Methode der summenparametrischen Analytik mittels Verbrennungs-Ionenchromatographie (engl. combustion ion chromatography (CIC)) [7]. Die Methode wurde später von anderen Arbeitsgruppen erweitert [8]. Bei diesem Verfahren werden PFAS-haltige Proben in einem Quarzglas-Reaktor bei >1000°C in Gegenwart von gasförmigem Wasser erhitzt und dabei sämtliche organische Fluorverbindungen zu Fluorwasserstoff (HF) oxidiert (s. Abb. 1). Die Quantifizierung der Reaktionsprodukte erfolgt darauf als so genannte Summenparameter „Gesamtfluor“ (TF), „extrahierbares organisch gebundenes Fluor“ (EOF) bzw. „adsorbierbares organisch gebundenes Fluor“ (AOF). Während bei der EOF-Extraktion primär auf die Löslichkeit der zu untersuchenden organischen Analyten in einer Matrix abgezielt wird, nutzt man für den AOF das stoffspezifische Adsorptionspotential von PFAS auf Aktivkohle aus. Da beide Extraktionsmethoden auf die intermolekularen Wechselwirkungen der PFAS abzielen, werden auf diese Weise auch Fluorid-Ionen aus der Matrix angereichert. Während diese bei der AOF-Prozedur in der Wasserphase abgetrennt werden, kann für die EOF-Aufarbeitung entweder eine Festphasenextraktion (SPE) oder ein kürzlich mitentwickeltes SPE-freies Verfahren eingesetzt werden, um anorganische Fluoride vor der Messung zu separieren [9].

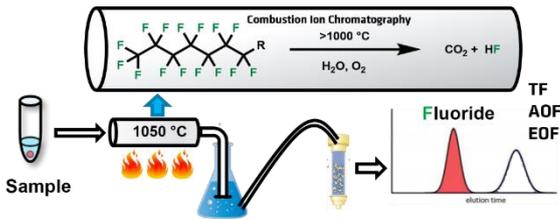


Abb. 1: Schema eines Verbrennungs-Ionenchromatographie (CIC) Systems. Eine feste oder flüssige Probe wird bei Temperaturen $>1000\text{ }^\circ\text{C}$ einer Hydropyrolyse unterzogen, wodurch sämtliche organisch gebundene Fluoratome in Fluorwasserstoff (HF) überführt werden. Das gebildete Gas wird in einer wässrigen Lösung angereichert und der Fluoridgehalt anschließend mittels klassischer Ionenchromatographie quantifiziert.

Im Rahmen verschiedener Forschungsvorhaben wurden an der BAM in den letzten Jahren einige Untersuchungen auf dem Gebiet der PFAS-Summenparameteranalytik durchgeführt. Dadurch ergaben sich vielversprechende Weiterentwicklungen der Methode, die im Folgenden anhand von zwei Fallbeispielen aufgezeigt werden.

PFAS in Oberflächengewässern

Für eine BAM-interne Vergleichsstudie wurden im Jahr 2020 Gewässerproben der Spree im Verlauf durch Berlin ent-

nommen und anschließend hinsichtlich der Summenparameter TF, AOF bzw. EOF untersucht. Dafür wurden an zehn verschiedenen Stellen Flusswasserproben entnommen und nach einem festgelegten Schema aufbereitet (s. Abb. 2). Für die Analysen der TF-Gehalte wurden die Wasserproben von Schwebstoffen befreit und anschließend direkt mittels CIC-Analytik analysiert. Zur Bestimmung des Summenparameters AOF wurden die Proben zunächst angesäuert (pH = 2) und über spezielle Aktivkohlesäulen geleitet. Eine anschließende Spülung der Aktivkohle mit Natriumnitrat-Lösung diente der Entfernung von anorganischen Fluoriden. Die somit beladenen Adsorbenzien wurden anschließend direkt mittels CIC analysiert. Etwas aufwändiger gestaltete sich der Prozess der Probenvorbereitung für den Summenparameter EOF. Hierfür wurden die angesäuerten Wasserproben einer mehrschrittigen SPE-Prozedur unterzogen, wodurch die Abtrennung anorganischer Fluoride gewährleistet wurde. Im letzten Schritt wurde ein methanolisches Extrakt erhalten, das zur Bestimmung des Summenparameters verwendet wurde. Um einen instrumentellen Vergleich zu erhalten, wurden die Summenparameter neben CIC auch mittels „Hochauflösender-Kontinuumsstrahl-Graphitrohr-Molekülabsorptionsspektrometrie“ (engl. HR-CS-GFMAS) untersucht.

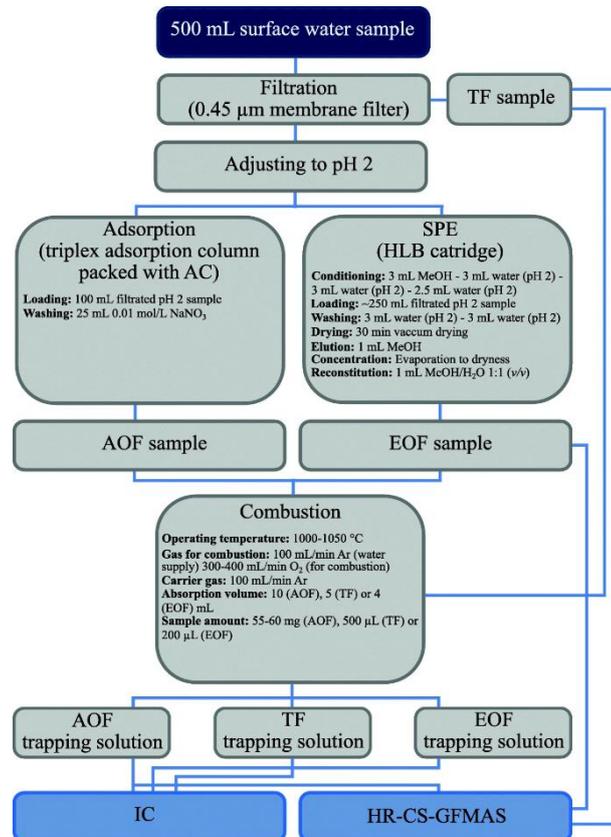
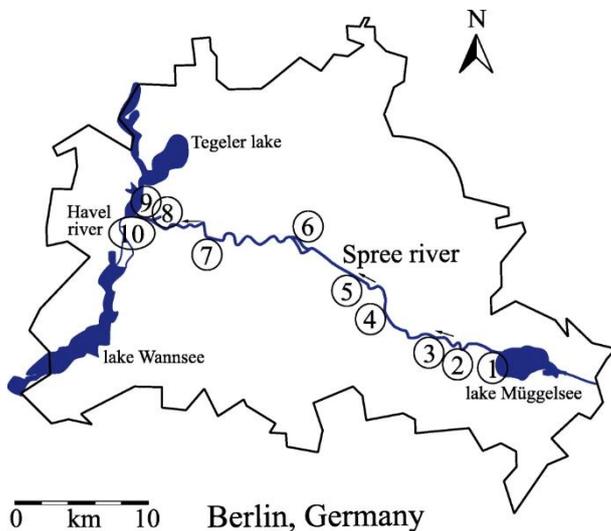


Abb. 2: links: Probenahmeorte entlang der Spree; rechts: Schematische Übersicht der Probenaufbereitung [10].

Die Quantifizierung der TF-Werte erfolgte mit CIC und HR-CS-GFMAS (s. Abb. 3). Beim TF lag die mittlere Konzentration bei 210 µg/L, wobei Schwankung zwischen 269,8 µg/L und 147,6 µg/L gemessen wurden. In einer Studie der Berliner Wasserbetriebe für Fluorid in der Spree in Berlin wurden zuvor vergleichbare Konzentrationsbereiche ermittelt [11]. Im Durchschnitt lagen die mittels CIC bestimmten Konzentrationen für TF etwa 20 µg/L höher als bei Verwendung der HR-CS-GFMAS-Methode. Insgesamt lagen die TF-Konzentrationen der beiden instrumentellen Methoden in der gleichen Größenordnung.

Für die Analyse der AOF-Werte wurden die PFAS-beladenen Aktivkohlesäulen direkt mittels CIC verbrannt. Die erhaltene Adsorptionslösung wurde getrennt analysiert. Die mit HR-CS-GFMAS ermittelten AOF-Werte variierten bis ca. 0,9 µg/L und die mit CIC ermittelten Werte schwankten zwischen ca. 0,3 und 1,5 µg/L. Die HR-CS-GF-MAS- und CIC-AOF-Ergebnisse zeigten somit einen ähnlichen Trend entlang sämtlicher Beprobungsorte. Die mit CIC ermittelten AOF-Konzentrationen von ca. 0,3-1,5 µg/L lassen sich zusätzlich gut mit den zuvor für Kläranlagen, Oberflächengewässer und Grundwasser ermittelten AOF-Konzentrationen vergleichen [12].

Geringere Abweichungen wurden bei der Ermittlung der EOF-Werte beobachtet (s. Abb. 3). Die mit HR-CS-GFMAS ermittelten EOF-Konzentrationen lagen zwischen 0,05 und 0,55 µg/L, während die CIC-EOF-Konzentrationen mit bis zu 0,22 µg/L niedriger lagen. Die EOF-Konzentrationen von CIC und HR-CS-GFMAS stimmten an den Probenahmestellen 1, 3 und 4 am besten überein, wobei die mittleren Unterschiede < 0,05 µg/L betragen. Während die CIC-EOF-Werte relativ konstant waren, zeigte die HR-CS-GFMAS-Analyse der EOF-Werte größere Schwankungen an den unterschiedlichen Probenahmestellen. Die größten Unterschiede wurden an den Probenahmestellen 8, 9 und 10 beobachtet, mit mittleren Unterschieden > 0,3 µg/L, was auf die Identifizierung möglicher Hot-Spots hinweist. Die systematisch geringeren Messwerte bei der verbrennungschromatographischen Methode können beispielsweise mit dem Verlust kleiner Mengen HF durch Adsorption und Oberflächenreaktion in der CIC erklärt werden. Darüber hinaus lagen die Messwerte nahe am Detektionslimit der Analytik, was zu einer erhöhten Messunsicherheit führen kann. Dennoch weisen die mit HR-CS-GFMAS und CIC bestimmten EOF-Konzentrationen insgesamt den gleichen Trend auf.

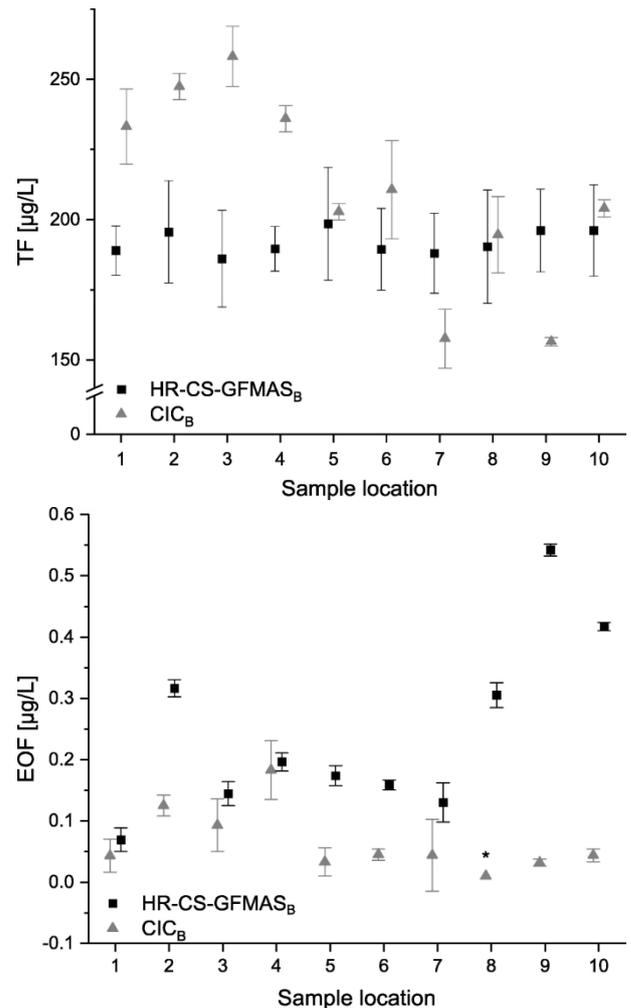


Abb. 3: oben: Ergebnisse der TF-Werte entlang der Messpunkte; unten: Gegenüberstellung der EOF-Werte in Abhängigkeit der Messanalytik [10].

Vergleich der Summenparameter AOF und EOF

Durch Korrelation der beiden Summenparameter EOF und AOF lassen sich beide Werte anschaulich gegenüberstellen (s. Abb. 4). Die positive Steigung der linearen Näherungsgerade zeigt, dass die AOF-Werte im Mittel systematisch geringfügig höher liegen als die EOF-Werte. Durchschnittlich betrug der Quotient zwischen der mit CIC bestimmten AOF und der mit HR-CS-GFMAS bestimmten EOF an jeder Probenahmestelle etwa den Faktor 4. Die Standardabweichungen der AOF-Werte waren deutlich höher als die Standardabweichungen der EOF-Werte. Darüber hinaus können die Summenparameter anhand ihrer Mittelwerte der Dreifachbestimmung für jede einzelne Probenahmestelle gegenübergestellt werden. Diese stimmten an zwei der zehn Probenahmestellen sehr gut überein. Größere Unterschiede in den Mittelwerten der Summenparameter AOF und EOF wurden ebenfalls an zwei Probenahmestellen beobachtet, was möglicherweise auf die unterschiedliche Stoffselektivität der jeweiligen Methoden zurückzuführen ist. Insgesamt stimmten die Ergebnisse gut überein und es konnten ähnliche Trends zwischen den ermittelten Summenparametern und den instrumentellen Ansätzen beobachtet

werden. Damit ist die Eignung für beide Summenparameter sowie für beide untersuchten Analyseverfahren gegeben.

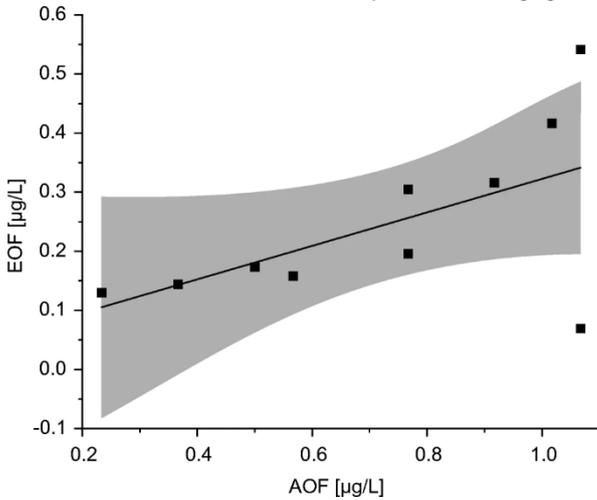


Abb. 4: Direkte Korrelation der Summenparameter EOF und AOF [10].

