



Mitteilungen der Fachgruppe

Umweltchemie und Ökotoxikologie

Gesellschaft Deutscher Chemiker

- Terrestrisches Umweltmonitoring
- Umweltepidemiologische Studien zu PFAS
- Wastewater Monitoring by SFC-HRMS analysis
- Raman-Mikrospektroskopie für Mikro- und Nanoplastik
- UWAT GmbH Ingenieurbüro und Labor für Umweltfragen stellt sich vor
- Tagungen, Kurznachrichten und Personalien



3/2023

29. Jahrgang, September 2023 ISSN 1618-3258

Impressum

Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie

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

Redaktion:

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

Abkürzung:

Mitt Umweltchem Ökotox

Design/ Technische Umsetzung:

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

ISSN: 1618-3258

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

Titelbild:

Vortrag von Martin Scheringer auf der ICCE 2023 in Venedig
(Quelle: FG-Vorstand)

Editorial

66 Editorial

Originalbeiträge

- 68 **W. Körner:** Terrestrisches Umweltmonitoring – Messen wir die richtigen Stoffe?
73 **A. Kolbe, J. Hölzer:** Umweltepidemiologische Studien zu PFAS
78 **S. Tisler et al.:** Expanding the scope of wastewater monitoring by SFC-HRMS analysis
81 **C. Schwaferts:** Raman-Mikrospektroskopie für die Bestimmung von Mikro- und Nanoplastik

Kurz vorgestellt

- 84 UWAT GmbH - Ingenieurbüro und Labor für Umweltfragen

Aus der Fachgruppe

- 85 Bericht von der Sitzung des Fachgruppenvorstands am 4. Juli 2023

Informationen

Tagungen

- 86 UBA/BfG-Tagung „Non-Target Screening im Gewässerschutz“, 14.-15.12.2023, Berlin

Kurznachrichten

- 86 Weltchemikalienkonferenz (ICCM5) Ende September 2023 in Bonn
86 Nature Sustainability article: Continuing large-scale global trade and illegal trade of highly hazardous chemicals
87 Zwei neue Stoffe in der SVHC-Kandidatenliste
87 UFZ-Pressemitteilung: PFAS verringern Aktivität von Immunzellen
88 Industrieverbände: Generelles Verbot von PFAS-Chemikalien gefährdet Klimaziele
88 Kontinuierliches Luftmonitoring auf halogenierte Gase
89 Nature Water article: Predicting microplastic masses in river networks with high spatial resolution at country level
89 dpa: UN-Plastikkonferenz meldet Fortschritte
89 UNEP Technical Report: Chemicals in Plastic
90 Statement of the NGO "GAIA": New UNEP report sparks controversy ahead of global plastics treaty negotiations
91 UBA-Pressemitteilung 27/2023: Wo gespritzt wird, nehmen Bäche Schaden
92 Neue Studie zur Beeinflussung der aquatischen Fauna durch Einleitung geklärter Abwässer
92 Neue Trinkwasserverordnung in Kraft getreten
93 Neue Forschungsergebnisse zur Wechselwirkung zwischen reaktiven Sauerstoffspezies und Luftfeinstaub
93 Hohe Rückstände: Foodwatch für Verbot von Insektizid Acetamiprid

Personalien

- 94 Eintritte in die FG 24.05. bis 17.08.2023
94 Geburtstage 4. Quartal 2023

Liebe Mitglieder der Fachgruppe „Umweltchemie und Ökotoxikologie“,



auf dem Weg zu einer Gesellschaft ohne Umweltverschmutzung – „Towards a pollution free society“ – war das Motto der diesjährigen „International Conference on Chemistry and the Environment“, der ICCE, an der Ca' Foscari University in Venedig vom 11. bis 15. Juni 2023. Getragen von der Europäischen Chemischen Gesellschaft (EuChemS) und damit auch durch viele Mitglieder der GDCh unterstützt, spiegelt die Tagung mit diesem Motto auch die aktuellen politischen Entwicklungen auf europäischer Ebene dar, wie u.a. die Zero Pollution Strategie. Mit 21 Sessions, mehr als 500 angemeldeten Personen aus 46 Ländern und mehr als 550 Abstracts wurde eine große Vielfalt relevanter Themen präsentiert und diskutiert, von der Grundlagenforschung bis zum Umweltmonitoring, von methodischen Weiterentwicklungen in der Analytik über Risikoabschätzungen von Substanzmischungen bis hin zur Ausbildung in den Umweltwissenschaften und der Frage nach einem nachhaltigen Chemikalienmanagement. Auffällig war, dass die Teilnehmenden vorrangig aus der Forschung zu kommen schienen, Vertreterinnen und Vertreter aus Industrie und Behörden waren eher seltener anzutreffen.

Den Auftakt der Tagung bildete der Plenarvortrag von Martin Scheringer, der ausgehend von Beispielen zu Auswirkungen von Chemikalien auf Mensch und Umwelt sowohl die politischen Entwicklungen skizzierte als auch die vor uns liegenden Aufgaben darstellte. Die chemische Verschmutzung wird heute als eine der drei wichtigsten globalen Krisen angesehen, neben dem Klimawandel und dem Verlust der biologischen Vielfalt. Beispielhaft hob er die Entwicklung des Intergovernmental Science-Policy Panel hervor, mit dem das Umweltprogramm der Vereinten Nationen (UNEP) das Ziel verfolgt, die Kommunikation zwischen Wissenschaft und Politik zum vernünftigen Umgang mit Chemikalien und Abfällen und zur Vermeidung von Umweltverschmutzung zu verbessern. Dieses Science-Policy Panel ist auch ein fachgruppenübergreifendes Thema bei der GDCh. Diskussionen auf der ICCE haben dazu geführt, dass wir als FG-Vorstand zu diesem Thema Kontakt mit dem GDCh-Vorstand und der Geschäftsstelle aufgenommen haben und im Austausch sind. In seinem Vortrag unterstrich Martin Scheringer dabei auch die Rolle der Wissenschaft, die im Entscheidungsprozess dringend benötigt wird – und auch gefragt ist. Ein aktuelles Beispiel ist der Beschränkungsvorschlag für PFAS bei der ECHA („PFAS restriction proposal“), für das noch vor September 2023 [wissenschaftliche Expertise eingegeben werden kann und sollte](#) – mehr Mitsprache wagen! PFAS war eines der Kernthemen auf der Tagung und wurde sowohl in einem Workshop am ersten Tagungstag, einem Plenarvortrag unseres Fachgruppen-Mitglieds, Christian Zwiener (Universität Tübingen), und in einer tagesfüllenden Session aufgegriffen. Es ging um Herausforderungen in der Analytik, Monitoring in der Umwelt bis hin zu Fragen der Chemikalienregulierung.

Pestizide, Pharmazeutika und Nano-/Mikroplastik waren „alte Bekannte“, zu denen natürlich auch der aktuelle Stand der Forschung präsentiert wurde. Weiterhin hoch aktuell waren Fragen zu Umweltverhalten und Auswirkungen von Chemikalien-Mischungen, Einfluss des Klimawandels auf das Umweltverhalten und die Wirkung von Substanzen, aber auch zum Thema Nachhaltigkeit in der Chemie – und was heißt das eigentlich?

Am Ende der Tagung wurden nicht nur sechs Posterpreise vergeben, sondern es gab auch schon einmal einen attraktiven Ausblick auf die nächste ICCE-Tagung 2025 in Belgrad. Wir sind gespannt, welche Themen aus der Umweltchemie und Ökotoxikologie bis dahin in den Fokus der Aufmerksamkeit in Wissenschaft, Wirtschaft und Politik gerückt sind und würden uns freuen, wenn wir in Belgrad wieder so viele Fachgruppen-Mitglieder wiedersehen würden.

Bei der vom 11.-13. September stattfindenden Umwelt 2023 in Muttentz/Schweiz steht noch ein weiteres Highlight für dieses Jahr vor der Tür.

Ihr Fachgruppen-Vorstand

Martin Brüggemann, Stefan Hahn, Patrick Riefer, Wolfgang Schrader, Jan Schwarzbauer, Stefanie Wieck und Christiane Zarfl



Klaus Fischer (Chefredakteur der FG-Mitteilungen), Dieter Hennecke (Vorsitzender des AK Boden), Stefan Hahn (Vorsitzender des FG-Vorstands), Christiane Zarfl (FG-Vorstand)



Klaus Fischer (Chefredakteur der FG-Mitteilungen), Gerhard Lammel (FG-Vertreter in der EuChemS Division of Chemistry and the Environment), Stefanie Wieck (FG-Vorstand), Stefan Hahn (Vorsitzender des FG-Vorstands)



Besichtigung der Scuola Grande di San Rocco im Rahmenprogramm der Tagung (Quelle: FG-Vorstand)



Terrestrisches Umweltmonitoring – Messen wir die richtigen Stoffe?

Wolfgang Körner (wolfgang.koerner@lfu.bayern.de)

Zusammenfassung

Der flächenhafte Eintrag von Spurenstoffen in terrestrische Ökosysteme erfolgt durch atmosphärische Deposition. Stoffe mit (halb)offenen Verwendungen wie Kunststoffadditive sind deshalb grundsätzlich relevant. Semiflüchtige organische Substanzen haben Potenzial zur Verflüchtigung und gleichzeitig Neigung zur Deposition. Sind solche Stoffe persistent, werden sie auf dem Luftweg weit transportiert. Persistenz, Mobilität und Bioakkumulation sind also zentrale Relevanzkriterien für das terrestrische Umweltmonitoring. Anhand von bromierten Flammschutzmitteln und UV-Lichtschutzmitteln mit 2-Hydroxyphenylbenzotriazol-Struktur wird die Notwendigkeit der Priorisierung veranschaulicht, um begrenzte Laborkapazitäten effizient zu nutzen. Hinweise zur Erweiterung des Monitorings über wenige in Luft und Boden regulierte organische Stoffe hinaus werden gegeben. Dabei werden fünf allgemeingültige Thesen abgeleitet.

Einleitung

Seit 1950 ist die weltweite Chemikalienproduktion um das 50-fache angestiegen. Allein von 2000 bis 2017 hat sich die globale Produktionskapazität für Chemikalien nahezu verdoppelt. Bis 2050 wird eine weitere Verdreifachung der jährlich produzierten Chemikalienmenge erwartet [1]. Persson et al. folgern, dass die Belastungsgrenze des Erdsystems für den Eintrag synthetischer Substanzen und Materialien überschritten und mit einer nachhaltigen Entwicklung künftiger Generationen nicht mehr verträglich ist. Weltweit werden rund 350.000 Chemikalien für kommerzielle Zwecke produziert [1]. Bei der Europäischen Chemikalienagentur ECHA sind aktuell ca. 27.000 Substanzen registriert, die in der EU jährlich mit > 1 Tonne produziert oder importiert werden [2]. Sehr groß ist die Vielfalt der zur Herstellung von Kunststoffen eingesetzten Substanzen: Wiesinger et al. [3] nennen 10.547 Chemikalien, die als Monomere, Verarbeitungshilfsstoffe oder Additive verwendet werden. Eine aktuelle UNEP-Studie identifiziert sogar über 13.000 Chemikalien im direkten Zusammenhang mit Produktion und Einsatz von Kunststoffen [4]. Die große Mehrzahl dieser Substanzen sind organische Stoffe.

Chemikalien, die in Materialien und Produkten für die gewerbliche und private Nutzung eingesetzt werden, befinden sich meistens nicht in einem geschlossenen System und können deshalb grundsätzlich in gewissen Anteilen in die Umwelt gelangen – in der Regel auf unbeabsichtigte Weise. Das Monitoring von Chemikalien in terrestrischen Umweltmedien wie Luft, Deposition, Böden, Pflanzen und Tieren beschränkt sich hingegen bisher auf eine sehr begrenzte Zahl an (an)organischen Stoffen, zumal es nur für wenige Substanzen Grenz- oder Richtwerte gibt.

In diesem Artikel werden zunächst die Kriterien aufgeführt, die eine Chemikalie für den Eintrag in die terrestrische Umwelt und somit für das Monitoring relevant machen und dadurch eine Priorisierung ermöglichen. Anhand einiger Beispiele wird die Priorisierung veranschaulicht und es werden Hinweise für gezielte Anpassungen im terrestrischen Umweltmonitoring gegeben, um begrenzte (Labor)Kapazitäten von Umweltbehörden effizient zu nutzen. Daraus werden fünf allgemeingültige Thesen abgeleitet.

Kriterien für relevante Stoffe

Abgesehen von lokal begrenzten Altlasten, wie ungesicherte Abfalldeponien und kontaminierte ehemalige (und aktuelle) gewerbliche Standorte, ist der flächenhafte Eintrag von Spurenstoffen in terrestrische Ökosysteme nur durch atmosphärische Deposition möglich. Dazu müssen Chemikalien erst einmal in die Atmosphäre gelangen. Die Tendenz einer Substanz aus dem festen oder flüssigen Zustand in die Gasphase überzugehen, wird im Wesentlichen durch ihren Sättigungsdampfdruck P^0 bestimmt, der auf die thermodynamische Standardtemperatur von 25 °C bezogen wird. Leichtflüchtige organische Stoffe (volatile organic compounds, VOC), deren Sättigungsdampfdruck bei 25 °C über 10 Pa liegt, was einer Siedetemperatur von < 260 °C entspricht, haben zwar eine starke Tendenz in die Atmosphäre überzugehen, aber meist nur eine geringe Neigung zur Deposition. Ein erhebliches Potenzial zur Verflüchtigung in die Atmosphäre und gleichzeitig die Fähigkeit zur gasförmigen und partikelgebundenen Deposition besitzen hingegen semiflüchtige organische Substanzen (semivolatile organic compounds, SVOC), deren Sättigungsdampfdrücke einen großen Bereich von 10 bis 10^{-5} Pa umfassen, entsprechend einer Siedetemperatur von 240-260 °C bis 380-400 °C [5]. SVOC liegen in der Atmosphäre bei den in Mitteleuropa üblichen Umgebungstemperaturen teilweise oder sogar überwiegend gasförmig vor. Bei hinreichender Stabilität können solche Substanzen auf dem Luftweg weit transportiert werden. Das ist auch für semiflüchtige Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe nachgewiesen [6]. Auch schwerflüchtige organische Stoffe ($P^0_{25\text{ °C}} < 10^{-5}$ Pa; $T_b > 400$ °C), die in der Atmosphäre überwiegend oder vollständig partikelgebunden vorliegen, können in die Luft eingetragen werden. Schwerflüchtige Stoffe deponieren überwiegend auf Oberflächen in der näheren Umgebung ihrer Quellen und können somit lokale und ggf. regionale Belastungen der terrestrischen Umwelt verursachen.

Von primärer Relevanz für die Belastung der terrestrischen Umwelt sind folglich Chemikalien, die in erheblichen Mengen bzw. Anteilen ihrer produzierten Masse in die Atmosphäre gelangen. Dazu zählen Substanzen in umweltoffenen Anwendungen wie Lösemittel in Farben und Lacken, Pflanzenschutz-

mittel und Biozide sowie Stoffe, die über Abgas und Abluft von stationären Anlagen freigesetzt werden. Auch bei Chemikalien, die physikalisch, d.h. ohne chemische Bindung in eine stoffliche Matrix, gemischt sind, handelt es sich um eine umwelt-offene Anwendung, sofern Oberflächen dieser Materialien Kontakt zur Umgebungsluft haben. Zu dieser Verwendungskategorie zählen die meisten Substanzen, die Kunststoffen als Additive zugesetzt werden. Diese Stoffe werden in die Polymerschmelze von Thermoplasten (z.B. Polystyrol) bei der Extrusion zugemischt und liegen im Kunststoffprodukt in Massenkonzentrationen von < 1 % bis über 30 % vor.

An der Oberfläche eines mit einem Additiv versetzten Kunststoffprodukts besteht somit ein steiler Konzentrationsgradient zur umgebenden Luft, in der die Konzentration des Additivs im Spurenbereich liegt. Es besteht also im System Kunststoffprodukt – Luft ein Bestreben, das Konzentrationsgefälle des Additivs durch Diffusion zu verringern, d.h. durch Stofftransport entlang des Konzentrationsgradienten. Diffusion ist grundsätzlich auch bei schwerflüchtigen Substanzen möglich. In der Umwelt wird durch den ständigen Luftaustausch praktisch nie ein Gleichgewicht zwischen kondensierter Phase und Gasphase eines Stoffes erreicht. Die Diffusion eines Additivs aus einem Kunststoffgegenstand in die Umgebungsluft findet also ständig während des gesamten Verwendungszeitraumes statt. Da die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur steigt, bewirken hohe Lufttemperaturen, direkte Sonneneinstrahlung auf Materialien und die Erwärmung von Kunststoffteilen im Gebrauch durch Reibung und im Betrieb von Elektrogeräten eine beschleunigte Freisetzung von Additiven in die Atmosphäre. Hinsichtlich Verwendungsmengen und Umweltrelevanz sind Weichmacher, Flammschutzmittel, Antioxidantien und UV-Lichtschutzmittel die wichtigsten Gruppen von Additiven [7].

Sind Stoffe mit einem Potenzial zur diffusen Freisetzung in die Atmosphäre persistent, dann können sie auf dem Luftweg sehr weit transportiert und in entlegene terrestrische und aquatische Ökosysteme durch atmosphärische Deposition eingetragen werden. Die Persistenz in der Umwelt ist wiederum Voraussetzung für die Bioakkumulation in Lebewesen und die Biomagnifikation in Nahrungsketten. Persistenz und Mobilität in der Atmosphäre sowie Bioakkumulation sind also weitere wesentliche Relevanzkriterien zur Stoffauswahl für das Monitoring in terrestrischen Umweltmedien einschließlich Luft und Deposition.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es im EU-Chemikalienrecht REACH im Gegensatz zur Stockholm-Konvention für die Einstufung einer Chemikalie als besonders besorgniserregende Substanz (SVHC, Substance of Very High Concern) kein Kriterium für die Mobilität in der Atmosphäre gibt. Ebenso wenig werden Potenzial und Ausmaß der Freisetzung einer Chemikalie in die Atmosphäre bei der SVHC-Bewertung berücksichtigt.

Priorisierung von Stoffen und Beispiele

Projektbezogene Luftmessungen des Bayerischen Landesamts für Umwelt (LfU) im städtischen Hintergrund von Augsburg und auf der Zugspitze auf halogenierte Flammschutzmittel haben gezeigt, dass auch schwerflüchtige Stoffe wie Decabromdiphenylethan (DBDPE), Hexabromcyclododecan (HBCD) und Dechlorane Plus, dessen Aufnahme als POP in die Stockholm-Konvention im Mai 2023 beschlossen wurde, praktisch immer zu finden sind [8; 9]. Der Eintrag von DBDPE und HBCD in alpine Waldökosysteme durch atmosphärische Deposition konnte bereits in Bodenproben von Streu- und Humusaufgaben im Nationalpark Berchtesgaden aus dem Jahr 2009 nachgewiesen werden (Abb. 1) [10].

