



Mitteilungen der Fachgruppe

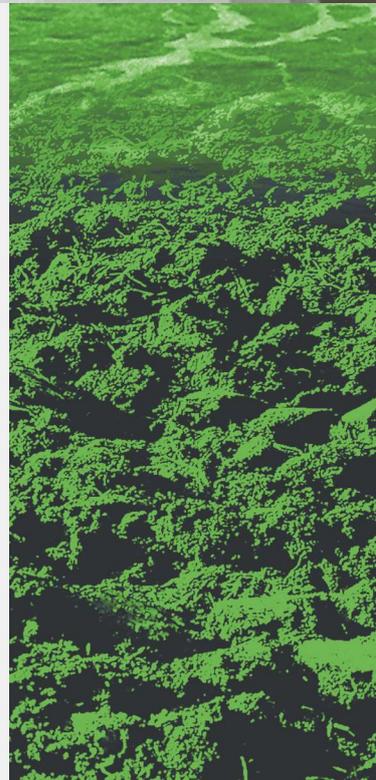
Umweltchemie und Ökotoxikologie

Gesellschaft Deutscher Chemiker

- Editorial: Licht im Dunkel
- Non-target Screening mit PF Δ Screen
- PCB-Belastung von Grubenwässern
- Reifenabrieb aus Umweltproben / Kunststoffrecycling
- Klärschlamm: vom Abfall zum Rohstoff
- Pflanzenschutzmittel-Rückstände in kleinen Gewässern
- Kurz vorgestellt: ISEGA Umweltanalytik GmbH Hanau
- Ergänzungen zur GDCh-Stellungnahme zum PFAS-Beschränkungsvorschlag
- Tagungen, Kurznachrichten und Personalien



1/2024



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:

Allegorie der Liebe zur Wahrheit, Bohuslav Schnirch, Prag 1889
(Quelle: www.kunstbeziehung.de)

Editorial

- 2 Das Licht im Dunkel

Originalbeiträge

- 4 **J. Zweigle et al.:** Priorisierung und Identifizierung von PFAS mittels automatisierter Datenanalyse im Non-target Screening durch PFAScreen
- 10 **K. L. Hitzfeld et al.:** Pflanzenschutzmittel-Rückstände in kleinen Gewässern der Agrarlandschaft – Handlungsbedarf besteht weiter
- 13 **K. Wiltshka et al.:** Belastung von Grubenwässern durch polychlorierte Biphenyle (PCB)
- 19 **A. R. Vogel et al.:** Gewinnung von Reifenabrieb aus Umweltproben durch Dichteabtrennung mit NaI-Schwerlösung als mögliches Referenzmaterial für umweltrelevante Prozessstudien – Exemplarische Testungen an einer Gewässerprobe
- 24 **H. Wiesinger et al.:** Sicheres und nachhaltiges Recycling braucht Kontrollen und mehr Transparenz – eine Fallstudie zu PVC-Bodenbelägen
- 28 **K. G. Steinhäuser et al.:** Klärschlamm: vom schadstoffbelasteten Abfall zum Wertstoff

Kurz vorgestellt

- 40 ISEGA Umweltanalytik GmbH, Hanau

Aus der Fachgruppe

- 42 Ergänzungen zur GDCh-Stellungnahme zum PFAS-Beschränkungs-vorschlag der ECHA
- 45 Aktuelles aus der JUCÖT
- 45 Bericht von der Sitzung des FG-Arbeitskreises „Chemikalienbewertung“ am 22. November 2023
- 46 Berichte von den Sitzungen des Fachgruppenvorstands im Zeitraum August 2023 bis Februar 2024

Informationen

Tagungen

- 47 „PFAS 2024“ – Ubiquitäre Belastung und neue Regulierungsansätze, 9. – 10. 04. 2024, Augsburg
- 47 UBA-Tagung „Bodenindikatoren im Kontext zur Klimaanpassung und zum Bodenschutz“, 17. - 18. 04. 2024, Dessau
- 48 AK-Boden-Workshop: „Aktuelle Entwicklungen bei der Untersuchung und Bewertung von PAK-Belastungen in urbanen Böden“, Frankfurt a. M., 03. – 04. 06. 2024
- 48 Gemeinsamer Workshop der FG-AK „Erfassung und Bewertung von Stoffen in der Umwelt“, 17. – 19. 06. 2024, Schmallingberg
- 48 Symposium „International Biodeterioration and Biodegradation“, 9. – 12. 09. 2024, Berlin
- 48 6. Mühlheimer Wasseranalytisches Seminar, 10. – 11. 09. 2024
- 49 26. DECHEMA-Symposium „Strategien zur Sanierung von Boden und Grundwasser“, 25. – 26. 11. 2024, Frankfurt a. M.

Kurznachrichten

- 49 Ausstieg aus fossilen Brennstoffen könnte mehr als fünf Millionen Todesfälle verhindern
- 50 MPI-Studie: Die Form zählt: Wie Mikroplastik es bis in die Arktis schafft
- 50 EU-Commission withdraws law on chemical pesticide use after protest
- 51 EU-Horizon Research Project ENDOMIX
- 51 IPA entwickelt neue Biomonitoring Verfahren zur Gefährdungs- und Risikobeurteilung von Neonikotinoiden

Personalien

- 52 Eintritte in die FG 25.11.2023- 04.03.2024
- 52 Geburtstage 2. Quartal 2024

Das Licht im Dunkel

Der bekannte Astrophysiker und Naturphilosoph Harald Lesch hat vor einigen Jahren in einer Folge seiner Sendung „Terra X Lesch & Co“ über die Art, wie Wissen geschaffen wird, philosophiert.[1] Dabei kommt alles auf die Information an, wie sie generiert wird und auch wie aktuell sie ist. Denn am Ende sollte die Erkenntnis oder die faktenbasierte Wahrheit stehen. Der Weg dahin ist jedoch oft weit und nicht immer linear. Das lässt uns zu der Frage kommen:

Was ist „die Wahrheit“?

Mit der Frage nach einer Definition der Wahrheit haben sich über die Jahrhunderte zahlreiche Denker wie Aristoteles, von Aquin, Kant, Hegel, Gödel oder Wittgenstein und viele andere mehr befasst und sind dabei zu sehr unterschiedlichen Auslegungen gekommen.

Befassen wir hier nun mal anhand eines sehr einfachen Beispiels mit der wissenschaftlichen Wahrheit: Jemand beschreibt einen Apfel in Form, Farbe und allen Einzelheiten. Jeder weiß nun aus dem gelehrten Wissen und aus eigener Erfahrung, dass das beschriebene Objekt ein Apfel ist. Wir haben gelernt, was ein Apfel ist, von unseren Eltern oder anderen Menschen, mit denen wir in frühen Jahren Umgang hatten, und wir sind uns mit anderen Menschen darüber einig, was ein Apfel ist und welches seine Eigenschaften sind. Ein solches Beispiel ist im Prinzip trivial. Heutige Vorgänge zu wissenschaftlichen Erkenntnissen sind oft langwieriger und sehr viel arbeitsintensiver als die Beschreibung eines Apfels. Man kann den Eindruck gewinnen, dass die einfachen wissenschaftlichen Probleme schon – überwiegend gelöst – in Lehrbüchern stehen und dass die aktuellen Problemstellungen eher einer komplexen und somit auch komplizierten Variante angehören. Oft sind die akuten Problemstellungen auch nicht einfach erkennbar. Um sie zu erkennen, zu beschreiben und letztlich zu einer Lösung zu gelangen, bedarf es des wissenschaftlichen Prozesses von Beobachtung, Hypothese, Überprüfung und verfeinerter Hypothese – bis am Ende hoffentlich die Erkenntnis steht.

Robert M. Pirsig beschrieb den wissenschaftlichen Prozess vor rund 50 Jahren in seinem eher philosophischen Werk „Zen and the art of motorcycle maintenance“[2] als einen immerwährenden, sich immer wieder neu überprüfenden Prozess, bei dem Wissenschaftler und Wissenschaftlerinnen eine Hypothese in einem Experiment überprüfen und über dessen Ergebnisse die Hypothese validieren, verfeinern oder – in einem neuen Experiment – einer erneuten Überprüfung unterziehen. Schlussendlich versuchen wir Wissenschaftler aus den Erkenntnissen der Beobachtung der Wirklichkeit, der Experimente und der kritischen Diskussion darüber eine stichhaltige Erkenntnis zu gewinnen. Am Ende stehen wissenschaftliche anerkannte und überprüfbare Wahrheiten.

Wissenschaftliche Erkenntnis ist ein hohes Gut und wir haben gerade ein fantastisches Beispiel erlebt, wie schnell und wie gut wissenschaftliche Erkenntnisse sich in der Verbesserung der Lebensbedingungen für alle Menschen niederschlagen können. Wer hätte vor nicht einmal fünf Jahren geglaubt, dass eine Pandemie die Welt in einem solchen Maße erschüttert, wie es die Corona-Pandemie geschafft hat. Und trotz aller Zweifel haben die Erkenntnisse von hervorragenden Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern dazu geführt, das Virus schnell zu identifizieren und einen Schnelltest zu entwickeln, der in milliardenfacher Menge leicht hergestellt werden konnte. Und dann wurden wirksame Impfstoffe in sehr großer Menge in einem Zeitrahmen entwickelt, geprüft, hergestellt und verabreicht, den niemand sich hätte erträumen können. Liebe Leser, wer hätte vor fünf Jahren geglaubt, dass so etwas passieren könnte? Das war eine Sternstunde der Wissenschaft.

Leider müssen wir hier den Bogen zu einem weniger rühmlichen Thema finden. Die GDCh hat im September 2023 eine Stellungnahme veröffentlicht, die die Nutzung von per- und polyfluorierten Verbindungen (PFAS) betrifft. In diese Stellungnahme ist nur eine Auswahl der in der GDCh verfügbaren Expertise eingeflossen, dies führte dazu, dass die Problematik nicht ausreichend differenziert und einseitig dargestellt wurde.

Denn die Datenlage gibt aus toxikologischer und ökotoxikologischer Sicht Grund zur Besorgnis. Wir alle wissen, dass der menschliche Organismus ein sehr komplexes System ist und die genauen Auswirkungen darauf einer großen Bandbreite an Parametern unterliegen. Daher sind konkrete Toxizitätswerte oder Wirkmechanismen oftmals noch nicht bekannt oder werden immer noch überprüft. Im Forschungsfeld der PFAS gibt es verschiedene Arbeiten, teilweise zusammengefasst in einer PFAS-Tox Datenbank, die allen Kolleginnen und Kollegen die Möglichkeit nach einer einfachen Literatursuche ermöglichen soll. Dort sind zahlreiche Studien über die Auswirkungen von 29 verschiedenen per- und polyfluorierten Verbindungen beschrieben.[3] Die Ergebnisse verschiedener renommierter Kollegen und Kolleginnen zeigen gleichzeitig, dass in Lebensmitteln wie Reis oder auch in einer Vielzahl von Tieren, egal ob zu Wasser, an Land oder in der Luft, eine zunehmende Anreicherung von fluorierten Verbindungen zu finden sind.[4] Wenn viele Indizien bei Stoffen mit dieser Persistenz nun schon darauf hindeuten, dass die Gruppe auf verschiedenen Arten mit dem menschlichen Organismus interagieren kann, darf das Vorsorgeprinzip nicht einfach umgangen werden.

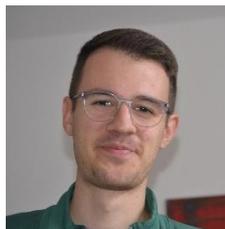
Die unterschiedlichen Auffassungen zu dem Thema auch innerhalb der GDCh vertretenen Fachexpertisen an der oben genannten Stellungnahme war für Außenstehende nicht offensichtlich. Diese nehmen die unter dem Logo der GDCh

publizierten Erkenntnisse als „Wahrheit“ auf. Auch wenn die GDCh den auf die Veröffentlichung folgenden Diskussionsprozess innerhalb der Gesellschaft transparent auf ihrer Homepage darstellt und die Ergänzungen aus den betroffenen Strukturen in die Nachrichten aus der Chemie aufnahm, bleibt doch die ursprüngliche Stellungnahme unwiderlich als erster Eindruck stehen. Zudem wurde nur dieser erste Teil der GDCh-Position in die öffentliche Beteiligung der Europäischen Chemikalienagentur eingespeist, da der anschließende Diskussionsprozess nach Ende der Fristen stattfand. Für die Zukunft hoffen wir, dass die GDCh mit öffentlichen Stellungnahmen vorsichtiger umgeht und eine breitere Diskussion erlaubt.

In Fällen, bei denen die Wahrheit noch nicht feststeht, weil die Information noch nicht vollständig ist, müssen wir mehr Wissen schaffen. Gleichzeitig müssen wir das Vorsorgeprinzip beachten, auch wenn noch nicht alle Informationen vorhanden sind. Leider gibt es im Bereich der PFAS erste Ergebnisse, die nicht so günstig ausfallen. Lasst sie uns überprüfen und den wissenschaftlichen Prozess durchstehen, ohne vorgefertigte Meinungen und Scheuklappen, so wie es schon der berühmte Astrophysiker Carl Sagan in seinem Buch „The demon-haunted world“^[5] im Untertitel prophezeite, als er die Wissenschaft als die Kerze im Dunkel bezeichnete. Gebt uns die Mittel und die Zeit, um wissenschaftliche Erkenntnisse zu gewinnen. Dann kann die Wissenschaft die gewonnenen Erkenntnisse in Lebensqualität für unsere Mitmenschen umsetzen und auf Dauer erhalten.

Der Vorstand der Fachgruppe
Umweltchemie & Ökotoxikologie

- [1] H. Lesch, in *Terra X Lesch & Co*, <https://www.youtube.com/watch?v=abrUAsgS6el>.
- [2] R. M. Pirsig, *Zen and the Art of Motorcycle Maintenance*, Bantam, **1984**.
- [3] K. E. Pelch, A. Reade, C. F. Kwiatkowski, F. M. Merced-Nieves, H. Cavalier, K. Schultz, T. Wolffe, J. Varshavsky, *Environ. Int.* **2022**, 167.
- [4] a) Y. N. Liu, L. A. D'Agostino, G. B. Qu, G. B. Jiang, J. W. Martin, *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2019**, 121;
b) S. Valsecchi, M. Babut, M. Mazzoni, S. Pascariello, C. Ferrario, B. De Felice, R. Bettinetti, B. Veyrand, P. Marchand, S. Polesello, *Environ. Toxicol. Chem.* **2021**, 40, 658-676;
c) A. Al Zbedy, V. Müller, A. Kindness, R. Ebel, G. J. Norton, J. Feldmann, *Environ.Sci. Pol. Res.* **2023**.
- [5] C. Sagan, *The demon-haunted world*, Ballantine Books, **1996**.



Priorisierung und Identifizierung von PFAS mittels automatisierter Datenanalyse im Non-target Screening durch PFAScreen

Jonathan Zweigle¹ (jonathan.zweigle@uni-tuebingen.de), Boris Bugsel¹ (boris.bugsel@uni-tuebingen.de), Joel Fabregat-Palau² (joel.fabregat-palau@uni-tuebingen.de), Christian Zwiener¹ (christian.zwiener@uni-tuebingen.de)

¹ Umweltanalytik, FB Geowissenschaften, Eberhard Karls Universität Tübingen

² Hydrogeochemie, FB Geowissenschaften, Eberhard Karls Universität Tübingen

Zusammenfassung

Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS) bilden eine weit gefächerte Klasse von anthropogenen Chemikalien mit einzigartigen Eigenschaften, die jedoch in der Umwelt sehr persistent sind. Aufgrund der großen Zahl von PFAS und der limitierten Referenzstandards ist für deren Identifizierung das Non-Target Screening (NTS) mittels hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) unerlässlich. Im NTS ist eine Priorisierung von relevanten Signalen essenziell für eine effiziente Auswertung. Daher haben wir das Tool PFAScreen entwickelt, welches eine automatische zielgerichtete Priorisierung von potenziellen PFAS in HRMS Rohdaten ermöglicht. Um hochfluorierte PFAS von anderen Signalen zu trennen, wurden Techniken wie der neue MD/C-m/C Ansatz, die Kendrick-massendefektanalyse sowie Fragmentmassendifferenzen und diagnostische Fragmente (MS/MS) kombiniert. Der Arbeitsablauf wird anhand kontaminierter Böden und der Identifizierung von über 80 PFAS präsentiert.

Einleitung

Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS) sind eine große Gruppe anthropogener Chemikalien, die mehrere C-F-Bindungen enthalten [1]. Aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften werden sie in unzähligen Alltagsprodukten und sowie in industriellen Prozessen eingesetzt [2]. Die perfluorierten Kohlenstoffketten von PFAS weisen eine intrinsische Persistenz auf, weshalb PFAS und deren Transformationsprodukte (TPs) in der Umwelt nicht in nennenswertem Maße abgebaut werden und global detektierbar sind [3]. Heutzutage reicht die Anzahl von bekannten PFAS von Tausenden bis zu Millionen, je nach Definition und Informationsquelle [4]. Obwohl die Produktion einzelner PFAS global eingeschränkt ist, werden dennoch unzählige neue PFAS mit tendenziell ähnlicher Persistenz produziert [5]. Deshalb sollen PFAS in der Europäischen Union erstmals als Gesamtklasse reguliert werden [6].

Frühere Studien haben vielfach beträchtliche unbekannte Anteile an organisch gebundenem Fluor in Umweltproben aufgezeigt, wenn die Menge an Fluor mit der Targetanalytik verglichen wurde [7,8]. Aufgrund der schieren Anzahl potenziell auftretender PFAS, ist eine umfassende Verwendung analytischer Referenzstandards nicht möglich. Daher ist das Non-Target-Screening (NTS) auf der Grundlage der hochauflösenden Massenspektrometrie (HRMS) für eine umfassende Charakterisierung notwendig [9]. NTS ist in der Regel ein zeit-

aufwändiger und oft auch ein teilweise manueller Prozess, weshalb effiziente Priorisierungstechniken benötigt werden.

Anders als in generischen NTS-Ansätzen erlauben die intrinsischen Eigenschaften von PFAS ab einem gewissen Fluoranteil die Anwendung von effizienten Techniken zu deren Priorisierung [10]. Beispielsweise ist der chemische Massendefekt (MD) von PFAS in der Regel niedriger als der von Kohlenwasserstoffen und wurde deshalb häufig für eine Priorisierung genutzt [11]. Allerdings existiert kein klar abgegrenzter MD-Bereich und hochmolekulare organische Verbindungen mit sehr hohen positiven MD können nicht von PFAS-typischen negativen MD unterschieden werden [12]. Kürzlich wurde ein vielversprechender Ansatz auf der Grundlage der Abschätzung der Kohlenstoffzahl aller detektierten Signale vorgeschlagen [13]. Die Kohlenstoffzahl kann für alle HRMS-Signale leicht aus dem M+1 Isotop und dem ¹²C/¹³C-Verhältnis bestimmt werden. Wenn nun die Masse m sowie der MD auf die Kohlenstoffanzahl normiert wird, erhält man für PFAS hohe m/C-Werte, da ihre Masse von Fluor dominiert wird (m/C ~ 30-50; CF bis CF₂), während typische organische Verbindungen mit ähnlicher Masse von Kohlenstoff dominiert werden (m/C ~ 14-30, CH₂ bis CH₂O), was eine effiziente Unterscheidung ermöglicht. Über die zweite Dimension des MD/C-Verhältnisses kann diese noch verbessert werden. Prinzipielle Vorteile und Limitierungen dieses sogenannten MD/C-m/C-Ansatzes wurden von uns auf Grundlage von etwa 490000 chemischen Formeln (davon ~220000 PFAS) herausgearbeitet. Dabei zeigte sich, dass eine Vielzahl relevanter PFAS effizient priorisiert werden können [14]. Dies ist in Abbildung 1 mittels eines 2D-Histogramms ersichtlich. Die MD/C-m/C-Positionen von über 50000 Features aus HRMS-Daten von PFAS-kontaminierten Böden und beschichteten Papieren verdeutlichen dies anhand der klaren Trennung von potenziell hochfluorierten Verbindungen (Region 3, um m/C ≈ 40, MD/C = 0,002). Dieser Ansatz funktioniert besser, je höher der Fluoranteil in einem Molekül ist und ist daher nicht für Kohlenwasserstoffe mit nur einer einzigen CF₃-Gruppe wie z.B. fluorierte Pharmaka oder Pestizide geeignet.