PFAS in Böden und Klärschlämmen

Ganz andere Stoffkonzentrationen sind in PFAS-belasteten Klärschlamm- und Bodenproben zu erwarten, wie das zweite Beispiel verdeutlicht. Zur genauen Analyse der TF- und EOF-Werte von Klärschlamm- und vier Bodenproben wurde ebenfalls die Verbrennung-ionenchromatographie eingesetzt. Die Proben dieser Studie stammten direkt von deutschen und schweizerischen Klärwerken bzw. kontaminierten Grundflächen. Für die TF-Bestimmung wurden die zu untersuchenden Proben, ohne weitere Probenvorbereitung, direkt in die CIC-Keramikschiffchen eingewogen. Anhand der CIC-Analysen konnten die TF-Werte der Schlammproben auf 23 bis 513 mg/kg und die der Böden auf 156 bis 1025 mg/kg bestimmt werden (s. Abb. 5). Die hohen Fluoridgehalte lassen sich größtenteils auf das Vorkommen anorganischer Fluoride und nicht extrahierbarer organischer Fluoride zurückführen. Darüber hinaus weisen Klärschlämme oft erhöhte Konzentrationen fluorierter Pharmaka und Agrochemikalien auf, die teilweise signifikante Anteile an der Fluor-Massenbilanz haben [13].

Für die Bestimmung der extrahierbaren PFAS mittels des Summenparameters EOF wurden neue Extraktionsmethoden auf Basis der Festphasenextraktion entwickelt. Zur Abtrennung der anorganischen Fluoride wurde bei dieser Untersuchung eine kombinierte WAX-Aktivkohle-Phase zugrunde gelegt. Hierbei wurde gezeigt, dass verschiedene Kombinationen von Elutionsmitteln (Hexan/Aceton sowie Methanol) zu verbesserten EOF-Ausbeuten führen können (Abb. 5).

Für sämtliche Klärschlammproben wurden hohe EOF-Werte zwischen 155 µg/kg und 7210 µg/kg in der Trockenmasse detektiert. Die gemessenen EOF-Werte machten dabei jedoch nur 0,04 bis 1,84 % der Gesamtfluoridmenge pro Probe aus. Werte von ähnlicher Größenordnung wurden jüngst bei einer Laborvergleichsstudie zum Summenparameter EOF in Klär-

schlammproben ermittelt [14]. Zusätzlich lagen die ermittelten EOF-Werte deutlich über der mittels target analytic erreichten Summenwerte in früheren Klärschlammprobenuntersuchungen [15].

Im Vergleich zu den Schlammproben stammen die Bodenproben von bekannten PFAS-kontaminierten Standorten. Daher wiesen drei von vier EOF-Werten erwartungsgemäß hohe Konzentrationen von 48, 941 bzw. 6985 µg/kg Trockenmasse auf. Ihre jeweiligen EOF/TF-Prozentsätze schwankten zwischen 0,01 und 1,75 %. Eine Probe (soil1) war nicht kontaminiert und dient hier als Referenz.

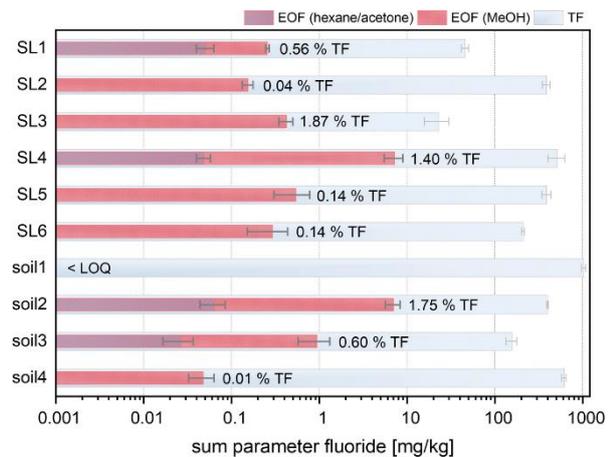


Abb. 5: Gegenüberstellung der Summenparameterwerte TF und EOF von Klärschlamm- und Bodenproben. Die EOF-Werte werden in Abhängigkeit der Extraktionsmittel Hexan/Aceton sowie Methanol kumuliert dargestellt [16].

Die meisten PFAS zeigten eine höhere Löslichkeit und Mobilität im polarenen Lösemittel Methanol verglichen mit dem deutlich weniger polaren Hexan/Aceton-Gemisch. Nur jeweils zwei Klärschlamm- und Bodenproben wiesen in ihren jeweiligen Hexan/Aceton-Fractionen nachweisbare Fluoridgehalte auf. Dies könnte auf die Dominanz polarer Spezies in den Probenextrakten zurückzuführen sein. Dennoch zeigen die Daten, dass eine Elution mit unterschiedlich polaren Lösemitteln zur Steigerung des nachweisbaren PFAS-Anteils einer Probe führen kann.

Zusammenfassung und Ausblick

Summenparameter werden gebraucht, wenn eine geforderte Fragestellung die Einzelstoffanalytik an ihre methodischen Grenzen führt. Mit unseren Untersuchungen konnten wir zeigen, dass die verschiedenen Summenparameter TF, AOF und EOF matrixübergreifend eingesetzt werden können. Da sie im Vergleich weitaus mehr fluorierte organische Substanzen berücksichtigen, sind beispielsweise Kontrollen von Umweltsystemen, etwa nach Eintrag großer Schadstoffmengen, denkbare Einsatzszenarien. Sie könnten aber auch zur Überwachung von Hintergrundbelastungen dienen. In Europa gibt es mit dem „Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoff-

kenngößen“ (DIN 38409-59:2022-10) einen ersten Vorstoß, den Summenparameter AOF auf Basis der CIC-Analytik als Messgröße für PFAS in Umweltmedien zu etablieren. Idealerweise werden summenparametrische Methoden also künftig ergänzend zu den bestehenden Analysestandards eingesetzt.

Unsere Arbeiten zeigen aber auch, dass noch großer Forschungsbedarf besteht, um beispielsweise die unzureichende Fluorbilanz vieler Umweltproben aufzuklären. Zur Verbesserung der Messgenauigkeit können spezielle PFAS-Referenzmaterialien hilfreich sein. Zudem können Ringversuche Aufklärungsarbeit hinsichtlich der methodischen Optimierung leisten. An der BAM forschen wir zusätzlich bereits an der Ausweitung möglicher Anwendungsbereiche wie der Analytik von PFAS in Konsumgütern, um die künftige Nutzung PFAS-haltiger Produkte sicherer zu gestalten.

Quellenverzeichnis

1. Z. Wang, A.M. Buser, I.T. Cousins, S. Demattio, W. Drost, O. Johansson, K. Ohno, G. Patlewicz, A.M. Richard, G.W. Walker, G.S. White, and E. Leinala, *A new OECD Definition for per- and polyfluoroalkyl substances*. *Environmental Science & Technology*, 2021. **55**(23): p. 15575-15578.
2. A.B. Lindstrom, M.J. Strynar, and E.L. Libelo, *Polyfluorinated compounds: past, present, and future*. *Environmental Science & Technology*, 2011. **45**(19): p. 7954-61.
3. H. Li, Q. Dong, M. Zhang, T. Gong, R. Zan, and W. Wang, *Transport behavior difference and transport model of long- and short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in underground environmental media: A review*. *Environmental Pollution*, 2023. **327**: p. 121579.
4. X.C. Hu, D.Q. Andrews, A.B. Lindstrom, T.A. Bruton, L.A. Schaidler, P. Grandjean, R. Lohmann, C.C. Carignan, A. Blum, S.A. Balan, C.P. Higgins, and E.M. Sunderland, *Detection of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in U.S. drinking water linked to industrial sites, military fire training areas, and wastewater treatment plants*. *Environmental Science & Technology Letters*, 2016. **3**(10): p. 344-350.
5. E. Tavasoli, J.L. Luek, J. Malley, and P. Mouser, *Distribution and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (pfas) in wastewater treatment facilities*. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2021. **23**(6): p. 903-913.
6. I.J. Neuwald, D. Hübner, H.L. Wiegand, V. Valkov, U. Borchers, K. Nödler, M. Scheurer, S.E. Hale, H.P.H. Arp, and D. Zahn, *Ultra-short-chain PFASs in the sources of german drinking water: Prevalent, overlooked, difficult to remove, and unregulated*. *Environmental Science & Technology*, 2022. **56**(10): p. 6380-6390.
7. Y. Miyake, N. Yamashita, P. Rostkowski, M.K. So, S. Taniyasu, P.K.S. Lam, and K. Kannan, *Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water*. *Journal of Chromatography A*, 2007. **1143**(1): p. 98-104.
8. A. Wagner, B. Raue, H.-J. Brauch, E. Worch, and F.T. Lange, *Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography*. *Journal of Chromatography A*, 2013. **1295**: p. 82-89.
9. F. Simon, L. Gehrenkemper, M.v.d. Au, P. Wittwer, P. Roesch, J. Pfeifer, A. Cossmer, and B. Meermann, *A fast and simple PFAS extraction method utilizing HR-CS-GFMAS for soil samples*. *Chemosphere*, 2022. **295**: p. 133922.
10. L. Gehrenkemper, F. Simon, P. Roesch, E. Fischer, M. von der Au, J. Pfeifer, A. Cossmer, P. Wittwer, C. Vogel, F.-G. Simon, and B. Meermann, *Determination of organically bound fluorine sum parameters in river water samples—comparison of combustion ion chromatography (CIC) and high resolution-continuum source-graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS-GFMAS)*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2021. **413**(1): p. 103-115.
11. Berliner Wasserbetriebe (BWB). *Analysendaten der Wasserwerke*. In: *Jahresmedianwerte 2021 | Annual average values*. <https://www.bwb.de/de/assets/downloads/analysedaten-wasserwerke.pdf> 2021. Accessed May 3rd, 2023.
12. S. Willach, H.-J. Brauch, and F.T. Lange, *Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater*. *Chemosphere*, 2016. **145**: p. 342-350.
13. K.M. Spaan, F. Seilitz, M.M. Plassmann, C.A. de Wit, and J.P. Benskin, *Pharmaceuticals account for a significant proportion of the extractable organic fluorine in municipal wastewater treatment plant sludge*. *Environmental Science & Technology Letters*, 2023. **10**(4): p. 328-336.
14. A. Kärman, L. Yeung, K.M. Spaan, F.T. Lange, M.A. Nguyen, M. Plassmann, C. de Wit, M. Scheurer, R. Awad, and J.P. Benskin, *Can determination of extractable organofluorine (EOF) be standardized? First interlaboratory comparisons of EOF and fluorine mass balance in sludge and water matrices*. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2021. **23**(10): p. 1458-1465.
15. N. Bolan, B. Sarkar, M. Vithanage, G. Singh, D.C.W. Tsang, R. Mukhopadhyay, K. Ramadass, A. Vinu, Y. Sun, S. Ramanayaka, S.A. Hoang, Y. Yan, Y. Li, J. Rinklebe, H. Li, and M.B. Kirkham, *Distribution, behaviour, bioavailability and remediation of poly- and per-fluoroalkyl substances (PFAS) in solid biowastes and biowaste-treated soil*. *Environmental International*, 2021. **155**: p. 106600.
16. P. Roesch, C. Vogel, T. Huthwelker, P. Wittwer, and F.-G. Simon, *Investigation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in soils and sewage sludges by fluorine K-edge XANES spectroscopy and combustion ion chromatography*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021. **29**(18): p. 26889-26899.

Korrespondenzadresse

Dr. Philipp Roesch
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fachbereich 4.3 – Schadstofftransfer und Umwelttechnologien
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Email: philipp.roesch@bam.de

Enz4Water - Enzymatische Filtration für die 4. Reinigungsstufe

Dorothee Schmiemann^{1,3} (dorothee.schmiemann@hs-niederrhein.de), Jessica Schneider² (Schneider.j@fn.de), Marcel Remek² (remek@dtnw.de), Indra Bartels^{1,4} (indra.bartels@hs-niederrhein.de), Felix Bachmann^{5, □} (f.bachmann@tum.de), Merdan Urcanli⁵, Manuel Hesse⁶, Jochen Stefan Gutmann^{2,3} (jochen.gutmann@dtnw.de), Martin Jäger¹ (Martin.Jaeger@hs-niederrhein.de), Arno Cordes⁵ (cordes@asa-enzyme.de), Klaus Opwis² (opwis@dtnw.de) und Kerstin Hoffmann-Jacobsen^{1*} (kerstin.hoffmann-jacobsen@hs-niederrhein.de)



¹ Hochschule Niederrhein, Fachbereich Chemie und Institut für Lacke und Oberflächenchemie, Adlerstr. 32, 47798 Krefeld

² Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West gGmbH (DTNW), Adlerstr. 1, 47798 Krefeld

³ Institut für Physikalische Chemie und CENIDE (Center for Nano-integration), Universität Duisburg-Essen, Universitätsstraße 3, 45117 Essen

⁴ Fakultät für Chemie, Instrumentelle Analytische Chemie, Universität Duisburg-Essen, Universitätsstraße 5, 45141 Essen

⁵ ASA Spezialenzyme GmbH, Am Exer 19 C, 38302 Wolfenbüttel

⁶ HST Systemtechnik GmbH & Co. KG, Heinrichthaler Straße 8, 59872 Meschede

□ Aktuelle Adresse: TU München, School of Life Sciences, Hans-Carl-von-Carlowitz-Platz 2, 85354 Freising-Weihenstephan

Abstract

Eine oxidative Behandlung anthropogener Spurenstoffe wie z.B. durch Ozonung gilt als vielversprechende Technologie für eine vierte Reinigungsstufe von Kläranlagen. Allerdings gehen unspezifische oxidative Verfahren mit dem Risiko toxischer Nebenprodukte einher. Laccasen sind Enzyme, welche die Oxidation von insbesondere phenolischen Substanzen mit Sauerstoff katalysieren und von Organismen zum Abbau von Giftstoffen genutzt werden. Ziel des Forschungsvorhabens Enz4Water war daher, ein enzymatisches Verfahren zur Oxidation von Spurenstoffen technisch zu realisieren, das in der Lage ist, toxische Produkte abzubauen und so mit der Ozonung kombinierbar ist. Der Lösungsansatz des Projektes bestand in der Entwicklung eines biokatalytisch aktiven textilen Filters, der im kontinuierlichen Testbetrieb in einer Kläranlage erprobt wurde.