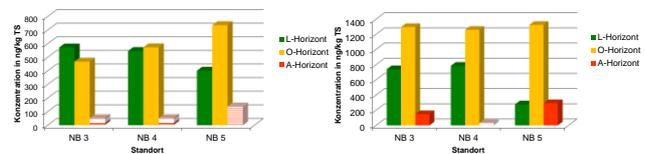


Abbildung 1: Konzentrationen von Decabromdiphenylethan (links) und Hexabromcyclododecan (rechts). Summe aller Isomere in den drei obersten Bodenhorizonten im Bergwald des Nationalparks Berchtesgaden in Höhenlagen von 1198 m (NB 3), 1334 m (NB 4) und 1421 m (NB 5) in ng/kg Trockensubstanz [10]. Im A-Horizont lagen die Gehalte oft unter der analytischen Bestimmungsgrenze, die als rot-weiß schraffierte Säule angegeben ist. Die Probenahme erfolgte im Juli 2009 durch Dr. Edzard Hangen, LfU-Referat 103.

DBDPE wird seit den 1990er Jahren als additives Flammschutzmittel als Ersatz für Decabromdiphenylether verwendet. Hier handelt es sich offensichtlich um eine *regrettable substitution*, denn hinsichtlich Persistenz zeigen diese beiden hochbromierten, strukturell eng verwandten aromatischen Verbindungen (Abb. 2) keinen wesentlichen Unterschied.

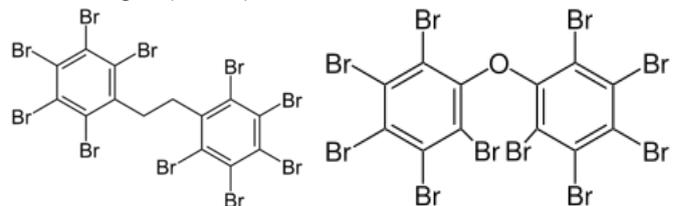


Abbildung 2: Strukturformeln von Decabromdiphenylethan (links) und Decabromdiphenylether (rechts).

Das Beispiel zeigt, dass das *Umweltmonitoring essentiell für die Regulierung von Stoffen unter REACH ist (1. These)*, also die Nutzung aller verfügbaren Informationen zur Bewertung nach dem „Weight-of-evidence“-Prinzip. Im Fall von DBDPE ist noch keine Regulierung erfolgt. Allerdings hat die ECHA im März 2023 ihre Strategie zur Regulierung von Flammschutzmitteln veröffentlicht, in der bromierte aromatische Flammschutzmittel als Kandidaten für eine EU-weite Beschränkung identifiziert werden, weil diese Stoffe im Allgemeinen in der Umwelt persistent sind [11]. Ein entsprechender Beschränkungsvorschlag, der auch einige aliphatische bromierte Flammschutzmittel enthalten könnte, wird für 2025 in Aussicht gestellt.

Scheringer et al. [12] identifizierten von 93.144 organischen Chemikalien aus dem European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances (EINECS) 510 Stoffe (Unsicherheitsbereich: 190 – 2100), die alle Screening-Kriterien der Stockholm-Konvention als POP erfüllen. Bei komplexeren Stoffgruppen wie den polybromierten Diphenylethern wurde dabei lediglich jede Homologengruppe als eine Substanz gezählt. Somit dürfte die begrenzte Zahl an PBT- und vPvB-Stoffen auf der aktuell insgesamt 235 Substanzen umfassenden Liste der besonders besorgniserregenden Substanzen (SVHC) der REACH-Verordnung [13] noch sehr unvollständig sein. Die Mehrzahl der Stoffe sind wegen ihrer Kanzerogenität oder Mutagenität oder Reproduktionstoxizität (sog. CMR-Stoffe) auf der SVHC-Liste.

Das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) priorisierte 2015-2017 in einem Projekt unter REACH (vor)registrierte Stoffe u.a. nach Persistenz und Bioakkumulation und dem Potenzial zum diffusen Eintrag in die Umwelt. Unter den 81 priorisierten Stoffen waren 12 weitere bromierte Flammenschutzmittel, 12 UV-Lichtschutzmittel mit 2-Hydroxyphenylbenzotriazol-Struktur sowie flüchtige Methylsiloxane [14]. Bei Luftmessungen der „neuen“ bromierten Flammenschutzmittel im städtischen Hintergrund in Augsburg mit jeweils vierwöchigen Probenahmen nach VDI-Richtlinie 2464 Blatt 3 [15] von Dezember 2019 bis Mai 2020 zeigten 1,3,5-Tribrom-2-(2,3-dibrompropoxy)benzol (DPTE) mit 5,9 – 29,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und α/β -1,2-Dibrom-4-(1,2-dibrom-ethyl)cyclohexan (TBECH) mit 2,5 – 7,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ auffällige Konzentrationen [16]. DPTE wurde bei Untersuchungen von Haubentauchereiern vom Eibsee am Fuß der Zugspitze in allen Proben mit Gehalten bis zu 3,55 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Fett gefunden; BATE (s. Abb. 3), ein Transformationsprodukt von DPTE, war in fünf von sieben Proben in Konzentrationen bis zu 0,60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Fett nachweisbar [17].

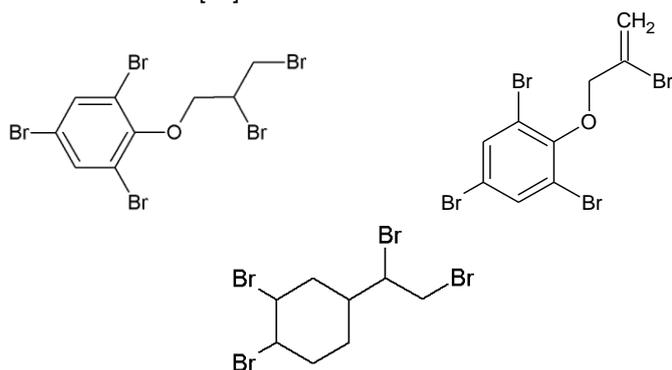


Abbildung 3: Strukturformeln von 1,3,5-Tribrom-2-(2,3-dibrompropoxy)benzol, DPTE (links), 2-Bromallyl-2,4,6-tribromphenylether, BATE (rechts) und α/β -1,2-Dibrom-4-(1,2-dibrom-ethyl)cyclohexan, TBECH (unten).

Bei den UV-Lichtschutzmitteln wurden UV-328 und vier bisher nicht regulierte Substanzen in der Humusaufgabe des Waldbodens im Nationalpark Berchtesgaden aus dem Jahr 2009 jeweils im unteren $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich nachgewiesen - ein deutlicher Hinweis auf Freisetzung dieser Kunststoffadditive in die Luft, atmosphärischen Ferntransport und Deposition. UV-328 sowie UV-320 (s. Abb. 4), UV-327 und UV-350 sind aufgrund ihrer

Persistenz und Bioakkumulation seit 2020 auf der Liste der zu-lassungspflichtigen Stoffe der REACH-Verordnung und dürfen nach dem 27.11.2023 nicht mehr in neuen Produkten verwendet werden [18]. Für UV-328 beschloss im Mai 2023 die Vertragsstaatenkonferenz der Stockholm-Konvention die Aufnahme als POP. UV-328 ist die erste halogenfreie Substanz, die unter der Stockholm-Konvention global reguliert wird.

Eine systematische Priorisierung von Stoffen ist also für das (terrestrische) Umweltmonitoring wichtig (2. These).

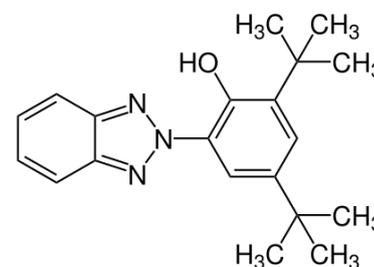
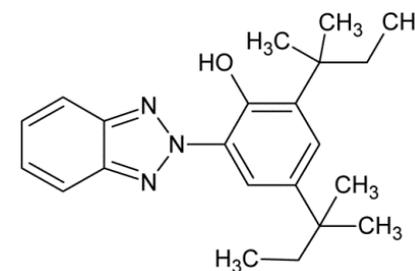


Abbildung 4: Strukturformeln der UV-Lichtschutzmittel 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenol, UV-328 (links) und 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-butylphenol, UV-320 (rechts)

Grenzwerte für Luft und Böden

Trotz der aufgezeigten Relevanz einer größeren Zahl organischer Stoffe gibt es für das Umweltedium Luft bisher nur für Benzol und Benzo[a]pyren einen verbindlichen Grenz- bzw. Zielwert, dessen Überwachung in Deutschland Aufgabe der Landesumweltämter ist. Der Prozess zur Einführung eines umweltbezogenen Grenzwertes für eine Chemikalie ist langwierig und erfordert neben fundierten Daten zur (Öko)toxikologie umfangreiche Umweltmonitoringdaten mit spezifischen und empfindlichen validierten Analyseverfahren. Die betroffenen Akteure in Industrie und Gesellschaft haben also jahrelang Zeit, sich auf die erwartete Entwicklung und den kommenden Grenzwert einzustellen. Der EU-weite Grenzwert für Benzol in Luft von 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im Jahresmittel wurde beispielsweise zum 01.01.2005 mit fünfjähriger Übergangsphase eingeführt, gilt also erst seit dem 01.01.2010. Benzolkonzentrationen z.T. deutlich über 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in der Luft deutscher Großstädte waren jedoch bereits ab 1995 ein Thema, als regelmäßige Messungen an Luftmessstationen in einigen Bundesländern begannen. Die entscheidende Maßnahme für den Rückgang der Immissionskonzentrationen war die Minderung des Benzolgehaltes in Benzin durch die Mineralölindustrie. 2010 lagen an den verkehrsnahen Messstationen z.B. in Bayern die Benzoljahresmittelwerte bereits weit unter dem Grenzwert und sind

seitdem weiter rückläufig [19]. Daraus lässt sich folgern, dass das *Umweltmonitoring vor Einführung eines Grenzwertes wichtiger ist als die Überwachung des Grenzwertes* (**3. These**).

Um die begrenzten behördlichen Laborkapazitäten für aktuelle, relevante Substanzen nutzen zu können, ist es deshalb notwendig, das Monitoring von geregelten Stoffen, bei denen der Grenzwert für das betreffende Umweltmedium mehrere Jahre sicher eingehalten wird und kein zunehmender Trend erkennbar ist, rasch auf ein Minimum zu reduzieren. Aus verschiedenen Gründen sind jedoch in den *Monitoring- und Laboreinheiten der Umweltbehörden starke Bewahungskräfte weit verbreitet* (**4. These**).

So wichtig die Validierung eines neuen Analyseverfahrens vor Beginn eines Umweltmonitorings und die laufende Kontrolle der analytischen Qualität zweifellos sind, so setzen die Anforderungen der DIN EN ISO/IEC 17025 an akkreditierte Prüflaboratorien insgesamt hohe Hürden, um Umweltmessprogramme für neue Chemikalien zu beginnen. Für neu in den Fokus kommende Substanzen wird es zunächst weder (zertifizierte) Referenzmaterialien noch Ringversuche zur analytischen Qualitätssicherung geben. Die selbst organisierte Durchführung einer Vergleichsmessung mit ein oder wenigen anderen Laboren, die ebenfalls ein analytisches Verfahren für die betreffende(n) Substanz(en) etabliert haben, ist dann die einzige und bestmögliche Option. Gerade für das Medium Luft sind Laborvergleichsuntersuchungen und Ringversuche viel schwerer zu realisieren als für feste und wässrige Umweltmedien.

Auch in der 2021 novellierten und am 01.08.2023 in Kraft getretenen Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) gibt es nur für eine sehr begrenzte Zahl organischer Stoffe Vorsorgewerte oder Prüf- und Maßnahmewerte für die Pfade Boden-Mensch und Boden-Pflanze [20]. Die meisten dieser Substanzen werden seit langem nicht mehr verwendet, darunter die alten, bereits lange verbotenen Organochlorinsektizide Aldrin, DDT und Hexachlorcyclohexan (vier Isomere). Solche Stoffe sind für eine Bodendauerbeobachtung in der Fläche nicht relevant. Die BBodSchV enthält aber keine Messverpflichtung für persistente Substanzen, die aktuell als Kunststoffadditive Verwendung finden oder bis in jüngere Zeit fanden.

5. These: *Das Monitoring alter Stoffe frisst Kapazitäten für aktuelle Stoffe*

Ausblick

Große, aktuelle Herausforderungen für die Analytik und das (terrestrische) Umweltmonitoring bestehen durch persistente Stoffgruppen, die als komplexe Substanzgemische verwendet werden bzw. auftreten: Mittelkettige Chlorparaffine (MCCP), die häufig erheblich mit kurzkettigen Chlorparaffinen (SCCP) verunreinigt sind, werden in riesigen Mengen (> 1 Mio. t pro Jahr) vor allem als Weichmacher und Flammschutzmittel in PVC-, Polyurethan- und Gummiprodukten verwendet [21],

wodurch ein Eintrag in die Umwelt unvermeidlich ist. Enorm ist die Vielfalt der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) mit unterschiedlichsten anionischen, neutralen, kationischen und zwitterionischen funktionellen Gruppen. Für die Bestimmung eines PFAS-Summenparameters wie dem EOF in Boden und anderen Feststoffproben ist deshalb eine Erweiterung der für anionische und neutrale PFAS etablierten Extraktionsmethoden sinnvoll [22, 23]. PFAS sind ubiquitär in Böden nachweisbar, insbesondere in Waldökosystemen [24, 25]. Zur Messung von PFAS in Abgas und Abluft stationärer Anlagen fehlt selbst für klassische perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren ein validiertes, genormtes Probenahmeverfahren; hier besteht akuter Handlungsbedarf [26].

Das Potenzial zur diffusen Freisetzung in die Luft während der Verwendung und das Potenzial für den atmosphärischen Ferntransport sind bisher keine Kriterien für die Einstufung einer Chemikalie als besonders besorgniserregende Substanz im EU-Chemikalienrecht. Angesichts der Relevanz solcher Stoffe für den weit verbreiteten Eintrag in terrestrische Ökosysteme ist für den vorsorgenden Umwelt- und Gesundheitsschutz hier eine Weiterentwicklung der REACH-Verordnung erforderlich.

Literatur

- [1] L. Persson, B.M. Carney Almroth, C.D. Collins et al. (2022). Outside the Safe Operating Space of the Planetary Boundary for Novel Entities. *Environmental Science & Technology* 56, 1510–1521. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04158>
- [2] ECHA European Chemicals Agency 2023. REACH – Registered Substances Factsheets. <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/registered-substances> Aufgerufen am 11.08.2023.
- [3] H. Wiesinger, Z. Wang, S. Hellwg (2021). Deep Dive into Plastic Monomers, Additives, and Processing Aids. *Environmental Science & Technology* 55, 9339-9351. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00976>
- [4] United Nations Environment Programme (2023). Chemicals in Plastics – A Technical Report. ISBN: 978-92-807-4026-4. <https://www.unep.org/resources/report/chemicals-plastics-technical-report>
- [5] DIN ISO 16000-25 (2012). Innenraumluftverunreinigungen – Teil 25: Bestimmung der Emission von schwerflüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten – Mikroprüfkammervverfahren (ISO 16000-25:2011). Beuth-Verlag, Berlin.
- [6] M. Kruse-Platz, F. Hofmann, W. Wosniok, U. Schlechtriemen, N. Kohlschütter (2021). Pesticides and Pesticide-related Products in Ambient Air in Germany. *Environmental Sciences Europe* 33, 114-134. <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00553-4>
- [7] R.D. Maier, M. Schiller (2016). *Handbuch Kunststoff-Additive*. 4. Auflage, Carl Hanser, München. ISBN: 978-3-446-22352-3.