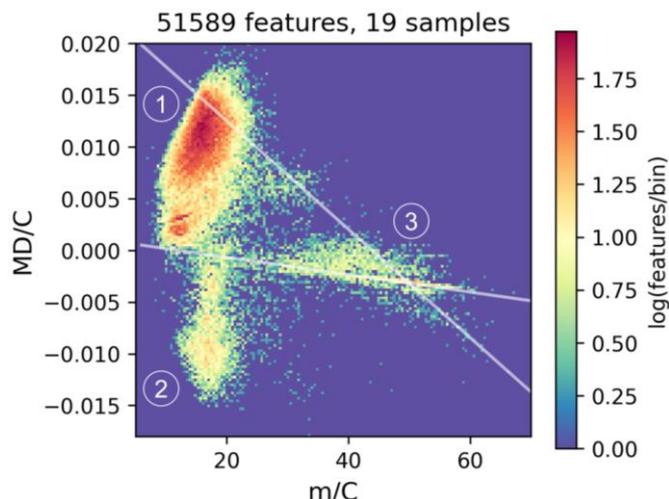


Abb. 1: 2D-Histogramm der Anzahl der Verbindungen (logarithmische Skala) (Dichte an gemessenen Signalen) im MD/C-m/C-Plot von 19 Proben verschiedener Papier- und Bodenextrakte, Standards und Blanks (19 Proben stammen aus [15-17]). Typische organische Verbindungen befinden sich in der Regel unter $m/C = 25$ mit einem deutlich positivem MD/C (Position 1), während bei einer bestimmten H-Anzahl ein MD von $+0,5$ Da überschritten wird, was zu einem mathematisch negativem MD/C führt (Position 2). Stark fluoridierte Verbindungen oder Verbindungen mit anderen schweren Heteroatomen sind stark in erhöhte m/C -Regionen verschoben (Position 3). Damit ist eine klare Trennung möglich. Für Details siehe auch Zweigle et al. [14].

Spezifischere Ansätze wie die Kendrickmassendefekt-Analyse (KMD) zur Detektion homologer Reihen (z.B. CF_2 - oder CF_2O -Wiederholeinheit) sind von großer Bedeutung für PFAS [18]. Weiter wurden häufig Listen PFAS-spezifischer diagnostischer Fragmente (DFs) von MS^2 Daten genutzt [19]. Außerdem können sehr effizient ausgewählte Fragmentmassendifferenzen (auch Neutralverluste genannt; z.B. $\Delta(CF_2)_n$, ΔHF , $\Delta C_n H_3 F_{2n-3}$, etc.) verwendet werden, um PFAS-Fragmente zu detektieren [16]. Der Vorteil von Massendifferenzen besteht darin, dass die Massen der detektierten Fragmente nicht bekannt sein müssen. Das kann im NTS sehr hilfreich sein, wenn neue Verbindungen im Fokus stehen.

Diese spezifischen Techniken sowie das Suspectscreening mit großen Substanzlisten in komplexen Proben sind anfällig für eine hohe Zahl von falsch-positiven Nachweisen, die oft zeit- und aufwändig manuell aussortiert werden müssen.

Wenn nun die Anzahl der Signale durch den MD/C-m/C-Ansatz vor der Anwendung dieser Techniken effizient reduziert wird, kann der NTS-Arbeitsablauf deutlich verbessert werden. Obwohl viele der beschriebenen PFAS-spezifischen Techniken einzeln verwendet wurden, wurden sie selten effizient in Open-Source-Workflows kombiniert.

Um diesem Ziel näher zu kommen und das NTS für PFAS in komplexen Proben zu erleichtern, haben wir das Python-basierte Open-Source-Tool PFAScreen entwickelt. Es ist mit einer einfachen grafischen Benutzeroberfläche (GUI) ausge-

stattet und kann Rohdaten unabhängig vom verwendeten Massenspektrometer verarbeiten. Der PFAScreen-Workflow wird hier anhand von vier PFAS-kontaminierten landwirtschaftlichen Böden aus Südwestdeutschland präsentiert. PFAScreen ist frei verfügbar (<https://github.com/JonZwe/PFAScreen>).

Material und Methoden

Der PFAScreen Workflow

PFAScreen ist ein vollautomatisches Tool zur Detektion und Priorisierung potenzieller PFAS-Features in massenspektrometrischen Rohdaten, das auf Python basiert (Abbildung 2). PFAScreen kann ohne Programmierkenntnisse genutzt werden (Details in Zweigle et al. 2023 [12]). Die MS-Rohdaten müssen mit der MSConvert-Software in das mzML-Format umgewandelt werden [20]. Als Eingangsdaten werden centriodierte Data-Dependent-Aquisition (DDA) mzML-Dateien akzeptiert.

Im ersten Schritt führt PFAScreen über die pyOpenMS Bibliothek eine Featuredetection durch [21, 22]. Dies resultiert in einer Liste von m/z -Werten, Retentionszeiten (RT) und Peakflächen mit bereits zugehöriger $M+1$ -Isotopie. Anschließend werden die MS^2 -Spektren den detektierten Features zugeordnet.

Aktuell kann eine Probe sowie ein Blank prozessiert werden, wobei eine automatische Blankkorrektur durchgeführt wird. Falls eine andere Software für die Featuredetection erwünscht ist, kann auch eine eigene Feature-Liste geladen werden.

In der folgenden PFAS-Priorisierung soll zunächst der MD/C-m/C-Plot manuell inspiziert werden, um sinnvolle Bereiche für eine Priorisierung zu bestimmen (z.B. $m/C > 30$, $MD/C < +0,002$) und um Features zu entfernen, die nicht von Interesse sind.

Dies erlaubt nun KMD-Analyse, MS^2 -Priorisierung sowie das Suspectscreening mit geringeren Falsch-Positiv-Raten. Da PFAScreen in der Regel unter einer Minute benötigt (z.B. für ~4000 Spektren pro Probe), können die Parameter leicht variiert werden, um ihren Einfluss auf das Endergebnis zu testen. Abschließend werden interaktive Plots sowie Tabellen mit den Ergebnissen gespeichert.

Nun können auch die Rohdaten direkt visualisiert werden (Abbildung 2, Punkt 3). Dies beinhaltet Extracted Ion Chromatograms (EICs), MS^1 und MS^2 -Spektren, Überlagerung von theoretischen mit gemessenen Isotopenmustern sowie die Korrelation von EICs, um zusammengehörige Addukte oder In-Source-Fragmente zu clustern.

Bodenextraktion und instrumentelle Analytik

Um PFAScreen vorzustellen, wurden vier PFAS-kontaminierte landwirtschaftliche Böden aus den Regionen Rastatt (R1, R2) und Mannheim (M1, M2) extrahiert und mittels HPLC-QTOF-MS gemessen. Diese landwirtschaftlichen Felder wurden in der

Vergangenheit mit kontaminiertem Papierschlamm beaufschlagt [23]. 5 g getrockneter Boden (40 °C) wurde zweifach mit 10 mL Methanol (MeOH) extrahiert (Ultraschall und 16 h Schütteln). Die Extrakte wurden auf 1 mL angereichert. Anschließend wurden diese mit einem Agilent 1260 Infinity HPLC-System, gekoppelt an ein Agilent 6550 QTOF-Massenspektro-

meter, analysiert (Poroshell 120 EC-C₁₈-Säule). Nach einem 23-minütigen Gradientenprogramm wurde mittels negativer Elektrosprayionization mit 3 Scans/Minute im DDA-Verfahren gemessen. Diverse Blanks und Extraktionskontrollen wurden berücksichtigt. Jede Messsequenz enthielt Standards und Qualitätskontrollen.

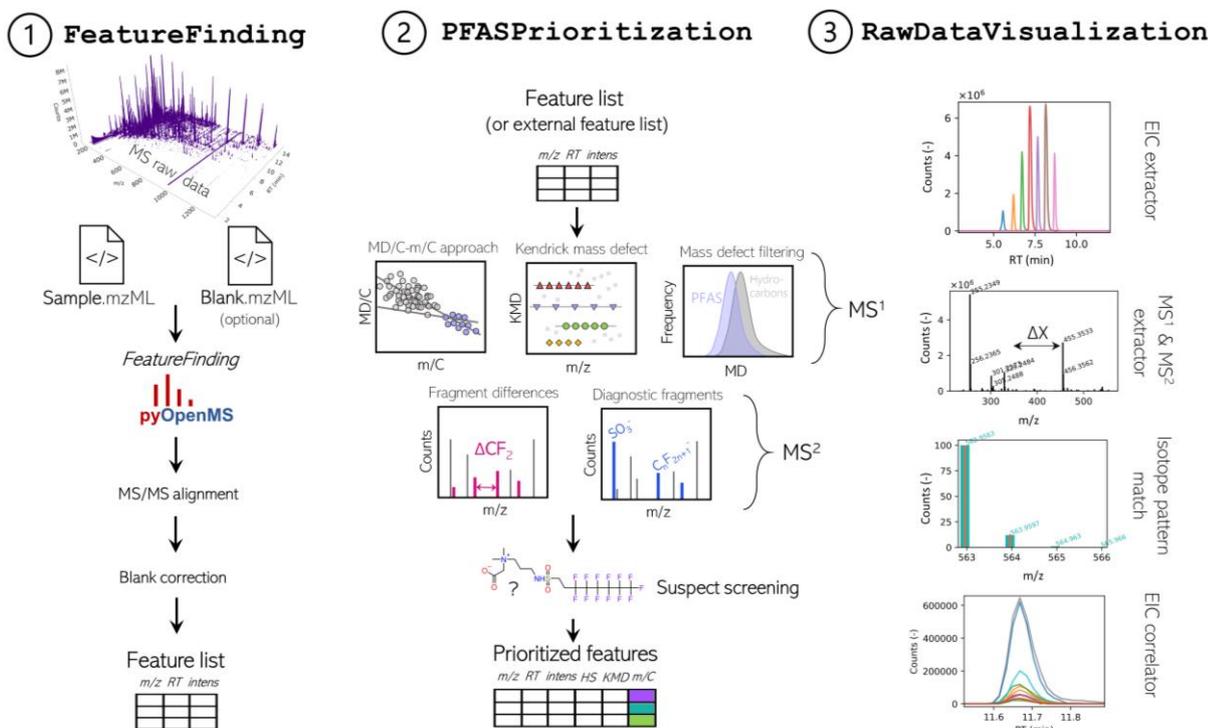


Abb. 2: Schematischer Überblick über den PFAScreen-Workflow.

Ergebnisse und Diskussion

Datenreduktion mittels MD/C-m/C Ansatz

PFAScreen wurde für die Identifizierung von PFAS in den vier Böden genutzt, wobei z.B. in Boden M1 4209 Features (nach Zusammenführung der Isotope) detektiert wurden, welche mit der Blankkorrektur auf 3750 reduziert wurden. Nun wurde der MD/C-m/C Ansatz genutzt, um Features in PFAS-untypischen Regionen zu entfernen. Betrachtet man alle vier Böden gemeinsam (über 12.000 Features), so lässt sich eine klare Trennung zwischen drei oben diskutierten Gruppen von Verbindungen feststellen (Abbildung 3a). Die meisten Features sind um $m/C \approx 16$ verteilt (Abbildung 3b). Dies ist eine typische Region von organischen Verbindungen. Die Akkuranz der Bestimmung der Kohlenstoffzahl hängt vom Peak-Picking-Algorithmus ab, daher sollte immer mit einer gewissen Unsicherheit gerechnet werden. Nichtsdestotrotz liegen ca. 92% aller detektierten Features deutlich unter $m/C = 30$ (z.B. Huminstoffe), weshalb als Grenzwert $m/C = 30$ gewählt wurde. Hochfluorierte PFAS haben in der Regel ein deutlich höheres m/C -Verhältnis (z.B. $m/C_6:2diPAP \approx 49$, $m/CPFOA \approx 51$). Über einen MD/C-Cutoff größer als +0,003 konnten weitere Features entfernt werden, wobei die m/C -Dimension wesentlich effektiver war. Die Kombination von m/C und MD/C führte zum Verbleib von 7,4 % der 12000 Features in den vier Böden.

Identifizierung mittels PFAS-spezifischer Auswertung und Suspectscreening

Aufgrund der starken Datenreduktion (~90%) konnten nun die folgenden Schritte (KMD, Fragmentmassendifferenzen, Suspectscreening) mit niedrigerer Falsch-Positiv-Rate durchgeführt werden. Beispielsweise wurden in Boden M1 ohne m/C -Cutoff 74 (CF_2)_n-basierte homologe Reihen nachgewiesen. Darunter sind auch zahlreiche Falsch-Positive enthalten, was durch ein zufälliges Retentionszeit-Muster im KMD-Plot und extreme KMD-Werte belegt wird (Abbildung 4a). Nach Datenreduktion blieben 26 homologe Reihen übrig (Abbildung 4b). Auch im Suspectscreening wurden die Treffer von 217 auf 176 reduziert. Dies trifft auch auf diverse MS²-Spektren zu, welche mittels der Massendifferenzen und diagnostischer Fragmente detektiert wurden.

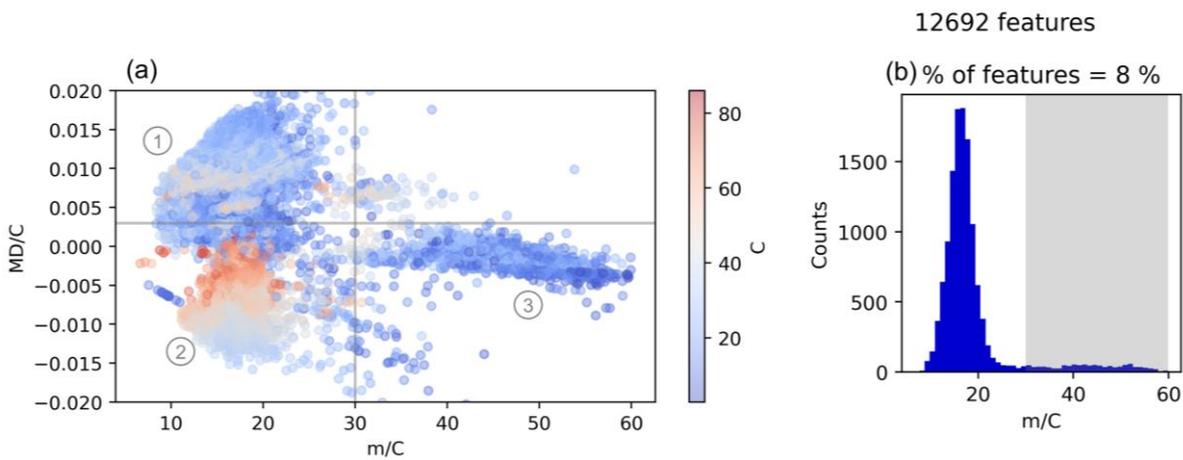


Abb. 3: Datenreduktion durch den MD/C-m/C-Ansatz. (a) MD/C-m/C-Plot für alle detektierten Features (12692) in den vier Bodenextrakten. Potenzielle PFAS (3) sind deutlich von typischen organischen (1) und höhermolekularen Verbindungen (2) getrennt, welche einen MD von +0,5 erheblich überschreiten (Umklappen durch mathematisches Runden). Die Anzahl der Features wird über den MD/C-m/C Cutoff auf 7,4 % reduziert (graue Linien in a). (b) Ein Histogramm über die m/C-Dimension verdeutlicht die Stärke des Ansatzes. Der PFAS-relevante m/C-Bereich (8% aller Features) ist grau hinterlegt.

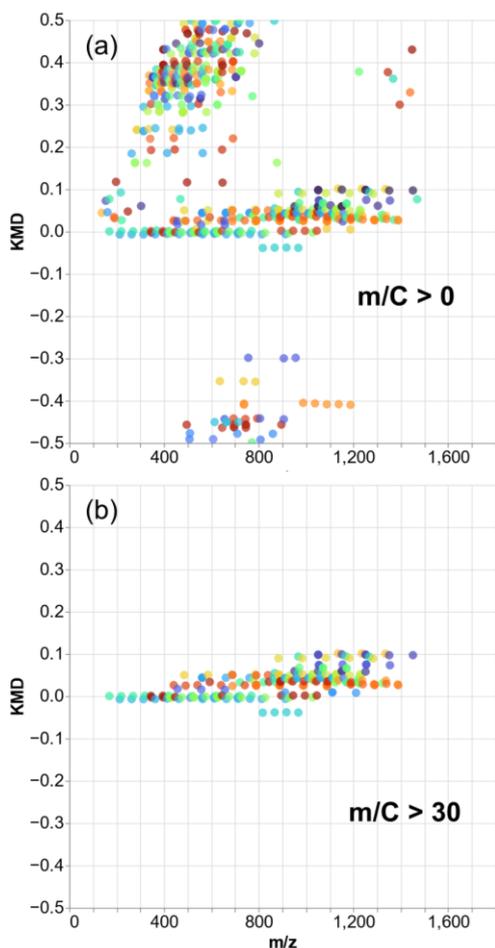


Abb. 4: Wahre und falsch-positiv (CF₂)_n-basierte homologe Reihen in Boden M1. (a) Ohne m/C-Filterung und (b) mit m/C > 30 Cutoff. Für die KMD Zuordnung wurde eine Massentoleranz von ± 1 mDa festgelegt. Selbst bei der niedrigen Massentoleranz werden Matrixkomponenten mit falsch zugeordneter CF₂-Wiederholungseinheit detektiert.

Mittels der Ergebnistabelle von PFAScreen und der Datenvisualisierung wurden nun tentative Hits überprüft und identifiziert. Als Kriterien wurden eine gute Peakform, passendes Isotopenmuster, korrekte Retentionsreihenfolge im KMD-Plot sowie mindestens ein gut erklärbares Fragmentierungsspektrum pro Homolog festgelegt. Dies führte zu insgesamt neun identifizierten PFAS-Klassen über Treffer mittels Suspectscreening. Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCAs, C₄₋₂₀), Fluortelomeralkylphosphatdiester (diPAPs, 4:2/6:2-12:2/12:2), n:3 Fluortelomercarbonsäuren (FTCAs, 5:3-13:3), Fluortelomersulfonsäuren (FTSAs, 6:2-16:2), Perfluorsulfonsäuren (PFSAs, C₄₋₁₀), Perfluoroctansulfonamid (PFOSA), N-Ethylperfluoroctansulfonamidoessigsäure (N-EtFOSAA) und N-Ethylperfluoroctansulfonamid-Phosphatdiester (diSAM-PAP) wurden in allen vier Böden gefunden. Substanzen wie diPAPs wurden als komplexe Mischungen mehrerer struktureller Isomere nachgewiesen sowie als triPAPs (über In-Source Fragmente). Alle Perfluoralkansulfonylfluorid-basierte PFAS wiesen typische Peakformen aus verzweigten und linearen Isomeren auf. Alle vier Böden zeigten ein ähnliches Kontaminationsmuster, wobei in M1 und M2 (Region Mannheim) FTMAPs und FTMAP-Sulfoxide als zusätzliche Vorläufer identifiziert wurden (Abbildung 5). Alle Identifizierungen (außer FTMAP-Sulfoxid) wurden mit einem analytischen Standard pro homologe Reihe identifiziert und passen gut zu vorangegangenen Studien [24, 25].