Einleitung

Konventionell behandeltes Abwasser stellt eine wichtige Punktquelle für Spurenstoffe wie z.B. Arzneimittel dar. Daher wird die Aufrüstung von Kläranlagen mit einer vierten Reinigungsstufe als ein wirksames Instrument zur Verminderung der Spurenstoffbelastung der Gewässer angesehen.[1] Die Ozonung hat sich bisher in der großtechnischen Praxis als Verfahren bewährt, das ein breites Spektrum an Mikroverunreinigungen wirksam entfernen kann. Die potenziellen Risiken liegen in der Bildung von ggf. toxischen Nebenprodukten, welche eine Nachbehandlung erfordern.[2]

Ziel des EFRE Projektes Enz4Water (05.09.2019-28.02.2023) war, ein biokatalytisches Verfahren zur Behandlung von Spurenstoffen zu entwickeln, das isolierte Enzyme verwendet und somit im Gegensatz zu einer konventionellen biologischen

Stufe keine Nährstoffe benötigt und mit der Ozonung kombiniert werden kann. Die hier eingesetzten Laccasen gehören zur Enzymfamilie der Multi-Kupferoxidasen und sind als Oxidoreduktasen klassifiziert (EC 1.10.3.2). Sie oxidieren ein weites Spektrum aromatischer Substrate mit Sauerstoff als Co-Substrat zu Radikalen, die u.a. zu unlöslichen polymeren Verbindungen reagieren.[3] Die physiologischen Funktionen dieser in der Natur weit verbreiteten Enzyme beinhalten auch die Zersetzung von Abfall- und Giftstoffen. In der Industrie werden Laccasen zur Verlängerung der Haltbarkeit von Lebensmitteln wie Wein und Backwaren und bei der Entfärbung von Textilien eingesetzt.[4]

Aufgrund ihrer inhärenten Funktion, oxidative Entgiftungsvorgänge zu katalysieren, werden Laccasen seit einiger Zeit im Zusammenhang mit Umweltschutztechniken wie der Behandlung von Abwasser diskutiert.[5] Laccasen konnten in Laboruntersuchungen bereits eingesetzt werden, um Farbstoffe, phenolische Verbindungen und eine Reihe von Spurenstoffen abzubauen.[6; 7] Es gibt bisher jedoch noch kein kontinuierlich betriebenes, rein enzymatisches Verfahren zur Spurenstoffbehandlung von Realabwasser im halb- und großtechnischen Maßstab.

Im Rahmen des Projektes Enz4Water wurde ein Verfahren zur enzymatischen Spurenstoffbehandlung auf Basis eines biokatalytischen Filters entwickelt, welcher mit der Ozonung kombiniert werden kann. Der Filter sollte die polymeren Produkte der Laccasebehandlung direkt zurückhalten. Hierfür wurden die Enzyme an leicht durchströmbaren, textilen Trägermaterialien fixiert und in einen kontinuierlichen Festbettfilter integriert. Dazu wurden zunächst verschiedene Laccasen produziert, die unter den nahezu neutralen Bedingungen des Abwas-

sers und bei niedrigen Temperaturen eine hohe enzymatische Aktivität aufwiesen. Mittels des biokatalytisch aktiven Textils wurde ein Abwasserfilter konstruiert und in einem Versuchsstand an der halbtechnischen Versuchskläranlage des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen in Neuss erprobt. Parallel dazu wurden die verketteten Mechanismen der Ozonung und der biokatalytischen Oxidation von Indikator-Spurenstoffen im Labor mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) sowie Ökotoxizitätsanalyse erforscht, um die Machbarkeit und die Sicherheit des Verfahrens zu bewerten.

Material und Methoden

Die Laccasen wurden in den Ursprungswirten nativ exprimiert und aufgereinigt.[7] Aktivitäten wurden mittels des Syringaldazin-Assays bei pH 5 bestimmt.[8] Zur Enzymimmobilisierung wurde ein Polyester-Nadelfilz (E 20102-000-0/G) der Firma Kayser Filtertech mit Polyacrylsäure (Degapas 4104S, Evonik) ausgerüstet. 12 g Textil wurden mit 40 mL Laccaselösung (30 mg/L, pH 5) ggf. zzgl. 4 w/w% Bayhydur XP 2487/1 (Covestro) benetzt und 24 h getrocknet. Der Versuchsstand wurde am Ablauf der halbtechnischen Kläranlage Neuss des Landesamts Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) Nordrhein-Westfalen mit einem Fluss von 100 L/h erprobt. Die mittlere Wassertemperatur betrug 16 ± 3 °C. Für ein Filtermodul wurden 1 kg Textil mit den Laccasen C und CU ausgerüstet. Das Filtermaterial wurde händisch um das Sammelrohr gewickelt und an den Enden abgedichtet. Die Analyse der Spurenstoffe erfolgte wie zuvor beschrieben [9] mittels eines Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-Flugzeitmassenspektrometer-Systems (HPLC-Q-ToF-MS) mit einer Electrospray-Ionenquelle (ESI). Die Proben des Kläranlagenablaufs wurden durch Festphasenextraktion mit Oasis HLB Kartuschen (60 mg, Waters) 500-fach aufkonzentriert.

Abbauuntersuchungen im Labor wurden mit 10 mg/L Spurenstofflösungen und jeweils 300 U/L Laccase in dest. Wasser durchgeführt. Die Ozonung erfolgte in einem 500 mL Labor-Glasreaktor durch einen Ozongenerator der Firma Anseros.[8] Die enzymatische Nachbehandlung nach Ozonung einer 50 mg/L Paracetamolösung wurde in Erlenmeyerkolben mit 300 U/L Laccase C (*Trametes versicolor*) in einem 20 mM Ammoniumacetatpuffer bei pH 7 erprobt. Die Ökotoxizität wurde mittels Leuchtbakterientest analysiert.[10]

Ergebnisse und Diskussion

1. Isolierung, biotechnologische Herstellung und Charakterisierung von Laccasen für die Abwasserbehandlung

Es wurden zwei pilzliche Laccasen, Laccase CU und Laccase PP, biotechnologisch hergestellt, isoliert und mit der Laccase aus *Trametes versicolor* (C) verglichen, die bereits in Laboruntersuchungen in der Spurenstoffbehandlung eingesetzt wurde.[7] Die Eigenschaften der Laccasen sind in Tabelle 1

dargestellt. Laccasen haben typischerweise ihr Aktivitätsmaximum im sauren pH-Bereich und bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur. Für einen Einsatz in der Abwasserbehandlung ist daher die Toleranz der Laccasen gegenüber niedrigeren Temperaturen und neutralen pH- Werten von Bedeutung. Wie in Tabelle 1 dargestellt weist Laccase CU eine besonders hohe Enzymaktivität und Resilienz bei 15 °C auf. Laccase PP dagegen ist besonders aktiv im neutralen bis alkalischen pH-Bereich. Aufgrund des Ursprungs aus Ascomyceten hat sie jedoch ein geringeres Redoxpotential, das ein eingeschränkteres Substratspektrum vermuten lässt.[11]

Die Analyse der Abbaubarkeit von Diclofenac (s. Tabelle 1) zeigte, dass die anhand des spektroskopisch nachweisbaren Modellsubstrats Syringaldazin (SGZ) gewonnene Aktivitätsreihe nicht direkt auf Spurenstoffe übertragbar war. Diclofenac wurde durch Laccase C besonders gut abgebaut. Dies änderte sich auch nicht beim masseäquivalenten Einsatz der Enzyme. Daher wurde beschlossen, die Laccasen C und CU aufgrund ihres komplementären Eigenschaftsprofil im technischen Versuch als Gemisch einzusetzen.

Tabelle 1: Eigenschaften der technischen Laccasen

	E0 [mV]	SGZ- Aktivität [U g ⁻¹]	Rest- aktivität bei 15°C [%]	pH Opti- mum	Diclo- fenac- abbau [%]
Laccase C	785	615	30	4-5	88
Laccase CU	≈ 700	14600	51	5-6	40
Laccase PP	<700	545	56	6-7	57

Das Redoxpotential der Laccase aus *Trametes versicolor* (C) [12] ist der Literatur entnommen. Die Restaktivität ist die Aktivität bei 15 °C im Verhältnis zur Aktivität bei 30 °C. Das pH-Optimum bezieht sich auf die SGZ-Aktivität. Die Abbaueffizienz gibt den prozentualen Abbau einer 10 mg/L Diclofenac-Lösung mit 300 U/L Enzym nach 24 h an.

2. Immobilisierung von Laccasen auf Polyestervliesstoffen

Zur Herstellung des biokatalytisch aktiven Filters sollten die Laccasen C und CU dauerhaft und aktiv auf dem Filtermaterial immobilisiert werden. Der verwendete Polyesternadelfilz wurde zunächst mit Polyacrylsäure (PAA) vorfunktionalisiert, um eine Anbindung der Laccasen über elektrostatische Wechselwirkungen zu ermöglichen. Diese adsorptive Immobilisierung wurde in einem zweiten Ansatz durch eine zusätzliche kovalente Verankerung verstärkt, indem Enzym und PAA mit einem kommerziellen Isocyanatvernetzer über die Carboxylgruppen der Polyacrylsäure und Enzyme und die OH-Gruppen der Enzyme vernetzt wurden. Jede Anbindung von Enzymen geht allerdings typischerweise mit Aktivitätsverlusten einher. So

mussten auch hier Aktivitätsverluste von ca. 80% durch Immobilisierung in Kauf genommen werden, um einen Durchflussprozess zu ermöglichen. Die biokatalytische Aktivität des enzymbeladenen Textils betrug 1 U/g. Die gesamte biokatalytische Aktivität des Filters wurde somit über die eingesetzte Textilmenge eingestellt.

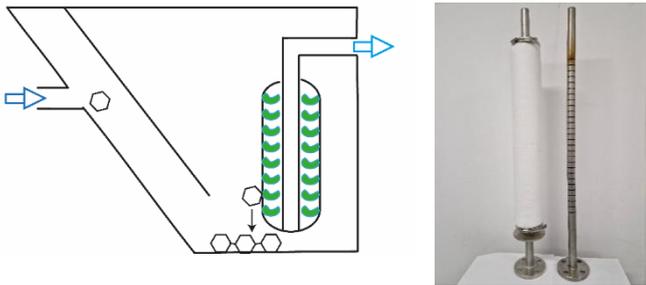


Abb. 1: Schema der Versuchsanlage für die Spurenstoffbehandlung im enzymatischen Filter (links) und Foto von Wickelmodul und Sammelrohr (rechts, Länge: 650 mm).

3. Entwicklung eines Filtermoduls für den Einsatz im halbtechnischen Maßstab

Das biokatalytisch aktive Textil wurde in Form eines gewickelten Filtermoduls (Abb. 1, rechts) technisch realisiert, welches das Wasser von außen nach innen durch den textilen Filter in ein perforiertes Sammelrohr leitet. Auf diese Weise konnten 1 kg Textil und damit geeignet große Enzymmengen in das System eingeführt werden. Das Filtermodul wurde in die in Abbildung 1 schematisch dargestellte Versuchsanlage zur biokatalytischen Spurenstoffbehandlung integriert. Die Versuchsanlage wurde über einen Sandfilter zum Rückhalt von Schwebstoffen befüllt. Die Pumpenregelung sicherte ein dauerhaftes Eintauchen des Filtermoduls im Wasser und ein kontinuierliches Durchströmen des Filters zum Ablauf. Vorversuche zeigten, dass der Sandfilter keine Rückhaltekapazität für die betrachteten Spurenstoffe aufwies.

Der Ablauf der halbtechnischen Versuchskläranlage in Neuss enthielt die Spurenstoffe Diclofenac (1750 ± 139 ng/L), Carbamazepin (209 ± 10 ng/L) und Metoprolol (235 ± 9 ng/L). Zunächst wurde in der Versuchsanlage ein biokatalytisches Textil erprobt, welches durch rein adsorptive Immobilisierung hergestellt wurde. Zu Beginn des Versuches konnten alle Spurenstoffe zu 100% abgebaut werden, jedoch sank die Abbaueffizienz bereits nach 2 h auf ca. 10% (Abb. 2 A). Durch kovalente Quervernetzung von Enzym und Textil konnte die Standzeit wesentlich erhöht werden. So konnten die Spurenstoffe über 6 h mit einer Effizienz von 40-70% abgebaut werden (Abb. 2 B). Erst nach einer Betriebszeit von 10 h fiel die Abbauleistung auf unter 50%. Der Vergleich mit dem adsorptiv beladenen Textil beweist, dass der Abbau mit kovalent enzymbeladenem Textil überwiegend biokatalytisch erfolgte. Dies gilt auch für die inertielle Abbauleistung, da die maximale

Adsorptionskapazität des Textils in Vorversuchen je nach Spurenstoff auf maximal 10% bis 60% bestimmt wurde. Dies bedeutet weiterhin, dass auch beim kovalent enzymbeladenen Textil die sinkende Abbauleistung bei Betriebszeiten von über 6 h auf ein kontinuierliches Abtragen der Enzyme von der Textiloberfläche zurückzuführen ist.

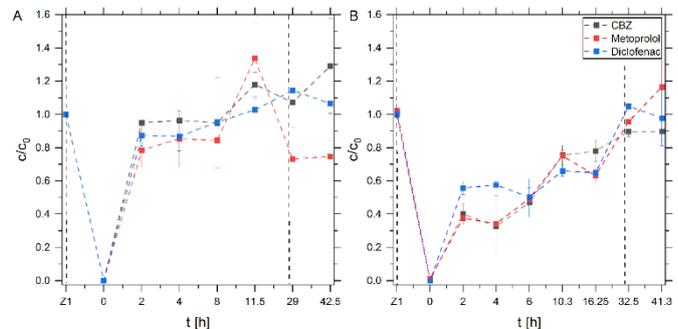


Abb. 2: Konzentration der Spurenstoffe Carbamazepin (CBZ), Metoprolol und Diclofenac im Ablauf des enzymatischen Filters im Verhältnis zum Ablauf der Versuchskläranlage Neuss über die Versuchslaufzeit unter Verwendung des adsorptiv enzymbeladenen (links) und kovalent enzymbeladenen Textils (rechts). Gestrichelte Linien zeigen an, dass ein neuer Wassercontainer am Kläranlagenablauf für den Zulauf verwendet wurde.