- [8] W. Körner, S. Kastenhofer (2015). Ermittlung der städtischen Hintergrundkonzentrationen bromierter Flammschutzmittel in Außenluft. Mitteilungen der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie 21(3), 80-86. ISSN: 1618-3258.
- [9] Bayerisches Landesamt für Umwelt (2021). PureAlps 2016-2020 - [Abschlussbericht](#).
- [10] A.M. Wallner (2012). Spurenanalytische Untersuchungen zu Quellen und Verbleib neuer bromierter Flammschutzmittel in der terrestrischen Umwelt. Diplomarbeit Fachhochschule NTA Prof. Dr. Grübler gGmbH Isny / Bayerisches Landesamt für Umwelt.
- [11] ECHA European Chemicals Agency (2023). Regulatory Strategy for Flame Retardants. March 2023. ISBN: 978-92-9468-261-1. DOI: 10.2823/854233. [All news - ECHA \(europa.eu\)](#)
- [12] M. Scheringer, S. Stempel, S. Hukari, C.A. Ng, M. Blepp, K. Hungerbühler (2012). How Many Persistent Organic Pollutants Should We Expect? Atmospheric Pollution Research 3, 383-391.
- [13] ECHA European Chemicals Agency (2023). Liste der für eine Zulassung in Frage kommenden besonders besorgniserregenden Substanzen. <https://echa.europa.eu/de/candidate-list-table> Aufgerufen am 11.08.2023.
- [14] Bayerisches Landesamt für Umwelt (2019). Nachweis besorgniserregender Chemikalien in der Umwelt - [Abschlussbericht](#).
- [15] VDI-Richtlinie 2464 Blatt 3 (2012). Messen von Immissionen - Messen von Innenraumluft - Messen von polybromierten Diphenylethern, Hexabromcyclododecan und Hexabrombenzol. Beuth-Verlag, Berlin.
- [16] M. Nichterlein (2020). Etablierung einer spurenanalytischen Methode für neuartige bromierte Flammschutzmittel in Immissions- und Biotaprobe mit einem Gaschromatograph-Tandem-Massenspektrometer. Masterarbeit, Hochschule Coburg.
- [17] V. Reitsam (2019). Determination of Emerging Brominated Flame Retardants in Wild Bird Eggs from the Alpine Region and other Biota Using GC-MS/MS. Master Thesis, Universität Ulm.
- [18] ECHA European Chemicals Agency (2023). Verzeichnis der zulassungspflichtigen Stoffe (List of Substances Included in Annex XIV of REACH). <https://echa.europa.eu/de/authorisation-list>. Aufgerufen am 11.08.2023.
- [19] Bayerisches Landesamt für Umwelt (2023). Lufthygienische Jahreskurzberichte 1997 – 2022 und Lufthygienische Jahresberichte 2005 – 2021. https://www.lfu.bayern.de/luft/immissionsmessungen/lufthygienische_berichte/index.htm
- [20] Verordnung zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 9. Juli 2021, Anlage 1 und 2. <https://www.bmu.de/gesetz/bundesbodenschutz-und-altlastenverordnung-bbodschv>
- [21] C. Chen, A. Chen, F. Zahn, F. Wania, S. Zhang, L. Li, J. Liu (2022). Global Historical Production, Use, In-Use-Stocks, and Emissions of Short-, Medium-, and Long-Chain Chlorinated Paraffins. Environmental Science & Technology 56, 7895-7904. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c00264>
- [22] Held (2020). Precursor! altlasten spektrum 29(6), 225–231.
- [23] A. Nickerson, A.C. Maizel, P. Kulkarni, D.T. Adamson, J.J. Kotnuc, C.P. Higgins (2020). Enhanced Extraction of AFFF-Associated PFASs from Source Zone Soils. Environmental Science & Technology 54, 4952–4962. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00792>
- [24] M. Söregård, J. Kikuchi, K. Wiberg, L. Ahrens (2022). Spatial Distribution and Load of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Background Soils in Sweden. Chemosphere 295, 133944. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133944>
- [25] J. Wellnitz, N. Bandow, J. Koschorreck (2023). Long-term Trend Data for PFAS in Soils from German Ecosystems Including TOP Assay. Science of the Total Environment 893, 164586. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164586>
- [26] H. Brunn, G. Arnold, W. Körner, G. Rippen, K. G. Steinhäuser, I. Valentin (2023). PFAS: Forever Chemicals – Persistent, Bioaccumulative and Mobile. Reviewing the Status and the Need for their Phase out and Remediation of Contaminated Sites. Environmental Sciences Europe 35, 20-69. <https://doi.org/10.1186/s12302-023-00721-8>

Korrespondenzadresse

PD Dr. Wolfgang Körner
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Referat 74 - Organische Analytik
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
E-Mail: wolfgang.koerner@lfu.bayern.de

Umweltepidemiologische Studien zu PFAS

Arthur Kolbe (arthur.kolbe@ruhr-uni-bochum.de), Jürgen Hölzer (juegen.hoelzer@rub.de)
Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin, Ruhr-Universität Bochum

Abstract

PFOA (Perfluoroktansäure) und PFOS (Perfluoroktansulfonsäure) sind persistente fluororganische Verbindungen ohne natürliche Quelle, die heute weltweit in menschlichen Blutproben nachweisbar sind, überwiegend im ein- bis zweistelligen Mikrogramm/Liter ($\mu\text{g/l}$)-Bereich. Nach einer Kontamination des Trinkwassers im Hochsauerlandkreis wurden Humanbiomonitoring (HBM)-Untersuchungen durchgeführt, die 4- bis 8-fach erhöhte PFOA-Konzentrationen im Blut exponierter Bürgerinnen und Bürger im Vergleich zu unbelasteten Vergleichsregionen ergaben. Über 11 Jahre wiederholt durchgeführte Nachuntersuchungen lassen einen langsamen Rückgang der inneren PFOA-Belastung erkennen. Systematische umweltmedizinische Bewertungen humanepidemiologischer und tierexperimenteller Studien durch nationale und internationale Institutionen (ATSDR, EFSA, HBM-Kommission des Umweltbundesamtes) führten in den letzten Jahren zu einer deutlichen Senkung gesundheitlicher Leitwerte verschiedener PFAS.

1 Einleitung

1.1 PFAS: Terminologie, Produktion und Regulation

PFAS wird als Abkürzung für poly- und perfluorierte Alkylsubstanzen genutzt [Buck et al. 2011]. Zur Gruppe der PFAS gehören Perfluoralkylsäuren (PFAA), Fluorpolymere, Fluortelomeralkohole u.a. Die günstigen Eigenschaften perfluorierter Verbindungen (wasser-, schmutz- und fettabweisend, thermisch stabil) haben zu einem weit verbreiteten Einsatz geführt: fotografische Anwendungen, Galvanik, Feuerlöschmittel, Beschichtungen von Papier, Textilien und Lebensmittelkontaktmaterialien, die Produktion von Kosmetika, Arzneimitteln, Pestiziden und andere mehr. Eine natürliche Quelle ist nicht bekannt.

Leitsubstanzen der PFAS sind Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS). Sie sind als PBT-Stoffe (persistent, bioakkumulativ und toxisch) eingestuft. Die Stockholmer Konvention [2020] zu persistenten, organischen Umweltschadstoffen (POP) listet PFOS in Anhang B (Beschränkung), PFOA und Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) in Anhang A (Elimination). In der Europäischen Union wird derzeit ein Vorschlag diskutiert, um Herstellung, Vermarktung und Gebrauch nicht nur einzelner perfluorierter Verbindungen, sondern von PFAS als Stoffgruppe [ECHA 2023] zu beschränken. PFAS werden in diesem Vorschlag als Einzelstoffe definiert, die jeweils mehr als eine vollständig fluoridierte Methyl- oder Methylengruppe aufweisen.

1.2 Verbreitung

PFAS sind mittlerweile durch direkten und indirekten Eintrag in die Umwelt weltweit verbreitet. Der Nachweis erfolgte im Boden, in Oberflächengewässern, Luft und in pflanzlichen und tierischen Organismen und damit auch in einer Reihe von menschlichen Nahrungsmitteln [EFSA 2020]. In menschlichen Blutproben lassen sich PFAS weltweit nachweisen. Die meisten Daten zur Belastung des Menschen liegen für PFOA und PFOS, sowie PFHxS, PFNA (Perfluorononansäure) und einige weitere PFAA vor. Vestergren und Cousins publizierten eine Übersicht, nach der die mittlere PFOA-Belastung im Blut der Einwohner von Industrieländern bei 2 bis 8 $\mu\text{g/l}$ lag [2009]. Aktuelle Konzentrationen werden im Abschnitt 2.2 berichtet.

1.3 Aufnahmepfade

Kinetische Eigenschaften sind insbesondere für PFAA mit den Leitsubstanzen PFOA und PFOS beschrieben:

Die Aufnahme von PFAA erfolgt in der Allgemeinbevölkerung vor allem über die Nahrung. Kontaminiertes Trinkwasser kann dabei – je nach Konzentration – die enterale Aufnahme dominieren [Vestergren und Cousins 2009; Poothong et al. 2020]. Eine inhalative und dermale Aufnahme sind ebenso möglich, beide tragen aber meist nur zu einem geringen Anteil zur Gesamtaufnahme bei. Fluortelomeralkohole, die ebenfalls zu den PFAS gerechnet werden, können als Prekursorsubstanzen nach z.B. inhalativer Aufnahme im menschlichen Körper zu PFAA transformiert werden [Nabb et al. 2007; Nilsson et al. 2013a].

Sonderfälle stellen berufliche Expositionsszenarien dar. Bereits früh wurden erhöhte Konzentrationen in Blutproben von Beschäftigten der Fluorchemie publiziert [Ubel et al. 1980; Olsen et al. 2007]. In den letzten Jahren wurden weitere Berufe mit erhöhter Exposition gegenüber PFAA identifiziert (professionelle Skiwachsenanwender [Nilsson et al. 2013b]).

In humanepidemiologischen Studien werden gastrointestinale Resorptionsraten bis zu 100 % und dermale Resorptionsraten von etwa 50 % veranschlagt [Poothong et al. 2020]. Im menschlichen Körper reichern sich PFAA hauptsächlich im Blut, der Niere und der Leber an. Im Blut werden PFAA an Albumin gebunden und sind dort einer HBM-Untersuchung zugänglich.

Für die beiden Leitsubstanzen PFOA und PFOS gibt es aus tierexperimentellen Studien bisher keine Hinweise auf eine weitere Metabolisierung (Abbau) durch körpereigene Prozesse.

Die Ausscheidung von PFAA erfolgt über Urin und Faeces. In den Nierenglomeruli werden PFAA in den Primärharn filtriert und im Tubulussystem durch unterschiedliche Transportsysteme (organische Anionentransporter = OAT) resorbiert. Biliär sezernierte PFAA rezirkulieren im enterohepatischen Kreislauf. Bei Schwangeren erfolgt ein plazentarer Transfer von PFAA in den fetalen Blutkreislauf; Stillende sezernieren PFAA über die Muttermilch.

Für kürzerkettige PFAA werden beim Menschen Serum-Halbwertszeiten im Bereich von Tagen bis Monaten berichtet, wohingegen langkettige PFAA Halbwertszeiten im Bereich von mehreren Jahren aufweisen (PFOA: 2,3 bis 3,9 Jahre; PFOS: 1,9 bis 5,8 Jahre) [Olsen et al. 2007; Bartell et al. 2010; Brede et al. 2010].

2 PFAS in NRW

2.1 PFOA im Trinkwasser

Im Jahr 2006 wurden in Trinkwasserproben aus dem Hochsauerlandkreis erhöhte PFAS-Konzentrationen festgestellt. Hauptkomponente in Anteilen von 50 – 80 % war PFOA. Im Trinkwasser aus Wasserwerken, die Rohwasser aus Ruhr und Möhne entnahmen, fanden sich bis zu 0,52 µg PFOA/l [Skutlarek et al. 2006]. Ursache war das Aufbringen von PFAS-

haltigen Industrieabfällen in so genanntem „Bodenverbesserer“ auf landwirtschaftliche Flächen. PFOA wurde über Niederschläge aus dem Boden ausgewaschen und gelangten über Oberflächengewässer in das Rohwasser zur Trinkwasseraufbereitung. Eine ausführliche Beschreibung der großflächigen Kontaminationen und der vom Land eingeleiteten Maßnahmen findet sich in einem Bericht des Landesamts für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV) [2011].

Etwa 40.000 Einwohner Arnbergs waren zwischen 2003 und 2006 von einer deutlich erhöhten Belastung des Trinkwassers mit PFOA betroffen. Rund vier Millionen weitere Bürger Nordrhein-Westfalens beziehen ihr Trinkwasser aus Wasserwerken entlang Möhne und Ruhr und waren ebenfalls - in geringerem Maße - gegenüber PFOA belastet. Die Trinkwasserbelastung wurde im Wesentlichen durch Aktivkohlefilterung (seit Juli 2006) sowie die Verminderung des weiteren Eintrags in Oberflächengewässer deutlich, zeitweilig unter die analytische Nachweisgrenze, gesenkt. Nach dem Bekanntwerden der PFOA-Kontamination in Oberflächengewässern NRW wurden Trinkwasseruntersuchungen in vielen Wasserwerken hinsichtlich PFOA und anderer PFAS durchgeführt, wobei der Schwerpunkt im Bereich der Möhne- und Ruhr-abhängigen Trinkwasserversorgungsgebiete lag (Abbildung 1).

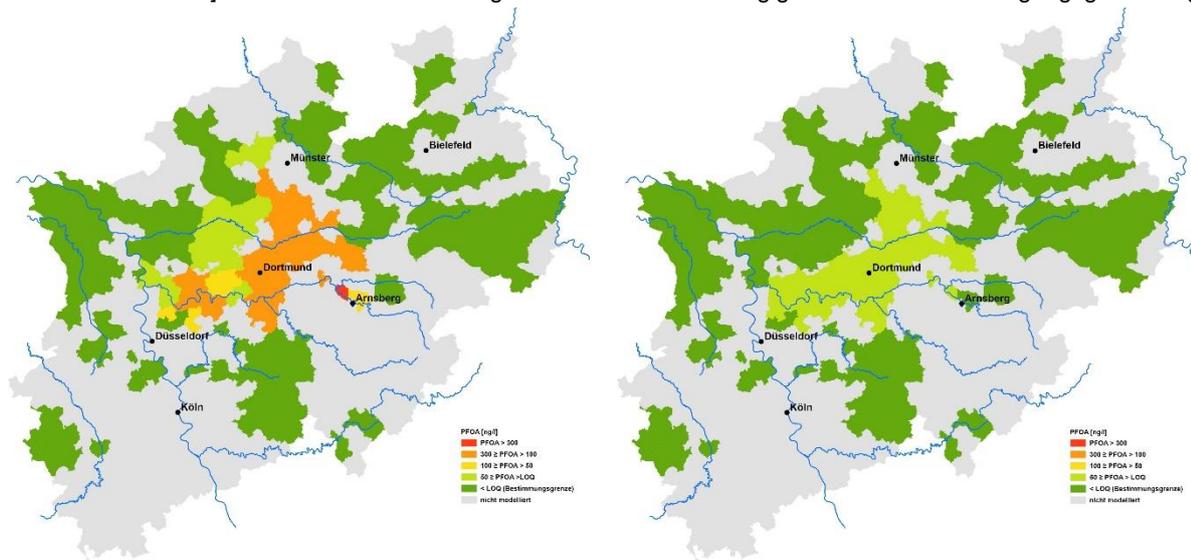


Abbildung 1: Maxima der PFOA-Konzentrationen [ng/l] in Postleitzahlgebieten NRWs von 2006 bis 2010 (links) sowie von 2011 bis 2014 (rechts). Daten aus Rathjens et al. [2020].

2.2 Humanbiomonitoring (HBM)-Studien in Arnberg, NRW

Die erhöhten PFOA-Konzentrationen im Trinkwasser Arnbergs waren der Anlass für umweltepidemiologische Studien, die vom LANUV finanziert wurden. Die Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin der Ruhr-Universität Bochum (RUB) führte die erste Querschnittstudie in Kooperation mit dem Institut für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin der Universität Erlangen-Nürnberg und den Gesundheitsämtern im Jahr 2006 durch. Dabei wurden Mutter-Kind-Paare im Rahmen von Einschulungsuntersuchungen eingeladen und mit unbelasteten Vergleichspersonen aus Siegen verglichen. Zusätzlich wurden altersgeschichtete Zufallsstichproben aus

dem Einwohnermelderegister zur Auswahl von je 100 Männern aus Arnberg und dem unbelasteten Brilon gezogen.

Die Teilnahmebereitschaft war hoch. Im Blutplasma der 365 exponierten Personen wurden etwa 4 bis 8-fach höhere Konzentrationen im Vergleich zu 336 unbelasteten Vergleichspersonen gemessen [Hölzer et al. 2008]. Die niedrigste bei den exponierten Müttern gemessene PFOA-Konzentration lag oberhalb des 90. Perzentils der Vergleichsgruppe (Abbildung 2).

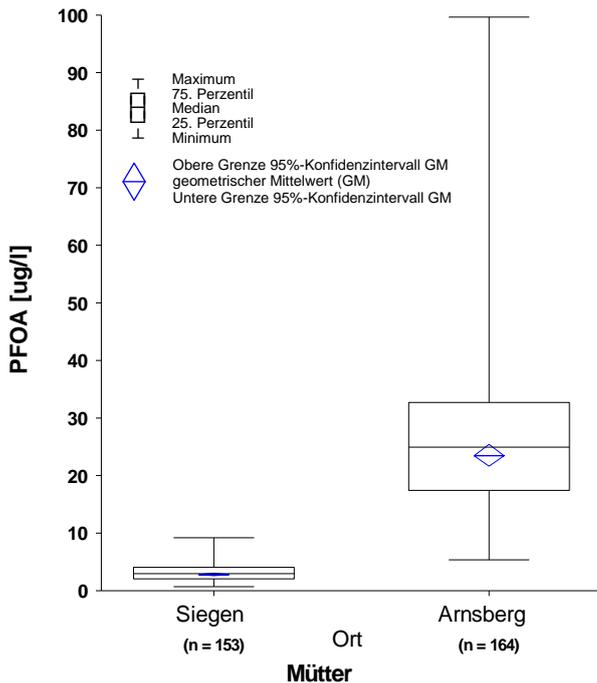


Abbildung 2: PFOA-Konzentrationen im Blutplasma bei Müttern aus Arnsberg und Siegen 2006.

Die innere PFOA-Belastung steigt in den exponierten Bevölkerungsgruppen mit zunehmendem Trinkwasserkonsum deutlich an [Hölzer et al. 2008]. Die Arnsberger Kollektive wurden in den Jahren 2007, 2008, 2010, 2012 (teilweise) und 2017 wiederholt untersucht. Es zeigte sich, dass die PFOA-

Konzentrationen im Blut langsam abnahmen (Abbildung 3). Ein weiteres Ergebnis der umweltmedizinischen Studien war die erhöhte PFOS-Exposition über den Verzehr kontaminierter Fische bei Anglern.

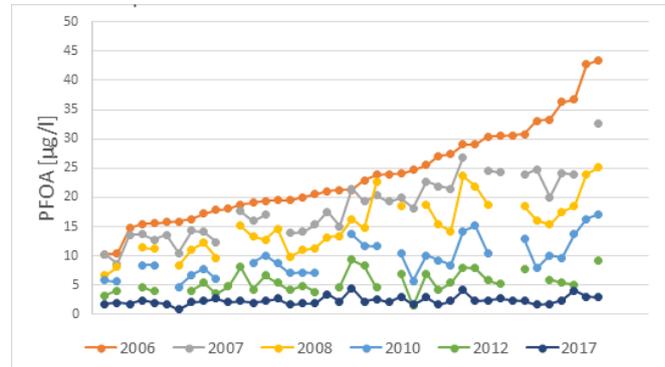


Abbildung 3: PFOA-Konzentration bei Kindern aus Arnsberg 2006-2017.

2.3 HBM-Daten im internationalen Vergleich

PFAS-Konzentrationen im Blut der Allgemeinbevölkerung werden in nationalen und internationalen HBM-Studien erhoben, darunter auch große, wiederholt durchgeführte repräsentative Studien wie der National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) in den USA. Im Vergleich zur Bevölkerung westlicher Industriestaaten weisen die Personen der Arnsberger Kohortenstudie auch im Jahr 2017 noch etwas erhöhte PFOA-Konzentrationen auf, während sich die Konzentrationen anderer PFAS auf einem vergleichbaren Niveau befinden (Tabelle 1).