Die Ergebnistabelle enthielt auch mehrere unbekannte homologe Reihen ohne Datenbankeintrag. Davon konnten deutlich über 10 Reihen mit Hilfe der Korrelation von EICs in vier Klassen eingeteilt werden. Dies gelang, indem das EIC eines Verdächtigen mit EICs aller Features in einem bestimmten Retentionszeitfenster korreliert wurde (z.B. etwa 300 Features in einem ±25 Sekunden-RT-Fenster). Dies lieferte ein MS¹ Spektrum mit allen zusammengehörigen In-Source Fragmenten sowie Addukten (bei hoher Korrelation). Bei Betrachtung der Massenunterschiede der nachgewiesenen koeluiierenden Ionen konnten [M+Cl]⁻, [M-Br]⁻, [M+Ac]⁻-Addukte und

viele weitere Fragmente beobachtet werden. Damit gelang die Identifizierung (ohne [M-H]⁻) von vier FTMAP-Transformationsprodukten mit variierten Oxidationsgraden (siehe Abbildung 5: FTMAP diol O₀₋₄). Diese wurden nach unserem Wissen noch nicht beschrieben und sind vermutlich mikrobiell oder photochemisch induzierte TP von FTMAPs oder sonstige Nebenprodukte. Sie konnten über Homologie, RT-Reihenfolge und Isotopie bestätigt werden.

Schlussfolgerungen

Zusammenfassend kann PFA_{Screen} effizient zur Priorisierung von Features in LC- und GC-HRMS-Rohdaten (ESI und APCI) verwendet werden. Es ist unabhängig von Gerätetyp und Hersteller und ermöglicht damit auch den Vergleich verschiedener Datensätze. Bezüglich der Priorisierung ist insbesondere der

MD/C-m/C-Ansatz ein sehr leistungsfähiges Werkzeug zur drastischen Datenreduktion. Damit werden beim NTS auch Probleme wie hohe Zahlen falsch-positiver Zuordnungen umgangen. Open-Source Workflows sind ein wichtiger Teil des NTS und können dazu beitragen die Datenauswertung reproduzierbar und vergleichbar zu gestalten. Um PFA_{Screen} weiter zu verbessern, sollten zukünftig Erweiterungen wie die batchweise Auswertung und eine Mehrfachbestimmung zur Datenreduktion eingebaut werden. Die Weiterentwicklung des NTS benötigt noch weitere innovative Ansätze um die hohe Zahl, sowie Vorkommen und Verbleib von unbekanntem PFAS in komplexen Umweltproben und technischen Mischungen ganzheitlich zu betrachten, ohne dabei relevante Vertreter zu übersehen.

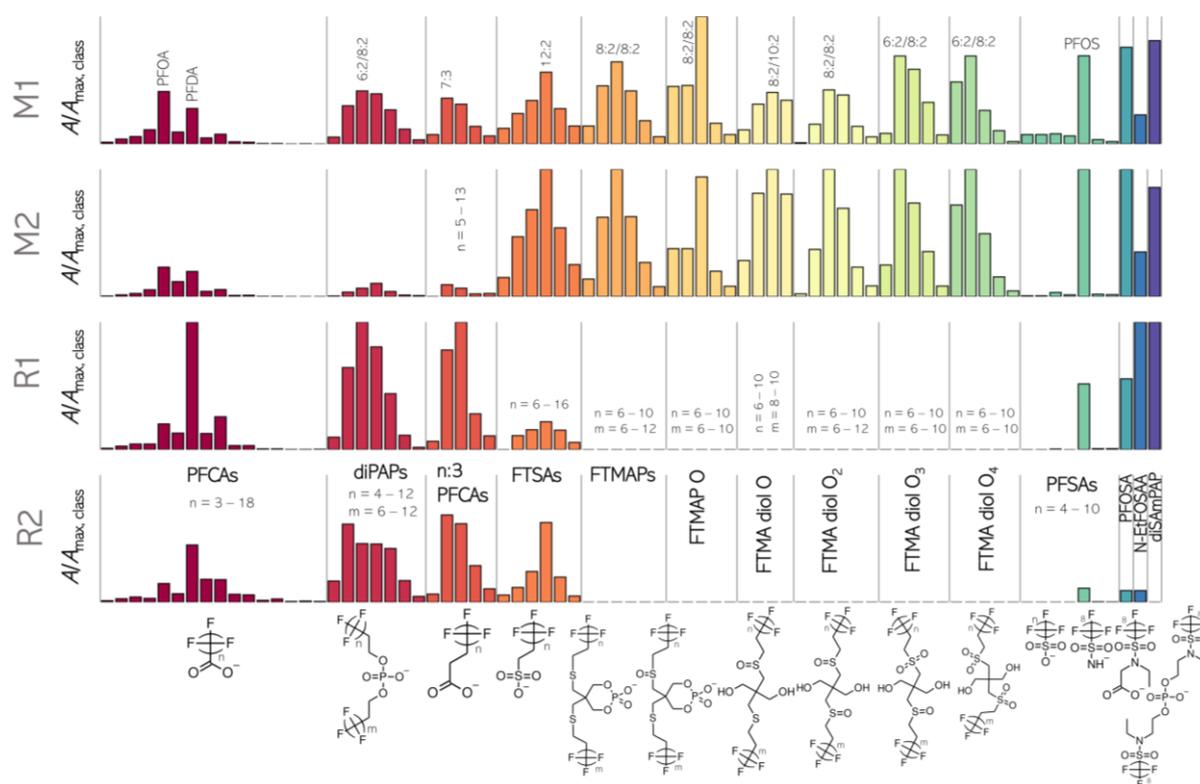


Abb. 5: Qualitative Zusammenfassung der identifizierten PFAS in den vier Böden (M1, M2, R1 und R2). Jede Klasse ist auf die Peakfläche des Homologs mit der höchsten Signalintensität in allen vier Proben normiert.

Referenzen

1. Evich MG, Davis MJB, McCord JP, Acrey B, Awkerman JA, Knappe DRU, Lindstrom AB, Speth TF, Tebes-Stevens C, Strynar MJ, Wang Z, Weber EJ, Henderson WM, Washington JW (2022) Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment. *Science* 375 (6580):eabg9065. doi:10.1126/science.abg9065
2. Ng C, Cousins IT, DeWitt JC, Gluge J, Goldenman G, Herzke D, Lohmann R, Miller M, Patton S, Scheringer M, Trier X, Wang Z (2021) Addressing urgent questions for PFAS in the 21st century. *Environ Sci Technol* 55 (19):12755-12765. doi:10.1021/acs.est.1c03386
3. Cousins IT, DeWitt JC, Gluge J, Goldenman G, Herzke D, Lohmann R, Ng CA, Scheringer M, Wang Z (2020) The high persistence of PFAS is sufficient for their management as a chemical class. *Environ Sci Process Impacts* 22 (12):2307-2312. doi:10.1039/d0em00355g
4. Schymanski EL, Zhang J, Thiessen PA, Chirsir P, Kondic T, Bolton EE (2023) Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in PubChem: 7 million and growing. *Environ Sci Technol* 57 (44):16918-16928. doi:10.1021/acs.est.3c04855
5. Kwiatkowski CF, Andrews DQ, Birnbaum LS, Bruton TA, DeWitt JC, Knappe DRU, Maffini MV, Miller MF, Pelch KE, Reade A, Soehl A, Trier X, Venier M, Wagner CC, Wang Z, Blum A (2020) Scientific basis for managing PFAS as a chemical class. *Environ Sci Technol Lett* 7 (8):532-543. doi:10.1021/acs.estlett.0c00255
6. ECHA (2023) ECHA publishes PFAS restriction proposal. <https://echa.europa.eu/de/-/echa-publishes-pfas-restriction-proposal>. Accessed 21.09.2023

7. Aro R, Eriksson U, Kärrman A, Chen F, Wang T, Yeung LWY (2021) fluorine mass balance analysis of effluent and sludge from nordic countries. *ACS ES&T Water* 1 (9):2087-2096. doi:10.1021/acsestwater.1c00168
8. Koch A, Aro R, Wang T, Yeung LWY (2020) Towards a comprehensive analytical workflow for the chemical characterisation of organofluorine in consumer products and environmental samples. *TrAC - Trend Anal Chem* 123:115423. doi:10.1016/j.trac.2019.02.024
9. Liu Y, D'Agostino LA, Qu G, Jiang G, Martin JW (2019) High-resolution mass spectrometry (HRMS) methods for nontarget discovery and characterization of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in environmental and human samples. *TrAC - Trend Anal Chem* 121:115420. doi:10.1016/j.trac.2019.02.02
10. Bugsel B, Zweigle J, Zwiener C (2023) Nontarget screening strategies for PFAS prioritization and identification by high resolution mass spectrometry: A review. *TrEAC - Trend Environ Anal Chem* 40: e00216. doi:10.1016/j.teac.2023.e00216
11. Dickman RA, Aga DS (2022) Efficient workflow for suspect screening analysis to characterize novel and legacy per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in biosolids. *Anal Bioanal Chem*. 414: 4497-4507. doi:10.1007/s00216-022-04088-2
12. Zweigle J, Bugsel B, Fabregat-Palau J, Zwiener C (2023) *PFAScreen* - an open-source tool for automated PFAS feature prioritization in non-target HRMS data. *Anal Bioanal Chem*. 416: 349-362. doi:10.1007/s00216-023-05070-2
13. Kaufmann A, Butcher P, Maden K, Walker S, Widmer M (2022) Simplifying nontargeted analysis of PFAS in complex food matrixes. *J AOAC Int* 105 (5):1280-1287. doi:10.1093/jaoacint/qsac071
14. Zweigle J, Bugsel B, Zwiener C (2023) Efficient PFAS prioritization in non-target HRMS data: systematic evaluation of the novel MD/C-m/C approach. *Anal Bioanal Chem* 415 (10):1791-1801. doi:10.1007/s00216-023-04601-1
15. Zweigle J, Bugsel B, Röhler K, Haluska AA, Zwiener C (2023) PFAS-contaminated soil site in Germany: Nontarget screening before and after direct TOP assay by Kendrick mass defect and FindPFAS. *Environ Sci Technol* 57 (16):6647-6655. doi:10.1021/acs.est.2c07969
16. Zweigle J, Bugsel B, Zwiener C (2022) FindPFAS: Non-target screening for PFAS - Comprehensive data mining for MS2 fragment mass differences. *Anal Chem* 94 (30):10788-10796. doi:10.1021/acs.analchem.2c01521
17. Bugsel B, Bauer R, Herrmann F, Maier ME, Zwiener C (2022) LC-HRMS screening of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in impregnated paper samples and contaminated soils. *Anal Bioanal Chem* 414 (3):1217-1225. doi:10.1007/s00216-021-03463-9
18. Munoz G, Michaud AM, Liu M, Vo Duy S, Montenach D, Resseguier C, Watteau F, Sappin-Didier V, Feder F, Morvan T, Houot S, Desrosiers M, Liu J, Sauve S (2022) Target and nontarget screening of PFAS in biosolids, composts, and other organic waste products for land application in France. *Environ Sci Technol* 56 (10):6056-6068. doi:10.1021/acs.est.1c03697
19. Koelmel JP, Paige MK, Aristizabal-Henao JJ, Robey NM, Nason SL, Stelben PJ, Li Y, Kroeger NM, Napolitano MP, Savvaides T, Vasiliou V, Rostkowski P, Garrett TJ, Lin E, Deigl C, Jobst K, Townsend TG, Godri Pollitt KJ, Bowden JA (2020) Toward comprehensive per- and polyfluoroalkyl substances annotation using fluoromatch software and intelligent high-resolution tandem mass spectrometry acquisition. *Analytical Chemistry* 92 (16):11186-11194. doi:10.1021/acs.analchem.0c01591
20. Chambers MC, Maclean B, Burke R, Amodei D, Ruderman DL, Neumann S, Gatto L, Fischer B, Pratt B, Egertson J, Hoff K, Kessner D, Tasman N, Shulman N, Frewen B, Baker TA, Brusniak MY, Paulse C, Creasy D, Flashner L, Kani K, Moulding C, Seymour SL, Nuwaysir LM, Lefebvre B, Kuhlmann F, Roark J, Rainer P, Detlev S, Hemenway T, Huhmer A, Langridge J, Connolly B, Chadick T, Holly K, Eckels J, Deutsch EW, Moritz RL, Katz JE, Agus DB, MacCoss M, Tabb DL, Mallick P (2012) A cross-platform toolkit for mass spectrometry and proteomics. *Nat Biotechnol* 30 (10):918-920. doi:10.1038/nbt.2377
21. Röst HL, Schmitt U, Aebersold R, Malmstrom L (2014) *pyOpenMS*: a Python-based interface to the OpenMS mass-spectrometry algorithm library. *Proteomics* 14 (1):74-77. doi:10.1002/pmic.201300246
22. Röst HL, Sachsenberg T, Aiche S, Bielow C, Weisser H, Aicheler F, Andreotti S, Ehrlich HC, Gutenbrunner P, Kenar E, Liang X, Nahnsen S, Nilse L, Pfeuffer J, Rosenberger G, Rurik M, Schmitt U, Veit J, Walzer M, Wojnar D, Wolski WE, Schilling O, Choudhary JS, Malmstrom L, Aebersold R, Reinert K, Kohlbacher O (2016) *OpenMS*: a flexible open-source software platform for mass spectrometry data analysis. *Nat Methods* 13 (9):741-748. doi:10.1038/nmeth.3959
23. Röhler K, Susset B, Grathwohl P (2023) Production of perfluoroalkyl acids (PFAAs) from precursors in contaminated agricultural soils: Batch and leaching experiments. *Sci Total Environ* 902:166555. doi:10.1016/j.scitotenv.2023.166555
24. Bugsel B, Zwiener C (2020) LC-MS screening of poly- and perfluoroalkyl substances in contaminated soil by Kendrick mass analysis. *Anal Bioanal Chem* 412 (20):4797-4805. doi:10.1007/s00216-019-02358-0
25. Nürenberg G, Nödler K, T LF, Schäfer C, Huber K, Scheurer M (2018) Nachweis von polyfluorierten Alkylphosphatestern (PAP) und Perfluoroktansulfonamidoethanol-basierten Phosphatestern (SAM-PAP) in Böden. *Mitt Umweltchem Ökotox* 24 (2):28-32.

Korrespondenzadresse

Jonathan Zweigle
 Umweltanalytik
 FB Geowissenschaften
 Eberhard Karls Universität Tübingen
 Schnarrenbergstraße 94-96
 72076 Tübingen
 Tel.: 07071-2973169
 E-Mail: jonathan.zweigle@uni-tuebingen.de



Pflanzenschutzmittel-Rückstände in kleinen Gewässern der Agrarlandschaft – Handlungsbedarf besteht weiter

Kristina L. Hitzfeld (kristina.hitzfeld@uba.de), Oliver Weisner (oliver.weisner@uba.de), Alexandra Müller (alexandra.mueller@uba.de), Christina Pickl (christina.pickl@uba.de)

Zusammenfassung

Das Kleingewässermonitoring im Rahmen des Nationalen Aktionsplans Pflanzenschutz hat gezeigt, dass von landwirtschaftlich genutzten Flächen regelmäßig Pestizidrückstände nach Regen in umweltschädlichen Mengen in angrenzende Gewässer eingetragen werden. Eine bundesweite Regelung zur Anwendung von Pestiziden an Gewässern soll Oberflächenabfluss seit 2021 reduzieren. Die Auswertungen des Kleingewässermonitorings haben darüber hinaus jedoch weiteren Handlungsbedarf aufgezeigt. Insbesondere Anpassungen im Rahmen der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln wären dringend nötig, um nicht weiterhin wesentlich zu hohe Einträge in Oberflächengewässer zu verursachen. Zusätzliche Ursachen für die Einträge und ausgewählte Handlungsoptionen werden im vorliegenden Beitrag diskutiert.

Belastungssituation der Kleingewässer

Landwirtschaftlich genutzte Pestizide (Pflanzenschutzmittel) sind ein fester Bestandteil der landwirtschaftlichen Praxis und sollen wirkungsvoll Schaderreger bekämpfen. Gleichzeitig darf ihre Verwendung aber „keine unannehmbaren Auswirkungen auf die Umwelt“ haben, wie die Pflanzenschutzmittel-Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 ausdrücklich festlegt. Ebenfalls wird mit der Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) europaweit ein guter Zustand der Gewässer angestrebt, was auch Grenzwerte für Pestizide und ökologische Ziele beinhaltet. Dennoch werden immer wieder hohe Pflanzenschutzmittel-Rückstände in Oberflächengewässern in der Agrarlandschaft gefunden, sowohl im Rahmen des behördlichen Monitorings nach Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG; ETC/ICM Report 1/2020), als auch in wissenschaftlichen Studien verschiedener Forschungsinstitutionen (Stehle & Schulz 2015). Dabei werden vor allem nach Regen weitaus höhere Mengen an Pestizidwirkstoffen von landwirtschaftlich genutzten Flächen in angrenzende Bäche gespült, als in der Zulassung angenommen.

Um die bundesweite Belastung kleiner Gewässer in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen zu erfassen, wurde im Nationalen Aktionsplan Pflanzenschutz (NAP, BMEL 2013) ein Kleingewässermonitoring (KgM) verankert und 2018/2019 vom Umweltbundesamt gemeinsam mit dem Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung durchgeführt.

Der Belastungszustand der Kleingewässer wurde im Monitoring anhand chemischer wie auch ökologischer Parameter bewertet. Die Befunde zeigen, dass kleine Fließgewässer in der Agrarlandschaft in einem Maße mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen belastet sind, dass unannehmbare Auswirkungen auf Fische, Insekten und Pflanzen nicht auszu-

schließen sind. Mehr als 80% der untersuchten Gewässerabschnitte wiesen im Beprobungszeitraum (April bis Juli der Jahre 2018/2019) mindestens eine Überschreitung der regulatorisch akzeptablen Konzentrationen (RAK) auf (Liess et al. 2021, UBA Text 07/2022). Abbildung 1 zeigt, wie sich die Messstellen im Bundesgebiet verteilen und sich die RAK-Überschreitungen darstellen.

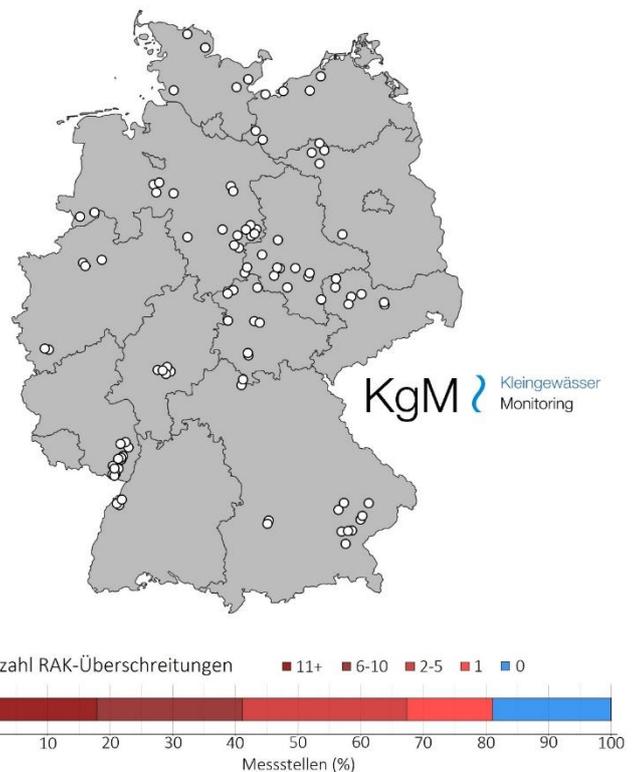


Abb. 1: Messstellen im Kleingewässermonitoring und Anzahl der Überschreitungen der „regulatorisch akzeptablen Konzentrationen“ (RAK) in landwirtschaftlich geprägten Kleingewässern (Grafik angepasst aus Liess et al. 2021)

In einem aufwändigen Zulassungsverfahren wird geprüft, ob bei der Anwendung eines Pflanzenschutzmittels unannehmbare Auswirkungen für die Umwelt zu erwarten sind. Für diese Umweltrisikobewertung ist in Deutschland das Umweltbundesamt verantwortlich. Dabei wird ermittelt, ob die prognostizierten Einträge in Gewässer infolge der Anwendung eines Mittels unterhalb der RAK-Werte liegen. Zusammen mit der vorhergesagten Umweltkonzentration stellt der RAK-Wert somit diejenige Konzentration dar, die darüber entscheidet, ob ein Pflanzenschutzmittel im Hinblick auf mögliche Umweltauswirkungen zulassungsfähig ist. Sind Überschreitungen des RAK-Wertes und damit unannehmbare Auswirkungen für die Umwelt auch unter Berücksichtigung von Risikominderungsmaßnahmen zu erwarten, kann keine Zulassung erteilt werden. Dabei ist der

RAK-Wert eines Stoffes kein einmal festgelegter und unveränderbarer Wert, sondern muss, wenn neue Erkenntnisse verfügbar werden, an den neuesten Stand des Wissens angepasst werden (siehe BOX #1). Auch bei der Bewertung der Funde des Kleingewässermonitorings bildeten aktuelle RAK-Werte die Bezugsgröße für die gemessenen Gewässerkonzentrationen der Pestizidwirkstoffe.