4. Mechanistische Untersuchung der chemo-enzymatischen oxidativen Spurenstoffbehandlung

Die Kombination von Ozonung und Abbau durch Laccasen wurde im Labor anhand von Modellabwässern mittels HPLC-HRMS und Ökotoxizitätsanalyse untersucht. Eine mechanistische Analyse gab Aufschluss, inwieweit eine Nachbehandlung von ozontem Abwasser mit Laccasen möglich ist und zur Verringerung der Ökotoxizität führt. Nach Ozonung der Modellsubstanz Paracetamol wurden die phenolischen Transformationsprodukte TP 168 und TP 111 sowie die Disäure TP 200 als Hauptprodukte identifiziert (Abb. 3).

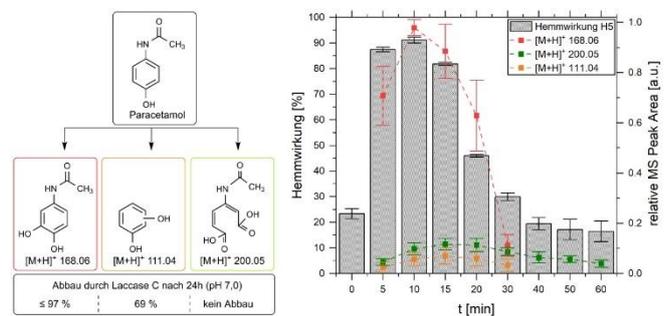


Abb. 3: Links: Ozonungsprodukte der Modellsubstanz Paracetamol gemäß HPLC-HRMS Analyse und deren Abbaubarkeit durch Behandlung mit Laccase C. Rechts: Verlauf der Peakflächen extrahierter Ionenchromatogramme (EIC) der Ozonungsprodukte und der Ökotoxizität in Abhängigkeit der Ozonungsdauer. Die Ökotoxizität des Modellabwassers wurde anhand der inhibierenden Wirkung auf die Lumineszenz von *Aliivibrio fischeri* nach 5 min Kontaktzeit analysiert.

Eine Korrelationsanalyse der Inhibierung von *Aliivibrio fischeri* und der LC-MS Peakflächen zeigte, dass die phenolischen Transformationsprodukte TP 168 und TP 111 ein hohes ökotoxikologisches Potential aufwiesen. Mittels Laccase C konnten genau diese phenolischen Produkte effizient abgebaut werden. Somit konnte gemäß erster Evaluierung die Ökotoxizität dieser Modellsubstanz nach Ozonung durch Laccasebehandlung reduziert werden.[8] Diese Erkenntnisse konnten in noch laufenden Untersuchungen auf ubiquitär vorkommende Spurenstoffe wie z.B. Sulfamethoxazol übertragen werden, für die bisher hohe Ozondosen empfohlen werden. Somit sollte eine Kombination aus Ozonung und Laccasebehandlung nicht nur die ökotoxikologische Unbedenklichkeit der oxidativen Verfahrensvariante verbessern, sondern auch einen Beitrag zur Verringerung des Energieaufwandes des Gesamtverfahrens leisten.

Zusammenfassung und Ausblick

Durch Erprobung im halbtechnischen Maßstab konnte gezeigt werden, dass die Verweilzeit des Wassers in dem hier entwickelten biokatalytischen Filtermodul ausreicht, um einen vollständigen biokatalytischen Abbau aller betrachteten Spurenstoffe zu erzielen. Zukünftige Optimierungen müssen die Irreversibilität der Enzymimmobilisierung unter den großen hydrodynamischen Belastungen verstärken, um die biokatalytische Aktivität über noch längere Zeit zu erhalten. Wie mechanistische Untersuchungen zeigen, ist dieses Verfahren in der Lage, phenolische Nebenprodukte der Ozonung in der Nachbehandlung ressourcenschonend zu entfernen.

Danksagung

Die Autoren danken der Europäischen Union und dem Land NRW für finanzielle Unterstützung im Rahmen des EFRE-Projekts Enz4Water (Förderkennzeichen EFRE-0801523). Wir danken zudem Herrn Detlef Bruszies für die Unterstützung bei der Planung und Durchführung der technischen Versuche und dem LANUV für die Möglichkeit die Versuche an der HtK durchzuführen.

Literatur

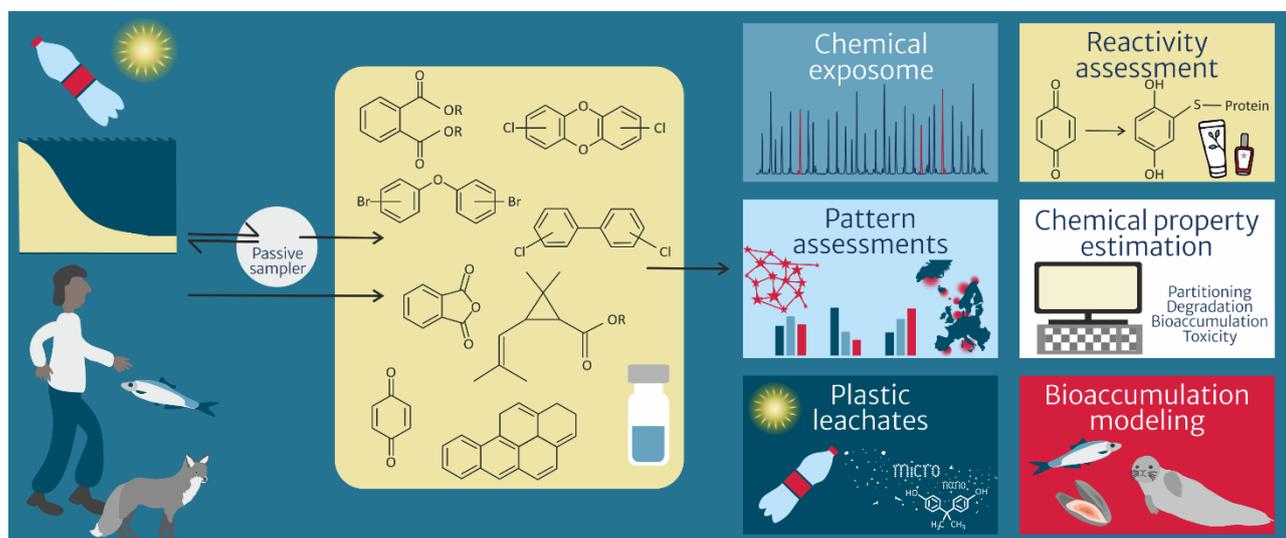
- [1] M. Ahting, F. Brauer, A. Duffek, I. Ebert, A. Eckhardt, E. Hassold, M. Helmecke, I. Kirst, B. Krause and P. Lepom, Empfehlungen zur Reduzierung von Mikroverunreinigungen in den Gewässern (Umweltbundesamt 2018).
- [2] F. Itzel, N. Baetz, L.L. Hohrenk, L. Gehrman, D. Antakyali, T.C. Schmidt and J. Tuerk, Evaluation of a biological post-treatment after full-scale ozonation at a municipal wastewater treatment plant, *Water Research*, 170 (2020), 115316.
- [3] J. Lu, Q. Huang and L. Mao, Removal of acetaminophen using enzyme-mediated oxidative coupling processes: I. Reaction rates and pathways, *Environmental Science & Technology*, 43 (18) (2009), 7062–7067.
- [4] M.D. Cannatelli and A.J. Ragauskas, Two decades of laccases: advancing sustainability in the chemical industry, *The Chemical Record*, 17 (1) (2017), 122–140.

- [5] L. Arregui, M. Ayala, X. Gómez-Gil, G. Gutiérrez-Soto, C.E. Hernández-Luna, Herrera de Los Santos, Mayra, L. Levin, A. Rojo-Domínguez, D. Romero-Martínez and M.C.N. Saparrat, Laccases: structure, function, and potential application in water bioremediation, *Microbial Cell Factories*, 18 (1) (2019), 1–33.
- [6] L.F. Stadlmair, T. Letzel, J.E. Drewes and J. Grassmann, Enzymes in removal of pharmaceuticals from wastewater: A critical review of challenges, applications and screening methods for their selection, *Chemosphere*, 205 (2018), 649–661.
- [7] V. Hahn, M. Meister, S. Hussy, A. Cordes, G. Enderle, A. Saningong and F. Schauer, Enhanced laccase-mediated transformation of diclofenac and flufenamic acid in the presence of bisphenol A and testing of an enzymatic membrane reactor, *AMB Express*, 8 (1) (2018), 1–11.
- [8] D. Schmiemann, L. Hohenschon, I. Bartels, A. Hermsen, F. Bachmann, A. Cordes, M. Jäger, J.S. Gutmann and K. Hoffmann-Jacobsen, Enzymatic post-treatment of ozonation: laccase-mediated removal of the by-products of acetaminophen ozonation, *Environmental Science and Pollution Research*, 30 (18) (2023), 53128–53139.
- [9] M. Voigt, I. Bartels, D. Schmiemann, L. Votel, K. Hoffmann-Jacobsen and M. Jaeger, Metoprolol and its degradation and transformation products using AOPs— Assessment of aquatic ecotoxicity using QSAR, *Molecules*, 26 (11) (2021), 3102.
- [10] Deutsches Institut für Normung, Water quality — Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) — Part 2: Method using liquid-dried bacteria (DIN EN ISO 11348-2:2007) (2007).
- [11] A.M. Garzillo, M.C. Colao, V. Buonocore, R. Oliva, L. Falcigno, M. Saviano, A.M. Santoro, R. Zappala, R.P. Bonomo and C. Bianco, Structural and kinetic characterization of native laccases from *Pleurotus ostreatus*, *Rigidoporus lignosus*, and *Trametes trogii*, *Journal of Protein Chemistry*, 20 (2001), 191–201.
- [12] F. Xu, R.M. Berka, J.A. Wahleithner, B.A. Nelson, J.R. Shuster, S.H. Brown, A.E. Palmer and E.I. Solomon, Site-directed mutations in fungal laccase: effect on redox potential, activity and pH profile, *Biochemical Journal*, 334 (1) (1998), 63–70.

Korrespondenzadresse

Prof. Dr. Kerstin Hoffmann-Jacobsen
Hochschule Niederrhein
Fachbereich Chemie und Institut für Lack- und Oberflächenchemie
Adlerstr. 32
47798 Krefeld
E-Mail: kerstin.hoffmann-jacobsen@hs-niederrhein.de

Reorientation of the Department of Ecological Chemistry (OEC) at the Helmholtz-Centre for Environmental Research – UFZ in Leipzig



Graphical abstract

With the retirement of the long-standing appreciated Head of Department, Prof. Gerrit Schüürmann, the Department of Ecological Chemistry at the Helmholtz-Centre for Environmental Research – UFZ was taken over by the environmental chemist Prof. Annika Jahnke on Oktober 1, 2022. She returned to Germany in 2014 following 7 years at Stockholm University, to build up a research group at UFZ. Next to the research at UFZ, amongst others in third-party funded projects supported by the European Research Council ERC, the BMBF and the Helmholtz Association of German Research Centres, Annika Jahnke took over a joint professorship in “Exposome Analytics” together with RWTH Aachen University in June, 2020. As part of the professorship at the Department of Biology within Faculty 1 for Mathematics, Computer Science, and Natural Sciences she teaches mainly in the BSc and MSc programs of Biology and Ecotoxicology.

Orientation and Research Topics

In the framework of the transfer of the department (graphical abstract) we channeled our research efforts to an overall key goal, i.e., to characterize the environmental behavior of relevant organic chemicals, including those that are associated with microplastics.

The behavior of chemicals in the environment is governed by their source of emission, their reactivity, their physicochemical properties (solubility, sorption, volatility, ...), and the gradient in chemical activity between different environmental media. Moreover, core factors including partitioning, degradation, bioaccumulation, and biotransformation have a large impact on the environmental behavior of chemicals. To characterize the fate of relevant organic chemicals in the environment, we develop specific approaches for their analytical determination, including

suitable experimental design and specific target analysis as well as models to predict their behavior in abiotic environmental compartments and organisms.



Figure 1. Colleagues at the Department of Ecological Chemistry in November, 2022 (Picture: Klaus Seyfahrt, UFZ).

The research activities of the Department of Ecological Chemistry focus on the following areas:

- (i) An important research topic of the department is the enrichment of diverse environmental chemicals in biota including top predators. We develop innovative passive samplers to study chemicals from abiotic and biotic media. Amongst the passive sampler formats that we use are passive equilibrium sampling devices, so-called “chemometers” (www.ufz.de/chemo-risk, mostly based on the polymer silicone), that, after equilibrating with different media, ensure direct comparability of the chemical concentrations in the chemometers across media and thus allow for conclusions about the chemicals’ environmental fate (Rojo-Nieto & Jahnke 2023). Using such chemometers, we investigate amongst others abiotic media like sediment (Muz et

al. 2020), aquatic organisms along trophic webs (e.g. mussels, non-predatory and predatory fish, Rojo-Nieto et al. 2019, Wernicke et al. 2022), and different tissues of marine mammals (Reiter et al. 2023).

Following this approach, which allows to study the ratio of chemical activity between environmental compartments or different biota species as the driver for bioaccumulation, and together with diverse partner institutions, we investigate the exposure of environmental organisms (amongst others marine and terrestrial mammals) and in the future also humans towards mixtures of environmental chemicals (www.ufz.de/exposo-meter). Within our work with biota we determine the totality of chemical exposure of diverse species over their entire lifecycle, including exogenous and endogenous chemicals as well as degradation products that taken together constitute the so-called “exposome” of the studied individual (contacts: annika.jahnke@ufz.de & elisa.rojo-nieto@ufz.de).

(ii) In addition to the exposure towards chemicals we also study their reactivity. In the environment, our primary focus is on hydrolysis because it has a big impact on the fate and bioavailability of chemicals. Moreover, reactivity of chemicals towards proteins is the key for the development of skin and respiratory allergies. To characterize reactivity, we develop so-called “chemoassays” (Böhme et al. 2016, 2021) which allow retrieval of toxicologically relevant information on reactivity and hence facilitate, amongst others, predictions of the allergenic potential of chemicals, representing an alternative to traditional animal testing. In addition to our chemoassay studies, we focus on the metabolism of the amino acid tryptophan: Together with colleagues from the German Cancer Research Centre we have established a method to specifically quantify tryptophan metabolites (Sadik et al. 2020) (contact: alexander.boehme@ufz.de).