Tabelle 1: PFAS-Konzentrationen im menschlichen Serum/Plasma [µg/l] der Arnsberger Kohorte und internationaler Studien (GM=geometrischer Mittelwert, P95=95. Perzentil, n=Anzahl Beobachtungen).

| Studie | Arnsberg | | | EU HBM4EU [Govarts et al. 2023] 2014-2021 Jugendliche | USA NHANES [CDC 2018] | | Kanada Health Canada [2021] | | |
|---------------|-------------|-------------|------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|------|
| | 2017 Männer | 2017 Frauen | 2017 Jugendliche | | 2017-2018 Gesamt | 2017-2018 Jugendliche | 2018-2019 Gesamt | 2018-2019 Jugendliche | |
| Alter (Jahre) | 32-80 | 38-58 | 16-17 | 12-18 | >0->80 | 12-19 | 3-79 | 12-19 | |
| PFOA | GM | 5,5 | 2,8 | 2,3 | 0,942 | 1,42 | 1,18 | 1,2 | 0,96 |
| | P95 | 14,3 | 7,3 | 4,2 | 2,22 | 3,77 | 2,37 | 2,9 | 1,8 |
| | n | 59 | 77 | 51 | 1657 | 1929 | 313 | 2513 | 508 |
| PFOS | GM | 3,6 | 2 | 1,7 | 2,01 | 4,25 | 2,68 | 2,5 | 1,6 |
| | P95 | 8,7 | 5,5 | 7,1 | 6,06 | 14,6 | 7,3 | 8,3 | 3,6 |
| | n | 59 | 77 | 51 | 1657 | 1929 | 313 | 2514 | 508 |
| PFNA | GM | 0,5 | 0,3 | < 0,3 | 0,270 | 0,411 | 0,348 | 0,44 | 0,34 |
| | P95 | 1,9 | 0,7 | 0,7 | 0,786 | 1,4 | 1,2 | 1,2 | 0,9 |
| | n | 59 | 77 | 51 | 1657 | 1929 | 313 | 2396 | 474 |
| PFHxS | GM | 1,4 | 0,5 | 0,4 | 0,341 | 1,08 | 0,866 | 0,76 | 0,53 |
| | P95 | 2,8 | 1,2 | 0,8 | 1,20 | 3,7 | 3,4 | 4,0 | 1,8 |
| | n | 59 | 77 | 51 | 1657 | 1929 | 313 | 2514 | 508 |

3 Gesundheitliche Effekte

In den letzten Jahrzehnten weisen tierexperimentelle und humanepidemiologische Studien auf eine relevante chronische Toxizität der persistenten perfluorierten Verbindungen hin. PFOA und PFOS sind hierbei am besten untersucht. Die folgenden Endpunkte werden beschrieben: Entwicklungs-

toxizität (Verringerung des Geburtsgewichts, Verzögerung der Pubertätsentwicklung), Immuntoxizität (Verringerung der Immunantwort nach Impfungen), Beeinflussung des Lipidstoffwechsels (Erhöhung des LDL-Cholesterins) und weitere Assoziationen (Fertilität, Nieren- und Lebererkrankungen, Diabetes mellitus Typ II, u.a.).

Ausführliche Erläuterungen der tierexperimentellen und humanepidemiologischen Daten finden sich bei ATSDR [2021], EFSA [EFSA 2018, 2020] und in den Herleitungen für die HBM-Werte des Umweltbundesamtes [Hölzer et al. 2021; Schumann et al. 2021]. Auch die Kanzerogenität wurde bewertet (PFOA: possibly carcinogenic to humans, Group 2B [IARC 2017]).

3.1 Gesundheitliche Leitwerte: HBM-Werte (PFAS-Konzentrationen im Blut)

Auf der Basis der toxikologischen Daten leitete die Kommission Humanbiomonitoring des Umweltbundesamtes HBM-Werte für PFOA und PFOS ab. Der HBM-I-Wert kennzeichnet die Konzentration eines Stoffes in einem Körpermedium, bei deren Unterschreitung nach dem aktuellen Stand der Bewertung durch die Kommission nicht mit einer gesundheitlichen Beeinträchtigung zu rechnen ist und sich somit kein Handlungsbedarf ergibt [HBM-Kommission 1996]. Die HBM-I-Werte wurden mit 2 µg PFOA/l bzw. 5 µg PFOS/l festgelegt [HBM-Kommission 2016], jeweils bezogen auf Blutplasma. Im Unterschied zum HBM-I-Wert soll der HBM-II-Wert die Konzentration eines Stoffes in einem Körpermedium kennzeichnen, bei deren Überschreitung eine für die Betroffenen als relevant anzusehende gesundheitliche Beeinträchtigung möglich ist (10 µg PFOA/l bzw. 20 µg PFOS/l; für Frauen im gebärfähigen Alter sind die Werte halb so hoch [HBM-Kommission 2020]).

Bei den exponierten Männern, Frauen und Jugendlichen der Kohortenstudie lag der geometrische Mittelwert der PFOA-Blutplasmakonzentration auch 11 Jahre nach Einleitung von Sanierungsmaßnahmen der Arnberger Trinkwasserversorgung oberhalb des HBM I-Wertes.

3.2 Gesundheitliche Leitwerte: PFAS-Konzentrationen in Lebensmitteln

Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit EFSA senkte ihre Empfehlung für die zulässige Aufnahmemenge von 1,5 µg PFOA und 150 ng PFOS pro Kilogramm Körpergewicht pro Tag im Jahr 2008 auf 4,4 Nanogramm pro Kilogramm Körpergewicht pro Woche im Jahr 2020 für die Summe aus vier PFAS: Perfluoroktansäure (PFOA), Perfluoroktansulfonsäure (PFOS), Perfluorononansäure (PFNA) und Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS). Teile der europäischen Bevölkerung überschreiten diese Leitwerte (...“parts of the European population exceed this TWI, which is of concern“ [EFSA 2020]).

4 Schlussfolgerung

PFOA, PFOS und andere perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren lassen sich weltweit in Blutproben der Bevölkerung nachweisen. Mit PFAS kontaminiertes Trinkwasser stellt einen relevanten Expositionspfad für die Allgemeinbevölkerung dar. Bedingt durch die langen Halbwertszeiten der längerkettigen perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren führt auch eine Beendigung der Exposition erst mit der Verzögerung mehrerer

Jahre zum Absinken der inneren Belastung. In tierexperimentellen und humanepidemiologischen Studien bereits im Niedrigdosisbereich beobachtete gesundheitliche Wirkungen der Leitsubstanzen PFOA und PFOS begründeten in den letzten Jahren eine Absenkung gesundheitlicher Leitwerte für Trinkwasser und Nahrungsmittel. Weil die Stoffgruppe der PFAS günstige Eigenschaften aufweist, die in zahlreichen Alltagsprodukten Anwendung finden, werden von der Industrie alternative fluorierte Verbindungen mit voraussichtlich geringerem toxikologischem Potential entwickelt. Ohne die derzeit in der EU diskutierte Regulation der Stoffgruppe wird deren Produktion und Einsatz zu einem weiteren Eintrag der persistenten Verbindungen in die Umwelt und damit zur Exposition des Menschen führen.

Literatur

- ATSDR (2021). Toxicological Profile for Perfluoroalkyls. Agency for Toxic Substances and Disease Registry <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf> . Zuletzt abgerufen am: 09.08.2023.
- Bartell, S. M., Calafat, A. M., Lyu, C., Kato, K., Ryan, P. B., Steenland, K. (2010). Rate of decline in serum PFOA concentrations after granular activated carbon filtration at two public water systems in Ohio and West Virginia. *Environ Health Perspect* 118(2): 222-8.
- Brede, E., Wilhelm, M., Göen, T., Müller, J., Rauchfuss, K., Kraft, M., Hölzer, J. (2010). Two-year follow-up biomonitoring pilot study of residents' and controls' PFC plasma levels after PFOA reduction in public water system in Arnberg, Germany. *Int J Hyg Environ Health* 213(3): 217-23.
- Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., de Voogt, P., Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S. A., van Leeuwen, S. P. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr Environ Assess Manag* 7(4): 513-41.
- CDC (2018). Centers for Disease Control and Prevention - National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals. <https://wwwn.cdc.gov/nchs/nhanes/continuousnhanes/overview.aspx?BeginYear=2017> . Zuletzt abgerufen am: 14.08.2023.
- ECHA (2023). Annex XV Restriction Report - Proposal for a Restriction - Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs). <https://echa.europa.eu/documents/10162/f605d4b5-7c17-7414-8823-b49b9fd43aea> . Zuletzt abgerufen am: 11.08.2023.
- EFSA (2018). Risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food. *EFSA Journal* 16(12): 1-295.
- EFSA (2020). Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. *EFSA Journal* 18(9): 1-391.

- Govarts, E., Gilles, L., Rodriguez Martin, L., Santonen, T., Apel, P., Alvito, P., et al. (2023). Harmonized human biomonitoring in European children, teenagers and adults: EU-wide exposure data of 11 chemical substance groups from the HBM4EU Aligned Studies (2014-2021). *Int J Hyg Environ Health* 249: 114119.
- HBM-Kommission (1996). Konzept der Referenz- und Human-Biomonitoring-(HBM)-Werte in der Umweltmedizin. *Bundesgesundhbl.* 39(6): 221-224.
- HBM-Kommission (2016). HBM-I-Werte für Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) in Blutplasma - Stellungnahme der Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz* 59(10): 1362-1363.
- HBM-Kommission (2020). HBM-II-Werte für Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) in Blutplasma - Stellungnahme der Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz* 63: 356–360.
- Health Canada (2021). Sixth Report on Human Biomonitoring of Environmental Chemicals in Canada. www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/environmental-contaminants/sixth-report-human-biomonitoring.html .
Zuletzt abgerufen am: 14.08.2023.
- Hölzer, J., Lilienthal, H., Schümann, M. (2021). Human Biomonitoring (HBM)-I values for perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) - description, derivation and discussion. *Regul Toxicol Pharmacol* 121: 104862.
- Hölzer, J., Midasch, O., Rauchfuss, K., Kraft, M., Reupert, R., Angerer, J., Kleeschulte, P., Marschall, N., Wilhelm, M. (2008). Biomonitoring of perfluorinated compounds in children and adults exposed to perfluorooctanoate-contaminated drinking water. *Environ Health Perspect* 116(5): 651-7.
- IARC (2017). Some chemicals used as solvents and in polymer manufacture: Perfluorooctanoic acid. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol110/mono110.pdf>. Zuletzt abgerufen am: 15.5.2018.
- LANUV (2011). LANUV-Fachbericht 34. Verbreitung von PFT in der Umwelt. Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen. <http://www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/fachberichte/fabe34/fabe34start.htm> .
- Nabb, D. L., Szostek, B., Himmelstein, M. W., Mawn, M. P., Gargas, M. L., Sweeney, L. M., Stadler, J. C., Buck, R. C., Fasano, W. J. (2007). In vitro metabolism of 8-2 fluorotelomer alcohol: interspecies comparisons and metabolic pathway refinement. *Toxicol Sci* 100(2): 333-44.
- Nilsson, H., Karrman, A., Rotander, A., van Bavel, B., Lindstrom, G., Westberg, H. (2013a). Biotransformation of fluorotelomer compound to perfluorocarboxylates in humans. *Environ Int* 51: 8-12.
- Nilsson, H., Karrman, A., Rotander, A., van Bavel, B., Lindstrom, G., Westberg, H. (2013b). Professional ski waxers' exposure to PFAS and aerosol concentrations in gas phase and different particle size fractions. *Environ Sci Process Impacts* 15(4): 814-22.
- Olsen, G. W., Burriss, J. M., Ehresman, D. J., Froehlich, J. W., Seacat, A. M., Butenhoff, J. L., Zobel, L. R. (2007). Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers. *Environ Health Perspect* 115(9): 1298-305.
- Poohong, S., Papadopoulou, E., Padilla-Sanchez, J. A., Thomsen, C., Haug, L. S. (2020). Multiple pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs): From external exposure to human blood. *Environ Int* 134: 105244.
- Rathjens, J., Becker, E., Kolbe, A., Ickstadt, K., Holzer, J. (2020). Spatial and temporal analyses of perfluorooctanoic acid in drinking water for external exposure assessment in the Ruhr metropolitan area, Germany. The 'PerSpat'-Project. *Stochastic Environ Res Risk Assess* 35: 1127–1143.
- Schümann, M., Lilienthal, H., Hölzer, J. (2021). Human biomonitoring (HBM)-II values for perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) - Description, derivation and discussion. *Regul Toxicol Pharmacol* 121: 104868.
- Skutlarek, D., Exner, M., Farber, H. (2006). Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters. *Environ Sci Pollut Res Int* 13(5): 299-307.
- Stockholm Convention (2020). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) - Text and Annexes - Revised in 2019. <https://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx> .
Zuletzt abgerufen am: 11.08.2023.
- Ubel, F. A., Sorenson, S. D., Roach, D. E. (1980). Health status of plant workers exposed to fluorochemicals--a preliminary report. *Am Ind Hyg Assoc J* 41(8): 584-9.
- Vestergren, R., Cousins, I. T. (2009). Tracking the pathways of human exposure to perfluorocarboxylates. *Environ Sci Technol* 43(15): 5565-75.

Korrespondenzadresse

PD Dr. med. Jürgen Hölzer
Ruhr-Universität Bochum
Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin
Gebäude A Nord, Ebene 1
Universitätsstraße 150
44801 Bochum
Tel.: 0234 32 27365
Fax: 0234 32 06994
E-Mail: juergen.hoelzer@rub.de



Expanding the scope of wastewater monitoring by SFC-HRMS analysis

S. Tisler (seti@plen.ku.dk), P. Savvidou (P.Savvidou@acg.edu), M.B. Jørgensen (mbj@biofos.dk), J.H. Christensen (jch@plen.ku.dk)

Abstract

Broad screening approaches for monitoring wastewater are normally based on reversed phase liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (LC-HRMS). This method is not sufficient for the very polar micropollutants. In this study, we were using supercritical fluid chromatography (SFC) to analyze very polar and unrecognized micropollutants in wastewater. We tentatively identified 85 compounds, whereas 29 have only rarely/never been detected in wastewater effluent. The analysis of the same samples with LC showed clearly how SFC increases the ionization efficiency for low molecular weight micropollutants ($m/z < 300$ Da), which significantly improved the mass spectra for identifying very polar compounds.

Introduction

Reversed phase LC-MS (RP-LC-MS) is so far still the method of choice for water analysis, especially wastewater monitoring. RP-LC-MS is highly versatile and can be used to analyze a wide variety of compounds with log D between -1 and 7. The use of hydrophilic interaction chromatography (HILIC) extends the polarity range for compounds with log D between 0 and -7¹. However, HILIC shows the superior performance mostly for selected compound classes, depending on the stationary phase selection. A universal method for polar compounds is lacking. Thus, alternative chromatography techniques are needed. SFC is especially promising as it has been shown to cover the combined polarity range of RP-LC and HILIC². However, the application of SFC in environmental analysis is still in its infancy^{3,4}. Recent studies show especially the ability of detecting more polar compounds and their transformation products (TPs) in water⁵ by SFC.

Methods

Flow proportional 24-hour wastewater influent and effluent samples were collected at eight Danish WWTPs during summer 2020: three WWTPs (W1, W2, W3) located in the densely populated areas of Copenhagen, three (W4, W5, W6) in the municipality of Odense, and two (W7, W8) in towns of northern Funen. The sample preparation is described elsewhere⁶. In brief, wastewater samples were filtered through a 0.7 μ m glass microfiber filter and enriched with an automated multi-layer solid-phase extraction (SPE) system SPE-03 from PromoChrom Technologies Ltd. The SPE cartridges were self-packed multi-layer cartridges containing Supelclean ENVI-Carb (200 mg) as the bottom layer below a mixture (400 mg (± 10 mg); ratio 1:1:0.8) of Oasis Weak Anion Exchange (WAX), Cationic Exchange (WCX) and Isolute ENV+. The

samples were analyzed in methanol with an enrichment factor of 50.

For chemical analysis, an electrospray ionization – quadrupole time of flight mass spectrometer (ESI-QTOFMS) (G2-Si Synapt MS, Waters) was connected to either LC or SFC. The ESI-QTOFMS parameters were the standard parameter for calibration of the system, without further optimization for LC or SFC. Before the analysis on both platforms, the reference mass (leu-enkephalin, m/z 556.2771) showed similar intensities ($\pm 15\%$ variation) with direct flow injection. RP BEH C18 1.7 μ m column (2.1 \times 100mm) was used for LC and UCP² BEH 1.7 μ m column (3 \times 100mm) for SFC. The injection volume was 2 μ L for both systems. The data analysis was conducted with the UNIFI software and in-house R-scripts.

Matrix effects were evaluated by post column infusion⁶. For SFC, five compounds with a broad variety of physical-chemical properties (melamine, metoprolol, losartan, tebuconazole and citalopram) were spiked with a concentration of 10 μ g/L in the make-up solvent flow (0.1 mL/min). Over the entire chromatogram, the retention time dependent matrix effect was evaluated by the median intensity difference of the five compounds between blank and a pooled effluent sample.

Results

Suspect screening with SFC

The 85 tentatively identified micropollutants were detected in positive ESI (70 compounds), negative ESI (11 compounds) or both ionization modes (4 compounds). We could confirm 53 compounds with analytical standards (confidence level 1), for 24 compounds the suspect MS/MS spectra matched a library spectra (confidence level 2a). The 85 compounds were spread in a polarity range from log D of -5.6 at pH=7 for metformin to log D of 4.9 for boscalid. In our study, the median log D was 0.25, and significant lower as the median log D of 5.4 from different water regulation³. The group of pharmaceuticals showed the highest number of detected compounds (43). Ten compounds were detected as drugs of abuse or drug metabolites. Further compounds were assigned to industrial, household, natural and agricultural origin. For 18 of the 85 micropollutants, we found <3 references about their occurrence in wastewater effluents, and for 11 micropollutants we could not find wastewater related references at all (17 α -hydroxy pregnanolone, 1H-indole-3-carboxamide, apixaban, cyclohexylamine, picolinic acid, rivaroxaban, benzoguanamine, diethanolamine, hypoxanthine, urocanic acid,

phthalimide). In Figure 1 the normalized intensity distribution of highlighted compounds is shown in a heatmap.

Melitracen, the tricyclic antidepressant, was detected in the effluent of wastewater treatment plant 3 (W3) only. A R&D facility of a company that produces melitracen is located in the catchment area of W3. Further compounds produced by this company were detected with highest peak intensities in W3 as well (azoxystrobin, chlorprothixene). Thus, an industrial point source of the antipsychotics is highly likely.

The industrial compound cyclohexamine showed the highest peak intensity in W1, which indicates discharge from a specific producer. 17 α -hydroxy pregnanolone is a major progestin metabolite. We detected the compound in all W2 effluent samples but not in the corresponding influent samples. Thus, our results indicate that 17 α -hydroxy pregnanolone is a transformation product (TP) of other steroid precursors formed in the WWTP.

Perfluorobutanesulfonic acid (PFBS) was detected in W5 only, which could be related to a landfill draining percolating rainwater. Both W5 sampling days were influenced by some precipitation events in the previous days. Trifluoromethylsulfonic acid (TFMS), an ultra-short chain PFAS, was detected in W5 and W4, with the highest peak intensity on the only rainy sampling day of W4.