Box #1 – RAK-Werte: Im Wandel des Wissensstandes

Der RAK-Wert wird für jeden Pestizidwirkstoff mit Hilfe von Laborstudien zur Toxizität gegenüber Gewässerorganismen und EU-weit abgestimmten Sicherheitsfaktoren ermittelt. Die EU-Pflanzenschutzmittel-Verordnung schreibt vor, dass die Ableitung der RAK-Werte stets nach dem neuesten Stand des Wissens auf der Grundlage aller verfügbaren ökotoxikologischen Daten zu Wirkstoffen und Mitteln zu erfolgen hat. Daraus folgt, dass die RAK-Werte als entscheidungsrelevante Größe regelmäßig überprüft und gegebenenfalls auch angepasst werden müssen. Bei der nationalen Ableitung der auch im Kleingewässermonitoring zur Bewertung verwendenden RAK-Werte wurde den Vorgaben der europäischen Gesetzgebung gefolgt. Dass die Aktualisierungen von RAK-Werten nicht in allen Mitgliedstaaten einheitlich und zeitgleich erfolgt, ist zu bedauern und teilweise auch verwirrend. So kritisiert u.a. der Industrieverband Agrar, die zur Beurteilung der Belastung herangezogenen RAK-Werte seien falsch oder zu niedrig angesetzt und dürften keine Konsequenzen für das Management und die Zulassung begründen (z.B. Körner et al. Pflanzenschutztagung 2023). Es wäre aber unwissenschaftlich für die ökotoxikologische Beurteilung der gemessenen Konzentrationen, veraltete RAK-Werte aus früheren Zulassungsverfahren oder anderen Mitgliedstaaten heranzuziehen und neuere Erkenntnisse über schädliche Auswirkungen bereits zugelassener Pflanzenschutzmittel wider besseren Wissens zu ignorieren.

Neben der Bewertung des Belastungszustandes der Kleingewässer anhand von RAK-Werten wurde mittels eines Indikators auch herausgearbeitet, dass nur jedes fünfte der landwirtschaftlich geprägten Kleingewässer die pestizidbezogenen ökologischen Schutzziele erreichte (siehe BOX #2). Der vorgefundene Gewässerzustand wird also dem eigentlichen Anspruch der Pflanzenschutzmittel-Zulassung, der sich auch in der von der Bundesregierung im NAP gesteckten Zielquote widerspiegelt, nicht gerecht (siehe u.a. Indikator Rückstände von PSM in Kleingewässern [Deutscher Pflanzenschutzindex, NAP]).

Box #2 – Unannehmbare Auswirkungen: Mit welchem Indikator wird beurteilt?

Um zu überprüfen, ob die Pestizidbelastung in der Realität zu „unannehmbaren Auswirkungen“ im Gewässer führt, wurde die Gemeinschaft der Invertebraten (wirbellose Tiere wie Libellen, Köcherfliegen und Krebstiere) analysiert. Als unannehmbar gilt für Invertebraten in der Pflanzenschutz-

mittel-Zulassung bereits ein langfristiger Rückgang einzelner Populationen (EFSA 2013) und im Wasserrecht ein im Vergleich zu unbelasteten Gewässern deutlich verschobenes Verhältnis aus „störungsempfindlichen“ zu „robusten“ Arten (2000/60/EG). Im Kleingewässermonitoring wurde zur Überprüfung dieser Schutzziele der SPEARpesticides-Indikator verwendet, welcher das Vorkommen pestizidempfindlicher und pestizidrobuster Invertebraten ins Verhältnis setzt (Liess & v. d. Ohe 2005). Der Indikator bildet sowohl langfristige Rückgänge pestizidempfindlicher Populationen, als auch Verschiebungen des Verhältnisses empfindlicher und robuster Arten ab. Auf Basis des SPEARpesticides-Indikators wurden „unannehmbare Auswirkungen“ in etwa 80% aller landwirtschaftlichen Kleingewässer nachgewiesen. Durch den Fokus auf die Pestizidempfindlichkeit der Arten konnte für den Indikator eine weitgehende Unabhängigkeit von weiteren Umweltfaktoren gezeigt werden, welche die Artenzusammensetzung ebenfalls beeinflussen (Liess et al. 2021). Im Rahmen eines vom Industrieverband Agrar geförderten Projektes wurde der öffentlich verfügbare Datensatz des Kleingewässermonitorings dahingehend analysiert, dass die Relevanz zusätzlicher Umwelteinflüsse für die Artenzusammensetzung abgeschätzt wurde (Hommen et al. Pflanzenschutztagung 2023). Der Fokus auf andere Umweltfaktoren liefert allerdings keine Aussage hinsichtlich der „unannehmbaren Auswirkungen“, die landwirtschaftlich genutzte Pestizide in den Gewässern verursachen. Auch wenn weitere Umweltfaktoren für den guten ökologischen Zustand der Gewässer zweifelsfrei relevant sind, so zeigt die Auswertung mithilfe des SPEAR_{pesticides}-Indikators trotz natürlicher methodischer Unschärfen, dass die pestizidbezogenen Schutzziele für Gewässer nicht erreicht werden.

Realitätscheck für die Pflanzenschutzmittel-Zulassung

Das Umweltbundesamt nutzt die Ergebnisse des Kleingewässermonitorings darüber hinaus dafür, die auf Vorhersagen und Annahmen basierenden Risikobewertung und darauf beruhenden behördlichen Entscheidungen in Summe einem Realitätscheck zu unterziehen (Müller & Hitzfeld 2020). Die Risikobewertung von Pestiziden basiert auf Worst-Case-Szenarien, Laborversuchen, Abschätzungen und Modellvorhersagen. Wenn angezeigt, werden Auflagen zum Schutz der Umwelt festgelegt, wie z.B. einzuhaltende Abstände zu Gewässern. Auswertungen im Nachgang zum Kleingewässermonitoring zeigen, dass solche Auflagen bei einigen bereits lange zugelassenen Pflanzenschutzmitteln gänzlich fehlen, obwohl sie bei Beurteilung mit dem aktuellen RAK-Wert angezeigt wären. Wirkstoffe, deren RAK-Werte im Rahmen des Kleingewässermonitorings besonders häufig überschritten wurden, waren zum Zeitpunkt des Monitorings häufig auch in Pflanzenschutzmitteln enthalten, deren Umweltrisikobewertung bereits seit einigen Jahren nicht mehr aktuell ist. Da die aktuelle Verwendung dieser Mittel weiterhin zu Belastungen der Gewässer führt, müssten diese Zulassungen durch aktuelle Risikobewertungen zeitnah überprüft und Managementmaßnahmen angepasst werden. Obwohl die Pflanzenschutzmittel-

Verordnung eine Überprüfung und Anpassung der Zulassung ausdrücklich vorsieht, geschieht dies für eine Vielzahl der Mittel in zu großem Abstand und nur stark verzögert. Auch der Spielraum der Zulassungsinhaber, proaktiv Anpassungen ihrer Zulassungen zu erwirken und mit angemessenem Risikomanagement zum Schutz der Umwelt beizutragen, wird in der Regel nicht genutzt.

Diese Trägheit des Zulassungsprozesses und mangelnder Wille zur Anpassung regulatorischer Entscheidungen der daran beteiligten Akteure ist aus Sicht des Umweltbundesamtes eine wesentliche Ursache für die im Kleingewässermonitoring nachgewiesenen Gewässerbelastungen. Die momentane Umsetzung der Verordnung ([EG] Nr. 1107/2009) stellt somit nicht sicher, dass Überprüfungen hinreichend zügig erfolgen und neues Wissen sich auf bestehende und vor allem besonders auffällige Mittel auswirkt. Dieser gravierende Missstand ist nicht den landwirtschaftlichen Betrieben anzulasten - im Gegenteil sind auch sie Leidtragende der trägen Verfahren und ungenutzten Anpassungsmöglichkeiten. Dass trotz sachgerechter und bestimmungsgemäßer Anwendung Gewässer wissentlich Schaden nehmen, erschüttert das Vertrauen in eine vermeintlich sichere Anwendung von Pflanzenschutzmitteln. Und obwohl die Industrie ebenfalls effizientere und schnellere Zulassungsprozesse fordert, so profitieren insbesondere Zulassungsinhaber von Verzögerungen, da ihre Pestizide oft jahrzehntelang verkauft werden können – auch wenn bereits bekannt ist, dass die Bewertung nicht mehr dem aktuellen Stand entspricht und Risiken für die Umwelt in der Vergangenheit nicht ausreichend berücksichtigt wurden.

Weitere mögliche Ursachen für die Einträge von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer

Nicht alle nachgewiesenen Belastungen in den Kleingewässern können jedoch mit der Trägheit des Zulassungsverfahrens erklärt werden. Auch Wirkstoffe aus Pflanzenschutzmitteln mit bereits einheitlichen, aktuellen Auflagen zum Schutz der Gewässer wurden in zu hohen Konzentrationen nachgewiesen. Wie gut diese Auflagen, die mit der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln vergeben wurden, unter realen Umweltbedingungen tatsächlich den Eintrag von Pflanzenschutzmittel-Rückständen verhindern, hängt u.a. von den Bedingungen vor Ort ab. So soll beispielsweise das Anlegen bewachsener Randstreifen zwischen Ackerfläche und Gewässer Einträge über Oberflächenabfluss reduzieren. Die Rückhaltefähigkeit dieser Randstreifen wird jedoch stark von den Bodeneigenschaften, der Vegetation, der Regenintensität oder Hangneigung beeinflusst (UBA Text 89/2022). Sicherlich können zur umfassenderen Beurteilung der Effizienz einzelner Managementmaßnahmen weitere, spezifischere Studien sinnvoll sein. Das Kleingewässermonitoring liefert allerdings bereits Indizien und Hinweise, dass auch diese Auflagen kritisch hinterfragt werden sollten. Weitere Eintragsquellen sind ebenfalls nicht auszuschließen (siehe Box #3). Auch für diese gilt es zukünftig, Ursachen herauszuarbeiten und durch geeignete Maßnahmen eine Reduktion von Einträgen herbeizuführen.

Box #3 – Belastungsquellen: Beitrag der Landwirtschaft

Im Kleingewässermonitoring wurde ermittelt, dass landwirtschaftlich genutzte Pestizide die Gewässer belasten und diese umso belasteter sind, je mehr Pflanzenschutzmittel im Einzugsgebiet angewendet werden. Kritische Industrievertreter und Experten aus der Praxis führen an, dass die hohen Belastungen nicht eindeutig bestimmten Quellen oder Eintragspfaden zuzuordnen seien und sich daher kein eindeutiger Handlungsbedarf für Zulassung und Nutzung von Pflanzenschutzmitteln ergäbe. Es stimmt, dass das Monitoring auch zeigt, dass es auf Basis der großen Anzahl der in der Landwirtschaft verwendeten Pestizide, der komplexen Prozesse zum Verbleib von Rückständen in der Umwelt und der verschiedenen Eintragspfade in Gewässer schwierig ist, die Funde immer einzelnen Pflanzenschutzmittel-Anwendungen zuzuordnen. Neben Pflanzenschutzmittel-Rückständen von landwirtschaftlichen Flächen sind auch Pestizid-Einträge aus urbanen Quellen (Biozide/ Tierarzneimittel) und Hofabläufen möglich. Die Reduktion dieser Einträge ist ebenfalls wichtig und alle Akteure sind mit ihrer Expertise aufgefordert, weitere Ursachen der Belastungen zu untersuchen, ergänzende Maßnahmen zur Verbesserung umzusetzen und deren Erfolg mit Monitoring zu belegen. Dennoch war die Belastungssituation verschiedener Gewässer mit Hilfe der tatsächlichen Anwendungsdaten teilweise auf konkrete Pflanzenschutzmittel, bzw. allein auf die landwirtschaftliche Nutzung einzelner Pestizide als Pflanzenschutzmittel zurückzuführen (UBA Text 63/2023). Insbesondere nach Regen wurden generell erhöhte Einträge nachgewiesen und es wurde gezeigt, dass die Belastungen der als Pflanzenschutzmittel genutzten Pestizide das Risiko für Gewässerorganismen dominieren (UBA Text 07/2022). Damit wurde im Kleingewässermonitoring festgestellt, dass der nahezu flächendeckend unannehmbare Belastungszustand der Kleingewässer zu einem relevanten Anteil auf Einträge aus landwirtschaftlicher Nutzung von Pestiziden zurückzuführen ist.

Verantwortung übernehmen und Gewässer schützen

Die Analyse der im Kleingewässermonitoring ermittelten Gewässerbelastung hat verschiedene Handlungsbedarfe aufgezeigt: die Notwendigkeit Einträge in Gewässer generell zu reduzieren sowie spezifische, mittelbezogene Anpassungen im Rahmen der Zulassung und gegebenenfalls des Risikomanagements von Pflanzenschutzmitteln vorzunehmen. Seit 2021 soll mit einer bundesweiten Regelung zur Anwendung von Pflanzenschutzmitteln an Gewässern bzw. optional zur Anlage von Gewässerrandstreifen (§4a PflSchAnwV) dem generellen Bedarf zur Reduktion von Einträgen begegnet werden. Der Umsetzungsgrad dieses Optionsmodells, insbesondere an kleinen Gewässern, und damit die Wirksamkeit der Maßnahme, ist derzeit noch nicht quantifizierbar und bedarf sicherlich begleitender Untersuchungen.

Im Rahmen der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln wurden bislang keine Handlungsoptionen umgesetzt, obwohl die bis-

herigen Erkenntnisse zeigen, dass die Trägheit des Zulassungsverfahrens von Pflanzenschutzmittel eine offensichtliche Ursache für Belastungen der Gewässer darstellt. Die derzeitige Risikobewertung und Zulassungspraxis von Pflanzenschutzmitteln kann Einträge in Gewässer nicht hinreichend verhindern. Die bislang ermittelten Zusammenhänge müssen demnach als Anstoß genommen werden, Verbesserungen im Bereich der Zulassung und des Risikomanagements von Pflanzenschutzmitteln aber auch im Hinblick auf die Produktverantwortung von Zulassungsinhabern zeitnah umzusetzen.

Literatur

- [ETC/ICM Report 1/2020: Pesticides in European rivers, lakes and groundwaters - Data assessment](#) — Eionet Portal (europa.eu)
- Stehle, S. und Schulz, R. (2015) Pesticide authorisation in the EU- Environment unprotected?, [Environ Schi Pollut Res 22:19632](#)
- [NAP, BMEL 2013](#): Nationaler Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln
- Liess et al. (2021) Pesticides are the dominant stressors for vulnerable insects in lowland streams, [Water Research 201, 117262](#)
- [Müller, A. und Hitzfeld, K.L. \(2020\)](#) Kleingewässermonitoring - Realitätscheck der Umweltrisikobewertung von Pflanzenschutzmitteln, Wasser und Abfall Ausgabe 3/2020
- [UBA Text 07/2022](#) Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen
- Deutscher Pflanzenschutzindex, NAP: [Rückstände von Pflanzenschutzmitteln in Kleingewässern: NAP-Pflanzenschutz Portal](#)
- Liess, M. und von der Ohe, P.C. (2005) [Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. Environmental Toxicology and Chemistry, 24 \(4\), 954-965.](#)
- European Food Safety Authority, Panel on Plant Protection Products and their Residues (EFSA PPR) (2013) [Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters](#)
63. [Deutsche Pflanzenschutztagung 2023](#) – Beiträge Hommen, U. *et al.* und Körner, O. *et al.* siehe [Tagungsband](#)
- [UBA Text 89/2022](#) Wie können Risikominderungsmaßnahmen in die Umweltrisikobewertung im Rahmen der Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel eingerechnet werden?

[UBA Text 63/2023](#) Belastung von kleinen Gewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Datenanalyse zur Pilotstudie Kleingewässermonitoring 2018/2019

Korrespondenzadresse

Dr. Kristina L. Hitzfeld
FG Pflanzenschutzmittel
Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: 0340 2103-2752
Fax: 0340 2104-2752
E-Mail: Kristina.Hitzfeld@uba.de



Belastung von Grubenwässern durch polychlorierte Biphenyle (PCB)

Katrin Wiltschka¹ (katrin.wiltschka@umwelt.uni-giessen.de), Christian Wolkersdorfer² (christian@wolkersdorfer.info), Rolf-Alexander Düring¹ (rolf-alexander.duering@umwelt.uni-giessen.de), Leonard Böhm¹ (leonard.boehm@umwelt.uni-giessen.de)

¹ Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung, Interdisziplinäres Forschungszentrum für biowissenschaftliche Grundlagen der Umweltsicherung (iFZ), Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 26, 35392 Gießen, Deutschland

² SARChI-Lehrstuhl für Grubenwassermanagement, Technische Universität Tshwane (TUT), Private Bag X680, Pretoria 0001 Südafrika

Abstract

Polychlorierte Biphenyle (PCB) wurden in zahlreichen Anwendungen eingesetzt, bis ihre schädliche Wirkung erkannt wurde. Grubenwasser stellt eine Quelle für den PCB-Eintrag in die Umwelt dar; dennoch war wenig über die Konzentrationen, Kongenermuster oder Frachten bekannt. In dieser Studie wurden mithilfe einer optimierten Extraktions- und Nachweismethodik (Festphasenmikroextraktion, SPME kombiniert mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie, GC-MS) Grubenwasserproben aus fünf Bergwerken analysiert. Für die über 50 detektierten PCB-Kongenere konnten jeweils Konzentrationen von bis zu 25,9 ng L⁻¹ nachgewiesen werden, davon insbesondere di-, tri- und tetrachlorierte PCB in höheren Konzentrationen. Die abgeschätzten PCB-Frachten betragen jährlich 0,1–0,7 kg PCB pro Bergwerk, was aufzeigt, dass Grubenwasser eine zusätzliche Punktquelle für die Freisetzung von PCB in die Umwelt sein kann.

1 Einleitung

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind ehemalige Industriechemikalien aus der Gruppe der persistenten organischen Schadstoffe (POP). Seit 2001 sind sie durch die Stockholmer Konvention weltweit geächtet [1], kommen jedoch immer noch in der Umwelt vor [2]. PCB werden aufgrund ihres Gefährdungspotentials und ihres hohen Produktionsvolumens [3] zu den POP mit den größten Auswirkungen gezählt, für die bis 2028 ein umweltverträgliches Management mit dem Ziel der Eliminierung gefordert wird [4]. Aufgrund von Brandschutzvorschriften wurde die Nutzung von PCB als Flammschutzmittel gemäß den örtlichen Gesundheits- und Sicherheitsvorschriften auch im Bergbau gefordert. Bergwerke sind durch Niederschläge oder Grundwasserzuflüsse einem ständigen Wasserfluss ausgesetzt. Durch den Anstieg des Grubenwassers bei der Flutung kann es zur Freisetzung von PCB aus stillgelegten Maschinen und kontaminierten Umgebungsflächen kommen. PCB können dann sowohl im Grubenwasser gelöst als auch an Schwebstoffe adsorbiert transportiert werden. Dieses Grubenwasser wird meist kontinuierlich abgepumpt und in Oberflächengewässer eingeleitet, um die Flutung aktiver Bergwerke zu verhindern oder um bei stillgelegten Bergwerken zu vermeiden, dass es unkontrolliert an die Oberfläche gelangt oder in das Grundwasser eindringt [5]. Die bisher durchgeführten Originalstudien, die PCB-Umweltkonzentration mit dem Berg-

bau in Verbindung bringen, beziehen sich auf Flusswasser [6] und Sedimente [7] in der Nähe von Grubenwassereinleitungen [8, 9]. Daher fehlten in der wissenschaftlichen Literatur Daten zu PCB-Konzentrationen in Grubenwässern. Ebenfalls waren keine Informationen über das Auftreten anderer, über die Indikator-PCB hinausgehenden Kongenere vorhanden. Die Ziele der vorliegenden Studie waren (i) die Bestimmung von PCB-Konzentrationen auf Basis von Gesamtgehalten in eingeleitetem Grubenwasser, (ii) die Analyse kongenerspezifischer PCB-Muster in Grubenwässern aus verschiedenen Bergwerken und (iii) die Abschätzung ihrer jährlichen Gesamtfrachten. Zu diesem Zweck wurde das Vorkommen von Biphenyl und 58 ausgewählter PCB-Kongenere an fünf verschiedenen Standorten untersucht.