(iii) Another focus is the investigation of environmental chemicals in abiotic natural and anthropogenic media including plastics. For several years, we have done research on the impact of environmental weathering of plastics on their fate and potential effects. Furthermore, we investigate the occurrence, transport and fate of plastics at hotspots and in background areas of the North Pacific Ocean (www.ufz.de/micro-fate) as well as the impact of plastics on ecosystem services and human and environmental health (www.ufz.de/p-leach). One core part are considerations regarding plastics in the environment within the planetary boundary concept (Arp et al. 2021, MacLeod et al. 2021) (contacts: annika.jahnke@ufz.de & elisa.rojo-nieto@ufz.de).

(iv) An important core of our work is the detailed description and prediction of the physicochemical properties of chemicals, which is the basis of most other activities and which is mirrored in all our projects. In our department, we both determine these properties in partitioning experiments (Ulrich & Böhme 2022)

and reactivity determination (Böhme et al. 2021) but also theoretically, using different modeling approaches such as LSERD (www.ufz.de/lserd), deep learning (Ebert & Ulrich 2022) or as implemented in the ChemProp software (www.ufz.de/ecochem/chemprop), Ebert et al. 2023) (contacts: nadin.ulrich@ufz.de & ralf-uwe.ebert@ufz.de).

(v) Last but not least, we pay particular attention to outreach activities of the Department of Ecological Chemistry. Our related work includes target-oriented science communication of our research outcomes towards expert committees and the general public. This effort has been acknowledged with the UFZ Communication Award in 2022. Amongst others, we have, together with colleagues, developed a research comic regarding the topic of plastics in the environment for the target group of daycares and elementary schools (JPI Oceans WEATHER-MIC, Figure 2) (contact: annika.jahnke@ufz.de).

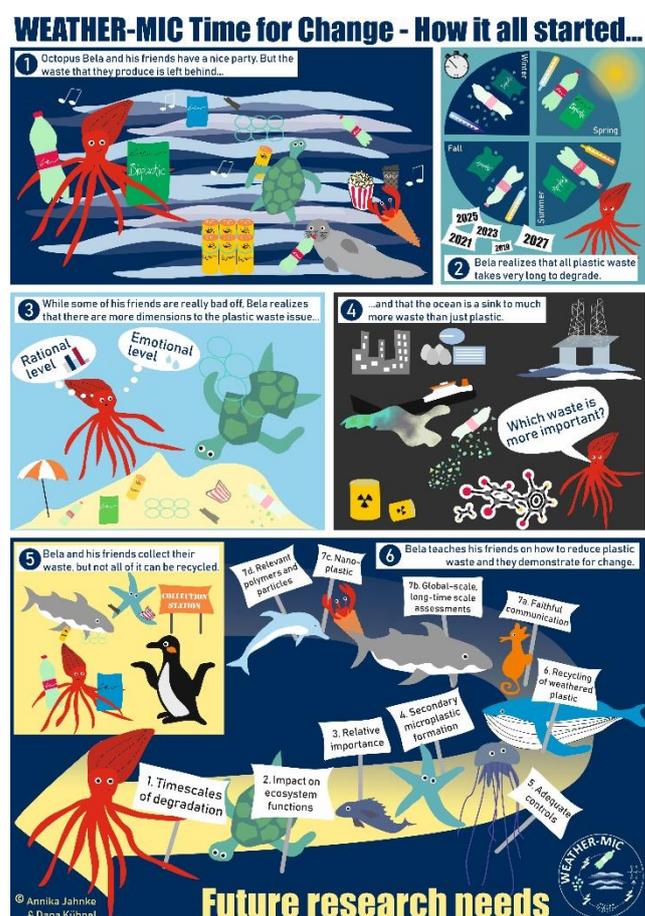


Figure 2. Research comic summarizing selected research out-comes of the JPI Oceans project WEATHER-MIC (Annika Jahnke & Dana Kühnel, UFZ).

Cited Literature:

- Arp et al. *Environ. Sci. Technol.* **2021**
<https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01512>
- Böhme et al. *Chem. Res. Toxicol.* **2016**
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.5b00398>

- Böhme et al. *Chem. Res. Toxicol.* **2021**
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.1c00266>
- Ebert & Ulrich *Fluid Phase Equilib.* **2022**
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113349>
- Ebert et al. *Environ. Sci. Technol.* **2023**
<https://doi.org/10.1021/acs.est.2c05623>
- MacLeod et al. *Science* **2021**
<https://doi.org/10.1126/science.abg5433>
- Muz et al. *Environ. Sci. Technol.* **2020**
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05537>
- Reiter et al. *Environ. Sci. Processes Impacts* **2023**
<https://doi.org/10.1039/d3em00033h>
- Rojo-Nieto et al. *Chemosphere* **2019**
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.134>
- Rojo-Nieto & Jahnke *ChemComm* **2023**
<https://doi.org/10.1039/D2CC06882F>
- Sadik et al. *Cell* **2020**
<https://doi.org/10.1016/j.cell.2020.07.038>
- Ulrich & Böhme *Environ. Adv.* **2022**
doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100284
- Wernicke et al. *Environ. Sci. Europe* **2022**
doi.org/10.1186/s12302-022-00644-w

Contact:

Annika Jahnke
E-Mail: annika.jahnke@ufz.de
Helmholtz Centre for Environmental Research – UFZ
Department of Ecological Chemistry
Permoserstr. 15
DE-04318 Leipzig
Internet: www.ufz.de/oec

Bericht von der Sitzung des Fachgruppenvorstands am 24. März 2023

Am 24. März 2023 kam der Fachgruppen-Vorstand zur zweiten Sitzung des Jahres zusammen. Themen die besprochen wurden, waren unter anderem die neu gewählten Vorstände der einzelnen Arbeitskreise und daraus hervorgehend die Möglichkeit des gegenseitigen Kennenlernens im Rahmen eines Workshops. Weiterhin wurde der Paul-Crutzen-Preis für 2023 thematisiert. Im Bereich Publikation sind für den Sonderband der ESEU zwei Waiver vergeben worden und zugleich sind die Vorbereitungen für die Erstellung eines Artikels angelaufen. Im Hinblick auf die kommenden Veranstaltungen sind die Aktivitäten für die ICCE 2023, Umwelt 2023 und das angegliederte JUF im vollem Gange.

Aktuelle Informationen zum Arbeitskreis Umweltmonitoring

Auf der ersten Sitzung des AK Umweltmonitoring im Jahre 2023 wurden drei Beiträge zum Schwerpunktthema „Schadstoffbelastung der Nordsee“ präsentiert. Im ersten Beitrag stellte Dr. Daniel Pröfrock (Hereon, Geesthacht) Ergebnisse der Untersuchungen von Belastungen der marinen Umwelt mit bestimmten Elementen, die potentiell von Windkraftanlagen emittiert werden, vor. Eine Quelle dafür ist der in vielen Anlagen verwendete Korrosionsschutz mit galvanischen Anoden, bei dem in den „Opferanoden“ Metalle wie Aluminium und Zink eingesetzt werden, aber auch andere Elemente wie Cadmium, Blei, Gallium oder Indium enthalten sind. Das verwendete Anodenmaterial wird im Tonnenmaßstab je Anlage eingesetzt und gibt über die Lebensdauer der Anlagen die Anodenelemente kontinuierlich ins Meerwasser ab. Die Analysen ergaben aber, dass die Konzentrationen der untersuchten Elemente noch im Rahmen der normalen Bandbreite lagen. Nur in einigen Proben wurden erhöhte Konzentrationen von Aluminium, Zink, Indium und Gallium im Nordseewasser nachgewiesen. Link zum Projektbericht „Stoffliche Emissionen aus Offshore-Windenergieanlagen“: <https://t1p.de/tgxcu>.

Im zweiten Beitrag präsentierte Dr. Hanna Joerss (Hereon, Geesthacht) Untersuchungen zur Belastung der Küstengewässer der Nordsee mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS). Dazu wurde neben einer Target-Analytik mittels LC-MS/MS auch ein Suspect-Screening mittels LC-Quadrupol-Flugzeit-Massenspektrometrie durchgeführt, um bislang unbekannte PFAS zu charakterisieren. Außerdem wurde der Total Oxidizable Precursor (TOP)-Assay genutzt, um einen PFAS-Summenparameter zu bestimmen. Wasseruntersuchungen in der Deutschen Bucht belegen zwischen 2005 und 2020 einen abnehmenden Trend für die Belastung mit langkettigen PFAS wie PFOS und PFOA. Zwischenzeitlich nahm aber die Konzentration an kurzkettigen PFAS wie PFBS

zu. Danach sanken deren Gehalte wieder deutlich ab, wobei die relative Belastung zuletzt aber höher war als die mit den langkettigen PFAS. Hauptquelle der PFAS-Belastung der Nordsee war der Rhein (17 t in 2008, vorwiegend PFBA und PFBS). In den Nordsee-Wasserproben ist weiterhin ein Trend zu etherbasierten Ersatzstoffen erkennbar. In Proben aus 2014 wurde HFPO-DA in allen untersuchten Wasserproben detektiert. Eine Quelle hierfür scheint ein Fluorchemiepark im Rhein-Maas-Delta zu sein. Link zum Hereon-PFAS-Explorer: <https://hcdc.hereon.de/PFAS-explorer/>.

Im letzten Beitrag zum Schwerpunktthema stellte Jan Koschorreck (Umweltbundesamt, Berlin) das Langzeitmonitoring der Nordsee im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) vor. Er wies auf das UPB-Archiv hin, in dem seit Mitte der 1980er Jahre jährlich gesammeltes biologisches Probenmaterial bei Tieftemperaturen für Zeitreihenuntersuchungen lagert. Untersuchungsergebnisse werden publiziert und viele Daten, z.B. zu Metallen, PFAS oder Flammschutzmittel, sind über eine Datenbank auf der Internetseite der UPB abrufbar (z.B. als Excel-Dateien). Beispiele für aktuelle Projekte sind Untersuchungen der Nordseeproben wie Miesmuscheln und Fischmuskulatur auf Sprengstoffe bzw. deren Abbauprodukte, Mikroplastik, Chlorparaffine und Weichmacher sowie mittels Non-Target-Screening. Ein neuer Schwerpunkt der UPB ist das TrendDNA-Projekt mit Umwelt-DNA-basierten Untersuchungen zur Biodiversität. Auf Anfrage kann Probenmaterial aus dem UPB-Archiv für Untersuchungen auch an interessierte Arbeitsgruppen abgegeben werden. Link zur Internetseite der Umweltprobenbank des Bundes: www.umweltprobenbank.de.

In einem weiteren fachlichen Beitrag stellte Dr. Heinz Rüdel die CREED-Initiative der SETAC vor (CREED: Criteria for Reporting and Evaluating Exposure Datasets; <https://t1p.de/i3aci>). Deren Ziel ist, die Nutzung von Umweltmonitoring-Daten für regulative Bewertungen zu verbessern. Dazu wird im Rahmen einer SETAC-Arbeitsgruppe mit ca. 30 Beteiligten aus Wissenschaft, Unternehmen und Behörden ein strukturiertes Vorgehen bei der Bewertung von Datensätzen erarbeitet. Die Initiative wurde 2022 gestartet und soll im laufenden Jahr mit der Veröffentlichung mehrerer Publikationen mit den Ergebnissen abgeschlossen werden.

Anschließend wurden auf der AK-Sitzung die Aktivitäten für das Jahr 2023 diskutiert. Im Vordergrund stand dabei die Werbung neuer bzw. junger Mitglieder. Bislang beteiligt sich nur ein kleiner Teil der ca. 150 bei der GDCh-Geschäftsstelle registrierten Mitglieder an den AK-Sitzungen. Um insbesondere auch jüngere Mitglieder für die Teilnahme an AK-Sitzungen und die aktive AK-Mitarbeit zu gewinnen, soll zukünftig interessierten Nachwuchswissenschaftler:innen in jeder Sitzung die Möglichkeit geboten werden, eigene Arbeiten im Bereich Umweltmonitoring vorzustellen. Im Herbst 2023 ist zudem geplant, eine themenoffene AK-Sitzung durchzuführen, in der Nachwuchswissenschaftler:innen ihre Doktor- und

Masterarbeiten im Bereich Umweltmonitoring vorstellen können. Interessent:innen oder betreuende Hochschullehrende können sich für weitere Informationen gerne an Dr. Bernd Göckener oder Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Körner wenden (Kontakte siehe unten).

Die nächste Sitzung des AK Umweltmonitoring findet am 20. Juni 2023 statt. Thema des virtuellen Treffens ist die Fragestellung „Neue Stoffe im Umweltmonitoring - Messen wir das Relevante?“. Dazu werden mehrere Referent:innen Beiträge aus unterschiedlichen Bereichen vorstellen. Die Sitzung ist für Gäste offen. Weitere Informationen sind auf Anfrage erhältlich (Kontakte siehe unten).

Kontakte:

Dr. Bernd Göckener (bernd.goeckener@ime.fraunhofer.de);

Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Körner

(Wolfgang.Koerner@lfu.bayern.de),

Mitglieder der AK-Leitung

Tagungen



Gordon Research Conference: Atmospheric Chemistry, July 30 - August 4, 2023, Newry, ME, United States

Fundamental Chemistry and Societal Changes: Shaping Air Quality and Climate From the Molecular to the Planetary Scale

As is the tradition for this conference, the program will include a wide range of topics and new developments in the field of atmospheric chemistry. The field is increasingly challenged in the pursuit to apply fundamental chemistry knowledge to improve understanding of multiphase atmospheric processes and their impacts across scales. This conference will focus on new developments in our understanding from the molecular level to global impacts. In general, the conference will provide a forum for discussion of a broad range of atmospheric chemistry topics, from development of new tools and instruments to societal change and impacts. We endeavor to make the conference exciting and engaging to all by encouraging presentations and discussions that connect theoretical and computational chemistry to laboratory kinetics and mechanistic studies and to field observations, testing our understanding with models.

Conference Program:

<https://www.grc.org/atmospheric-chemistry-conference/2023/>

5th Wageningen Soil Conference, August 28 - September 1, 2023

Wageningen University & Research and ISRIC are delighted to invite you to join us at the fifth edition of the Wageningen Soil Conference. As in previous editions, the aim is to discuss the importance of soils. In the 2023 edition, the focus will be on working together on solutions for a sustainable world. The conference has an interactive character, with traditional conference talks in the mornings, followed by interactive masterclasses, side events and an engaging evening programme.

Topics of the day:

August 29: Soils for Society

August 30: Advances in Measuring and Modeling Soil Processes

August 31: Mapping & Evaluation of Soil Functions across Scales

September 1: Soils for Nature-Based Solutions

Conference' link: <https://wageningensoilconference.eu/2023/>

AquaConSoil, 11 - 15 September 2023, Prague

AquaConSoil is a bi-yearly event where scientists, policy- and decision makers and industry representatives gather to learn, share and engage on sustainable use and management of soil, sediment and water resources.