The samples from the capital region showed higher peak intensities of drug of abuse related compounds. Interestingly, in the capital region a high peak intensity was observed for 1H-indole-3-carboxamide, which is the core structure for the new cannabinoid classes of synthesized indole-3-carboxamide cannabinoid derivatives⁷. Thus, we assume that this compound was detected also in relation to drug consumption.

The oral anticoagulant apixaban and rivaroxaban are used for venous thromboembolism and stroke treatment, with continuously increasing use⁸. Both compounds were detected in effluent wastewater from all eight WWTPs.

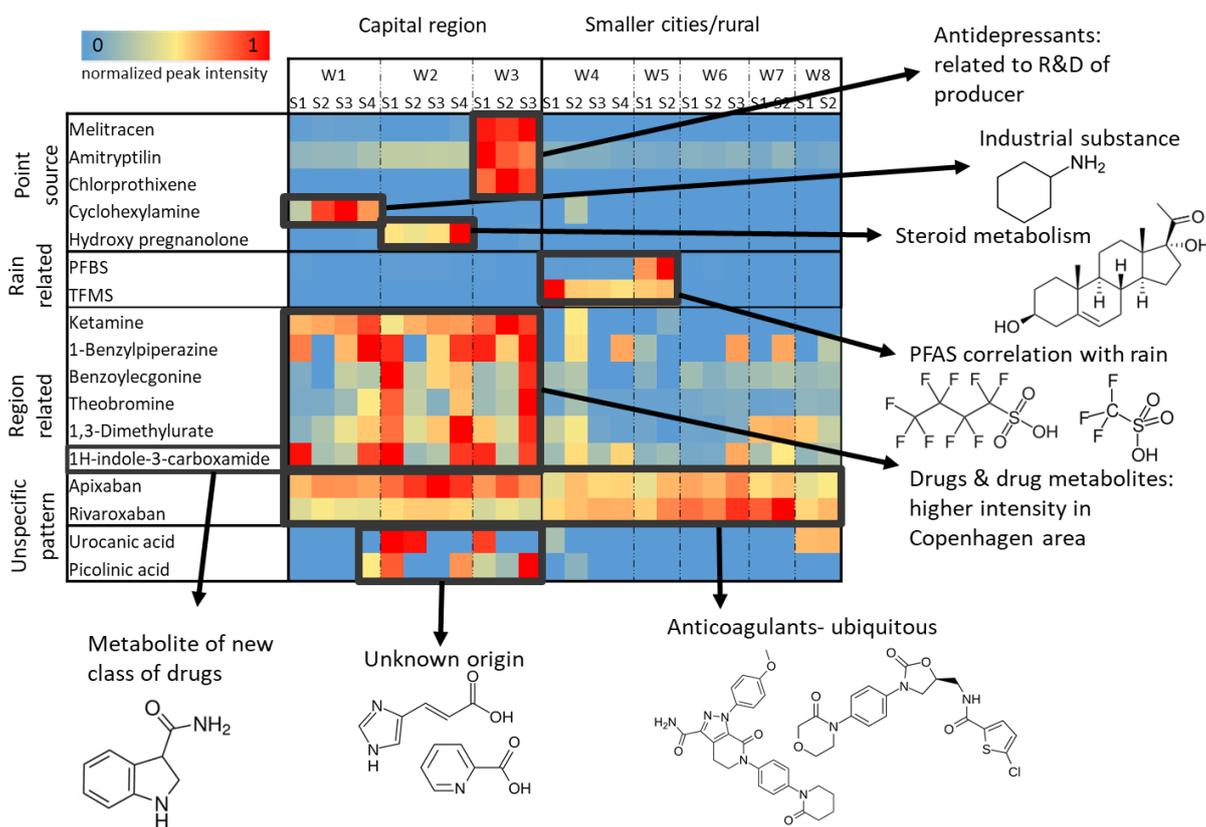


Figure 1: Heatmap of the normalized peak intensity of rarely described compounds in wastewater effluent of different sampling days (S1-S4) in the eight investigated WWTPs (W1-W8). Blue= not detected, red= highest peak intensity

Comparison suspect screening LC/SFC

All effluent samples were also analyzed by LC-HRMS. From the 70 compounds detected with SFC in the positive ESI mode, 48 were also detected with LC-HRMS. Only four compounds showed higher intensities with LC than SFC (venlafaxine, EDDP, dehydro-lidocaine and trimethoprim) and 12 compounds showed only slightly higher intensities with SFC

(\leq factor 2). For the remaining 32 compounds, the ionization efficiency increased with up to 87 times in SFC compared to RP-LC. This was especially pronounced for compounds with $m/z < 300$ (Figure 2A). The compounds solely detected with SFC were mainly below $m/z 200$. We suspect that even more of the compounds detected by SFC-MS could have been detected with LC-MS but could not be confirmed because of

too low intensities of the fragments in the high energy spectra. The desolvation efficiency and ionization in ESI is higher for SFC due to high CO₂ content and low water content in the mobile phase^{9,10}. However, the improved ionization leads also to higher matrix effects (Figure 2B). In our pooled waste-water effluent samples (enrichment factor 50), the retention time dependent matrix effect for LC was most of the time <-10%. For SFC, the matrix effect was between -10 % and -37 %. For both methods, the highest matrix effect was detected between 3-5 min, due to the highest number and concentration of compounds eluting in this RT window⁶. For LC and SFC the elution gradient was set to around 20 % eluent B within this window. The compounds eluted within this window were different for both methods. The higher matrix effect in SFC could lead to underestimation of analyte concentrations, due to signal suppression. This means, more effort is needed to produce reliable data with SFC.

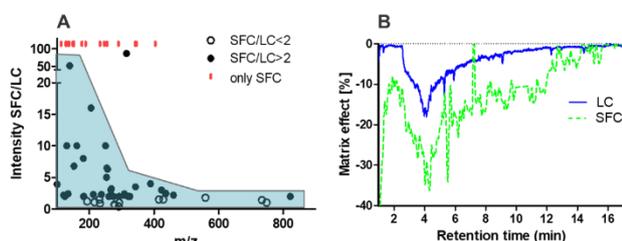


Figure 2: 50 times enriched pooled wastewater effluent sample: A) Comparison of the peak intensity ratio of suspect compounds between analysis with SFC and LC, sorted by the m/z value. Compounds detected only with SFC are shown as red dash at the respective m/z. B) Retention time dependent matrix effect for the pooled wastewater sample obtained by post column infusion of five representative compounds.

From the eleven newly detected compounds in our study, five compounds could not be detected with LC (benzoganamine, diethanolamine, hypoxanthine, urocanic acid and phthalic-mide), 17 α -hydroxy pregnanolone and 1H-indole-3-carboxamide showed 90 and 10 times higher peak intensities with SFC than LC, respectively, and the remaining four compounds were detected with between 2 and 5 times higher intensity in SFC. This shows the additional need for SFC for a broader screening of wastewater as it can be obtained with RP-LC-HRMS only.

Conclusion

This study shows the importance of extending the screening of wastewater effluent using SFC for identifying new compounds. This could be achieved by a chromatographic SFC method focused on a broad polarity range, including especially very polar compounds, and the higher ionization efficiency by SFC in comparison to LC.

References

(1) Losacco, G. L.; Veuthey, J. L.; Guillard, D. Metamorphosis of Supercritical Fluid Chromatography: A Viable Tool for the Analysis of Polar Compounds? *TrAC - Trends Anal Chem* 2021, 141, 116304. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116304>.

(2) Bieber, S.; Greco, G.; Grosse, S.; Letzel, T. RPLC-HILIC and SFC with Mass Spectrometry: Polarity-Extended Organic Molecule Screening in Environmental (Water) Samples. *Anal Chem* 2017, 89 (15), 7907–7914. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00859>.

(3) Neuwald, I.; Muschket, M.; Zahn, D.; Berger, U.; Seiwert, B.; Meier, T.; Kuckelkorn, J.; Strobel, C.; Knepper, T. P.; Reemtsma, T. Filling the Knowledge Gap: A Suspect Screening Study for 1310 Potentially Persistent and Mobile Chemicals with SFC- and HILIC-HRMS in Two German River Systems. *Water Res* 2021, 204, 117645. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117645>.

(4) Schulze, S.; Paschke, H.; Meier, T.; Muschket, M.; Reemtsma, T.; Berger, U. A Rapid Method for Quantification of Persistent and Mobile Organic Substances in Water Using Supercritical Fluid Chromatography Coupled to High-Resolution Mass Spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 2020, 412 (20), 4941–4952. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02722-5>.

(5) Seiwert, B.; Nihemaiti, M.; Bauer, C.; Muschket, M.; Sauter, D.; Gnirss, R.; Reemtsma, T. Ozonation Products from Trace Organic Chemicals in Municipal Wastewater and from Metformin: Peering through the Keyhole with Supercritical Fluid Chromatography-Mass Spectrometry. *Water Res* 2021, 196, 117024. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117024>.

(6) Tisler, S.; Pattison, D.; Christensen, J. Correction of Matrix Effects for Reliable Non-Target Screening LC-ESI-MS Analysis of Wastewater. *Anal Chem* 2021, 93 (24), 8432–8441. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c00357>.

(7) Lin, H.; Zeng, X.; Wang, Q.; Li, Y.; Sun, B.; Wang, Y.; Wang, H. Identification and Imaging of Indole-3-Carboxamide Cannabinoids in Hair Using Matrix-Assisted Laser-Desorption/Ionization Mass Spectrometry. *Forensic Toxicol* 2020, 38 (1), 216–226. <https://doi.org/10.1007/s11419-019-00510-0>.

(8) Yassine, M.; Fuster, L.; Dévier, M. H.; Geneste, E.; Pardon, P.; Grélard, A.; Dufourc, E.; al Iskandarani, M.; Aït-Aïssa, S.; Garric, J.; Budzinski, H.; Mazellier, P.; Trivella, A. S. Photodegradation of Novel Oral Anticoagulants under Sunlight Irradiation in Aqueous Matrices. *Chemosphere* 2018, 193, 329–336. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.036>.

(9) Fujito, Y.; Hayakawa, Y.; Izumi, Y.; Bamba, T. Importance of Optimizing Chromatographic Conditions and Mass Spectrometric Parameters for Supercritical Fluid Chromatography/Mass Spectrometry. *J Chromatogr A* 2017, 1508, 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.05.071>.

(10) Tisler, S.; Tüchsen, P. L.; Christensen, J. H. Non-Target Screening of Micropollutants and Transformation Products for Assessing AOP-BAC Treatment in Groundwater. *Environ Pollut* 2022, 309, 119758. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119758>.

Korrespondenzautorin:

Selina Tisler
Thorvaldsensvej 40
1871 Frederiksberg, Denmark
seti@plen.ku.dk



Raman-Mikrospektroskopie für die Bestimmung von Mikro- und Nanoplastik

Christian Schwaferts (christian.schwaferts@tum.de)

Abstract

Die Analytik von Nanoplastik stellt viele Messtechniken vor neue Herausforderungen. In diesem Artikel werden Forschungsarbeiten gezeigt, die die Raman-Mikrospektroskopie (RM) für Nanoplastikbestimmung nutzbar machen. Durch die Entwicklung einer Flusszelle, basierend auf dem Effekt der optischen Pinzette, ist es möglich, RM und Feldflussfraktionierung online zu koppeln, was eine Hochdurchsatzanalytik zugänglich macht. Zudem ermöglicht eine chemometrische Methode auf der Basis von Window-Sampling die belastbare Quantifizierung von Mikroplastik $< 10 \mu\text{m}$ durch RM.

Einleitung

Plastikverschmutzung findet sich ubiquitär in allen Umweltkompartimenten, in die es über vielfältige Eintragspfade gelangt. Durch Umwelteinflüsse wie UV-Strahlung oder mechanische Kräfte zerfällt dieses zu Mikroplastik (MP, $1 \text{ mm} - 1 \mu\text{m}$) oder Nanoplastik ($1 \text{ nm} - 1000 \text{ nm}$). Die Frage nach dem ökotoxikologischen Einfluss dieser Partikel ist ein aktuell stark beforschtes Thema, deren abschließende Bewertung nur durch die Entwicklung geeigneter analytischer Techniken erreichbar ist. Allerdings zeichnet sich ab, dass der Einfluss auf Organismen mit abnehmender Partikelgröße ansteigt, was die Notwendigkeit von Methodenentwicklung und Forschung insbesondere zu Nanoplastik unterstreicht [1].

Die Untersuchung von Nanoplastik ist ein sehr neues Feld, das sich in den letzten Jahren deutlich weiterentwickelt hat. Man ist hier von der Spekulation über die Existenz von Nanoplastik hin zu seinen ersten Belegen in der Umwelt gelangt [2]. Parallel dazu ist auch der Entwicklungsprozess angemessener analytischer Methoden angelaufen, so dass große Anstrengungen unternommen wurden, repräsentative Referenzmaterialien zu synthetisieren, Probenvorbereitungen zu erarbeiten und analytische Messtechniken zu validieren [1]. Letzteres umfasste die, in der MP-Analytik etablierten, spektroskopischen und thermogravimetrischen Methoden auf die Anwendung für Nanoplastik zu erweitern, sowie Techniken für die Untersuchung von synthetischen Nanopartikeln für umweltanalytische Fragestellungen nutzbar zu machen [3, 4].

Raman-Mikrospektroskopie–Einzelpartikel-vs. Bulkanalyse

Raman-Mikrospektroskopie (RM) kombiniert Mikroskopie mit der Raman-Spektroskopie, was ermöglicht, von MP und Nanoplastik eine morphologische und chemische Charakterisierung durchzuführen. Insbesondere die chemische Identifizierung ist wichtig für die Aussagekraft der Ergebnisse, da nur so Partikel zweifelsfrei von natürlichen unterschieden

werden können. Zudem ist es möglich, Partikel bis unter $1 \mu\text{m}$ zu untersuchen, da die Technik mit sichtbarem anstelle von infrarotem Licht arbeitet.

Somit wird für sämtliche Einzelpartikel ein sehr hoher Grad an Information gewonnen, was detaillierte Aufschlüsse über die untersuchten Systeme ermöglicht. Dies geschieht allerdings auf Kosten sehr langer Messzeiten, da besonders bei kleinen Partikeln eine große Anzahl untersucht werden muss. Hier bietet der Bulk-Ansatz, bei dem die chemische Identifizierung über eine große Gruppe von Partikeln durchgeführt wird, das Potenzial für höhere Geschwindigkeit. Dabei muss allerdings auf die mikroskopische Charakterisierung der Partikel verzichtet werden – die verlorenen Informationen zur Partikelgröße müssen also auf andere Weise gewonnen werden. Hier können Techniken zur physikalischen Charakterisierung von Nanopartikeln, die oft auf Laserstreuung basieren, zum Einsatz kommen [1].

Automatisierte Partikelbestimmung

Zur Quantifizierung von Mikroplastikgehalten in untersuchten Systemen steht man meist vor dem Problem sehr großer Partikelzahlen, welches sich realistisch nur durch eine automatisierte Messung bewältigen lässt. Das etablierte Vorgehen solcher Algorithmen erstellt zunächst ein aus Einzelaufnahmen zusammengesetztes Mikroskopbild des Filterpapiers, welches sämtliche Partikel trägt. Eine Bilderkennung bestimmt sämtliche Partikel und speichert deren Koordinaten, an denen anschließend ein Raman-Spektrum aufgenommen wird [5, 6]. Besonders bei kleinen Partikeln ist die Anzahl der zu messenden Partikel sehr groß, weshalb es notwendig ist, ein Subsampling aus allen in der Probe verfügbaren Partikeln durchzuführen. Ein großer Vorteil dieser Automatisierung ist, dass alle Partikel erfasst werden, so dass eine Zufallsziehung durchgeführt werden kann. Dies verhindert einen räumlichen Probenahmebias. Für diesen Fall ist es möglich, basierend auf gewünschten Parametern für statistische Zuverlässigkeit (Konfidenzintervall und Fehlerwahrscheinlichkeit), die notwendige Anzahl an zu messenden Partikeln zu berechnen.

Für Partikel, die kleiner als ca. $10 \mu\text{m}$ sind, verhindern technische Hürden wie die Präzision typischer Mikroskopische oder der Bildzusammensetzung, dass dieser Algorithmus genutzt werden kann. Somit können nicht mehr alle Partikel der Probe erfasst und für RM angesteuert werden, denn der Fehler in der Positionsbestimmung ist in derselben Größenordnung wie die untersuchten Partikel. Somit steht die Zufallsziehung für die Partikelauswahl nicht zur Verfügung. Ein Ausweg hierfür ist das Window-Sampling, bei dem jeweils an

einer Stelle ein Mikroskopbild erzeugt und ausgewertet wird und die dortigen Partikel mit RM identifiziert werden, bevor der Mikroskopisch an die nächste Position fährt. Allerdings ist in diesem Fall die Gesamtanzahl der Partikel nicht bekannt, welche notwendig ist, um die Anzahl der zu messenden Partikel zu berechnen. Hier behilft man sich eines Bootstrap-Algorithmus', der die Standardabweichung simuliert, was die o.g. Parameter für statistische Zuverlässigkeit und somit jene notwendige Anzahl zugänglich macht [7].

In einer *in silico* Studie [7] wurden zwei Varianten des Window-Samplings verglichen: zufällige und systematische (sprich Raster-artige) Platzierung der Fenster. Zudem wurde der Einfluss der räumlichen Verteilung der Partikel berücksichtigt. Die Simulation demonstriert, dass systematische Fenster die Gefahr bergen, einen Bias einzuführen, wenn starke räumliche Ungleichheit vorliegt. Zufällige Fenster sind mit einer höheren Varianz belegt, sind aber dennoch zu bevorzugen, da der Bias des systematischen Window-Samplings für den durchgeführten Bootstrap problematisch ist, denn für diesen ist Repräsentativität eine Grundannahme. Weiterhin zeigt sich, dass die Vergrößerung der Fenster (bei gleicher abgedeckter Gesamtfläche) den Bias bzw. Varianz verstärkt. Die Fenstergröße sollte also so klein wie realistisch umsetzbar gehalten werden. Hier zeigt sich auch der Grenzfall mit kleinstmöglichen Fenstern: einzelne Partikel. Somit erreicht man das oben beschriebene Zufallsziehen.