2 Material und Methoden

2.1 Informationen über die Bergwerke und PCB-Nutzung

Die Bergwerke an allen fünf Standorten sind stillgelegte Untertagebergwerke, die im Strebbau betrieben wurden. Walsum, Zollverein und Stinnes liegen im Ruhrgebiet (Nordrhein-Westfalen, NRW, Deutschland), während Reden und Camphausen im Saargebiet (Saarland, Deutschland) liegen. Obwohl die Bergwerke in ihrer Geschichte unterschiedliche Betreiber hatten, sind ihre Abbautechniken und der Einsatz von PCB vergleichbar. In diesen Bergwerken wurden bis zum Verbot in den 1980er Jahren nicht brennbare PCB-Gemische, später vor allem Clophen A30 und A40, in Transformatoren und vor allem als Hydraulikflüssigkeit in Maschinen eingesetzt [8]. Durch Leckagen und häufig sorglosen Umgang wurden die Hydraulikflüssigkeiten freigesetzt und bei der Flutung des Bergwerks durch das aufsteigende Grubenwasser weiter transportiert.

2.2 Grubenwasseranalyse

Für die PCB-Analyse des Grubenwassers wurden 10 mL ungefiltertes, homogenisiertes Grubenwasser in 20 mL Braunglasflaschen gegeben. Die Extraktion fand mittels SPME statt, die Analyse mittels GC-MS. Für die Messung der Grubenwasserproben wurde eine Methodenoptimierung im Hinblick auf die Extraktionsbedingungen durchgeführt. Die Konzentrationen der PCB-Kongenere werden als Gesamtkonzentrationen angegeben (d.h. als Summe der frei gelösten und adsorbierten Spezies), nachdem die Konzentrationen der frei gelösten

Spezies mit zu den Proben zugegebenem internen Standard (IS) korrigiert wurden [10–12].

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 PCB-Belastung in Grubenwässern

Die Ergebnisse der untersuchten Grubenwasserproben zeigen das breite Vorkommen von PCB-Kongeneren: bis zu 53 der 58 getesteten PCB-Kongeneren konnten identifiziert und quantifiziert werden ($\sum\text{PCB}_{53}$). In den untersuchten Grubenwasserproben wurden PCB-Konzentrationen einzelner Kongeneren (hauptsächlich di-, tri- und tetrachlorierte PCB) von bis zu 25,9 ng L⁻¹ gefunden. Die Grubenwässer der verschiedenen Standorte unterscheiden sich nicht nur in ihren Biphenyl- und PCB-Konzentrationen, sondern auch in ihrer relativen Kongenerzusammensetzung. Im Vergleich zu den anderen Bergwerken sind die Biphenylkonzentrationen im Grubenwasser von Stinnes höher. Eine mögliche Erklärung könnte das Vorhandensein von dehalogenierenden Mikroorganismen wie Dehalococcoides sein, die PCB-Kongeneren zu Biphenyl abgebaut haben könnten [13].

Der Anteil der häufig betrachteten Indikator-PCB ($\sum\text{PCB}_{i+118}$) liegt für die NRW-Kohlebergwerke im Vergleich zu den $\sum\text{PCB}_{53}$ bei lediglich 7–15 %. Hier spiegelt, wie bereits in anderen Studien festgestellt [14], die Verwendung des üblichen Faktors von 5 nicht die PCB-Gesamtgehalte wider. Um zukünftige Analysen zu erleichtern, wurden die häufigsten PCB-Kongeneren mit den höchsten Konzentrationen in den fünf Grubenwässern identifiziert. Es wurden 11 Kongeneren detektiert, die im Mittel 47–83 % der PCB-Gesamtkonzentrationen erklären können. Diese Gruppe ($\sum\text{PCB}_{\text{top}11}$) umfasst die PCB 16, 17, 18, 19, 28, 31, 32, 44, 49, 52 und 53. Nur zwei dieser Kongeneren, PCB 28 und 52, gehören zur Gruppe der Indikator-PCB. Die Prävalenz dieser spezifischen Kongeneren in allen untersuchten Grubenwasserproben deutet stark darauf hin, dass sie charakteristisch für den PCB-Cocktail aus dem westdeutschen Steinkohlenbergbau sind. Daher sollten diese neun Kongeneren in das Monitoring von „bergbauspezifischen“ Kongeneren aufgenommen werden.

3.2 Potenzielle Quellen von PCB-Kongeneren im Grubenwasser

Aufgrund historischer Produktions- und Anwendungsdaten ist davon auszugehen, dass es sich bei den an den untersuchten Grubenwasserstandorten eingesetzten technischen PCB-Gemischen um Clophen-Gemische handelte. In einem aktuellen Gutachten wird darauf hingewiesen, dass überwiegend Isolieröle mit niedrigchlorierten PCB (d.h. Clophen A30 und A40) verwendet wurden [8]. Dies wird durch die im Grubenwasser gefundenen Kongeneren untermauert, die gut mit den Kongeneren übereinstimmen, die als Bestandteil der beiden Clophen-Gemische beschrieben wurden [15,16] (Abbildung 1).

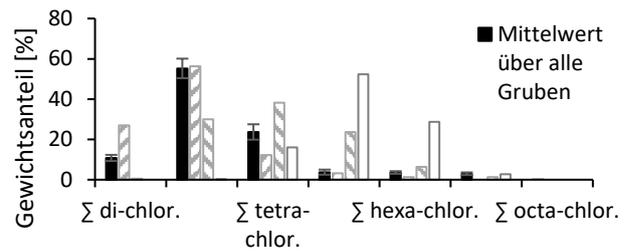


Abb. 1. Vergleich der homologen PCB-Kongeneren im eingeleiteten Grubenwasser aus der vorliegenden Studie mit den homologen Kongeneren in Clophen A30, A40 und A50 [16]. (Abb. 1 verändert aus Wiltshcka et al. 2023 SI übernommen.)

Eine exakte Übereinstimmung von Umweltproben mit technischen PCB-Mischungen war nicht zu erwarten, da neben der möglicherweise parallelen Anwendung verschieden stark chlorierter technischer Gemische auch die unterschiedlichen Eigenschaften der Kongeneren hinsichtlich Löslichkeit, Adsorption und molekularem Abbau das Belastungsprofil beeinflussen. Das Kongener PCB 11 ist ein Beispiel für das Auftreten von Kongeneren, deren Vorkommen in Clophen-Gemischen nicht zu erwarten ist. Für dessen Vorkommen können zwei Hypothesen als relevant angesehen werden: PCB 11 könnte aus der Dechlorierung höher chlorierter Kongeneren stammen, könnte aber auch als Folge von Wasserkontakt mit lackierten Oberflächen freigesetzt worden sein, da PCB 11 eine besondere Rolle bei der Herstellung organischer Farben spielt [17].

3.3 PCB-Elimination in den Wassergärten Reden

Das Grubenwasser des Bergwerks Reden fließt durch einen künstlichen Bachlauf, der ausschließlich durch Grubenwasser gespeist wird. Durch Verteilungs- und potenziell auch Abbauprozesse findet eine deutliche Reduzierung der PCB-Belastung entlang des Systems statt (Abbildung 2).

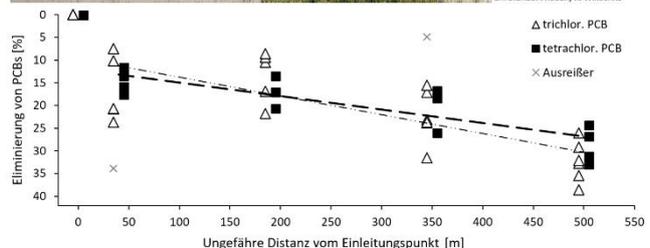


Abb. 2. PCB-Elimination entlang eines Feuchtbiotops am Standort Reden. Die Elimination ist beispielhaft für die 11 häufigsten PCB ($\sum\text{PCB}_{\text{top}11}$) dargestellt. Die Symbole für tri- und tetrachlorierte PCB wurden zur besseren Sichtbarkeit leicht versetzt (Abb. 2 unten verändert aus Wiltshcka et al. 2023 übernommen).

Für jedes PCB wurde eine stetige Abnahme der Konzentrationen beobachtet (24–42 %, Mittelwert = 32 % nach 500 m). Mit einer Jahresfracht von 0,44 kg nach 500 m statt 0,64 kg an der Einleitungsstelle wird verhindert, dass ein wesentlicher Teil der PCB in den Vorfluter gelangt. Es wird davon ausgegangen, dass neben Sorptionsprozessen in und Verflüchtigung aus dem Feuchtbiotop auch eine Bioakkumulation durch aquatische Organismen stattfindet. Eine vollständige Elimination von PCB ist mit diesem Verfahren trotz relevanter Reduzierung nicht zu erreichen. Es sollte zudem beachtet werden, dass mit Ausnahme der Dechlorierung von PCB die Elimination durch

Verflüchtigung, Sorption oder Bioakkumulation lediglich eine Verlagerung des Problems in andere Systeme darstellt.

3.4 PCB-Frachten aus Kohlebergwerken

Für eine Risikoabschätzung müssen neben den PCB-Konzentrationen auch die Frachten berücksichtigt werden. Obwohl die Konzentrationen der einzelnen Kongenere im pg–ng L⁻¹-Bereich liegen, wird aus den fünf untersuchten Bergwerken aufgrund der hohen eingeleiteten Volumina eine jährliche Fracht von ca. 1–2 kg $\sum\text{PCB}_{53+\text{bp}}$ in die aufnehmenden Oberflächengewässer eingetragen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Jährliche PCB-Frachten, errechnet aus den Kongenerkonzentrationen und gepumpten Volumina der Grubenwässer in den untersuchten Bergwerken (Tab. 1 verändert aus Wiltshka et al. 2023 übernommen).

	Walsum	Zollverein	Stinnes	Reden	Camphausen
$\sum\text{PCB}_{i+118}$ [ng L ⁻¹]	2,5–6,7	5,8–10,8	2,8–6,2	10,4	10,7
$\sum\text{PCB}_{\text{top}11}$ [ng L ⁻¹]	14,4–42,5	62,4–88,2	9,5–24,9	44,4	40,4
$\sum\text{PCB}_{53+\text{bp}}$ [ng L ⁻¹]	21,7–59,5	82,6–121	30,5–57,4	53,9	52,1
Eingeleitetes Grubenwasser [mio m ³ a ⁻¹]	4,8 ^a	4,4 ^a	7,0 ^a	12,0 ^b	1,7 ^c
Jährl. Fracht $\sum\text{PCB}_{i+118}$ [kg]	0,01–0,03	0,03–0,05	0,02–0,04	0,12	0,02
Jährl. Fracht $\sum\text{PCB}_{\text{top}11}$ [kg]	0,07–0,20	0,27–0,39	0,07–0,17	0,53	0,07
Jährl. Fracht $\sum\text{PCB}_{53+\text{bp}}$ [kg]	0,10–0,29	0,36–0,53	0,21–0,40	0,65	0,09

^a Daten von 2021, persönliche Kommunikation mit Mitarbeitern des LANUV NRW; ^b Daten von 2019 [18]; ^c Daten von 2013 [19].

Zwei der größten Bergwerksbetreiber in Deutschland geben eine jährliche Grubenwassermenge von insgesamt mehr als 134 Mio. m³ an [19, 20]. Aus diesen Daten und den mittleren PCB-Konzentrationen der fünf untersuchten Bergwerke ergäbe sich hochgerechnet eine jährliche Belastung von ca. 6–9 kg PCB. Eine Extrapolation der Frachten ist jedoch aufgrund der unterschiedlichen Nutzung (u.a. Betreiber, abgebaute Rohstoffe) nicht verlässlich. Die Berechnung des Anteils von PCB aus Grubenwasser an den in die Meere transportierten Gesamtfrachten wird durch die unterschiedlichen Kongenemuster von Grubenwasser-PCB erschwert, da die Untersuchung von niedrigchlorierten PCB in Überwachungsprogrammen und den meisten Forschungsstudien weitgehend fehlt und die Verwendung der $\sum\text{PCB}_{i+118}$ mit Faktor 5 multipliziert für PCB-Kontaminationen aus niedrigchlorierten Clophen-Mischungen nicht immer geeignet ist [14].

Weltweit ist davon auszugehen, dass neben zahlreichen weiteren PCB-Quellen kontinuierlich auch hohe PCB-Frachten aus Bergwerken in die Umwelt gelangen. Diese Annahme ergibt sich aus der Summierung der zahlreichen einzelnen Kongenere, aus den hohen Volumina an Grubenwasser sowie aus der großen Anzahl von Bergwerken mit PCB-Potenzial weltweit.

3.5 Bewertung der Umweltprobleme durch PCB-kontaminierte Grubenwässer

Obwohl die PCB-Belastung durch die in der vorliegenden Studie untersuchten Bergwerke vergleichsweise geringer ist als die Belastung durch andere Quellen [21], kommt dieser Quellenart aus mehreren Gründen eine relevante Bedeutung

zu. In Deutschland wurden Rechtsvorschriften und Verwaltungsvereinbarungen eingeführt, um die PCB-Belastung durch den Bergbau zu verringern [8]. Daher ist davon auszugehen, dass die in dieser Studie berichteten Konzentrationen und Belastungen niedriger sind als in anderen Ländern. Aufgrund fehlender oder nicht verfügbarer Daten über die Situation in anderen Regionen in Verbindung mit der weit verbreiteten Verwendung von PCB im Bergbau ist Grubenwasser sehr wahrscheinlich eine unterschätzte Quelle der weltweiten PCB-Kontamination. Das Umweltprogramm der Vereinten Nationen (UNEP) hat in diesem Zusammenhang ausdrücklich auf die Notwendigkeit hingewiesen, die Freisetzung von PCB aus dem Bergbau in die Umwelt zu vermeiden und das Grundwasser im Sinne des UN-Nachhaltigkeitsziels (SDG) Nr. 6 (Sauberes Wasser und Sanitärversorgung) zu schützen [4, 22]. Süßwasser ist eine knappe und wertvolle Ressource, die vor PCB und weiteren Schadstoffen geschützt werden muss, nicht zuletzt, weil die Wasserressourcen im Zuge des globalen Wandels in vielen Gebieten noch knapper werden [23].

Länder, die dem Stockholmer Übereinkommen zugestimmt haben, sind verpflichtet, die Verwendung von PCB in Geräten bis 2025 zu beenden und die Beseitigung von PCB bis 2028 zu gewährleisten. Die dauerhafte Lagerung in unterirdischen Anlagen wie Bergwerken steht grundsätzlich im Einklang mit dem Basler Übereinkommen [24, 25]. Allerdings müssten die Materialien dann in sicheren Behältern gelagert werden, und die Grubenhohlräume sollten in geologischen Formationen unterhalb von Zonen mit verfügbarem Grundwasser oder in Formationen liegen, die durch undurchlässige Gesteins- oder Ton-

schichten vollständig von wasserführenden Zonen isoliert sind [25].

4 Schlussfolgerungen

Grubenwasser kann als weltweit unterschätzte Punktquelle für PCB angesehen werden. Für die untersuchten Steinkohlebergwerke konnten Konzentrationen einzelner PCB-Kongenere von bis zu 25,9 ng L⁻¹ nachgewiesen werden. Durch die hohen Grubenwasservolumina werden daraus bedeutende Frachten. Mit der in der vorliegenden Studie angewandten SPME-Methode steht eine sehr gut geeignete Methode zur Bestimmung von PCB-belastetem Grubenwasser sowie zur Bewertung von Eliminierungsmethoden zur Verfügung. Unsere Ergebnisse haben auch gezeigt, dass eine Analyse beschränkt auf Indikator-PCB für eingeleitete Grubenwässer nicht immer ausreichend für eine differenzierte Betrachtung der Belastungssituation ist. Vor diesem Hintergrund schlagen wir vor, die in unserer Studie am häufigsten vorkommenden Kongenere ($\Sigma\text{PCB}_{\text{top11}}$) in zukünftige Untersuchungen zu PCB-Konzentrationen in Grubenwässern sowie zur Untersuchung von Grubenwasser assoziierten PCB in Oberflächengewässern einzubeziehen. Der hohe Anteil an niederchlorierten PCB im eingeleiteten Grubenwasser weist auf zusätzliche PCB-Belastungen hin, die in zukünftigen Monitoringprogrammen berücksichtigt werden sollten. Reinigungsanlagen, wie am Beispiel des Standortes Reden gezeigt, haben das Potenzial, die ins Meer eingeleiteten PCB-Frachten zumindest so lange zu reduzieren, bis Verfahren zur vollständigen Eliminierung von PCB großtechnisch eingesetzt werden können.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für finanzielle Unterstützung im Rahmen des Promotionsprojekts AntiPOP (DBU Az 20019/633). Wir danken zudem dem LANUV NRW für die Bereitstellung des NRW-Grubenwassers.

Dieser Beitrag basiert auf dem Artikel „Between underground and the deep blue sea: contamination of mine water effluents by polychlorinated biphenyls (PCBs)“ in der Zeitschrift *ACS ES&T Water* (2023)

(<https://doi.org/10.1021/acsestwater.3c00179>)

und unterliegt der Open Access Lizenz CC-BY 4.0.

Literatur

- [1] Stockholm Convention, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants: POP-convention, United Nations.
- [2] Y.-F. Li, T. Harner, L. Liu, Z. Zhang, N.-Q. Ren, H. Jia, J. Ma, E. Sverko, Polychlorinated biphenyls in global air and surface soil: distributions, air-soil exchange, and fractionation effect, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 2784–2790. <https://doi.org/10.1021/es901871e>.
- [3] L. Li, C. Chen, D. Li, K. Breivik, G. Abbasi, Y.-F. Li, What do we know about the production and release of persistent organic pollutants in the global environment?, *Environ. Sci.: Adv.* 2 (2023) 55–68. <https://doi.org/10.1039/D2VA00145D>.