Topics:

1. Water and soil resource recovery in the context of Circular Economy and European Green Deal
2. Soil-water-sediment system contribution to climate change adaptation and mitigation
3. Sustainable remediation, emerging contaminants and prevention towards zero pollution
4. Water and soil in the digital world
5. Tools and Systems Thinking Approaches to manage complexity in sustainable soil-water-sediment systems

Conference' link:

<https://www.aquaconsoil.com/aquaconsoil-2023/>



Workshop "Advancements of Analytical Techniques for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)", 19.09.2023, Berlin

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are a class of more than 4700 chemical compounds originating from anthropogenic sources. PFAS have been used extensively in a variety of products and industries, due to their high chemical stability and resistance towards degradation by heat or corrosion. On the downside, these chemical properties imply non-degradability and PFAS have been increasingly linked to cause severe illnesses. As a result, the presence of these compounds in plants and animals especially in areas close to industrial and military locations and the human body all around the world has been recognized as a major challenge for future remediation work.

BAM is working on the development of analytical techniques for PFAS as well as remediation of PFAS contaminated matrices. The main goal within this workshop will be the discussion of advantages and drawbacks of current state-of-the-art methods in contrast to various novel and less well-known techniques for PFAS analytics. After the first successful workshop in 2021, we will hold the workshop 2023 for the second time as hybrid event.

Registration:

<https://www.bam.de/Content/DE/Veranstaltungen/2023/2023-09-19-pfas.html>



DECHEMA-Symposium Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung, 27. - 28. 11. 2023, Frankfurt am Main

In seiner 25. Auflage greift das Symposium „Strategien zur Sanierung von Boden & Grundwasser“ wieder aktuelle Fragestellungen an der Schnittstelle von Boden- und Grundwasser-Verunreinigungen zu Management und Bewirtschaftung auf. Hinzu kommen neues aus Erkundung, Untersuchung und Überwachung, neben drängenden Fragen wie den Folgen des Klimawandels einerseits und vielfältigen Perspektiven der Circular Economy andererseits.

Die kürzlich gestartete BMBF Fördermaßnahme zur „Nachhaltigen Grundwasserbewirtschaftung – LURCH“ mit ihren insgesamt 10 Verbundvorhaben wird in den kommenden Jahren auch für den Bereich Boden- und Grundwasser-Verunreinigungen neuen Impulse an der Schnittstelle von Forschung und Anwendung erwarten lassen.

Ziel des Symposiums ist es, Perspektiven zu diskutieren, den Kenntnisstand zu verbessern und den persönlichen Erfahrungsaustausch in Forschung und Praxis zu fördern. Wir laden Forscher und Entwickler, Planer, Behörden, Technologieanbieter und Sanierungspflichtige ein, sich mit Vorträgen und Postern an diesem spannenden Dialog zu beteiligen. Wir freuen uns auf Ihre Beiträge!

In der begleitenden Fachausstellung bieten wir Unternehmen die Möglichkeit, aktuelle Entwicklungen, Technologien und Dienstleistungen zu präsentieren.

Weitere Informationen: <https://dechema.de/sanierung23.html>

Kurznachrichten

Berlin statement on legacy and emerging contaminants in polar regions

Abstract. Polar regions should be given greater consideration with respect to the monitoring, risk assessment, and management of potentially harmful chemicals, consistent with requirements of the precautionary principle. Protecting the vulnerable polar environments requires (i) raising political and public awareness and (ii) restricting and preventing global emissions of harmful chemicals at their sources. The Berlin Statement is the outcome of an international workshop with representatives of the European Commission, the Arctic Council, the Antarctic Treaty Consultative Meeting, the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), environmental specimen banks, and data centers, as well as scientists from various international research institutions. The statement addresses urgent chemical pollution issues in the polar regions and provides recommendations for improving screening, monitoring, risk assessment, research cooperation, and open data sharing to provide environmental policy makers and chemicals management decision-makers with relevant and reliable contaminant data to better protect the polar environments. The consensus reached at the workshop can be summarized in just two words: "Act now!" Specifically, "Act now!" to reduce the presence and impact of anthropogenic chemical pollution in polar regions.

Originalpublikation:
Ebinghaus, R. et al. (2023): Chemosphere 327, 138530,
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138530>
(Open Access)



Plastikmüll in der Arktis stammt aus aller Welt – auch aus Deutschland

Forschende des AWI haben Herkunft von Plastikmüll an den Stränden Spitzbergens analysiert.

Teilnehmende von Arktisreisen („Citizen Science“) haben dort über fünf Jahre hinweg angeschwemmten Plastikmüll an den Stränden Spitzbergens gesammelt, den das Alfred-Wegener-Institut nun ausgewertet hat. Demnach stammt ein Drittel des eindeutig identifizierbaren Plastikabfalls aus Europa, ein großer Teil davon aus Deutschland. Die jetzt im Fachmagazin *Frontiers* veröffentlichten Ergebnisse machen deutlich, dass selbst reiche und umweltbewusste Industrienationen wie Deutschland signifikant zur Verschmutzung ferner Ökosysteme wie der Arktis beitragen.

Ein Vergleich der neuen Daten mit vorherigen Erhebungen an der Meeresoberfläche und dem Tiefseeboden zeigt laut Studie, dass arktische Strände deutlich mehr Müll anreichern und eine Art Endlager darstellen. Die Plastikabfälle stellen arktische Ökosysteme vor zusätzliche Herausforderungen, sind sie doch durch die steigenden Temperaturen im Zuge des Klimawandels ohnehin schon extrem belastet. Denn die Arktis erhitzt sich viermal schneller als das globale Mittel.

Originalpublikation: Anna Natalie Meyer et al.: Where does Arctic beach debris come from? Analyzing debris composition and provenance on Svalbard aided by citizen scientists. *Frontiers*. DOI: 10.3389/fmars.2023.1092939 (Open Access)
AWI-Pressmitteilung vom 7.02.2023, gekürzt.



Arktische Eisalgen stark mit Mikroplastik belastet

Melosira arctica enthält zehnmal höhere Konzentration von Kunststoffpartikeln als umgebendes Meerwasser

Die unter dem arktischen Meereis wachsende Alge *Melosira arctica* enthält zehnmal so viele Mikroplastikpartikel wie das umgebende Meerwasser. Diese Konzentration an der Basis des Nahrungsnetzes stellt eine Gefahr dar für Lebewesen, die sich an der Meeresoberfläche von den Algen ernähren. Klumpen abgestorbener Algen befördern das Plastik mit seinen Schadstoffen zudem besonders schnell in die Tiefsee – und können so die hohen Mikroplastikkonzentrationen im dortigen Sediment erklären.

Da die Eisalgen eine wichtige Nahrungsquelle für viele Tiefseebewohner darstellen, könnte das Mikroplastik so in das dortige Nahrungsnetz gelangen. Aber auch an der Meeresoberfläche bildet es eine wichtige Nahrungsquelle und könnte erklären, warum Mikroplastik besonders stark unter eisassoziierten Zooplankton-Organismen verbreitet war, wie eine frühere Studie unter AWI-Beteiligung zeigt. Auf diesem Weg kann es auch hier in die Nahrungskette gelangen, wenn das Zooplankton von Fischen wie Polardorsch und diese von Seevögeln, Robben und diese wiederum von Eisbären gefressen werden.

Originalpublikation: Bergmann, M., et al. (2023) High levels of microplastics in the Arctic ice alga *Melosira arctica*, a vector to ice-associated and benthic food webs. *Environmental Science and Technology*. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c08010>
AWI-Pressmitteilung vom 21. April 2023 (gekürzt)

Über 3000 nachgewiesene Chemikalien in Lebensmittelverpackungen

Food Packaging Forum (FPF) veröffentlicht Datenbank

Die neue Datenbank der gemeinnützigen Zürcher Stiftung „Food Packaging Forum“ (FPF) macht ersichtlich, welche Verpackungen auf Lebensmittel übertragbare Schadstoffe enthalten. Darin sind über 3.000 nachgewiesene Chemikalien aufgeführt, die eine internationale Gruppe von Wissenschaftlern im Rahmen eines mehrjährigen Projekts identifiziert hat.

Dafür analysierten sie mehr als 1.200 wissenschaftliche Studien zur Messung von Chemikalien in Lebensmittelverpackungen und anderen lebensmittelbezogenen Materialien. Ein interaktives Tool auf der Website des FPF ermöglicht es allen Interessierten, die sogenannte „FCCmigex Database“ (<https://www.foodpackagingforum.org/fccmigex>) zu durchsuchen und sich über chemische Stoffe zu informieren, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen.

Während die Datenbank eine große Menge an Informationen für einige der am besten untersuchten Chemikalien wie Bisphenole, Phthalate und PFAS (Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen) enthält, sind auch Hunderte von Stoffen erfasst, über die bislang noch wenig bekannt ist. Dazu gehören auch die Moleküle Oligomere, die als Nebenprodukt bei der Kunststoffherstellung entstehen und unabsichtlich in Lebensmittel gelangen können – beispielsweise über PET-Verpackungen.

Ein Forscherteam der Universität Basel hat die Aufnahme von Oligomeren in der Datenbank mit ihren Untersuchungen unterstützt. „Sehr viele dieser Substanzen konnten beim Menschen bereits nachgewiesen werden“, erklärte Prof. Dr. Alex Odermatt vom Departement Pharmazeutische Wissenschaften der Universität Basel. Aus diesem Grund sei es ein wichtiges Ziel, die Verwendung von Kunststoffen mit gesundheitsschädigenden Stoffen mittelfristig zu verbieten.

Weil gesundheitsschädigende Rückstände aus Lebensmittelkontaktmaterialien immer wieder in Nahrungsmitteln nachgewiesen werden, fordert auch die Verbraucherzentrale neue gesetzliche Rahmen für die Unbedenklichkeit von Lebensmittelverpackungen. „Verbraucher:innen müssen besser über Chemikalien aus Lebensmittelkontaktmaterialien informiert und vor Schadstoffbelastungen geschützt werden“, so Klaus Müller, Vorstand des Verbraucherzentrale Bundesverbandes (vzbv).

Gekürzte Pressemitteilung vom 1.03.2023, vollständiger Text: <https://www.sonderabfall-wissen.de/news/ueber-3000-nachgewiesene-chemikalien-in-lebensmittelverpackungen/> (dort finden sich auch weitere Quellenangaben zum Thema)

THE LANCET Planetary Health

Global estimates of daily ambient fine particulate matter concentrations and unequal spatiotemporal distribution of population exposure: a machine learning modelling study

Background. Short-term exposure to ambient PM_{2.5} is a leading contributor to the global burden of diseases and mortality. However, few studies have provided the global spatiotemporal variations of daily PM_{2.5} concentrations over recent decades.

Interpretation. The high-resolution estimates of daily PM_{2.5} provide the first global view of the unequal spatiotemporal distribution of PM_{2.5} exposure for a recent 20-year period, which is of value for assessing short-term and long-term health effects of PM_{2.5}, especially for areas where monitoring station data are not available.

Wenhua Yu et al., March 2023, DOI: [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(23\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(23)00008-6) (Open Access)

Bedeutung ultrafeiner Partikel für die menschliche Gesundheit

Eine neue Studie aus dem Helmholtz-Forschungszentrum München liefert Hinweise dafür, dass ultrafeine Staubpartikel für die menschliche Gesundheit gefährlicher sein können als größere Partikel. Die Studie wurde im American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine veröffentlicht.

Es besteht die Vermutung, dass ultrafeine Partikel (UFP; Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 0,1 µm) zu größeren Gesundheitsproblemen führen können als größere Partikel. Ultrafeine Partikel stellen die kleinste Größenfraktion der partikulären Luftverschmutzung dar, unterscheiden sich jedoch in vielerlei Hinsicht von größeren Partikeln. Beispielsweise tragen sie nur unwesentlich zur Partikelmasse bei, dominieren jedoch in der Partikelanzahlkonzentration und verfügen über eine große Oberfläche und Reaktivität. Die Erkenntnisse über die gesundheitlichen Auswirkungen von UFP sind jedoch nach wie vor begrenzt. Forschende des Instituts für Epidemiologie haben Zusammenhänge zwischen Partikelgröße und Sterblichkeit für Luftstaubexposition untersucht. Das Sterblichkeitsrisiko aufgrund von Atemwegserkrankungen war bei kleinen Partikeln höher.

Originalpublikation: Maximilian Schwarz et al. (2023) Impact of ambient ultrafine particles on cause-specific mortality in three German cities. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, <https://doi.org/10.1164/rccm.202209-1837OC> (Open Access), Pressemitteilung vom 15.05.2023, gekürzt; vollständiger Text: <https://www.helmholtz-munich.de/newsroom/news/artikel/ultrafeine-partikel-sehr-klein-und-sehr-gefaehrlich>

Global increase of ozone-depleting chlorofluorocarbons from 2010 to 2020

Abstract. The production of chlorofluorocarbons (CFCs) that would ultimately be released to the atmosphere was banned globally in 2010 under the Montreal Protocol. Here we use measurements combined with an atmospheric transport model to show how atmospheric abundances and emissions of five CFCs increased between 2010 and 2020, contrary to the goals of the phase-out. The Montreal Protocol allows CFC production for use as a feedstock to produce other chemicals. Emissions of CFC-113a, CFC-114a and CFC-115 probably arise during the production of hydrofluorocarbons, which have replaced CFCs for many applications. The drivers behind increasing emissions of CFC-13 and CFC-112a are more uncertain. The combined emissions of CFC-13, CFC-112a, CFC-113a, CFC-114a and CFC-115 increased from 1.6 ± 0.2 to 4.2 ± 0.4 ODP-Gg yr⁻¹ (CFC-11-equivalent ozone-depleting potential) between 2010 and 2020. The anticipated impact of these emissions on stratospheric ozone recovery is small. However, ongoing emissions of the five CFCs of focus may negate some of the benefits gained under the Montreal Protocol if they continue to rise. In addition, the climate impact of the emissions of these CFCs needs to be considered, as their 2020 emissions are equivalent to 47 ± 5 TgCO₂.