Diese Ergebnisse führten zum Entwurf eines *on-the-fly* Messalgorithmus, welcher anstelle einer Gesamtauswertung aller Daten nach Beenden der Messung inkrementweise MP-Gehalt und Bootstrap-Konfidenzintervall berechnet. Somit kann während der Messung bewertet werden, ob das gegenwärtige Ergebnis ein ausreichend kleines Konfidenzintervall (bei vorab definierter Fehlerwahrscheinlichkeit) erreicht hat. Ist das gewünschte Kriterium erfüllt, kann die Messung beendet werden. Dies ermöglicht eine optimale Messzeit, da nicht unnötig viele Messpunkte erzeugt werden, oder auch der Fall, zu weniger Messpunkte und folglich nicht aussagekräftiger Ergebnisse, vermieden wird. Abb.1 zeigt einen exemplarischen Verlauf einer solchen Messung. Hier ist das Ziel, ein Ergebnis mit einem relativen Fehler kleiner 10 % zu erhalten. Es wird mit einem Startinkrement von 100 Fenstern begonnen, deren Auswertung noch deutlich vom (in diesem Fall bekannten) wahren Wert abweicht und einen viel zu großen Fehler aufweist. Also wird das nächste Inkrement mit 50 Fenstern gemessen – das Ergebnis verbessert sich etwas. Diese Schleife wird so lange durchgeführt, bis der Fehler unter 10 % liegt. Die Messung kann beendet werden und alle grau gefärbten Messungen wurden eingespart.

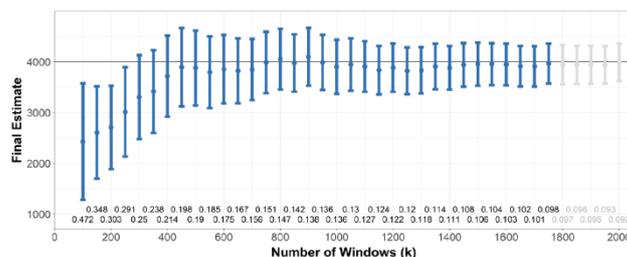


Abb. 1: Simulation einer Analyse mit dem *on-the-fly*-Algorithmus. Aufgetragen ist das Ergebnis der MP-Bestimmung gegen die Anzahl der gemessenen Fenster. Die kleinen Zahlen unter den Konfidenzintervallen geben den relativen Fehler an. Reproduziert aus [7], lizenziert unter CC BY 4.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

In jüngeren Arbeiten wurde der *on-the-fly* Algorithmus in die Messsoftware *TUM-ParticleTyper 2* integriert und validiert. Durch das Window-Sampling ermöglicht diese Software die automatisierte Messung von Partikeln bis zu 1 μm . Zudem wurde die Bilderkennung verbessert, so dass eine morphologische Differenzierung und Erkennung von Fasern ermöglicht wird. Weiterhin wurde ein Deagglomerations-Algorithmus hinzugefügt, der eine Unterbestimmung durch fälschlicherweise gruppierte Partikel verhindert [8].

Raman-Mikrospektroskopie und Feldflussfraktionierung

Die Bulkanalyse von MP und Nanoplastik setzt sich zusammen aus einer chemischen Identifizierung sowie einer Partikeltrennung und Größenbestimmung. Dies wurde in [9] durch die Online-Kopplung von RM und Feldflussfraktionierung (FFF-RM) erreicht. FFF ist eine Partikeltrenntechnik basierend auf einem Kraftfeld, das senkrecht zum laminaren Eluentenstrom wirkt. Da FFF ohne stationäre Phase arbeitet, ist ein weiterer Größenbereich möglich (ca. 1 nm – 20 μm). Ein gekoppelter Multi-Angle-Light-Scattering-Detektor (MALS) ermöglicht die Größenbestimmung.

Aufgrund seines Funktionsprinzips eignet sich RM gut zur Analytik wässriger Proben. Daher ist es auch vielversprechend, RM in einem wässrigen Eluentenstrom für die Umsetzung von FFF-RM einzusetzen. Hierzu galt es lediglich die inhärent geringe Sensitivität zu kompensieren. Dies wurde erreicht, in dem eine Flusszelle auf Basis der optischen Pinzette entworfen wurde. Abb. 2 zeigt das Funktionsprinzip. Partikel strömen in den Querschnitt des Raman-Lasers, in welchem sie zwei optische Kräfte erfahren. Strahlungsdruck beschleunigt sie entlang der Ausbreitungsrichtung des Lasers und drückt die Partikel auf den Boden der Flusszelle. Die optische Gradientenkraft wirkt in Richtung der höchsten Lichtintensität, also in Richtung des Fokuspunktes, und bewirkt ein Festhalten der Partikel entgegen den Scherkräften, die der Flüssigkeitsstrom ausübt. Es entsteht eine zweidimensionale optische Falle. Die so gehaltenen Partikel verweilen ausreichend lange im Fokuspunkt, so dass ein Ramansignal mit hoher Intensität erhalten wird.

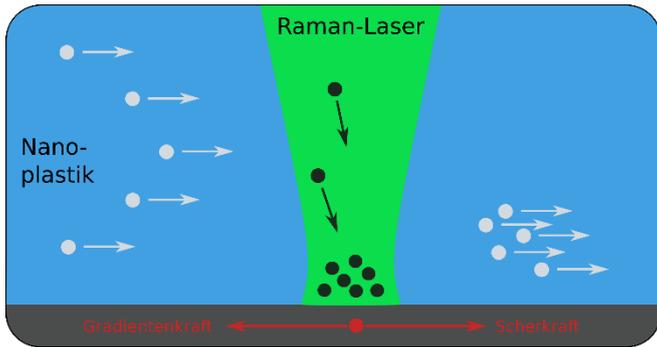


Abb. 2: Funktionsprinzip der Flusszelle zur Online-Kopplung von FFF und RM.

Mit dieser Flusszelle wurde ein FFF-UV-MALS-RM Multi-detektor-Setup aufgesetzt, das Nanoplastikpartikel chemisch und physikalisch identifizieren kann. Dieses wurde mittels Polystyrol, Poly(methylmethacrylat) und SiO₂ Partikeln verschiedener Größe (200 nm – 5 µm) validiert. Die FFF wurde zudem in zwei Varianten eingesetzt: Asymmetrischer-Fluss-FFF (AF4) und Zentrifugale FFF (CF3). AF4 trennt Partikel nach ihrer hydrodynamischen Mobilität, also insbesondere nach der Partikelgröße, wohingegen CF3 nach Größe aber auch Dichte trennen kann. Somit entsteht ein Fraktogramm mit hohem Informationsgehalt, in dem die separierten Partikel durch UV detektiert und gegebenenfalls quantifiziert werden. MALS gibt die zugehörigen Partikeldurchmesser an und RM bestätigt anhand charakteristischer Schwingungsbanden die chemische Identität [9].

Kürzlich erschienene Ergebnisse erweiterten die Anwendbarkeit von FFF-UV-MALS-RM für Nanoplastik in Gegenwart anorganischer Matrix (TiO₂, FeO_x) und für Partikel nicht-sphärischer Geometrie. Wobei es hier auch zu konstatieren gilt, dass Nanoplastik in komplexer Umweltmatrix noch eine große Herausforderung darstellt, für die es Lösungen (z.B. geeignete Probenaufbereitung und –aufkonzentrierung) zu entwickeln gilt [10].

Zusammenfassung und Ausblick

MP und Nanoplastik sind hochkomplexe Analyte, die eine spezialisierte Analytik für eine Vielzahl an Parametern, wie chemische Identität, Morphologie, Größenverteilung oder Oberflächenchemie, erfordern. Ihre Präsenz in vielen Umweltbereichen erzeugt zudem wissenschaftliche Fragestellungen, die verschiedenste Informationen erfordern. Somit ist es für eine erfolgreiche Analytik essentiell, auf ein weit gefächertes Toolkit zurückgreifen zu können.

Die gezeigten Arbeiten haben dieses Toolkit auf dem Feld der RM weiterentwickelt, in dem mit dem Window-Sampling eine statistisch belastbarere, automatisierte Quantifizierung von sehr kleinem MP erarbeitet wurde. Es ermöglicht, dass der, wenn auch hohe, Messaufwand optimal genutzt wird. Für Untersuchungen, die einen hohen Durchsatz erfordern, steht nun zudem mit FFF-UV-MALS-RM ein Multidetektoransatz zur Verfügung. Für all die Fälle, in denen Details zur Morphologie

nicht gefordert werden, bietet auch dieser eine physikochemische Charakterisierung von Nanoplastik bei deutlich geringeren Messzeiten.

Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes SubµTrack (Fördernummer: 02WPL1443A; <https://bmbf-plastik.de/de/verbundprojekt/subtrack>).

Literatur

- [1] Schwaferts, C. (2022). *Characterization and Identification of Micro-and Nanoplastic by Raman Microspectroscopy, Scanning Electron Microscopy, Field-Flow Fractionation and Chemometrics* (Doktorarbeit, Technische Universität München), <https://mediatum.ub.tum.de/?id=1616565>.
- [2] Ter Halle, A., Jeanneau, L., Martignac, M., Jardé, E., Pedrono, B., Brach, L., & Gigault, J. (2017). Nanoplastic in the North Atlantic subtropical gyre. *Environmental Science & Technology*, 51(23), 13689-13697.
- [3] Schwaferts, C., Niessner, R., Elsner, M., & Ivleva, N. P. (2019). Methods for the analysis of submicrometer-and nanoplastic particles in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 112, 52-65.
- [4] Ivleva, N. P. (2021). Chemical analysis of microplastics and nanoplastics: challenges, advanced methods, and perspectives. *Chemical Reviews*, 121(19), 11886-11936.
- [5] von der Esch, E., Kohles, A. J., Anger, P. M., Hoppe, R., Niessner, R., Elsner, M., & Ivleva, N. P. (2020). TUM-ParticleTyper: A detection and quantification tool for automated analysis of (Microplastic) particles and fibers. *Plos one*, 15(6), e0234766.
- [6] Brandt, J., Bittrich, L., Fischer, F., Kanaki, E., Tagg, A., Lenz, R., ... & Eichhorn, K. J. (2020). High-throughput analyses of microplastic samples using Fourier transform infrared and Raman spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 74(9), 1185-1197.
- [7] Schwaferts, C., Schwaferts, P., von der Esch, E., Elsner, M., & Ivleva, N. P. (2021). Which particles to select, and if yes, how many? Subsampling methods for Raman microspectroscopic analysis of very small microplastic. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 413, 3625-3641.
- [8] Jacob, O., Ramírez-Piñero, A., Elsner, M., & Ivleva, N. P. (2023). TUM-ParticleTyper 2: automated quantitative analysis of (microplastic) particles and fibers down to 1µm by Raman microspectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 1-15.
- [9] Schwaferts, C., Sogne, V., Welz, R., Meier, F., Klein, T., Niessner, R., ... & Ivleva, N. P. (2020). Nanoplastic analysis by online coupling of Raman microscopy and field-flow fractionation enabled by optical tweezers. *Analytical Chemistry*, 92(8), 5813-5820.
- [10] Huber, M. J., Ivleva, N. P., Booth, A. M., Beer, I., Bianchi, I., Drexel, R., ... & Caputo, F. (2023). Physicochemical characterization and quantification of nanoplastics: applicability, limitations and complementarity of batch and fractionation methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 1-25.

Korrespondenzadresse

Dr. Christian Schwaferts
christian.schwaferts@tum.de



UWAT GmbH

Ingenieurbüro und Labor für Umweltfragen

Umweltberatung und Laboranalytik aus einer Hand!

Seit 1990 ist die UWAT GmbH im Bereich der Umweltanalytik tätig. In dieser Zeit konnten wir eine umfassende Expertise in nahezu allen relevanten Bereichen aufbauen.

Bei unseren kommunalen, gewerblichen und privaten Kunden konnten wir uns als kompetenter Ansprechpartner und Dienstleister etablieren. Dabei steht ein lösungsorientierter Ansatz mit positiven Effekten für alle Beteiligten immer im Vordergrund.



Unser Labor hat ein Qualitätsmanagementsystem nach DIN ISO 17025 aufgebaut und ist durch die Deutsche Akkreditierungsstelle

entsprechend zertifiziert.

Die UWAT GmbH ist langjähriges Mitglied im Verband unabhängiger Prüflaboratorien VUP.

Umweltanalytik

- organische Summenparameter (CSB, BSB₅, TOC)
- Leitparameter (pH-Wert, el. Leitfähigkeit, Redoxpotential, Temperatur, etc.)
- Schwer- und Halbmetalle
- Salze (Nitrat, Sulfat, Phosphat etc.)
- mineral. Kohlenwasserstoffe (MKW)
- flüchtige organische Säuren (Essig- bis Önanthensäure)
- lipophile Stoffe (Fette und Öle)
- organische Schadparameter (AOX, PAK, LHKW, BTEX, etc.)
- Einzelstoffe (Stickstoff, Phosphor, etc.)
- ökotoxikologische Untersuchungen (Leuchtbakterien, Daphnien, etc.)
- uvm.

sonstige Analytik

Fruchtsaft-/ Weinanalytik

photometrische Bestimmung von Verderbnisparametern

- Ethanol
- Essigsäure
- D/L-Milchsäure

verfahrenstechnische Bestimmungen

- Ermittlung Korngrößenverteilungen
- Abbautests verschiedener Inhaltsstoffe nach Zahn-Wellens
- Kläranlageneliminationstests
- Ermittlung Stoffeigenschaften (Viskosität, Oberflächenspannung)

- einfache batch-Versuche zur Prüfung einer Vorbehandlung (Filtration, Flockung, etc.)

Umweltberatung

Unsere Hauptaufgabengebiete liegen im Bereich Wasser / Abwasser, Abfall und Altlasten.

Abwasserverluste

Wir ermitteln Abwasserverluste in Unternehmen. Dabei kann zum einen die direkte Messung der Abwassermenge notwendig sein, oder die Verlustmenge wird mithilfe anerkannter Pauschalparameter aufgrund des Gewerbebezuges ermittelt. Die Ergebnisse lassen i.d.R. eine Reduzierung der Abwassergebühr zu.

Indirekteinleiter

Wir erstellen für Kommunen und Abwasserzweckverbände entsprechende Indirekteinleiterkataster. Die Arbeiten erfolgen dabei in Anlehnung an das DWA-Merkblatt M 115. Von uns können nahezu alle relevanten Aufgaben in diesem Bereich ausgeführt werden:

- Versendung Erhebungsbögen
- Bewertung der Relevanz
- Vor-Ort-Begehung und Probenahme
- Analytik des Abwassers
- Hauptbewertung

Auch die anschließende regelmäßige Kontrolle und Aktualisierung des IEK wird durch uns ausgeführt.

Fachbeitrag zur WRRL



Um die Vorgaben der europäischen WRRL einzuhalten, muss eine Verschlechterung der Gewässerqualität ausgeschlossen werden. Wir beurteilen geplante Projekte hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Gewässerqualität. Dabei sollen biologische und chemische Komponenten betrachtet werden.

Starkverschmutzerzuschlag

Zur verursachergerechten Verteilung der Kosten der kommunalen Entwässerung, hat sich die Festsetzung eines Starkverschmutzerzuschlages vielfach bewährt. Dabei werden entstandene Mehrkosten auf die entsprechenden Einleiter mit höherer Belastung umgelegt.

Wir ermitteln auf Basis anerkannter Grundlagen die Berechnungsformel für den Starkverschmutzerzuschlag. Dabei

können von uns auch Messungen zur Frachtermittlung ausgeführt werden.

Weitere Leistungen

Unser Leistungsportfolio umfasst noch weitere Aufgaben im Bereich der Wasser / Abwasserbehandlung, u.a. Ermittlung von Schadstoffen im Kanal, technologische Studien zu Abwasservorbehandlungsanlagen, etc.

Abfall

Der Bereich der Abfallanalytik ist vielfältig und umfasst u.a. folgende Punkte:

- Erstellung von Abfallbilanzen
- Entwicklung eines Abfallkonzeptes
- Bewertung / Ermittlung von (alternativen) Entsorgungswegen
- Analytik einzelner Abfallfraktionen

Altlasten

Für unsere Kunden führen wir die Bewertung von Altlastenverdachtsflächen durch. Dabei können durch uns nahezu alle notwendigen Aufgaben übernommen werden.

- Erstbewertung historische, orientierende Erkundung
- Detail- und Sanierungsuntersuchung
- Kontrolle der Sanierung

Die notwendigen Arbeiten (Rammkernsondierungen, Probenahme, Analytik) werden dabei durch uns vorgenommen, so dass eine enge Kommunikation zwischen Analytik und Bewertung besteht.

Kontakt:

UWAT GmbH
Heiko Lesche
Hofeweg 12a
02730 Ebersbach-Neugersdorf
www.uwat.de
info@uwat.de
Tel. 03586-30240



Bericht von der Sitzung des Fachgruppenvorstands am 4. Juli 2023

Am 04. Juli 2023 traf sich der Vorstand der Fachgruppe wieder per Videokonferenz, bereits mit Blick auf das nächste erweiterte Treffen mit den AK-Leitungen am 30. August 2023. Neben der finalen Abstimmung über die Auswahl der Beiträge, die dieses Jahr den Paul-Crutzen-Preis erhalten werden – mehr dazu auf der Umwelt-Tagung in Muttenz, wo die Preisträger:innen ihre Arbeiten vorstellen werden und ihren Preis erhalten – tauschte sich der Vorstand auch über die zukünftige Organisation der FG-Publikationen aus. Auch läuft die Suche nach einem Veranstaltungsort für die Umwelt 2024 bereits auf Hochtouren. Doch bis dahin freuen wir uns auf die Tagung und das Junge Umweltforum (JUF) in Muttenz. Im Editorial der Mitteilungen wird es dieses Mal einen kurzen Blick auf die vergangene ICCE-Tagung in Venedig geben – auf dem Weg zu einer Gesellschaft ohne Umweltverschmutzung.

Tagungen

UBA/BfG-Tagung „Non-Target Screening im Gewässerschutz“, 14.-15.12.2023, Berlin



Non-Target Screening (NTS) hat sich in den letzten Jahren aus der Forschung zu einer zukunftssträchtigen Methode mit vielfältigen Anwendungen im forschenden und behördlichen Gewässerschutz etabliert. In der Gewässerüberwachung nutzen Behörden und Wasserversorger die Methoden bereits im Alltag und entwickeln eigene Datenbanken für die (retrospektive) Analyse der NTS Daten und ihre langfristige Lagerung. Das Umweltbundesamt lädt gemeinsam mit der Bundesanstalt für Gewässerkunde zu dem 2. Workshop „Non Target Screening im Gewässerschutz“ ein.