- [4] United Nations Environment Programme (UNEP), PCB a forgotten legacy?, 2017, [https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/20786/PCB%20Brochure%20\(2017\).pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/20786/PCB%20Brochure%20(2017).pdf?sequence=1&isAllowed=y) (zuletzt abgerufen 2024-02-12).
- [5] C. Wolkersdorfer, *Mine Water Treatment - Active and Passive Methods*, 1st ed., Springer, Berlin, 2022.
- [6] Z. Ouyang, L. Gao, S. Yao, Concentrations, possible sources and influence factors of dissolved polychlorinated biphenyls in the water of Yangzhuang Coal Mining Subsidence Area, China, *Water Resour.* 46 (2019) 278–285. <https://doi.org/10.1134/S0097807819020192>.
- [7] S. Ohlemacher, C. Post, K. Baier, Mining related PCB in wetland sediments of the river Lippe (North Rhine-Westphalia, Germany), in: P. Kumar, G.K. Nigam, M.K. Sinha, A. Singh (Eds.), *Water Resources Management and Sustainability*, Springer, Singapore, 2022, pp. 59–72.
- [8] J. Schwarzbauer, M. Denneborg, Gutachten zur Prüfung möglicher Umweltauswirkungen des Einsatzes von Abfall- und Reststoffen zur Bruch-Hohlraumverfüllung in Steinkohlenbergwerken in Nordrhein-Westfalen, Teil 2. Detailbericht 6: Risikoanalyse PCB und weitere organische Stoffe, 2018. http://www.umweltauswirkungen/utv.de/gutachten_2/final/Detailbericht_6.pdf (zuletzt abgerufen 2024-02-12)
- [9] LANUV, Belastungen von Oberflächengewässern und von aktiven Grubenwassereinleitungen mit bergbaubürtigen PCB (und PCB-Ersatzstoffen), 2018. https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/wasser/pdf/2018-12-05_Bericht_LANUV_PCB_Grubenwasser.pdf (zuletzt abgerufen 2024-02-12).
- [10] L. Böhm, R.-A. Düring, H.-J. Bruckert, C. Schlechtriem, Can solid-phase microextraction replace solvent extraction for water analysis in fish bioconcentration studies with highly hydrophobic organic chemicals?, *Environ. Toxicol. Chem.* 36 (2017) 2887–2894. <https://doi.org/10.1002/etc.3854>.
- [11] J. Pörschmann, Z. Zhang, F.-D. Kopinke, J. Pawliszyn, Solid phase microextraction for determining the distribution of chemicals in aqueous matrices, *Anal. Chem.* 69 (1997) 597–600. <https://doi.org/10.1021/ac9609788>.
- [12] S. Bondarenko, J. Gan, Simultaneous measurement of free and total concentrations of hydrophobic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 3772–3777. <https://doi.org/10.1021/es8037033>.
- [13] H. Smidt, W.M. de Vos, Anaerobic microbial dehalogenation, *Annu. Rev. Microbiol.* 58 (2004) 43–73. <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.58.030603.123600>.
- [14] F.-R. Brenk, G.-J. Wentrup, Quantifizierung von polychlorierten Biphenylen (PCB) in Altöl; Erdöl & Kohle, Erdgas, *Petrochemie* 38(10) (1985) 469–470.
- [15] E. Schulte, R. Malisch, Berechnung der wahren PCB-Gehalte in Umweltproben, *Z. Anal. Chem.* 314 (1983) 545–551. <https://doi.org/10.1007/BF00474844>.

- [16] D.E. Schulz, G. Petrick, J.C. Duinker, Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection, *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989) 852–859.
<https://doi.org/10.1021/es00065a015>.
- [17] J. Mastin, T. Harner, J.K. Schuster, L. South, A review of PCB-11 and other unintentionally produced PCB congeners in outdoor air, *Atmos. Pollut. Res.* 13 (2022) 101364.
<https://doi.org/10.1016/j.apr.2022.101364>.
- [18] Ministerium für Umwelt und Verbraucherschutz des Saarlandes: Übertragung der Erkenntnisse aus dem NRW Gutachten bzgl. PCB und weiterer Stoffe auf das Saarland, 2019.
https://www.saarland.de/SharedDocs/Downloads/DE/mukmav/wasser/grubenwasser/dl_gutachten_erkennnisse_nrw_pcb_muv.pdf?__blob=publicationFile&v=5
(zuletzt abgerufen 2024-02-12).
- [19] RAG Aktiengesellschaft, Grubenwasserkonzept Saar, 2014.
https://www.bergbau-unser-erbe.de/fileadmin/user_upload/Grubenwasserkonzept_Saar.pdf
(zuletzt abgerufen 2024-02-12).
- [20] Wismut GmbH, Die Wasserbehandlungsanlagen der Wismut, 2021,
<https://www.wismut.de/de/download.php?download=WBA+%C3%9Cbbersicht+2021.pdf>
(zuletzt abgerufen 2024-02-12).
- [21] C. Bogdal, C.E. Müller, A.M. Buser, Z. Wang, M. Scheringer, A.C. Gerecke, P. Schmid, M. Zennegg, M. Macleod, K. Hungerbühler, Emissions of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans during 2010 and 2011 in Zurich, Switzerland, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 482–490.
<https://doi.org/10.1021/es4044352>.
- [22] United Nations Environment Programme (UNEP), Terminal Evaluation of the UN Environment Project “Best Practices for PCB Management in the Mining Sector of South America” (GEF ID:3814): Final Report, 2019.
https://webdocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/30613/3814_2019_te_unep_gef_regional_msp_pcb_South_America.pdf (zuletzt abgerufen 2024-02-12).
- [23] S.N. Gosling, N.W. Arnell, A global assessment of the impact of climate change on water scarcity, *Clim. Change* 134 (2016) 371–385.
<https://doi.org/10.1007/s10584-013-0853-x>.
- [24] United Nations Environment Programme (UNEP), Basel Convention Technical Guidelines. Technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with polychlorinated biphenyls, polychlorinated terphenyls, polychlorinated naphthalenes or polybrominated biphenyls including hexabromobiphenyl (PCBs, PCTs, PCNs or PBBs, including HBB):
UNEP/CHW.13/6/Add.4/Rev.1, 2017.
- [25] United Nations Environment Programme (UNEP), Basel Convention Technical Guidelines. General technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants (General POPs):
UNEP/CHW.14/7/Add.1/Rev.1, 2019.

Korrespondenzadresse

Katrin Wiltschka
Justus-Liebig-Universität Gießen
iFZ, Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung
Heinrich-Buff-Ring 26
35392 Gießen
Tel.: 0641 99 37103
E-Mail: katrin.wiltschka@umwelt.uni-giessen.de



Gewinnung von Reifenabrieb aus Umweltproben durch Dichteabtrennung mit NaI-Schwerlösung als mögliches Referenzmaterial für umweltrelevante Prozessstudien – Exemplarische Testungen an einer Gewässerprobe

Angus Rocha Vogel^{1,2,*} (angus.rocha.vogel@ufz.de), Maximilian Reisch¹ (maximilian.reisch@st.ovgu.de),
Wolf von Tümpling^{1,2} (wolf.vontuempling@ufz.de)

¹ Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ, Zentrale Gewässeranalytik und Chemometrie, Brückstraße 3a, 39114 Magdeburg

² Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Humboldtstraße 8, 07743 Jena

Abstract

Reifenabrieb ist eine große Emissionsquelle im Verkehrsbereich. Aktuell geht man für Deutschland von ca. 100.000 t a⁻¹ aus. Dies entspräche 1/3 der jährlichen Mikroplastikemissionen. Bis zu 20 % des Reifenabriebs werden schätzungsweise ins Gewässer eingetragen. Eine bisher nicht gelöste Herausforderung ist, geeignetes Reifenabriebmaterial für Untersuchungen zum Verhalten von Reifenabrieb im Gewässer zu erhalten, das allgemeingültige Aussagen zulässt. Die Abtrennung von Reifenabrieb aus einer Umweltprobe mithilfe einer Schwerlösung ist eine Möglichkeit. Als Umweltprobe dienten Partikel von einer Kartbahn. Reifenabriebpartikel wurden so vollständig wie möglich abgetrennt. Auf die Adsorption von ausgewählten Spurenelementen an den Partikeln hatte diese Abtrennung keinen signifikanten Einfluss.

Einleitung

Seit über 30 Jahren reguliert die Europäische Union die Partikelemissionen von mit Diesel- oder Ottomotor angetriebenen Kraftfahrzeugen. Der Fokus liegt primär auf den Partikeln, die durch die Kraftstoffverbrennung entstehen. In der neuen, aktuell verhandelten Euro-7 Abgasnorm [1] sollen die Emissionen sog. *Nicht-Auspuff-Emissionen* (engl. *non-exhaust emissions*, NEE) erstmals Berücksichtigung finden. Dazu zählen neben Bremsenabrieb und Straßenabrieb auch Reifenabrieb. Laut einer Studie des ADAC erzeugen Pkw im Durchschnitt 118 mg km⁻¹ Reifenabrieb. Dabei reicht die Spanne von 95–136 mg km⁻¹, wobei die meisten Hersteller im Bereich zwischen 114–121 mg km⁻¹ liegen [2]. Summiert auf das ganze Jahr und sämtliche Fahrzeugtypen ergeben sich somit nach Kalkulationen von BAENSCH-BALTRUSCHAT *et al.* ca. 100.000 t Reifenabrieb in Deutschland [3].

Bis zu 20.000 t a⁻¹ Reifenabrieb gelangen in deutsche Gewässer. Haupteintragspfade sind die Autobahnabflüsse sowie innerstädtische Trennkanalisationssysteme, die den Regenbedingten Straßenabfluss nahezu direkt in die nächste Vorflut ableiten [3].

Im Oberflächenwasser sind prinzipiell verschiedene Interaktionen mit der aquatischen Umwelt möglich. Reifenabriebpartikel können von Organismen aufgenommen und verdaut

werden. Außerdem ist ein Auslaugen u. a. organischer Substanzen aus den Partikeln möglich, bspw. das Antioxidans 6-PPD (N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin), das im Verdacht steht, ökotoxikologisch relevant zu sein, vgl. [4–6]. Durch verschiedene Mechanismen kann der Reifenabrieb im Gewässer zersetzt werden [7], wobei ein biologischer Abbau innerhalb von drei Monaten kaum stattfindet [8].

Bisher wenig untersucht wurde die mögliche Eigenschaft von Reifenabrieb als Trägermaterial u. a. für Spurenelemente im Gewässer. Bekannt ist, dass Cd²⁺ und Pb²⁺ unter Laborbedingungen in künstlichen Salzlösungen an Reifenabrieb adsorbieren [9]. Eigene Untersuchungen in Zusammenarbeit mit der Universität Greifswald konnten dies bei naturnahen Bedingungen mit filtriertem Flusswasser der Freiburger Mulde (bei Rothenfurth, Landkreis Mittelsachsen) u. a. auch für Cr, Ni und As nachweisen [10]. Das Untersuchungsobjekt Reifenabrieb an sich bleibt herausfordernd, da bisher kein qualifiziertes Referenzmaterial zur Verfügung steht.

Gewinnung von geeignetem Reifenabriebmaterial

Reifengummi ist kein definiertes Material, da jeder Hersteller seine eigene Rezeptur besitzt. Hauptbestandteile sind natürlicher und synthetischer Kautschuk (40–50 %) neben Füllstoffen wie Silica und Ruß (30–35 %), Weichmachern (15 %), Vulkanisierungsagenzien (2–5 %) und Additiven (5–10 %), die u. a. vor Oxidation schützen sollen (vgl. 6-PPD) [11].

Für die Bewertung der Umweltauswirkungen von Reifenabrieb ist es deshalb wichtig, eine möglichst repräsentative (Umwelt-) Probe zu nutzen, die die Materialvielfalt abbilden kann. Mit Hinblick auf die Untersuchungen der Adsorption von Spurenelementen auf Reifenabrieb spielt die Oberflächenbeschaffenheit eine entscheidende Rolle. Reifenabriebpartikel, die auf der Straße anfallen, sind längliche „wurstförmige“ Gummipartikel, die eine Verkrustung mineralischer Komponenten von der Straße aufweisen (vgl. Abb. 1 roter Kreis) [12].

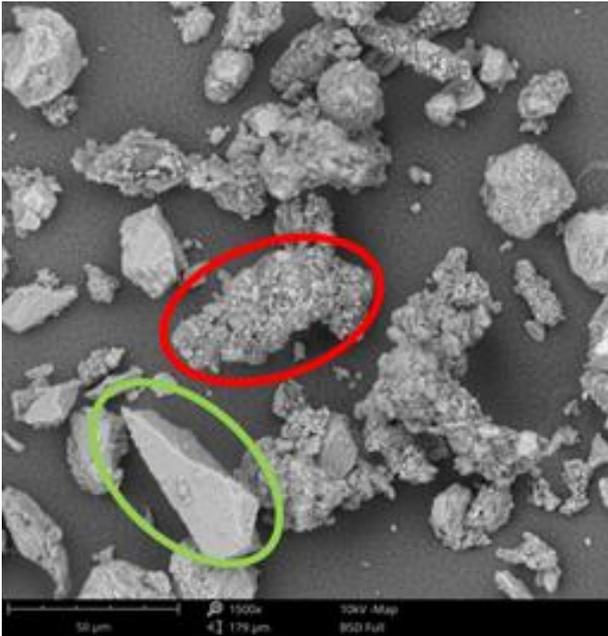


Abb.1: Elektronenmikroskopie-Aufnahmen einer Reifenabriebprobe von der Straße ($< 125 \mu\text{m}$). 1,500fache Vergrößerung, 10 kV. Im roten Kreis ist ein Reifenabriebpartikel mit mineralischer Verkrustung markiert, im grünen Kreis ein möglicher mineralischer Bestandteil von der Straße. Mit Erlaubnis entnommen aus [10] und zugeschnitten

Für die Bewertung der Aussagekraft von Experimenten mit Reifenabrieb ist die Art und Weise, wie dieser Reifenabrieb generiert wurde, entscheidend. Bei umweltrelevante Fragestellungen sollten die Partikel vergleichbar mit dem Reifenabrieb auf der Straße sein, bspw. durch Einsatz eines Straßensimulators (vgl. [13]) oder durch Umweltproben. Als Umweltprobe kann einerseits Straßenkehricht bspw. aus Autobahntunneln oder von Kartbahnen verwendet werden. Andererseits ist es möglich, Reifenabriebmaterial hinter einem fahrenden Auto aufzusaugen. Beide Probenarten enthalten neben Reifenabrieb auch sämtliche Partikelarten, die auf der Straße anfallen (u. a. Straßen und Bremsenabrieb).

Wird eine Umweltprobe genutzt, muss der Anteil an reinem Reifenabrieb bestimmt werden. Zwei Methoden haben sich dabei etabliert: Entweder wird der Anteil über den Zn-Gehalt der Probe abgeschätzt (Zn ist als Wirkbeschleuniger im Reifen zu ca. 1 % enthalten [13]) oder über den Styrol-Butadien-Kautschuk, den man mittels TED-GC-MS bestimmen kann [14]. Bei der Zn-Methode kann als Korrekturfaktor 0,78 einbezogen werden, da laut HILLENBRANDT *et al.* 78 % der Zn-Emissionen im Verkehr durch Reifen verursacht werden [15].

Hinter einem fahrenden Auto aufgesaugtes Material enthält etwa 12 % Reifenabrieb, bezogen auf den Zn-Anteil der Probe [10]. Der höchste Zn-Gehalt an Reifenabrieb in einer Umweltprobe konnten in Partikeln von einer Outdoor-Kartbahn mit ca. 56 % nachgewiesen werden. Durch den geringen Umwelteinfluss, dem dieses Material ausgesetzt war, wurde es für die folgenden Untersuchungen genutzt.

Chemisch-analytische Charakterisierung

Zur Bestimmung der Elementgehalte in den Proben wurden diese mit 6 mL HNO_3 und 2 mL HCl in einer Mikrowelle (Discover, CEM GmbH) aufgeschlossen. Die Elementbestimmungen erfolgten mittels ICP-MS/MS (8800 Triple-Q, Agilent Technologies Inc.).

Dichteabtrennung von Reifenabrieb aus Umweltproben mittels NaI-Schwerlösung

Wie erwähnt, enthalten Umweltproben neben Reifenabrieb auch noch andere Partikelarten. Eine Schwierigkeit für Adsorptionsexperimente ist es, den ausschließlichen Einfluss des Reifenabriebs zu untersuchen und die anderen Effekte herauszurechnen. Dementsprechend ist eine Trennmethode notwendig, mit der Reifenabrieb von anderen Komponenten isoliert und für spätere Experimente zur Verfügung gestellt werden kann.

Eine Möglichkeit ist eine Dichtabtrennung mit einer Schwerlösung. Reifenabrieb hat eine Dichte von $1,5\text{--}1,8 \text{ g cm}^{-3}$ [3], [16]. Andere Bestandteile von Umweltproben auf der Straße besitzen eine höhere Dichte, bspw. Asphalt ($2,5\text{--}2,8 \text{ g cm}^{-3}$ [17]), Bremsenabrieb ($2,6 \pm 0,5 \text{ g cm}^{-3}$ [18]) oder Quarz ($2,3\text{--}2,5 \text{ g cm}^{-3}$ [19]). Wird eine Schwerlösung genutzt, die eine Dichte um $1,8 \text{ g cm}^{-3}$ besitzt, schwimmen die Reifenabriebpartikel ggf. mit inkorporierten Straßenpartikeln auf, während die anderen Komponenten sedimentieren oder in Lösung gehen.

Als Schwerlösung wird in der Literatur u. a. eine Polywolframat-Lösung verwendet [20], [21]. Da diese Lösung einen stark sauren pH-Wert besitzt, besteht das Risiko, dass die Integrität der Oberfläche und die Adsorption der Spurenelemente nachhaltig beeinflusst werden. Bei einem analogen Vorgehen mit einer neutralen NaI-Lösung ($\rho = 1,8 \text{ g cm}^{-3}$) sollte dies ausgeschlossen werden können.

Für eine Validierung der adaptierten Methode mit einer NaI-Lösung wurden in einer Doppelbestimmung (indiziert mit #1 und #2) 1,5 g Kartbahnpartikel (KBP) der Größenfraktion $200\text{--}630 \mu\text{m}$ mit 30 mL NaI-Lösung versetzt und 10 min bei 2000 rpm zentrifugiert. Über Nacht sedimentieren die schweren Bestandteile, sodass am Folgetag der aufschwimmende Probenanteil (APA) dekantiert, die Partikel mit 250 mL MQ-Wasser gewaschen und getrocknet werden konnten. Der sedimentierte Probenanteil (SPA) wurde im Anschluss ebenfalls mit 250 mL MQ-Wasser gewaschen und getrocknet.

Der APA enthielt ca. 57 % der ursprünglichen Mischprobe, der SPA ca. 27 %. Die restlichen 16 % sind entweder Transferverluste oder ggf. Material, das sich in der NaI-Lösung löste. In Abb. 2 sind die Ursprungsprobe KBP und die abgetrennten Probenanteile APA und SPA dargestellt.

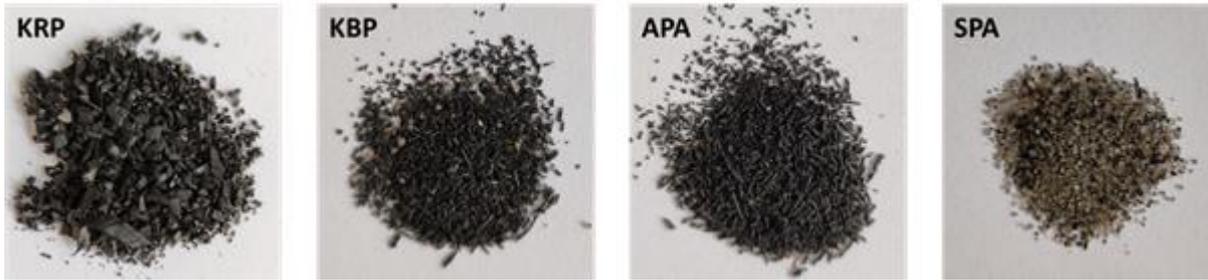


Abb. 2: Photographien von Kartreifenpartikeln (KRP), Kartbahnpartikel (KBP) sowie des aufschwimmenden Probenanteils (APA) und sedimentierten Probenanteils (SPA)

Bestimmung des Reifenanteils im Probenmaterial

Der Reifenanteil in den untersuchten Proben wurde anhand des -gehalts ohne Korrekturfaktor abgeschätzt, da die äußeren Einflüsse auf der Kartbahn als gering eingeschätzt wurden. Als Referenz wurde der Zn-Gehalt von Reifengummipartikeln eines Kartbahnreifens derselben Kartbahn bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die KBP enthalten demnach ca. 56 % *reines* Reifenmaterial, der APA enthält ca. 70 % und der SPA ca. 18 %. Analoge Anteile wurden für den Glühverlust nach DIN EN 15935 – 2021-10 ermittelt. Da keine signifikanten Verunreinigungen in der APA-Probe sichtbar sind, werden die verbliebenen 30 % auf mineralische Verkrustungen zurückgeführt, die 25–50 % des Reifenabriebpartikels ausmachen können [3], [12].

Tabelle 1: Gegenüberstellung der Elementgehalte ausgewählter Spurenelemente in Kartreifenpartikeln (KRP), Kartbahnpartikeln (KBP) der Größenfraktion 200–630 µm, sowie des aufschwimmenden Probenanteils (APA) und sedimentierte Probenanteils (SPA).