Luke M. Western, et al. (2023): Nature Geoscience 16, 309–313, <https://doi.org/10.1038/s41561-023-01205-3>



Forschungsprojekt zu Schiffsabgasen empfiehlt bessere Überwachung von Stickoxid-Grenzwerten und Beschränkungen für weitere Luftschadstoffe

Das Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) hat im Rahmen des europäischen Forschungsprojekts SCIPPER gemeinsam mit Partnern aus acht europäischen Ländern Methoden untersucht und getestet, wie Schiffsemissionen an Bord und aus der Ferne erfasst und potenzielle Grenzwertverstöße effizient gemeldet werden können. Mit verbesserten Computermodellen wurde untersucht, wie sich Schiffsabgase auf die Luftqualität in Küstengebieten und Hafenstädten auswirken und welche Folgen mögliche künftige Entwicklungen sowohl bei der Technik als auch bei der Schadstoffregulierung haben könnten.

SCIPPER ist ein gerade abgeschlossenes, von der EU finanziertes Forschungsprojekt zu Schiffsabgasen, an dem das BSH gemeinsam mit 16 weiteren Partnern aus 8 Ländern gearbeitet hat. Für den Anteil von Schwefel in den Schiffskraftstoffen gibt es bereits strenge Regeln der Internationalen Seeschiffahrtsorganisation (International Maritime Organization – IMO). Das MARPOL-Übereinkommen zur Verhütung der Meeresver-

schmutzung durch Schiffe regelt unter anderem die Luftverschmutzung durch Seeschiffe. Die Einhaltung der Grenzwerte wird stichprobenartig in den Häfen überprüft. Für eine effiziente Kontrolle werden zusätzlich in einigen europäischen Ländern Fernmessungen mit ortsfesten und mobilen Messstationen sowie Drohnen, Hubschraubern und Flugzeugen durchgeführt. SCIPPER hat diese Fernmessmethoden in fünf Messkampagnen (2 x in Marseille, Hamburg, Kiel-Göteborg und im Ärmelkanal) getestet und verglichen. Eines der Projektziele ist die internationale Vereinheitlichung der Messungen und der daraus resultierenden Warnmeldungen für Verfolgungsbehörden.

Neben Schwefel wurden weitere Luftschadstoffe und Treibhausgase wie Stickoxide (NO_x), Ultrafeinstaub, Ruß und Kohlendioxid untersucht. Für NO_x gibt es in Nord- und Ostsee ebenfalls strenge Grenzwerte, diese gelten aber nur für Schiffe, die seit 2021 gebaut werden. Derzeit sind zwar noch nicht viele Schiffe unterwegs, die diese strengen NO_x-Grenzwerte einhalten müssen - Schiffe dieser Generation überschritten die Grenzwerte aber zum Teil um mehr als das Doppelte. Eine Schlussfolgerung des Projekts ist deshalb die Empfehlung, NO_x-Emissionen unter Einbeziehung von Fernmessungen und Messungen an Bord von Schiffen besser zu überwachen. Außerdem empfiehlt das Projekt, die sehr komplexen NO_x-Regelungen zu vereinfachen, um Lücken zu schließen und effizienter zu überwachen.

Die Computersimulationen zeigen, dass die Einführung weiterer Emissionskontrollgebiete mit strengeren Emissionsgrenzwerten die Luftqualität nachhaltig verbessern kann. Deshalb werden weitere Stickoxid-Emissionskontrollgebiete (NECAs) neben Nordsee und Ostsee und dem Küstengebiet der USA empfohlen.

Für Ultrafeinstaub- und Rußemissionen von Seeschiffen gibt es derzeit keine Grenzwerte. Die Messungen im SCIPPER Projekt zeigen jedoch, dass feinste Partikel in sehr großen Mengen in die Atmosphäre emittiert werden. Deshalb sollten dem Projekt zufolge dringend überwachbare Emissionsgrenzwerte sowohl für die Partikelanzahl, als auch die Partikelmasse und Ruß festgelegt werden.

Das Projekt empfiehlt weiterhin die Einführung von Grenzwerten für weitere Luftschadstoffe und Treibhausgase wie Methan, Ammoniak und Lachgas. Computersimulationen zeigen, dass die Emission dieser Stoffe mit dem Einsatz alternativer Kraftstoffe deutlich zunehmen kann.

Hamburg, 07. März 2023, Pressemitteilung (gekürzt) der BSH
Vollständiger Text auf www.bsh.de

Giftigkeit von Medikamenten in Gewässern hängt auch vom Säuregehalt ab

Embryonen des Zebraärlings als Testsystem für den Schutz von Binnengewässern in der EU.

Abhängig vom Säuregehalt des Wassers kann die Giftigkeit von Chemikalien in Gewässern um mehrere Größenordnungen variieren. Das ergab eine Studie unter der Leitung von Professor Heinz Köhler vom Institut für Evolution und Ökologie der Universität Tübingen mit Forscherinnen und Forschern der Universitäten Tübingen und Athen sowie des Umweltbundesamts. Das Team prüfte die Wirkung von 24 größtenteils als Medikamente eingesetzten Stoffen auf die Entwicklung von Fischembryonen in realitätsnahen Szenarien. Es erarbeitete ein Modell für die zuverlässige Vorhersage der Giftigkeit von ionisierbaren Chemikalien in Gewässern – mit Praxisbezug. Die Ergebnisse wurden Ende 2022 von der EU-Kommission für die Ableitung eines im Rahmen der Wasserrahmenrichtlinie bedeutenden Grenzwertes, der Umweltqualitätsnorm, für den Arzneimittelwirkstoff Ibuprofen berücksichtigt.

Die in der Studie untersuchten Stoffe wie die Schmerzmittel Diclofenac und Ibuprofen, der Cholesterinsenker Clofibrinsäure und der Betablocker Metoprolol sind ionisierbare Moleküle, sie können also in neutraler oder elektrisch geladener Form vorliegen.

Als Testorganismus diente der Zebraärling, dessen sich entwickelnde Eier den Chemikalien ausgesetzt wurden. Bestimmt wird jeweils der sogenannte LC50-Wert. In der Studie testeten die Forscherinnen und Forscher die Toxizität der Chemikalien bei bis zu vier verschiedenen pH-Werten von leicht saurem bis zu basischem Wasser in mehr als 1200 Einzelversuchen.

„Bei einigen Arzneimittelwirkstoffen wie zum Beispiel Diclofenac, dem Betablocker Propranolol und dem Antidepressivum Fluoxetin variierte der LC50-Wert bei den Fischembryonen mehr als tausendfach zwischen pH 5 und pH 9“, berichtet Köhler. Daher müsse man von realistischen Worst-Case-Szenarien ausgehen, damit solche Stoffe bei Freisetzung und dem Zusammentreffen der denkbar schlechtesten Bedingungen die Lebewesen in Gewässern nicht zu stark schädigten. Dabei erwiesen sich die Stoffe im ungeladenen Zustand im Durchschnitt als toxischer als in ihrer ionisierten Form.

Nach Einschätzung von Köhler und dem zweiten Hauptautor der Studie, Dr. Peter von der Ohe vom Umweltbundesamt, sollten die Studienergebnisse Auswirkungen auf die Registrierung und Autorisierung von Chemikalien in der EU sowie auf die Definition von Umweltqualitätsstandards haben. Mit dem achtfach niedrigeren EU-Gewässergrenzwert für Ibuprofen als er nach der bisherigen Methode angesetzt worden wäre, sei ein Anfang gemacht.

Publikation:

Köhler H-R. et al. (2023) LogD-based modelling and $\Delta \log D$ as a proxy for pH-dependent action of ionizable chemicals reveal the relevance of both neutral and ionic species for fish embryotoxicity and possess great potential for practical application in the regulation of chemicals. *Water Research* 235, 119864. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119864>

Pressemitteilungen (gekürzt) vom 21.04.2023



Global Change Biology article: Speed it up: How temperature drives toxicokinetics of organic contaminants in freshwater amphipods

Abstract. The acceleration of global climate change draws increasing attention towards interactive effects of temperature and organic contaminants. Many studies reported a higher sensitivity of aquatic invertebrates towards contaminant exposure with increasing or fluctuating temperatures. The hypothesis of this study was that the higher sensitivity of invertebrates is associated with the changes of toxicokinetic processes that determine internal concentrations of contaminants and consequently toxic effects. Therefore, the influence of temperature on toxicokinetic processes and the underlying mechanisms were studied in two key amphipod species (*Gammarus pulex* and *Hyalella azteca*). Bioconcentration experiments were carried out at four different temperatures with a mixture of 12 exposure relevant polar organic contaminants. Tissue and medium samples were taken in regular intervals and analysed by online solid-phase extraction liquid chromatography high-resolution tandem mass spectrometry. Subsequently, toxicokinetic rates were modelled and analysed in dependence of the exposure temperature using the Arrhenius equation. An exponential relationship between toxicokinetic rates versus temperature was observed and could be well depicted by applying the Arrhenius equation. Due to a similar Arrhenius temperature of uptake and elimination rates, the bioconcentration factors of the contaminants were generally constant across the temperature range. Furthermore, the Arrhenius temperature of the toxicokinetic rates and respiration was mostly similar. However, in some cases (citalopram, cyprodinil), the bioconcentration factor appeared to be temperature dependent, which could potentially be explained by the influence of temperature on active uptake mechanisms or biotransformation. The observed temperature effects on toxicokinetics may be particularly relevant in non-equilibrated systems, such as exposure peaks in summer as exemplified by the exposure modelling of a field measured pesticide peak where the internal concentrations increased by up to fourfold along the temperature gradient. The results provide novel insights into the mechanisms of chemical uptake, biotrans-

formation and elimination in different climate scenarios and can improve environmental risk assessment.

Johannes Raths, Vid Švara, Benedikt Lauper, Qiuguo Fu, Juliane Hollender

<https://doi.org/10.1111/gcb.16542> (Open Access)



Bundesamt für
Naturschutz

BfN: Glyphosat- Herbizid kann Insekten direkt schädigen

Bonn/Zürich, 15. März 2023: Eine aktuelle Studie der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) Zürich und des Bundesamtes für Naturschutz (BfN) in der Fachzeitschrift „Science of the Total Environment“ zeigt, dass ein Glyphosat-basiertes Herbizid Florfliegenlarven stark schädigt, wenn diese es direkt über die Nahrung aufnehmen. Bei der Testung möglicher Wirkungen von Glyphosat-basierten Herbiziden (GbH) auf Insekten wird die Aufnahme von Stoffen über die Nahrung in der Herbizidzulassung derzeit nicht überprüft, sondern die Tiere werden lediglich auf besprühte Oberflächen gesetzt. Im Freiland ist es jedoch sehr wahrscheinlich, dass Insekten GbH auch über die Nahrung aufnehmen. Die Studienergebnisse rechtfertigen daher einen neuen Blick auf die derzeitige Zulassungspraxis.

BfN-Präsidentin Sabine Riewenherm: „Bislang wird lediglich diskutiert, dass Glyphosat-basierte Herbizide Amphibienlarven direkt schädigen können und Insekten dagegen nur indirekt, da Ackerbeikräuter als ihre wichtige Lebens- und Nahrungsgrundlage wegfallen. Mit der neuen Studie wird nachgewiesen, dass GbH auch direkt stark toxisch für Insekten sein können – und dies sogar bei Konzentrationen deutlich unterhalb der erlaubten Spritzmenge.“

Für die Studie wurden Florfliegenlarven als sogenannte Stellvertreterorganismen herangezogen, um die Wirkung von GbH zu testen. Die Larven der Florfliege (*Chrysoperla carnea*) nahmen das auf Glyphosat basierende Totalherbizid Roundup über die Nahrung (mit GbH besprühte Insekteneier) auf. Als Folge entwickelten sich die Tiere nicht weiter und starben.

Dr. Angelika Hilbeck, Projektverantwortliche vom Institut für Integrative Biologie der ETH Zürich: „Die Gefahr, die von der direkten insektiziden Wirkung von GbH nach oraler Aufnahme ausgeht, ist für die Umweltsicherheit von großer Bedeutung und offenbart eine Lücke in der behördlichen Risikobewertung, die dringend geschlossen werden sollte.“ Im Freiland ist eine Aufnahme von Stoffen über die Nahrung, ähnlich wie im Versuchsdesign, relevant. In den Zulassungsverfahren für Herbizide spielt die orale Aufnahme bei Gliederfüßern (Arthropoden), zu denen auch die Insekten gehören, hingegen keine Rolle. [...].

Die Ergebnisse der veröffentlichten Studie geben Anlass zur Sorge, dass auch andere Insekten als die Florfliege durch GbH geschädigt werden und Herbizide die Biodiversität auf noch unbekannte Weise beeinträchtigen können. Riewenherm schlussfolgert: „Das BfN sieht hier weiteren dringenden Forschungsbedarf, um das Risiko für Insekten und generell die biologische Vielfalt zu prüfen.“ [...].

Die im Zulassungsverfahren vorgesehene Prüfung der Auswirkungen von Herbiziden auf die Umwelt weist aus wissenschaftlicher Sicht gravierende Lücken auf: Beispielsweise werden die ökologischen Auswirkungen auf Insekten und Feldvogelarten, die sich durch das Abtöten von Ackerkräutern ergeben, gar nicht betrachtet. Direkte Auswirkungen auf Arthropoden, also u.a. Insekten und Spinnentieren, werden derzeit nur mittels Kontaktexposition auf besprühten Oberflächen geprüft. Die aktuelle Studie zeigt jedoch, dass die orale Aufnahme für systemische Pestizide wie GbH – d. h. Stoffe, die in die gesamte Pflanze eindringen – von großer Bedeutung ist. Speziell in Anbausystemen mit gentechnisch veränderten Pflanzen, die gegenüber GbH tolerant sind, sind diese Herbizide und deren Abbauprodukte in den Kulturpflanzen vorhanden und werden daher von pflanzenfressenden Arthropoden aufgenommen.

Aktuell ist der Wirkstoff Glyphosat in der EU bis zum 15.12.2023 zur Verwendung in Pflanzenschutzmitteln genehmigt. Derzeit läuft das Überprüfungsverfahren zur Erneuerung der Genehmigung.

Originalpublikation:

Defarge N., Otto M., Hilbeck A. (2023): A Roundup herbicide causes high mortality and impairs development of *Chrysoperla carnea* (Stephens) (Neuroptera: Chrysopidae). *Science of the Total Environment* 865: 161158, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.161158

Pressemitteilung (gekürzt) des Bundesamtes für Naturschutz. Vollständiges Dokument:

<https://www.bfn.de/pressemitteilungen/glyphosat-herbizid-kann-insekten-direkt-schaedigen>

EU-Council reaches agreement on amendments to industrial emissions directive (IED)

The Council today (16 March 2023) adopted its negotiating position ('general approach') on a proposal to review the industrial emissions directive. The new rules will offer better protection of human health and the environment by reducing harmful emissions from industrial installations and intensive livestock farms into the air, water and through waste discharges.