Wir wollen gemeinsam diskutieren, wo wir heute bei den neuen Methoden stehen und wo die Chancen und Herausforderungen liegen. Neben Fragen zur Qualitätssicherung und Harmonisierung der Methoden wollen wir auch strategische Aspekte, beispielsweise die übergreifende (behördliche) Auswertung der NTS Daten sowie das Teilen der Daten diskutieren.

Die Gewässerbeobachtung der Zukunft setzt sich aus UBA REFOPLAN Projekten zusammen: Im Projekt „Online Portal Non Target Screening für die Umweltüberwachung der Zukunft“ hat die BfG eine Datenbank mit einem web basierten Datenrecherche und Analysetool für NTS Daten entwickelt. Darauf aufbauend entwickelt UBA in dem Projekt „Ad hoc Gewässerbeobachtung der Zukunft“ Bewertungs- und Priorisierungsansätze für diese Daten.

Weitere Informationen:

<https://www.umweltbundesamt.de/service/termine/non-target-screening-im-gewaesserschutz-messen>

Kurznachrichten



Weltchemikalienkonferenz (ICCM5) Ende September 2023 in Bonn

Unter dem Vorsitz Deutschlands wird vom 25. bis 29. September 2023 die fünfte UNEP-Weltchemikalienkonferenz (ICCM5) in Bonn tagen. Ziel ist es, das Bewusstsein und die Verantwortlichkeiten für ein sicheres Chemikalienmanagement zu stärken und einen globalen Rahmen für nachhaltiges Wirtschaften im Chemikalienbereich insgesamt zu vereinbaren. Die Konferenz ist mit einer Vertragsstaatenkonferenz vergleichbar. Ein langjähriger Verhandlungsprozess über ein neues Rahmenwerk soll abgeschlossen werden. Erwartet werden hochrangige Regierungsvertreterinnen und Regierungsvertreter, Vertreterinnen und Vertreter nicht-staatlicher sowie zwischenstaatlicher Organisationen, der Wirtschaft, dem Finanzsektor, sowie Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler.

Weitere Informationen:

- <https://www.saicm.org/events/fifth-session-international-conference-chemicals-management-iccm5>
- https://www.bmk.gv.at/themen/klima_umwelt/chemiepolitik/international/saicm.html

nature Nature Sustainability Article: Continuing large-scale global trade and illegal trade of highly hazardous chemicals

Abstract. Pollution caused by anthropogenic chemicals contributes to interlinked planetary crises, together with climate change and biodiversity loss. One of the key treaties adopted to regulate the transboundary movements of hazardous chemicals is the Rotterdam Convention, which created a framework for countries to better handle the international trade of certain hazardous chemicals. To date, research examining the effectiveness of the Convention has been scarce. Here we analysed 66,156 trade records from the United Nations Comtrade database using a workflow that comprehensively addresses data-quality issues in the database. We found that for 46 listed chemicals, at least 64.5 megatonnes were traded in 2004–2019, and illegal trade was prevalent, reaching at least 25,324 trade records and 25.7 megatonnes. For over 70% of the listed chemicals, the Convention has played a positive role, but large-scale trade of some well-known chemicals such as tetraethyl and tetramethyl lead continues. Concerted efforts are warranted to improve how highly hazardous chemicals are traded globally, including enhancing enforcement of the Convention, addressing illegal trade and swiftly listing

problematic chemicals (for example, chrysotile asbestos) in the Convention.

H. Zou et al.;

<https://www.nature.com/articles/s41893-023-01158-w>



Zwei neue Stoffe in der SVHC-Kandidatenliste

Die ECHA hat am 14. Juni 2023 die Kandidatenliste der „substances of very high concern -SVHC“ um folgende zwei Stoffe erweitert: Zum einen der Stoff Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (EG-Nr. 278-355-8; CAS-Nr. 75980-60-8). Dieser reproduktionstoxische Stoff wird unter anderem in Tinten und Tonern verwendet. Zum anderen der Stoff Bis(4-chlorphenyl)sulfon (EG-Nr. 201-247-9; CAS-Nr. 80-07-9), der sehr persistente und sehr bioakkumulierbare (vPvB) Eigenschaften besitzt. Dieser Stoff wird unter anderem bei der Herstellung von Kunststoffprodukten verwendet. Damit enthält die SVHC-Liste nunmehr 235 Stoffe.

REACH-CLP-Helpdesk, 22.06.2023



UFZ-Pressemitteilung: PFAS verringern Aktivität von Immunzellen

UFZ-Studie weist mit neuem Verfahren immunverändernde Wirkung nach

Dass PFAS die Aktivität menschlicher Immunzellen herabsetzen und auf diese Weise die Gesundheit beeinträchtigen können, hat ein Forschungsteam vom Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) gezeigt. Mit dem am UFZ entwickelten Verfahren könnten künftig immunmodulatorische Wirkungen weiterer Chemikalien aufgedeckt werden. [...]

Bekannt ist etwa, dass Belastungen mit PFAS beim Menschen zu Leberschäden, hormonellen Störungen und einem geringeren Geburtsgewicht bei Neugeborenen führen können. Viele epidemiologische Studien zeigen darüber hinaus einen Zusammenhang zwischen erhöhter PFAS-Belastung und einer verminderten Immunantwort nach Impfungen im Kindesalter.

Um herauszufinden, was unter PFAS-Belastung auf Zellebene genau geschieht, wandten die Forschenden ein spezielles immunologisches Messverfahren an, das sie zuvor entwickelt hatten. "Mit der Multiparameter-Spektraldurchflusszytometrie können wir mithilfe unterschiedlicher Fluoreszenzfarbstoffe bis zu 30 Marker innerhalb einer Blutprobe bestimmen und somit viele unterschiedliche Immunzelltypen und deren Aktivierung identifizieren", erklärt UFZ-Umweltimmunologe Dr. Arkadiusz

Pierzchalski, der das Verfahren gemeinsam mit Gunda Herberth etabliert hat. Für ihre Untersuchungen nutzte das Team Immunzellen aus dem Blut gesunder Spender. Zunächst wurden die isolierten Immunzellen im Labor 20 Stunden lang verschiedenen PFAS-Mischungen ausgesetzt. "Wir haben insgesamt sechs PFAS ausgewählt, die besonders häufig in der Umwelt vorkommen, und drei Mischungen hergestellt: Eine Mischung mit drei kurzkettigen PFAS, eine mit drei langkettigen PFAS und eine mit allen sechs PFAS", erklärt Ambra Maddalon, Toxikologin an der Universität Mailand und gemeinsam mit Dr. Arkadiusz Pierzchalski Erstautorin der Studie. "Anschließend wurden die Immunzellen mit gängigen Methoden stimuliert, um sie zu aktivieren." Wie aktiv sie dann waren, haben die Forschenden mithilfe der Multiparameter-Spektraldurchflusszytometrie auf zellulärer Ebene bestimmt. Das Ergebnis: Immunzellen, die zuvor PFAS ausgesetzt waren, zeigten eine signifikant geringere Aktivität als unbehandelte Zellen. Dies galt insbesondere für T-Zellen. "Die T-Zellen produzierten zum Beispiel weniger Botenstoffe, mit denen sie normalerweise untereinander kommunizieren oder die Entzündungen auslösen, wodurch weitere Immunzellen rekrutiert werden", erklärt Gunda Herberth. "Die stärksten Effekte traten bei der Mischung mit allen sechs PFAS auf. Hier addieren sich offensichtlich die unterschiedlichen Wirkungen der PFAS-Verbindungen." Besonders stark verminderten PFAS die Aktivität bei zwei von insgesamt fünf Immunzelltypen, den MAIT-Zellen (Mukosa-assoziierte invariante T-Zellen) und den T-Helferzellen. MAIT-Zellen kommen in den Schleimhäuten vor und bilden dort die erste effektive Abwehrriegel. "Sind MAIT-Zellen in ihrer Aktivität eingeschränkt, haben Krankheitserreger ein sehr viel leichteres Spiel, in den Körper einzudringen", sagt sie. "T-Helferzellen sind in die Antikörperherstellung involviert. Werden sie durch PFAS gehemmt, ist es nicht unwahrscheinlich, dass dadurch letztlich auch weniger Antikörper gebildet werden - was eine mögliche Erklärung für die verringerte Immunantwort bei Impfungen sein könnte."

Weitere Untersuchungen, die das UFZ-Team auf genetischer Ebene durchführte, gingen mit den Ergebnissen auf Zellebene konform: Gene, die in der T-Zell-Aktivierung normalerweise eine Rolle spielen, waren nach PFAS-Exposition herunterreguliert. "Unsere Studie zeigt deutlich, dass PFAS die Aktivität von Immunzellen verringern", sagt Herberth. "Ist eine Person stark mit PFAS belastet, wird sich das aller Wahrscheinlichkeit zufolge gesundheitlich bemerkbar machen, etwa durch eine höhere Infektanfälligkeit." [...]

"Bislang sind Tests auf immuntoxische bzw. immunmodulierende Wirkungen nicht Teil behördlich vorgeschriebener Prüf- und Bewertungsverfahren von Chemikalien. Da aber viele Erkrankungen von Allergien bis hin zu Krebs auf ein dysreguliertes Immunsystem zurückgehen, wäre dies aus unserer Sicht dringend notwendig", sagt die UFZ-Forscherin.

Publikation: A. Maddalon et al.: Mixtures of per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) reduce the in vitro activation of human T cells and basophils, Chemosphere, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139204>

Gekürzte Pressemitteilung vom 18. Juli 2023. Vollständiger Text: https://www.ufz.de/index.php?de=36336&webc_pm=27/2023

EUWID WASSER UND ABWASSER **Industrieverbände:** **Generelles Verbot von PFAS-Chemikalien gefährdet Klimaziele**

Große deutsche Industrieverbände warnen vor einer Gefährdung der EU-Klimaziele bei einem umfassenden Verbot sogenannter Ewigkeits-Chemikalien. Kein Windrad, kein E-Auto, kein Energiespeicher, keine Halbleiter - ohne PFAS-Chemikalien ließen sich Schlüsseltechnologie auf dem Weg zur Klimaneutralität nicht produzieren, heißt es in einer Mitteilung von Autoindustrie (VDA), Maschinenbau (VDMA) sowie Elektro- und Digitalindustrie (ZVEI). Auch Bundeswirtschaftsminister Robert Habeck (Grüne) plädiert für einen differenzierten Umgang mit der Chemikaliengruppe.

Die Präsidentin des Automobilverbandes VDA, Hildegard Müller, warnte, ein pauschales PFAS-Verbot drohe zum „Klimaschutz-Boomerang“ zu werden. Ohne die Chemikalien seien heute weder die bestehenden Fahrzeuge noch zukünftige Fahrzeugtechnologien denkbar. Maschinenbau-Präsident Karl Haeusgen zufolge wären „viele grüne Technologien, von Windenergieanlagen über die Wasserstoffherzeugung bis hin zur Produktion von Brennstoffzellen“ gefährdet.

Zuvor hatte bereits figawa, der Verband für Hersteller und Dienstleistungsanbieter in den Bereichen Wasser, Gas und Liquid Fuels, eine differenzierte Betrachtung von PFAS-Verbindungen im geplanten EU-weiten Verbot gefordert. Ein uneingeschränktes Verbot von PFAS würde verheerende Auswirkungen auf die öffentliche, private und industrielle Wasserversorgung haben, hatte figawa mitgeteilt. Der Verband fordert, Fluorpolymere für bestimmte Anwendungen aus dem gegenwärtigen Beschränkungsverfahren unter REACH herauszunehmen oder eine befristete Ausnahmeregelung mit ausreichender Laufzeit für eine technologische Anpassung zu schaffen.

Habeck sagte der Deutschen Presse-Agentur in Berlin: „Bessere Regulierung dort, wo es für den Verbraucherschutz notwendig ist, aber keine Überregulierung für die Wirtschaft, wo es Wachstum und Technologieentwicklung hemmt. Konkret heißt das: Da, wo diese Chemikalien nicht sicher für Mensch und Umwelt verwendet werden und gut durch andere Stoffe ersetzt werden können, sollten wir den schnellen Ausstieg

befördern. Das gilt vor allem da, wo sie verbrauchernah eingesetzt werden.“ Zugleich dürfe aber nicht die Erneuerung der Industrie gefährdet werden, warnte der Minister. PFAS spielten eine zentrale Rolle für Technologien der Zukunft wie Halbleiter, Elektrolyseure und elektrische Antriebe. „Hier lassen sich PFAS auch nicht einfach ersetzen und hier dürfen wir die Entwicklung von Technologien nicht durch Überregulierung verhindern, zumal der Einsatz in geschlossenen Systemen in der Produktion erfolgt.“

Die drei Industrieverbände fordern, Stoffe, für die es zurzeit noch keinen Ersatz gebe, sollten der Industrie weiter zur Verfügung stehen. Das sollte auch für Substanzen gelten, von denen kein Risiko für Mensch und Umwelt ausgehe. PFAS mit Risiko sollten kontinuierlich ersetzt werden, wie es bereits üblich sei. Die Stoffe müssten differenziert und risikobasiert betrachtet werden, sagte ZVEI-Präsident Gunther Kegel.

dpa/EUWID-Nachricht 03.08.2023 (gekürzt),
Redakteur: Alfred Gerber,

Vollständiges Dokument:
<https://www.euwid-wasser.de/news/politik/industrieverbaende-generelles-verbot-von-pfas-chemikalien-gefaehrdet-klimaziele-030823/>

GOETHE **UNIVERSITÄT** **FRANKFURT AM MAIN** **Kontinuierliches Luftmonitoring auf halogenierte Gase**



Das Taunus-Observatorium auf dem Kleinen Feldberg bei Frankfurt am Main beherbergt das neue Messgerät „Medusa“, mit dem sich klimaschädliche F-Gase aufgespürt werden könnten. Foto: Markus Bernards, Goethe-Universität

Viele gasförmige Stoffe mit Halogenen wie Chlor oder Fluor tragen ähnlich wie Kohlendioxid zum Treibhauseffekt bei. Am Taunus-Observatorium auf dem Kleinen Feldberg bei Frankfurt haben Forschende der Goethe-Universität jetzt ein Messgerät in Betrieb genommen, das erstmals in Deutschland kontinuierlich und mit hoher Genauigkeit die Konzentrationen

solcher Gase im Rahmen eines internationalen Netzwerks überwacht. Erste Messergebnisse deuten auf Quellen spezieller fluorierter Gase (F-Gase) auch in Deutschland hin. Die Frankfurter Wissenschaftler:innen betonen, dass die Erfassung von F-Gasen langfristig in das behördliche Luftmessungsprogramm aufgenommen werden sollte.

Aus: Pressemitteilung der Goethe-Universität vom 21.07.2023; vollständiger Text:

<https://aktuelles.uni-frankfurt.de/forschung/neues-messgeraet-der-goethe-universitaet-halogen-klimagase-werden-auch-in-deutschland-ausgestossen/>

Hintergrundinformation: AGAGE:

Weltweites Atmosphärenforschungsprojekt „Advanced Global Atmospheric Gases Experiment“ (<https://agage.mit.edu/>)

nature water Nature Water article: **Predicting microplastic masses in river networks with high spatial resolution at country level**

Microplastics are a ubiquitous contaminant of natural waters, and a lot of field monitoring is currently performed. However, what is missing so far is a general understanding how emissions of microplastics are linked to environmental exposure, especially on larger geographic scales such as countries. Here we coupled a high-resolution microplastic release model with a fate model in rivers and lakes and parameterized it for Switzerland on a country scale to predict masses of microplastics in each river section for seven different polymers. The results show that catchment characteristics, for example, distribution of releases within the catchment, location and size of lakes or river connections, are as important as polymer properties such as density. There is no simple linear function of microplastic retention within a catchment in dependency of river length to the outlet. Instead, we found that different catchments cover a wide range of retained fractions for microplastics. Consequently, we argue that the availability and use of spatially distributed release data and performing modelling on high spatial resolution is of importance when estimating concentrations of microplastics in large areas such as countries.

D. Menekes, B. Nowack, *Nature Water* 2023, 1, 523–533 (Open Access)



UN-Plastikkonferenz meldet Fortschritte

In der zweiten Verhandlungsrunde des UN-Plastikabkommens in Paris vom 29. Mai bis zum 2. Juni einigten sich fast 170 Staaten darauf, bis zur nächsten Konferenz in Kenia einen rechtsverbindlichen Entwurf für ein Abkommen vorzulegen. Das teilten die UN am Samstag nach Ende des Treffens mit. [...] Umweltschützern geht das nicht weit genug. "Am Ende konnten sie sich nur auf einen Minimalkompromiss einigen", sagte die Expertin für Ressourcenschutz bei Greenpeace, Viola Wohlgemuth, und ergänzte: „Alle inhaltlich schwierigen Verhandlungen wurden nach endlosen Verzögerungstaktiken der Plastiklobby abermals verschoben.“ Besonders Saudi-Arabien, China und die USA hätten zusammen mit der petrochemischen Industrie alles darangesetzt, ein wirksames globales Abkommen zu untergraben.

UN: Plastikmüll im Meer könnte sich bis 2040 mehr als verdoppeln

Nach UN-Angaben nimmt die Kunststoffverschmutzung rapide zu. Ohne Gegenmaßnahmen könnte sich demnach die Menge an Kunststoffabfällen in den Meeren und anderen Gewässern von jährlich etwa 9 bis 14 Millionen Tonnen im Jahr 2016 auf voraussichtlich 23 bis 37 Millionen Tonnen pro Jahr bis 2040 mehr als verdoppeln. Bis 2024 wollen die UN daher eine Konvention erarbeiten, in der verbindliche Regeln und Maßnahmen festgelegt werden, die den gesamten Lebenszyklus von Plastik betreffen. Das Pariser Treffen war die zweite von fünf zwischenstaatlichen Verhandlungsrunden für ein weltweites Abkommen. Daran nahmen UN-Mitgliedstaaten sowie Nicht-regierungsorganisationen, Wissenschaftler und Gewerkschaften teil.

dpa, 03.06.2023, 12:27 Uhr



UNEP Technical Report: Chemicals in Plastic

The "Chemicals in Plastics: A Technical Report" aims to inform the global community about the often-overlooked chemical-related issues of plastic pollution, particularly their adverse impacts on human health and the environment as well as on resource efficiency and circularity. Based on compelling scientific evidence, it further highlights the urgent need to act and outlines possible areas for action. It also aims to support the negotiation process to develop the instrument on plastic pollution based on United Nations Environment Assembly resolution 5/14. The report outlines a set of credible and publicly available scientific studies and initiatives focused on chemicals in plastics and the science-policy interface.

The report was developed by UNEP in cooperation with the Secretariat of the Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, the Rotterdam Convention on the Prior Informed Consent Procedure for Certain Hazardous Chemicals and Pesticides in International Trade, and the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, with lead authors from the International Panel on Chemical Pollution, as well as contributions from key experts.