Probe	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
KRP / mg kg ⁻¹	2,1 ± 0,07	2,5 ± 0,28	2,2 ± 0,4	6950 ± 0	< 0,6	< 0,1	0,60 ± 0,10
KBP / mg kg ⁻¹	140 ± 20	55 ± 13	92 ± 1,7	3900 ± 230	2,2 ± 0,3	0,27 ± 0,07	42 ± 1,0
APA #1 / mg kg ⁻¹	140	57 ± 11	109 ± 4	4790 ± 40	2,4 ± 0,2	0,25 ± 0,07	61 ± 4
APA #2 / mg kg ⁻¹	165 ± 21	115	112 ± 16	4990 ± 290	2,8 ± 0,4	0,30 ± 0	49 ± 1,4
SPA #1 / mg kg ⁻¹	57 ± 25	23 ± 13	103	1130	3,2 ± 2,0	< 0,1	6,7
SPA #2 / mg kg ⁻¹	62	24	103	1400	2,7 ± 0,8	< 0,1	7,0

Bekannt ist, dass Reifenabrieb ein Konglomerat aus Reifengummi und mineralischen Bestandteilen der Fahrbahn ist [12]. Durch die Akkumulation von Spurenelementen aus dem Straßenstaub sind höhere Elementgehalte in den KBP im Vergleich zum Kartreifen (KRP) zu erwarten. Durch die Dichteabtrennung findet keine analytisch nachweisbare Desorption der gebundenen Spurenelemente vom Reifenabrieb statt. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Elementakkumulation im Wesentlichen am Reifenabrieb erfolgt. Wie in Abb. 2 erkennbar, enthält der SPA überwiegend Sandpartikel, die kein großes Adsorptionspotenzial aufweisen [22]. Die gemessenen Elementgehalte im SPA Probenmaterial sind deshalb signifikant niedriger im Vergleich zum KBP und APA. Bisher ungeklärt ist, warum im SPA keine erniedrigten Werte für Cu und As nachgewiesen werden konnten.

Vergleich der Elementgehalte nach Dichteabtrennung

Neben Zn wurden parallel auch weitere prioritäre Spurenelemente (Cr, Ni, Cu, As, Cd, Pb) untersucht. In Tab. 1 sind die Elementgehalte gegenübergestellt. Vier Punkte lassen sich daraus ableiten: 1. KRP ist gering belastet mit Ausnahme von Zn. 2. Das Material von der Kartbahn (KBP) enthält erheblich mehr prioritäre Spurenelemente als der Kartreifen. 3. Die Elementgehalte zwischen KBP und APA unterscheiden sich nur geringfügig (außer Zn). 4. Die Elementgehalte am SPA sind signifikant niedriger als in APA und KBP mit Ausnahme von Cu und As.

Seminatürliches Experiment zur Adsorption von Spurenelementen

Zum Vergleich des Akkumulationsverhaltens von KBP und APA wurde ein Adsorptionsexperiment unter naturnahen Bedingungen durchgeführt, wie von GLAUBITZ *et al.* [10] beschrieben. Eine Wasserprobe aus der Freiburger Mulde wurde entnommen, diese im Labor auf 0,2 µm filtriert, in Erlenmeyerkolben mit den KBP bzw. APA #1 versetzt und für 24 h bei 150 U min⁻¹ geschüttelt. Die Partikelkonzentration betrug 66,7 mg L⁻¹.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Adsorption der untersuchten Elemente für Kartbahnpartikel (KBP) und dem aufschwimmenden Probenanteil (APA #1) nach 24 h gegenübergestellt. Mit Berücksichtigung der Messunsicherheiten kann eine Akkumulation nur für Cadmium nachgewiesen werden. Dazu gibt es offensichtlich keinen messbaren Einfluss der NaI-Schwerlösung auf das Adsorptionsverhalten an KBP bzw. APA.

Tabelle 2: Gegenüberstellung der Elementgehalte ausgewählter Spurenelemente in und an Kartbahnpartikeln (KBP) und aufschwimmendem Probenanteil (APA #1) vor (v. Akk.) und nach Adsorptionsexperimenten (n. Akk.) mit einer filtrierten Gewässerprobe der Freiburger Mulde.

Probe	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
v. Akk. KBP / mg kg ⁻¹	140 ± 20	55 ± 13	92 ± 1,7	3900 ± 230	2,2 ± 0,3	0,27 ± 0,07	42 ± 1,0
n. Akk. KBP / mg kg ⁻¹	134 ± 6	52 ± 1,5	115 ± 22	4000 ± 500	2,3 ± 0,7	0,6 ± 0,06	41 ± 5
Änderung	n. s. ¹	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	+120 %	n. s.
v. Akk. APA #1 / mg kg ⁻¹	140	57 ± 11	109 ± 4	4790 ± 40	2,4 ± 0,2	0,25 ± 0,07	61 ± 4
n. Akk. APA #1 / mg kg ⁻¹	152 ± 8	54 ± 9	106 ± 7	4900 ± 190	2,5 ± 1,2	0,6 ± 0,06	54 ± 3
Änderung	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	+140 %	n. s.
Freiburger Mulde / µg L ⁻¹	< 0,50	2,9	6,3	243	11	2,8	1,5

¹ n. s.: nicht signifikant

Fazit und Ausblick

Die Experimente hatten primär zum Ziel, Reifenabrieb aus einer Umweltprobe zu isolieren. Der Anteil an *reinem* Reifenabrieb wurde auf ca. 70 % gesteigert, wobei angenommen wird, dass die verbliebenen 30 % auf die Partikelverkrustungen zurückzuführen sind, sodass die Abtrennung nahezu vollständig war. Die genutzte Dichteabtrennung mit NaI-Lösung hatte zudem keine negativen Auswirkungen auf das Adsorptionsverhalten von Spurenelementen an den untersuchten Materialien. Deshalb eignet sich die Methode prinzipiell zur Erzeugung von Reifenabriebreferenzmaterial für umweltrelevante Prozessuntersuchungen.

Die verwendete Konzentration von 66,7 mg L⁻¹ ist als nicht naturnah einzustufen. In einem weiteren Schritt sind naturnahe Konzentrationen im Bereich von 10 bis 20 mg L⁻¹ Reifenabrieb (vgl. [23]) zur Validierung zu nutzen.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU), die diese Arbeiten im Rahmen des Promotionsstipendiums AZ 20022/052 von Angus Rocha Vogel unterstützt. Bei den Analysen waren Andrea Hoff und Nils Ribbe maßgeblich beteiligt.

Literatur

- [1] EUROPÄISCHE KOMMISSION: Kommission schlägt neue Euro-7-Normen zur Verringerung der Schadstoffemissionen von Fahrzeugen und zur Verbesserung der Luftqualität vor (Pressemitteilung). Brüssel: Europäische Kommission, 2022.
- [2] ADAC E. V.: Dem Mikroplastik auf der Spur: Weniger Reifenabrieb ist möglich. URL: <https://www.adac.de/rund-ums-fahrzeug/ausstattung-technik-zubehoer/reifen/reifenkauf/reifenabrieb-mikroplastik/#wie-hoch-ist-der-durchschnittliche-reifenabrieb>. abgerufen am 2024-02-12.
- [3] BAENSCH-BALTRUSCHAT, BEATE; KOCHER, BIRGIT; KOCHLEUS, CHRISTIAN; STOCK, FRIEDERIKE; REIFFERSCHIED, GEORG: Tyre and road wear particles - A calculation of generation, transport and release to water and soil with special regard to German roads. *Sci. Total Environ.* **2021**, 757, 141939.
- [4] KLÖCKNER, PHILIPP; SEIWERT, BETTINA; WAGNER, STEPHAN; REEMTSMA, THORSTEN: Organic markers of tire and road wear particles in sediments and soils: Transformation products of major antiozonants as promising candidates. *Environ. Sci. Technol.* **2021**, 55 (17), 11723.
- [5] PROSSER, R.S.; SALOLE, J.; HANG, S.: Toxicity of 6PPD-quinone to four freshwater invertebrate species. *Environ. Pollut.* **2023**, 337, 122512.
- [6] TIAN, ZHENYU; ZHAO, HAOQI; PETER, KATHERINE T.; GONZALEZ, MELISSA; WETZEL, JILL; WU, CHRISTOPHER; HU, XIMIN; PRAT, JASMINE; U. A.: A ubiquitous tire rubber-derived chemical induces acute mortality in coho salmon. *Science* **2021**, 371 (6525), 185.
- [7] WAGNER, STEPHAN; KLÖCKNER, PHILIPP; REEMTSMA, THORSTEN: Aging of tire and road wear particles in terrestrial and freshwater environments – A review on processes, testing, analysis and impact. *Chemosphere* **2022**, 288, 132467.
- [8] KLUN, BARBARA; ROZMAN, ULA; KALČÍKOVÁ, GABRIELA: Environmental aging and biodegradation of tire wear microplastics in the aquatic environment. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, 11 (5), 110604.
- [9] FAN, XIULEI; MA, ZIXUAN; ZOU, YEFENG; LIU, JIAQIANG; HOU, JUN: Investigation on the adsorption and desorption behaviors of heavy metals by tire wear particles with or without UV ageing processes. *Environ. Res.* **2021**, 195, 110858.
- [10] GLAUBITZ, FRANZ; ROCHA VOGEL, ANGUS; KOLBERG, YANNIK; VON TÜMPLING, WOLF; KAHLERT, HEIKE: Detailed insights in adsorption process of heavy metals on tire wear particles. *Environ. Pollut.* **2023**, 335, 122293.
- [11] SOMMER, FRANK; DIETZE, VOLKER; BAUM, ANJA; SAUER, JAN; GILGE, STEFAN; MASCHOWSKI, CHRISTOPH; GIERÉ, RETO: Tire abrasion as a major source of microplastics in the environment. *Aerosol. Air Qual. Res.* **2018**, 18 (8), 2014.

- [12] KREIDER, MARISA L.; PANKO, JULIE M.; MCATEE, BRITT L.; SWEET, LEONARD I.; FINLEY, BRENT L.: Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies. *Sci. Total Environ.* **2010**, 408 (3), 652.
- [13] KOCHER, BIRGIT; BROSE, SUSANNE; FEIX, JOHANNES; GÖRG, CLAUDIA; PETERS, ANGELA; SCHENKER, KLAUS: *Stoffeinträge in den Straßenseitenraum - Reifenabrieb*, Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen, Verkehrstechnik. Bremerhaven: Bundesanstalt für Straßenwesen, **2010** – ISBN 978-3-86509-976-1.
- [14] EISENTRAUT, PAUL; DÜMICHEN, ERIK; RUHL, AKI SEBASTIAN; JEKEL, MARTIN; ALBRECHT, MIRKO; GEHDE, MICHAEL; BRAUN, ULRIKE: Two birds with one stone – fast and simultaneous analysis of microplastics: Microparticles derived from thermoplastics and tire wear. *Environ. Sci. Techn. Lett.* **2018**, 5 (10), 608.
- [15] HILLENBRAND, THOMAS; TOUSSAINT, DOMINIK; BÖHM, EBERHARD; FUCHS, STEPHAN; SCHERER, ULRIKE; RUDOLPHI, ALEXANDER; HOFFMANN, MARTIN; UMWELTBUNDESAMT (Hrsg.): *Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden – Analyse der Emissionspfade und möglicher Emissionsminderungsmaßnahmen*, *TEXTE 19/05*. Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt, **2005**.
- [16] KLÖCKNER, PHILIPP; SEIWERT, BETTINA; EISENTRAUT, PAUL; BRAUN, ULRIKE; REEMTSMA, THORSTEN; WAGNER, STEPHAN: Characterization of tire and road wear particles from road runoff indicates highly dynamic particle properties. *Water Res.* **2020**, 185, 116262.
- [17] RENKEN, PETER; WISTUBA, MICHAEL P.: *Untersuchung der Dauerhaftigkeit unterschiedlicher Asphaltbinderkonzepte*, Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen. Bremen: Fachverlag NW in der Carl Schünemann Verlag GmbH, **2018** – ISBN 978-3-95606-372-5.
- [18] NOSKO, OLEKSII; OLOFSSON, ULF: Effective density of airborne wear particles from car brake materials. *J. Aerosol Sci.* **2017**, 107, 94.
- [19] HAYNES, WILLIAM M.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th Edition. Hoboken: CRC Press, **2014** – ISBN 978-1-4822-0868-9.
- [20] WEYRAUCH, STEFFEN; SEIWERT, BETTINA; VOLL, MILENA; WAGNER, STEPHAN; REEMTSMA, THORSTEN: Accelerated aging of tire and road wear particles by elevated temperature, artificial sunlight and mechanical stress – A laboratory study on particle properties, extractables and leachables. *Sci Total Environ.* **2023**, 904, 166679.
- [21] KLÖCKNER, PHILIPP; REEMTSMA, THORSTEN; EISENTRAUT, PAUL; BRAUN, ULRIKE; RUHL, AKI SEBASTIAN; WAGNER, STEPHAN: Tire and road wear particles in road environment – Quantification and assessment of particle dynamics by Zn determination after density separation. *Chemosphere* **2019**, 222, 714.
- [22] WANG, TING; CAO, WEIYUAN; WANG, YINGQI; QU, CHAO; XU, YUFENG; LI, HAIXIANG: Surface modification of quartz sand: A review of its progress and its effect on heavy metal adsorption. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2023**, 262, 115179.
- [23] WIK, ANNA; DAVE, GÖRAN: Occurrence and effects of tire wear particles in the environment – A critical review and an initial risk assessment. *Environ. Pollut.* **2009**, 157 (1), 1.

Korrespondenzadresse

Angus Rocha Vogel
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ
Zentrale Gewässeranalytik und Chemometrie
Brückstraße 3a
39114 Magdeburg
E-Mail: angus.rocha.vogel@ufz.de



Sicheres und nachhaltiges Recycling braucht Kontrollen und mehr Transparenz – eine Fallstudie zu PVC-Bodenbelägen

Helene Wiesinger^{1*} (wiesinger@ifu.baug.ethz.ch), Christophe Bleuler² (Christophe.Bleuler@etat.ge.ch), Verena Christen³ (verena.christen@fhnw.ch), Philippe Favreau² (philippe.favreau@etat.ge.ch), Stefanie Hellweg^{1,4} (stefanie.hellweg@ifu.baug.ethz.ch), Miriam Langer^{3,5} (miriam.langer@fhnw.ch), Roxane Pasquettaz² (roxane.pasquettaz@etat.ge.ch), Andreas Schönborn⁶ (sand@zhaw.ch), Zhanyun Wang^{1,4,7} (zhanyun.wang@empa.ch)

¹ Lehrstuhl für Ökologisches Systemdesign, ETH Zürich, 8093 Zürich, Schweiz

² Service de l'air, du bruit et des rayonnements non ionisants (SABRA), 1205 Genf, Schweiz

³ Institut für Ecopreneurship, Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW), 4132 Muttenz, Schweiz

⁴ NCCR Catalysis, Institut für Umweltingenieurwissenschaften (IfU), ETH Zürich, 8093 Zürich, Schweiz

⁵ Eawag, 8600 Dübendorf, Schweiz

⁶ Institut für Umwelt und Natürliche Ressourcen, Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW), 8820 Wädenswil, Schweiz

⁷ Technology and Society Laboratory, Empa, 9014 St. Gallen, Schweiz

Abstract

Kunststoffe sind allgegenwärtig und tragen zu globalen Problemen wie der Umweltverschmutzung und dem Klimawandel bei. Mechanisches Recycling kann helfen, diese Probleme abzumildern. Jedoch muss den in Kunststoffen beigemischten Chemikalien Aufmerksamkeit geschenkt werden, da sie den Recyclingansatz vor Herausforderungen stellen. Bis zu 13'000 unterschiedliche Chemikalien werden bei der Produktion von Kunststoffen verwendet. Neben positiven Eigenschaften können diese aber auch den Recyclingprozess beeinflussen, den Abbau der Polymerketten beschleunigen und das Rezyklat verunreinigen. Chemoanalytische und wirkungsbasierte Methoden sind ein interessanter Ansatz, um problematische Chemikalien in Kunststoffen zu identifizieren. Im Recyclingkontext stößt ihre Anwendung aber auf Schwierigkeiten. Diese Herausforderungen werden anhand einer Fallstudie zu PVC-Bodenbelägen beleuchtet. 16 % der Proben enthielten inzwischen verbotene Chemikalien, vor allem DEHP und Blei, und mehr als 17% der Proben lösten Reaktionen in den Bio-tests aus. Um alle problematischen Proben zu identifizieren, wurden viele unterschiedliche Analysemethoden benötigt, was mit der momentanen Recyclingpraxis nicht kompatibel wäre. Lösungsansätze finden sich neben weiteren Fortschritten in der Analysetechnologie vor allem im verbessertem Produktdesign und zeigen auf, dass Transparenz entlang der Lieferkette dringend erforderlich ist.

Einleitung

Kunststoffe sind in unserem Alltag allgegenwärtig. Mit ihrer Produktion und -entsorgung sind einige globale Probleme verknüpft, etwa die hohen Treibhausgasemissionen oder die Verbreitung von Mikro- und Makroplastik in der Umwelt [1, 2]. Mechanisches Recycling von Kunststoffen kann helfen, diese Probleme abzumildern [2]. Beispielsweise könnten in der Schweiz 31% des Kunststoffabfalls rezykliert und damit 1,3% der Schweizer Treibhausgasemissionen vermieden werden, wenn das System für mechanisches Recycling ausgebaut und

optimiert würde [3]. Neben Schwierigkeiten aufgrund der Produktvielfalt (z.B. schwierige Sammellogistik, unterschiedliche Qualitäten, nicht-rezyklierbare [Verbund-]Materialien), stellen Chemikalien in Kunststoffen eine Herausforderung für erfolgreiches Recycling dar [4].

Kunststoffe bestehen nicht nur aus den Polymerketten, sondern enthalten eine Vielzahl weiterer Chemikalien. Während der Produktion werden Monomere, Prozesshilfen und Additive zum Erlangen verschiedener gewünschter Materialeigenschaften verwendet und verbleiben zum Teil im fertigen Produkt. Insgesamt sind laut einem Bericht für das United Nations Environmental Programme (UNEP) bis zu 13'000 Substanzen in Verwendung [5]. Weitere Chemikalien können durch Rohmaterialverunreinigungen, Nebenreaktionen, Abbau oder Verschmutzung unabsichtlich im Material vorhanden sein [6]. Einige von diesen Substanzen können sich negativ auf die menschliche Gesundheit, die Umwelt und die Kreislaufwirtschaft von Kunststoffen auswirken [5, 7, 8].

Chemikalien in Kunststoffen können verschiedene negative Auswirkungen auf das mechanische Recycling haben. Sie stören teilweise den Sortierprozess, da beispielsweise mit Carbon-Black versetzte Kunststoffe nicht mit der Near-infrared (NIR) Technologie sortiert werden können [9]. Sie können den Zerfall der Polymerketten beschleunigen und somit die Rezyklatqualität verschlechtern, beispielsweise, wenn bestimmte Metallionen gerade bei hohen Temperaturen den Abbau beschleunigen [10]. Sie können während des Recyclings durch die hohe Temperatur und große Oberfläche freigesetzt werden und dadurch die Exposition für Mensch und Umwelt erhöhen. Beispielsweise wurde für Arbeiter*innen in Recyclinganlagen für „Styrenics“ (z.B. Polystyrol – PS, High Impact Polystyrene – HIPS, Acrylonitril Butadiene Styrene – ABS) ein erhöhtes Krebsrisiko festgestellt, wahrscheinlich verursacht durch die erhöhte Exposition zu dem Monomer Styrol (CASRN: 100 42 5) [11, 12]. Schlussendlich können Chemikalien das erzeugte

Rezyklat verschmutzen. Dies ist vor allem ein Problem für potentiell schädliche Additive, die nur in bestimmten Anwendungen nützlich sind und in neuen Produkten mit enthaltenen Recyclingmaterial potentiell ein Gesundheitsrisiko darstellen können. Beispielsweise wurden bromierte Flammschutzmittel in Kinderspielzeugen und Kochutensilien gefunden, die aus dem Recycling von „Elektroschrott“ stammen [13]. Manche Chemikalien, die eigentlich gar nicht mehr eingesetzt werden dürfen (im Englischen: „legacy substances“), bleiben durch das Recycling weiterhin im Gebrauch [14].