Pollution causes serious diseases and damages to the environment. The EU's goal for 2050 is to bring pollution down to levels no longer harmful to human health. The Council agreement reached today on industrial emissions sets stronger rules to tackle pollution at the source. This will set pollution limits at more effective levels and give clear guidance to the industry and large livestock farms to make the right investments so that their pollution is effectively reduced.

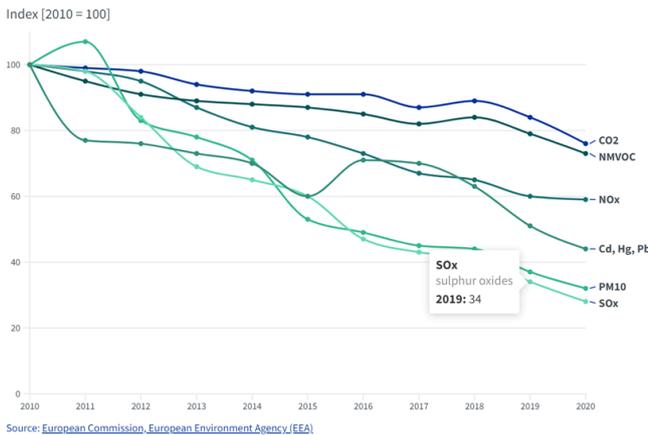


Figure 1: Industrial emissions into the air in the EU

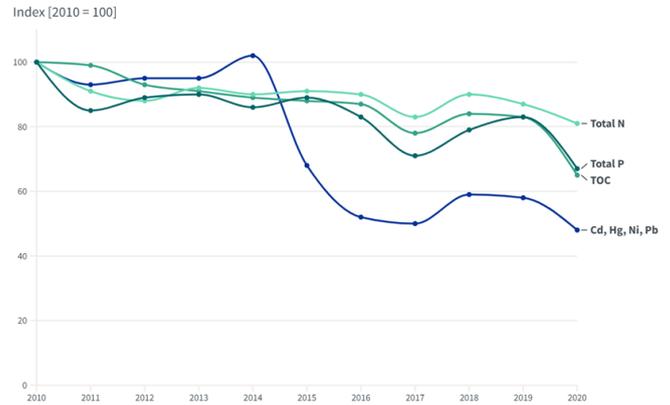
The industrial emissions directive is the main EU instrument regulating pollution from industrial installations and intensive livestock farms, such as nitrogen oxide, ammonia, mercury, methane and carbon dioxide. Industrial-scale installations and farms are required to operate in accordance with a permit, granted by national authorities, using Best Available Techniques (BAT) as a standard.

Main changes introduced by the Council

In their general approach, member states amended the Commission's proposal to extend the scope of the directive to intensive livestock farms with higher Live Stock Unit (LSU) numbers than 350 LSU for cattle and pigs, 280 LSU for poultry and 350 LSU for mixed farms. Extensive farms would be excluded. The new rules would be applied progressively starting with the largest farms.

With the agreement the member states accept to include mining activities into the scope of the directive. They introduced a threshold of 500 tonnes of production capacity per day for non-energy minerals and ores produced on an industrial scale.

Member States excluded gypsum from the scope of the directive and included a threshold for hydrogen produced through electrolysis of water. The general approach introduced the flexibility needed for member states to adapt the provisions on penalties and compensations in case of health damages to their different national legal systems.



Source: European Commission, European Environment Agency (EEA)

Figure 2: Industrial emissions into the water in the EU

Member states introduced a derogation from the emission limit values associated with best available techniques in the event of a crisis leading to severe disruption or shortage of supply of energy or essential resources, material or equipment – under strict conditions. The general approach includes a derogation limited in time for combustion plants that are part of a small isolated system, not interconnected to the mainland energy grid. The aim is to give them enough time to establish interconnecting grids, in order to ensure energy security. [...]. Industrial installations - such as electricity and cement production, waste management, waste incineration and the intensive rearing of livestock - whose activities are listed in the directive are required to operate in accordance with a permit, granted by national authorities. The permit sets emission limit values for polluting substances emitted by the plants. The permits cover emissions to air, water and land, waste generation, use of raw materials, energy efficiency, noise, prevention of environmental accidents, and restoration of the site upon closure. The emission limit values are based on the best available techniques (BAT) to restrict emissions. Live Stock Unit (LSU) is a reference unit that uses coefficients based on feed requirements for different types of animals and is usually larger than the number of animals on a given farm.

Council of the EU Press release 16 March 2023 18:45 (shortened)

Access to the complete document:

<https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2023/03/16/council-reaches-agreement-on-amendments-to-industrial-emissions-directive/>

Neue Veröffentlichungen aus dem Umweltbundesamt

UBA-Texte 72/2023: Review of the OECD Test Guidelines relevant to environmental assessment with regard to the state of the art in science and technology

OECD Test Guidelines (TG) are internationally standardized methods for testing chemicals. Industry, academia and authorities use the data collected with these methods for the evaluation of chemicals (such as industrial chemicals) with regard to their hazards to humans and the environment. Therefore, it is necessary that the TGs be continuously expanded and updated to reflect the state of the art in science and technology. However, a regular review of the OECD TGs has not been provided for in the current procedure so far. The aim of the present project was therefore to identify the OECD TGs that do not currently correspond to the state of the art in science and technology. For this purpose, only the OECD TGs that are used for the assessment of effects on the environment were considered. Based on a detailed questionnaire, a comprehensive survey was conducted to identify the need for revision. Proposals for revising TGs were evaluated in a second survey. Both surveys were open to all interested parties from industry, academia, contract laboratories, non-governmental organizations (NGOs) and government agencies. After completion of the surveys, the results were discussed in three thematic workshops. Recommendations for the revision of the OECD TGs were developed and prioritized, which were finally presented to the members of the Working Party of National Coordinators for the OECD Test Guidelines Programme (WNT).

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/review-of-the-oecd-test-guidelines-relevant-to>

Pollutants of the PRTR - Situation in Germany - Reporting years 2007 – 2021

This publication provides an overview about data of the German PRTR (Pollutant Release and Transfer Register). For each pollutant, the number of reported facilities and their releases to air, water and land and their off-site transfer in waste water are clearly displayed. Data for industrial sectors of the current reporting year 2021 are summarized in tables while their developments since 2007 are presented in diagrams. Detailed information and search options within the PRTR are available at www.Thru.de.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/pollutants-of-the-prtr-situation-in-germany>

Scientific Opinion Paper: Monographs of Environmental Data for Active Substances in Veterinary Pharmaceuticals / The essential base for assessing and managing risks

This scientific opinion paper outlines existing problems related to data gaps, non-harmonized assessments, insufficient post-market control, and data transparency of pharmaceuticals, and identifies possible solutions through the introduction of a monograph system for active pharmaceutical substances. From UBA's point of view, monographs are the crucial bridge between risk assessment, risk communication and risk management and this across different regulatory areas. The current revision of the general pharmaceutical legislation of the EU offers the opportunity to establish a monograph system for active substances for both veterinary medicinal products and medicinal products for human use.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/monographs-of-environmental-data-for-active>

Hintergrundpapier: Nitrogen – Element with Impacts / An Integrated Target Value Sets a New Framework

Nitrogen emissions from almost all sectors of society lead to risks for humans and the environment. Sustainable management of nitrogen and its compounds therefore plays a major role in achieving the UN Sustainable Development Goals (SDGs). As a milestone towards sustainable nitrogen management, the German Environment Agency proposes an upper limit of 1,000 kt nitrogen per year for Germany. The limit covers almost all sources and includes not only agriculture but also other nitrogen relevant sectors such as transport and industry. The background paper explains the background on risks, summarises the current pollution situation in Germany and evaluates existing mitigation options against the new cap.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/nitrogen-element-impacts>

Umwelt & Gesundheit 02/2023: Deutsche Umweltstudie zur Gesundheit von Kindern und Jugendlichen 2014–2017 (GerES V) / Teil 1: Human-Biomonitoring

Die Deutsche Umweltstudie zur Gesundheit (GerES) ist die bundesweit einzige bevölkerungsrepräsentative Erhebung von Schadstoffbelastungen in der Bevölkerung. Mit ihr wird seit fast 40 Jahren die Schadstoff-Belastung im Körper der Menschen und in ihrem Wohnumfeld erfasst. In der fünften Erhebung, GerES V (2014–2017), wurden 2.294 Kinder und Jugendliche im Alter von 3 bis 17 Jahren aus 167 Orten in ganz Deutschland untersucht. Mit Hilfe von Human-Biomonitoring (HBM), also der Erfassung von Schadstoffen bzw. ihren Abbauprodukten in Blut oder Urin, wurden 107 verschiedene Stoffe im Blut bzw. Urin

der Teilnehmenden analysiert. Der vorliegende Bericht fasst die HBM-Ergebnisse von GerES V zusammen.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/deutsche-umweltstudie-zur-gesundheit-von-kindern-0>

UBA-Texte 41/2023: Fachtagung zur Umweltbewertung von Düngemittelzusatzstoffen / Ausgangslage, Datengrundlagen, Methoden und Risikoregulierung

Die zunehmende Anzahl an Nachweisen einzelner Stickstoffinhibitoren in Oberflächengewässern und mögliche Konflikte im regulatorischen Bereich waren Anlass, für die vom Umweltbundesamt veranstaltete Fachtagung zur Umweltbewertung von Düngemittelzusatzstoffen mit den Schwerpunkten Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren sowie Pflanzenbiostimulanzien. Die Ergebnisse der Fachtagung geben Aufschluss über umweltfachliche und regulatorische Problemfelder sowie über bestehenden Kenntnislücken. Der vorliegende Bericht fasst die Erkenntnisse aus den Vorträgen, Diskussionen und Umfragen zusammen und ist Grundlage für die Ableitung erster Handlungsempfehlungen.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/fachtagung-zur-umweltbewertung-von>

UBA-Texte 40/2023: Bioaccumulation assessment of superhydrophobic substances

Bioconcentration tests with the freshwater amphipod *Hyalella azteca* (HYBIT) have been proposed as alternatives to fish tests, and the respective experimental BCF values show promising correlations. It is still unclear whether the HYBIT test is also suitable for highly hydrophobic chemicals, such as the UV stabilizers UV-234 and UV-329. In order to estimate the range in which the uptake rate constant k_1 would be expected for these substances, a prediction method for k_1 in *H. azteca* was developed. As a result, experimental literature values appear plausible compared to the predicted values within the given uncertainties. The main uncertainties for the prediction are the uncertainty of the determination of the octanol/water partition coefficient and the chemical's binding to organic matter in water (TOC). Compared to fish tests, HYBIT seems promising for superhydrophobic substances, not only because of the experimental advantages such as smaller experimental units.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/bioaccumulation-assessment-of-superhydrophobic>

UBA-Texte 33/2023: Toxicological basic data for the derivation of EU-LCI values for five substances or substance groups

The subject of this project was the preparation of substance reports for five substances or substance groups relevant for building products emissions. For these substances, the toxicological data basis were researched, compiled and evaluated, and EU-LCI values were proposed. The EU-LCI values allow the harmonisation of the health assessment of building products emissions throughout Europe. The EU-LCI Working Group is currently developing a harmonised European list of substances and their associated emission limits. The substance reports developed within this project support and accelerate this process. The project outcome is relevant for all stakeholder involved in the topic of building products emissions.

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/toxicological-basic-data-for-the-derivation-of>

UBA-Texte 06/2023: P-Ident2 – Persistence Assessment in Surface Waters / addressing uncertainties in OECD 309 and OECD 308 studies

Plant protection products, human and veterinary pharmaceuticals, biocides and other chemicals can reach surface waters during their life cycles, by direct or diffuse entry routes or because they are not completely removed during waste water treatment. These chemicals may have harmful consequences for environmental organisms and also constitute a risk for raw water contamination for drinking water production. It is therefore crucial to assess persistence of chemicals in laboratory experiments. To characterize persistence in surface waters two test guidelines are relevant: OECD Test Guideline 308 ("Aerobic and Anaerobic Transformation in Aquatic Sediment Systems"), which aims to derive information on biotransformation at a water-sediment interface, and OECD Test Guideline 309 ("Aerobic mineralization in surface water - Simulation biodegradation test"), which measures biotransformation in a pelagic water body. The aim of the project was to be better able to separate characterizing biotransformation from the process of sorption. For this purpose, modified test designs and alternative evaluation of kinetic data were explored.

Download: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/p-ident2-persistence-assessment-in-surface-waters>

Unsere neuen Mitglieder

Neuaufnahmen in die Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie vom 24.02. bis 23.05.2023

Plank, Jakob, FG-Eintritt: 09.03.2023

Chen, Ko-Yu, FG-Eintritt: 16.03.2023

Menart, Julia, FG-Eintritt: 28.03.2023

Majgaonkar, Pranav, FG-Eintritt: 11.04.2023

Balz, Aaron-Lewis, FG-Eintritt: 14.04.2023

Esmaeildoost, Fatemeh, FG-Eintritt: 02.05.2023

Krause, Arne, FG-Eintritt: 05.05.2023

Narmin, Bashirova, FG-Eintritt: 11.05.2023

Halm, Christopher, FG-Eintritt: 15.05.2023

Kruse-Platz, Maren, FG-Eintritt: 15.05.2023

Teggers, Eva-Maria, FG-Eintritt: 15.05.2023

Geburtstage

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

Geburtstagsliste Juli bis September 2023

60 Jährige

Dr. Joachim Pretz, Geburtstag 02.08.1963

Dr.-Ing. Christian Scherer, Geburtstag 28.08.1963

65 Jährige

Dr. Tilman Burggraef, Geburtstag 14.08.1958

Prof. Dr. Winfried Schröder, 19.08.1958

Dr. Hans-Jürgen Lubberger, 09.09.1958

Dr. Matthias Kudra, Geburtstag 15.09.1958

Dr. Maren Bulmahn, Geburtstag 25.09.1958

70 Jährige

Dr. Bernhard Kneißel, Geburtstag 17.08.1953

Dr. Bernhard Dreher, Geburtstag 25.08.1953

Dr. Hans Peter Kesselheim, Geburtstag 02.09.1953

Dr. Gustav Könnecker, Geburtstag 10.09.1953

75 Jährige

Dr. Klaus-Peter Lörcher, Geburtstag 05.07.1948

Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Ruck, Geburtstag 25.07.1948

Prof. Dr. Heinz-Friedrich Schöler, Geburtstag 21.09.1948

Dr. Gerhard Winter, Geburtstag 30.09.1948

80 Jährige

Dr. Ulrich Sewekow, Geburtstag 02.08.1943

Dr. Jan Ahlers, Geburtstag 05.09.1943