Some key findings

- Based on the latest studies, more than 13,000 chemicals have been identified as associated with plastics and plastic production across a wide range of applications.
- Ten groups of chemicals (based on chemistry, uses, or sources) are identified as being of major concern due to their high toxicity and potential to migrate or be released from plastics, including specific flame retardants, certain UV stabilizers, per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs), phthalates, bisphenols, alkylphenols and alkylphenol ethoxylates, biocides, certain metals and metalloids, polycyclic aromatic hydrocarbons, and many other non-intentionally added substances (NIAS).
- Chemicals of concern have been found in plastics across a wide range of sectors and products value chains, including toys and other children's products, packaging (including food contact materials), electrical and electronic equipment, vehicles, synthetic textiles and related materials, furniture, building materials, medical devices, personal care and household products, and agriculture, aquaculture and fisheries.
- Chemicals of concern in plastics can impact our health and our environment: Extensive scientific data on the potential adverse impacts of about 7,000 substances associated with plastics show that more than 3,200 of them have one or more hazardous properties of concern.
- Women and children are particularly susceptible to these toxic chemicals. Exposures can have severe or long-lasting adverse effects on several key period of a women's life and may impact the next generations. Exposures during fetal development and in children can cause, for example, neurodevelopmental / neurobehavioral related disorders. Men are not spared either, with latest research documenting substantial detrimental effects on male fertility due to current combined exposures to hazardous chemicals, many of which are associated with plastics.
- Chemicals of concern can be released from plastic along its entire life cycle, during not only the extraction of raw materials, production of polymers and manufacture of plastic products, but also the use of plastic products and at the end of their life, particularly when waste is not properly managed, finding their way to the air, water and soils.
- Existing evidence calls for urgent action to address chemicals in plastics as part of the global action on plastic pollution, to protect human health and the environment, and transition to a toxic-free and sustainable circular economy.

UNEP acknowledges the financial support from the Government of Norway, the Government of Sweden and the Government of Switzerland, for the development of the report.

(UNEP, 03 May 2023, further information at <https://www.unep.org/resources/report/chemicals-plastics-technical-report>)

Statement of the NGO “GAIA”: New UNEP report sparks controversy ahead of global plastics treaty negotiations

Civil Society, Academics, and Frontline Groups Denounce Promotion of Burning Plastic Waste in Cement Kilns

New York, NY, USA– Today (May 16) the United Nations Environment Programme (UNEP) released its Spotlight report, which is meant to help national governments negotiate a new, global treaty to end plastic pollution. The second round of negotiations on the development of the Global Plastics Treaty (INC-2) will take place in Paris, France on May 29-June 2. The report was prepared in part by Systemiq, a consultancy firm, and the University of Portsmouth.

Civil society organizations, academics, and frontline groups are expressing their concern over the report's promotion of burning plastic waste in cement kilns as a key strategy in the design and implementation of the Global Plastics Treaty.

“Burning plastic waste in cement kilns is a ‘get out of jail free card’ for the plastic industry to keep ramping up plastic production by claiming that the plastic problem can be simply burned away,” says Dr. Neil Tangri, Science and Policy Director at Global Alliance for Incinerator Alternatives (GAIA). “Not only does this pose a grave climate and public health threat, it also undermines the primary goal of the global plastic treaty –putting a cap on plastic production.” Widespread burning of waste in cement kilns would create a “lock-in effect,” perversely creating demand for cheap plastic waste for fuel that would defy global efforts towards restricting plastic production.

The climate impacts from the cement industry are already devastating – 8% of the world's carbon dioxide is from cement production. Widespread burning of waste in cement kilns would replace one form of fossil fuel with another. 99% of plastic is made from fossil fuels, and according to a UNEP report, burning one tonne of plastic waste releases roughly the equivalent greenhouse gas emissions.

The cement industry is known to be poorly regulated, making it one of the dirtiest types of facilities. Many living near these sites are alarmed at UNEP's backing of this toxic strategy.

“To tackle the plastic crisis, waste should not be burned, but its production should be drastically reduced, and single-use plastics should be banned,” says Larisa de Orbe of the Mexican environmental justice groups Red de Acción Ecológica and the Colectiva Malditos Plásticos. “Environmental authorities in Mexico and the Human Rights Rapporteur on Toxic Substances have recognised that the burning of waste in cement kilns has caused environmental disaster and the violation of human rights in the territories and communities near these activities.”

Between 2018-2021 imports of plastic waste into Mexico has risen by 121%, a significant portion of which is suspected to be burned in cement kilns, which operate with few controls or emissions monitoring systems.

“To promote the burning of plastic waste in cement kilns is an irresponsible choice that has significant health implications for the communities living nearby. Burning plastic waste releases dioxins that stay in the environment forever, and are linked to cancers, reproductive, and developmental impairments. These are the very same chemicals that are threatening the residents of East Palestine, Ohio,” states Dr. Linda S. Birnbaum Scientist Emeritus and Former Director of the National Institute of Environmental Health Sciences and National Toxicology Program and Scholar in Residence at the Nicholas School of the Environment, at Duke University.

Burning plastic in cement kilns has increasingly been used as a greenwashing tactic by the plastic and consumer-facing industries under the guise of “recycling.” For example, an investigative report from Bloomberg showed that the majority of plastic waste the UK supermarket chain Tesco collected for recycling was ending up in cement kilns in Poland. One of the largest plastic manufacturers, Dow Chemical, created a program in parts of the United States to collect “hard-to-recycle” plastics for “advanced recycling,” which an investigation by Reuters showed was primarily being sent to a cement kiln.

Reuters also found that multiple big consumer brands like Unilever, Coca-Cola, and Nestle were funding projects to burn their plastic waste in cement kilns, primarily in low-income countries in the Global South without the capacity to monitor and enforce pollution controls. All three companies have been identified in Break Free From Plastic brand audits as the top 5 plastic polluting companies on earth for five years running.

There is little to no transparency around who is financing the work by the consulting firm Systemiq around the plastics treaty negotiations.

Link:
<https://www.no-burn.org/new-unep-report-sparks-controversy-ahead-of-global-plastics-treaty-negotiations/>



UBA-Pressemitteilung 27/2023: Wo gespritzt wird, nehmen Bäche Schaden

Trotz umfangreicher Zulassungsprüfung und strengen Auflagen gelangen Pestizide aus der Landwirtschaft in umweltschädlichen Mengen in kleine Gewässer

[14.08.2023] Eine neue Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes zeigt, dass die Pestizidbelastung von Kleingewässern dort besonders hoch ist, wo viele Pestizide auf den umliegenden Äckern eingesetzt werden. In 80 Prozent der untersuchten Bäche in der Agrarlandschaft Deutschlands überschritten die gemessenen Pestizide die für Tiere und Pflanzen festgelegten Grenzwerte. „Das Kleingewässermonitoring zeigt deutlich, dass unsere Gewässer nicht ausreichend vor Belastungen, insbesondere durch Pflanzenschutzmittel-Rückstände, geschützt sind.“ sagt Dirk Messner, Präsident des Umweltbundesamtes. Trotz der bereits existierenden Umweltauflagen im Rahmen der Pflanzenschutzmittel-Zulassung sind wir in Deutschland weit vom Ziel der „unbelasteten Gewässer in gutem ökologischem Zustand“ entfernt.

Benötigt werden zukünftig ein regelmäßiges Monitoring kleiner Gewässer und systematisch erhobene Pflanzenschutzmittel-Anwendungsdaten, um die Umweltauswirkungen landwirtschaftlich genutzter Pestizide und die Wirksamkeit von Schutzmaßnahmen messen und verbessern zu können. Schon jetzt zeigen die Ergebnisse, dass bewachsene Gewässerrandstreifen zum Schutz der Gewässer überall eingerichtet werden sollten.

Vollständige Pressemitteilung und weitere Informationen:
<https://www.umweltbundesamt.de/presse/pressemitteilungen/wo-gespritzt-wird-nehmen-baeche-schaden>

UBA-Texte 63/2023: Belastung von kleinen Gewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – TV1 Datenanalyse zur Pilotstudie Kleingewässermonitoring 2018/2019.

Download:
<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/belastung-von-kleinen-gewaessern-in-der-0>

Neue Studie zur Beeinflussung der aquatischen Fauna durch Einleitung geklärter Abwässer



Flushing away the future: The effects of wastewater treatment plants on aquatic invertebrates

Abstract. Wastewater treatment plants (WWTP) are essential infrastructure in our developing world. However, with the development and release of novel entities and without modern upgrades, they are ineffective at fully removing micropollutants before treated effluents are released back into aquatic environments. Thus, WWTPs may represent additional point source impacts to freshwater environments, further pressuring aquatic fauna and already vulnerable insect communities. Previous studies – mostly focusing on single WWTPs – have shown general trends of freshwater invertebrate communities becoming dominated by pollution tolerant taxa. To expand on these findings, the current study is the first to comprehensively investigate data on the effects of 170 WWTPs on invertebrate taxonomic composition. We compared data for several diversity and pollution indices, as well as the taxonomic composition both upstream and downstream of the WWTPs (366 sampling sites). In terms of abundance, the three most frequent and negatively impacted orders were the Plecoptera, Trichoptera and Gastropoda, while the Turbellaria, Hirudinea and Crustacea increased in abundance. Although strong changes in community composition were observed between upstream and downstream sites (mean species turnover of 61%), commonly used diversity indices were not sensitive to these changes, highlighting their potential inadequacy in accurately assessing ecological health. Our results indicate that WWTPs change downstream conditions in favour of pollution tolerant taxa to the detriment of sensitive taxa. Order-level taxonomic responses can be informative but should be interpreted with caution, since they can be driven by a few taxa, or opposing responses of species in the same group can result in an overall low order-level response. Upgrading WWTPs via additional treatment steps or merging may be beneficial, provided upstream sections are unimpacted and/or are in a good chemical and structural condition.

D. Enns et al, Water Res., Volume 243, 1 September 2023, 120388,
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120388>

Umwelt
Bundesamt

Neue Trinkwasser- verordnung in Kraft getreten

Das Bundesministerium für Gesundheit hat die TrinkwV unter Mitarbeit des UBA umfassend neu strukturiert und neue europäische Regelungen zum Schutz des Trinkwassers umgesetzt. Die zweite novellierte Fassung der Verordnung, die am 24.06.2023 in Kraft trat, sorgt dafür, dass unser Trinkwasser auch weiterhin bedenkenlos und ohne Gefahren für die Gesundheit genutzt werden kann.

Mit der Verankerung eines risikobasierten Trinkwasserschutzes setzt die novellierte TrinkwV eine zentrale Vorgabe der EU-Trinkwasserrichtlinie um. Wasserversorger sind künftig verpflichtet, frühzeitig potenzielle Risiken und Gefahren für die Wasserversorgung zu erkennen, um angemessen darauf reagieren zu können. Die neue Strategie basiert auf einer Risikoabschätzung der gesamten Wasserversorgungskette von der Wassergewinnung und -aufbereitung über die Speicherung und Verteilung bis hin zur Trinkwasserentnahme und ist auf Prävention ausgerichtet.

Mit der neuen TrinkwV wird die chemische Überwachung des Trinkwassers neben den Stoffen Bisphenol A, Chlorat, Chlorit, Halogenessigsäuren (HAA-5) und Microcystin-LR – einem Toxin von Cyanobakterien – auch auf die Industriechemikaliengruppe der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) ausgeweitet, von denen einige bis in das Trinkwasser vordringen. [...].

Der neue Grenzwert für PFAS wird in zwei Stufen eingeführt. Ab dem 12. Januar 2026 gelten 0,1 µg/L als Summengrenzwert für eine Gruppe von 20 trinkwasserrelevanten PFAS-Substanzen. Für vier spezielle Substanzen aus der PFAS-Gruppe (PFHxS, PFOS, PFOA, PFNA) sieht die TrinkwV ab 2028 zusätzlich einen Grenzwert von 0,02 µg/L für die Summe aus diesen Verbindungen vor.

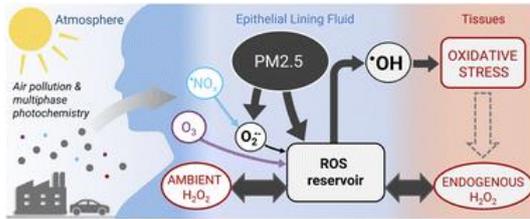
Künftig müssen alte Bleileitungen grundsätzlich bis zum 12. Januar 2026 ausgetauscht oder stillgelegt werden. Das Schwermetall Blei ist auch in sehr niedrigen Aufnahmemengen gesundheitsgefährdend. In Deutschland sind Wasserleitungen aus Blei kaum noch ein Problem. Der niedrige Grenzwert von maximal 10 µg/L kann von Trinkwasser, das durch Bleirohre fließt, in der Regel nicht eingehalten werden. Darüber hinaus senkt die TrinkwV die bestehenden Grenzwerte für die Schwermetalle Chrom, Arsen und Blei zeitlich versetzt ab.

(Gekürzte UBA-Pressemitteilung 22/2023 vom 23.06.2023; vollständiger Text:

<https://www.umweltbundesamt.de/presse/pressemitteilungen/neue-trinkwasserverordnung-sicherheit-hohe-qualitaet>)

TrinkwV: <https://www.recht.bund.de/bgbl/1/2023/159/VO.html>

Neue Forschungsergebnisse zur Wechselwirkung zwischen reaktiven Sauerstoffspezies und Luftfeinstaub



Air pollution is a major health risk, but the underlying chemical mechanisms are not yet well understood. Fine particulate matter (PM_{2.5}) and gaseous pollutants can generate reactive oxygen species (ROS) in the epithelial lining fluid (ELF), and hydrogen peroxide (H₂O₂) is the most abundant ROS in the human body. Here, we show that H₂O₂ concentrations in the ELF may be primarily determined by the release of endogenous H₂O₂ and the inhalation of ambient gas-phase H₂O₂, while the chemical production of H₂O₂ through inhaled PM_{2.5} is less important. The production of hydroxyl radicals ([•]OH), however, was strongly correlated with Fenton chemistry of PM_{2.5} in the model calculations. Hence, our findings suggest that the adverse health effects of PM_{2.5} may not be primarily related to direct chemical production of H₂O₂, but rather to the conversion of peroxides into more reactive species such as the [•]OH radical, or the stimulation of biological ROS production. The analysis highlights remaining uncertainties in the relevant physical, chemical and biological parameters, suggesting a critical reassessment of current paradigms in elucidating and mitigating the health effects of different types of air pollutants.

E. Dovrou et al.: Influence of ambient and endogenous H₂O₂ on reactive oxygen species concentrations and OH radical production in the respiratory tract.

Environ. Sci.: Atmos., 2023, 3, 1066-1074



Hohe Rückstände: Foodwatch für Verbot von Insektizid Acetamiprid

Die Verbraucherschutzorganisation Foodwatch hat wegen hoher Rückstände in Lebensmitteln ein Verbot des Insektizids Acetamiprid gefordert. Das Pestizid werde in Deutschland immer häufiger in Obst und Gemüse festgestellt, etwa in Spinat oder Paprika.

Foodwatch erklärte, die Belastung von Obst und Gemüse mit Acetamiprid habe sich in den vergangenen Jahren mehr als verdreifacht. Das gehe aus Daten der deutschen Lebensmittelüberwachungsbehörden hervor. Demnach wurden im Jahr 2012 bei 2,1 Prozent aller auf Acetamiprid getesteten Lebensmittelproben Rückstände von Acetamiprid gefunden. 2021 habe dieser Anteil dann bei 7,4 Prozent gelegen. Sehr häufig wurde der Wirkstoff den Angaben zufolge bei den Proben in Deutschland in Süßkirschen, Pomelos, Zucchini, Auberginen, Spinat und Paprika entdeckt.

In Frankreich ist Acetamiprid bereits seit Jahren verboten, in den anderen EU-Mitgliedsstaaten ist es jedoch zugelassen. Foodwatch verwies auf Studien, denen zufolge Rückstände des Mittels, das zur Gruppe der Neonicotinoide gehört, in Gehirnen von Kindern und Erwachsenen nachgewiesen wurden. Die NGO forderte, die Zulassung von Acetamiprid zurückzuziehen, "bis alle Studien in die Überprüfung einbezogen und strenge gesetzliche Grenzwerte festgelegt seien".

(BR24, 30.06.2023, 13:20 Uhr:

<https://www.br.de/nachrichten/deutschland-welt/insektizid-rueckstaende-bei-obst-und-gemuese-foodwatch-fuer-verbot-von-acetamiprid> ,TieTyUo)

Unsere neuen Mitglieder

Neuaufnahmen in die Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie vom 24.05. - 17.08.2023

Aichinger, Michaela, FG-Eintritt: 28.06.2023

Dumrauf, Viktoria FG-Eintritt: 07.08.2023

Feldl, Sofia, FG-Eintritt: 28.06.2023

Fenrich Arne, FG-Eintritt: 05.07.2023

Hättasch, Julius, FG-Eintritt: 06.06.2023

Greitmeier, Tim, FG-Eintritt: 06.06.2023

Gültekin, Eren, FG-Eintritt: 19.06.2023

Kissel, Holger, FG-Eintritt: 06.06.2023

Mergard, Niklas FG-Eintritt; 16.06.2023

Okur, Koray, FG-Eintritt: 19.07.2023

Punke, Maren, FG-Eintritt: 12.07.2023

Schneider, Erna, FG-Eintritt: 30.05.2023

Schubert, Erik, FG-Eintritt: 25.07.2023

Sulimma, Vivien, FG-Eintritt: 06.07.2023

Vlasic, Marija, FG-Eintritt: 07.08.2023

Geburtstage

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

Geburtstagsliste Oktober bis Dezember 2023

60 Jährige

Dipl.-Ing. Hans-Heinrich Bigge, Geburtstag 12.10.1963

PD Dr. Wolfgang Körner, Geburtstag 29.11.1963

65 Jährige

Dr. João Carreiro, Geburtstag 05.10.1958

Dr. Manfred Streicher, Geburtstag 7.10.1958

Prof. Dr. Katharina Al-Shamery, Geburtstag 19.10.1958

Dr. Felix, Endres, Geburtstag 28.11.1958

Prof. Dr. Maria Fürhacker, Geburtstag 8.12.1958

Dr. Wolf-Ulrich Palm, Geburtstag 14.12.1958

70 Jährige

Dr. Ursula Biermann, Geburtstag 30.11.1953

80 Jährige

Dr. Martin Elhardt, Geburtstag 3.10.1943

Dipl.-Paed. Hans-Joachim Korb, Geburtstag 5.11.1943