Obwohl es Konzepte gibt, um diesen negativen Auswirkungen entgegenzusteuern, etwa die „Clean Cycle“ Strategie [15], gibt es in der Praxis Herausforderungen mit der Umsetzung. In diesem Beitrag wird die Verschmutzung von Rezyklat durch inzwischen verbotene Additive anhand des Recyclings von verbotenen Weichmachern in PVC-Bodenbeläge illustriert [16]. Im Anschluss stellen wir einige analytische Methoden vor, die geeignet sind, um die Verschmutzung von Rezyklat zu vermeiden, und diskutieren deren Grenzen und Anwendbarkeit im Recyclingkontext.

Verbotene Weichmacher und Stabilisatoren gelangen wahrscheinlich durch Recycling in neue PVC-Bodenbeläge

Für unsere Fallstudie zu PVC-Bodenbelägen haben wir 151 neue Produkte aus dem Schweizer Markt mittels ATR Infrarotspektroskopie (ATR FTIR), Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF), Gaschromatographie–Massenspektrometrie (GC-MS), sowie in-vitro Biotests untersucht. Die detaillierten Methoden und Ergebnisse sind andernorts publiziert [16].

Obwohl es sich um Neumaterial handelt, enthielten 16 % der Proben verbotene Chemikalien mit mehr als 0,1 Gew-%, hauptsächlich Blei und Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP, CASRN: 117-81-7). Die gemessenen DEHP Konzentrationen lagen meist unterhalb der typischen Konzentrationen für Weichmacher in flexiblem PVC (5-50 Gew-%) [17], und in fast allen Proben fanden sich neben DEHP zusätzliche (Haupt) Weichmacher und neben Blei zusätzliche (Haupt) Stabilisatoren. Dies deutet darauf hin, dass das Vorhandensein von verbotenen Chemikalien vor allem mit der Verwendung von recyceltem PVC in neuen Bodenbelägen zusammenhängt. Weitere 35 % der Proben sind potenziell schädlich, da sie Reaktionen in den Biotests auslösten (Abbildung 1) bzw. andere *ortho*-Phthalate oder andere potentiell schädliche (Halb-)Metalle enthielten.

Darüber hinaus deuten die Ergebnisse der Biotests und des GC-MS „Suspect-Screenings“ auf das Vorhandensein weiterer potenziell schädlicher Substanzen hin, die nicht (eindeutig) identifiziert wurden. Insgesamt zeigt diese Fallstudie, dass das Recycling von alten Materialien mit potentiell schädlichen und inzwischen verbotenen Zusatzchemikalien stattfindet und derzeit keine ausreichenden Kontrollen vor dem Recycling durchgeführt werden oder greifen. Das aktuell noch in Verwendung

befindliche belastete Material stellt somit ein Problem für das heutige und das zukünftige Recyclingsystem dar.

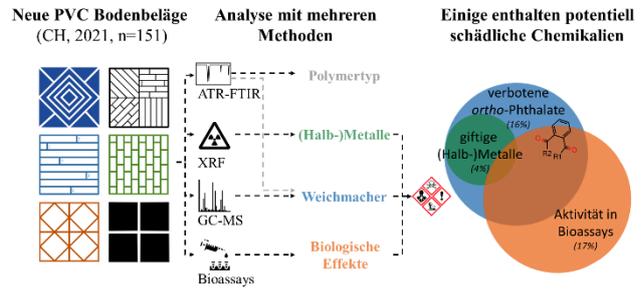


Abb. 1: Methoden und Ergebnisse der PVC-Bodenbelag-Fallstudie.

Viele Analysen wären nötig, wenige davon sind praktikabel

Die Analyse von Kunststoffprodukten oder -abfällen gestaltet sich aufgrund der Vielfalt von möglichen vorhandenen Chemikalien als äußerst schwierig und ähnelt diesbezüglich der Analyse verschiedener Umweltmedien [5, 18]. Der Recyclingkontext stellt außerdem spezifische Anforderungen an die praktische Anwendbarkeit von Analysemethoden. Einerseits müssen große Mengen an Material charakterisiert werden, weshalb die Analysen schnell durchführbar sein müssen und mit bestehenden Sortiersystemen kompatibel sein sollten [19]. Andererseits sind Abfallströme sehr divers, sowohl was den Materialtyp (und somit die „Matrix“) als auch den Verschmutzungsgrad anbelangt [20].

Chemoanalytische Methoden können einzelne Chemikalien oder Chemikaliengruppen in Materialien identifizieren und quantifizieren. Die meisten chemoanalytischen Methoden zielen aber spezifisch auf bestimmte Chemikaliengruppen. Für ein vollständiges Bild bedarf es also einer Vielzahl chemoanalytischer Methoden [21]. Alternativ muss die Analyse auf einzelne ausgewählte Substanzen limitiert werden, wodurch das Vorhandensein von neuen oder nicht erwarteten Chemikalien, oder deren Abbauprodukte, möglicherweise nicht erkannt wird.

In unserer Fallstudie wurden verschiedene chemoanalytische Methoden angewendet, welche sich vor allem auf die Detektion und Quantifizierung von Weichmachern und Stabilisatoren fokussierten. Einzig das GC-MS „Suspect-Screening“ hatte einen breiten Fokus. Allerdings müssen Chemikalien mit den ausgewählten Lösungsmitteln kompatibel und für das GC-MS (halb)flüchtig sein, damit sie detektiert werden können. Das heisst, dass trotz der Methodenvielfalt in unserer Studie nur bestimmte Chemikalien detektierbar waren und weitere Wissenslücken verbleiben [16].

Von den angewendeten chemoanalytischen Methoden sind nur wenige im Recyclingkontext realistisch anwendbar. Die auf GC-MS beruhenden Methoden sind durch aufwendige Probenvorbereitung und dem Zeitaufwand pro Probe kaum mit der momentanen Recyclinginfrastruktur kompatibel. XRF und

ATR-FTIR (bzw. NIR) Spektroskopie hingegen werden bereits häufig in der Abfallsortierung eingesetzt [19] und könnten so die Erkennung und Ausschleusung belasteter Produkte unterstützen. Durch die Beschränkung auf diese Methoden wird aber nur ein Bruchteil aller potentiell schädlichen Chemikalien abgedeckt.

Wirkungsbasierte Methoden sind eine weitere Möglichkeit, um mit komplexen Mischungen und wenig bekannten oder unerwarteten Chemikalien umzugehen. Bei diesen bioanalytischen Methoden wird die Reaktion ganzer Organismen (in vivo) oder zellulärer Biotests (in vitro) auf eine Probe (z.B. eine Mischung verschiedener Chemikalien) genutzt, um relevante Effekte bezüglich verschiedener Endpunkte nachzuweisen [18, 22].

Unsere Fallstudie hat gezeigt, dass wirkungsbasierte Methoden eine wertvolle Ergänzung zur Charakterisierung mittels chemoanalytischen Methoden darstellen (Abbildung 1). Aber auch hier werden verschiedene Biotests für die unterschiedlichen Endpunkte benötigt werden. Das high-throughput screening mittels MTT-Biotests konnte die Wirkeffekte in anderen Biotests nicht vorhersagen [22]. Es verbleiben aber auch hier bezüglich der möglichen Effekte weitere Wissenslücken auf der analytischen Landkarte, einerseits aufgrund der Auswahl einzelner Proben, andererseits durch die Vielzahl von möglichen Zelllinien und Endpunkten.

Im Recyclingkontext sind vorgängig durchgeführte Biotests nicht realistisch, da die Probenvorbereitung und Testdurchführung sehr zeit- und kostenintensiv ist. Eine vereinfachte Probenaufbereitung (z.B. die Verwendung von Wasser statt organischer Lösungsmittel oder die direkte Beprobung des Materials) und die laufende Weiterentwicklung der Biotestsysteme könnte sie gegebenenfalls in Zukunft auch für das Recyclingsystem nutzbar machen. Diese Entwicklung steckt momentan noch in den Kinderschuhen.

Ein Testen des Materials vor dem Recycling auf potentiell schädliche Substanzen oder biologische Effekte kann nützlich sein kann, wenn schnelle Methoden zur Verfügung stehen (z.B. XRF oder ATR-FTIR). Detaillierte und umfassende Analysen hingegen sind mit erheblichem Aufwand verbunden, und daher im Recyclingkontext aktuell nicht umsetzbar. Aus diesen Gründen kann derzeit nur bedingt sichergestellt werden, dass recycelte Materialien keine schädlichen Substanzen enthalten. Dies unterstreicht die dringende Notwendigkeit für weitere Massnahmen, die die Sicherheit von Kunststoffprodukten und -rezyklaten sicherstellen.

Neben Analysen braucht es besseres Produktdesign und mehr Transparenz

Chemoanalytische und wirkungsbasierte Methoden stossen im Recyclingkontext durch die Vielfalt an Chemikalien und die großen zu analysierenden Materialmengen an ihre Grenzen. Um sicheres und nachhaltiges Kunststoffrecycling zu gewährleisten, braucht es daher zusätzlich ein besseres und ins-

besondere vereinfachtes Produktdesign und mehr Transparenz über die chemischen Inhaltsstoffe von Kunststoffen entlang der gesamten Lieferkette.

Vor allem bei langlebigen Produkten sollte auf die chemische Zusammensetzung geachtet werden. Gemäß dem Vorsorgeprinzip sollten nur Substanzen eingesetzt werden, die ausreichend untersucht und unschädlich sind [23]. Eine Harmonisierung der verwendeten Polymere und Formulierungen, zumindest innerhalb einer Produktgruppe, könnte sowohl die chemische Analyse und somit das Aussortieren vor dem Recycling als auch die Rezyklierbarkeit selbst erhöhen [4].

Transparenz über die chemische Zusammensetzung von Produkten kann die Aussortierung von belasteten Materialien erleichtern und die Rezyklatqualität erhöhen. Derartige Transparenz könnte mittels Labels und/oder sogenannten „digitalen Zwillingen“ (z.B. in einem digitalen Produktpass oder in einem digitalen Gebäudedatenmodell – BIM) gewährleistet werden. Derartige Initiativen sind vielversprechend, stecken aber noch in den Kinderschuhen und enthalten bisher meist nur Informationen zum Material und nur selten Informationen zu den eingesetzten Chemikalien.

Um qualitativ hochwertiges und sicheres Kunststoffrezyklat zu erzeugen, werden ausreichende Informationen über die Zusammensetzung der zu recycelnden Kunststoffabfälle gebraucht. Mehr Transparenz bezüglich der chemischen Zusammensetzung von Kunststoffprodukten und -abfällen und neue vereinfachte chemoanalytische und wirkungsbasierte Methoden sind notwendig, um ein sicheres Kunststoffrecycling zu garantieren. Heute die Transparenz von Kunststoffzusammensetzung zu erhöhen ist eine Chance, um in Zukunft eine sichere Kreislaufwirtschaft zu ermöglichen.

Literatur

- [1] M. MacLeod, H. P. H. Arp, M. B. Tekman, and A. Jahnke, "The global threat from plastic pollution," *Science*, vol. 373, no. 6550, pp. 61–65, Jul. 2021.
- [2] Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD), *Global Plastics Outlook*. Paris, France: OECD Publishing, 2022.
- [3] M. Klotz, C. Oberschelp, C. Salah, L. Subal, and S. Hellweg, "The role of chemical and solvent-based recycling within a sustainable circular economy for plastics," *Sci. Total Environ.*, vol. 906, p. 167586, Jan. 2024.
- [4] Z. O. G Schyns, M. P. Shaver, Z. O. G Schyns, and M. P. Shaver, "Mechanical recycling of packaging plastics: A review," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 42, no. 3, p. 2000415, Feb. 2021.
- [5] United Nations Environment Programme (UNEP) et al., *Chemicals in Plastics - A Technical Report*. Geneva: United Nations Environment Programme, 2023.
- [6] B. Geueke, "Dossier - Non-intentionally added substances (NIAS)," 2018. [Online]. Available:

<https://www.foodpackagingforum.org/food-packaging-health/non-intentionally-added-substances-nias>.

[Accessed: 25-Sep-2023].

- [7] H. Wiesinger, Z. Wang, and S. Hellweg, "Deep dive into plastic monomers, additives, and processing aids," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 13, pp. 9339-9351, acs.est.1c00976, Jun. 2021.
- [8] N. Aurisano, R. Weber, and P. Fantke, "Enabling a circular economy for chemicals in plastics," *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 31, p. 100513, 2021.
- [9] A. Turner, "Black plastics: Linear and circular economies, hazardous additives and marine pollution," *Environ. Int.*, vol. 117, pp. 308–318, Aug. 2018.
- [10] M. Day, J. D. Cooney, and M. MacKinnon, "Degradation of contaminated plastics: A kinetic study," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 48, no. 3, pp. 341–349, Jan. 1995.
- [11] D. Loomis et al., "Cancer mortality in an international cohort of reinforced plastics workers exposed to styrene: a reanalysis," *Occup. Environ. Med.*, vol. 76, no. 3, pp. 157–162, Mar. 2019.
- [12] CIEL et al., "Plastic & Health: The hidden costs of a plastic planet," 2019.
- [13] A. Guzzonato, F. Puype, and S. J. Harrad, "Evidence of bad recycling practices: BFRs in children's toys and food-contact articles," *Environ. Sci. Process. Impacts*, vol. 19, no. 7, pp. 956–963, 2017.
- [14] S. Wagner and M. Schlummer, "Legacy additives in a circular economy of plastics: Current dilemma, policy analysis, and emerging countermeasures," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 158, p. 104800, Jul. 2020.
- [15] U. Kral, K. Kellner, and P. H. Brunner, "Sustainable resource use requires 'clean cycles' and safe 'final sinks,'" *Sci. Total Environ.*, vol. 461–462, pp. 819–822, Sept. 2013.
- [16] H. Wiesinger et al., "Legacy and emerging plasticizers and stabilizers in PVC floorings and implications for recycling," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 58, no. 4, pp. 1894-1907, acs.est.3c04851, Jan. 2024.
- [17] G. Wypych, "PVC Additives," PVC Formul., 2020.
- [18] W. Brack et al., "Effect-based methods are key. The European Collaborative Project SOLUTIONS recommends integrating effect-based methods for diagnosis and monitoring of water quality," *Environ. Sci. Eur.*, vol. 31, no. 1, pp. 1–6, Dec. 2019.
- [19] G. Maier, R. Gruna, T. Langle, and J. Beyerer, "A survey of the state of the art in sensor-based sorting technology and research," *IEEE Access*, 2024.
- [20] G. N. Anastassakis, "Solid Waste Separation and Processing," *Handb. Environ. Eng.*, pp. 627–671, Aug. 2018.
- [21] C. Nerin, P. Alfaro, M. Aznar, and C. Domeño, "The challenge of identifying non-intentionally added substances from food packaging materials: A review", *Anal. Chim. Acta*, vol. 775, pp. 14–24, May 2013.
- [22] I. Severin, E. Souton, L. Dahbi, and M. C. Chagnon, "Use of bioassays to assess hazard of food contact material

extracts: State of the art,"

Food Chem. Toxicol., vol. 105, pp. 429–447, 2017.

- [23] D. Bourguignon, European Parliament, and Directorate-General for Parliamentary Research Services, "The precautionary principle: Definitions, applications and governance - in-depth analysis," *Eur. Parliam. Res. Serv.*, 2016.

Korrespondenzadresse

Helene Wiesinger

Lehrstuhl für Ökologisches Systemdesign

ETH Zürich

HIF D 16.2

Laura-Hezner-Weg 7

8093 Zürich

Schweiz

Tel.: +41 44 633 71 19

E-Mail: wiesinger@ifu.baug.ethz.ch



Klärschlamm: vom schadstoffbelasteten Abfall zum Wertstoff

Klaus Günter Steinhäuser (klaus-g.steinhaeuser@posteo.de), Hans-Joachim Grommelt (hans-joachim.grommelt@web.de), Markus Große Ophoff (m-go@outlook.de)

Zusammenfassung

Voraussetzung für eine ökologische vertretbare Verwertung von kommunalem Klärschlamm ist die möglichst weitgehende Schadstofffreiheit mit dem Ziel einer möglichst umfassenden Nutzung der enthaltenen Nährstoffe. Hohe Schadstoffgehalte sind ein Grund, die bodenbezogene Verwertung des Klärschlammes künftig vollständig einzustellen. Ziel ist jedoch, den Wertstoff Phosphat, der von der EU als kritischer Rohstoff eingestuft ist, dabei nicht zu verlieren. Mehrere Verfahren werden hierzu angeboten; allerdings befinden sich die meisten noch im Pilotmaßstab. Anhand von Auswahlkriterien ist ein unabhängiger Vergleich notwendig, damit sich Kläranlagenbetreiber für die für sie ökologisch und ökonomisch sinnvollste Variante entscheiden können. Wichtiges Ziel bleibt, die Schadstofffrachten deutlich zu reduzieren, damit künftig eine bodenbezogene Verwertung wieder möglich wird. Dies erfordert auch stoffpolitische Maßnahmen an der Quelle.

1. Einleitung

Vor mehr als 200 Jahren begann in den Städten der Bau erster Abwasserkanäle, um Schmutz und Fäkalien durch Schwemmkanalisation in die Flüsse zu leiten. Die dadurch zunehmende Verunreinigung der Gewässer und seuchenhygienische Probleme bei der Nutzung des Flusswassers als Trinkwasser (z.B. Cholera-Epidemie in Hamburg) führten dazu, dass Anfang des 20. Jahrhunderts damit begonnen wurde, das Wasser vor Einleitung in Gewässer in Kläranlagen zu reinigen.

Seit der Industrialisierung enthält das Abwasser nicht mehr nur Fäkalien und Sauerstoff-zehrende Schmutzstoffe, sondern in zunehmendem Maße auch Chemikalien aus Haushalten sowie aus Gewerbe- und Industriebetrieben, die ihr Abwasser in die öffentliche Kanalisation einleiten. Die Zusammensetzung des

Abwassers und folglich auch des Klärschlammes hat sich dadurch stark verändert.

Der Rohstoff Klärschlamm ist einerseits eine Schadstoffsene, d.h. die Abwasserreinigung ist so konzipiert, dass möglichst alle für Gewässer schädlichen Stoffe, die nicht vorher vermieden wurden, herausgefiltert werden. Sie werden entweder durch den Klärvorgang abgebaut oder an Klärschlamm adsorbiert. Dieser enthält dann ein komplexes, analytisch nur zum Teil erfassbares Substanzgemisch, darunter auch gefährliche Stoffe wie Arzneimittel und Krankheitserreger, die nicht in die Umwelt gelangen sollten. Andererseits enthält Klärschlamm wertvolle Nährstoffe, insbesondere Phosphor. Diese gilt es in möglichst bioverfügbarer Form im Sinne der Kreislaufwirtschaft wieder zu nutzen.

Die Abwasserreinigung in Kläranlagen ist ein mehrstufiger Prozess (Abbildung 1): Nach Abtrennung grober Bestandteile setzt sich der im Abwasser enthaltene (Primär-)Schlamm in einem Vorklärbecken ab. Das Abwasser gelangt dann in die biologische Reinigungsstufe, wo unter Zuführung von Luft-sauerstoff Bakterien organische Inhaltsstoffe zu CO₂ und Wasser oxidieren. Nitrifizierende Bakterien oxidieren Ammonium-Stickstoff zu Nitrat. Bei diesem Prozess entsteht Belebtschlamm, der sich in der Nachklärung absetzt und überwiegend zurückgeführt wird. Überschüsse werden als (Sekundär-)Schlamm abgetrennt. Phosphor und Stickstoff im gereinigten Abwasser werden in größeren Kläranlagen im Anschluss durch so genannte Denitrifikation in die Luft abgegeben (Stickstoff) bzw. durch Fällung (phosphorhaltiger Tertiärschlamm) reduziert.

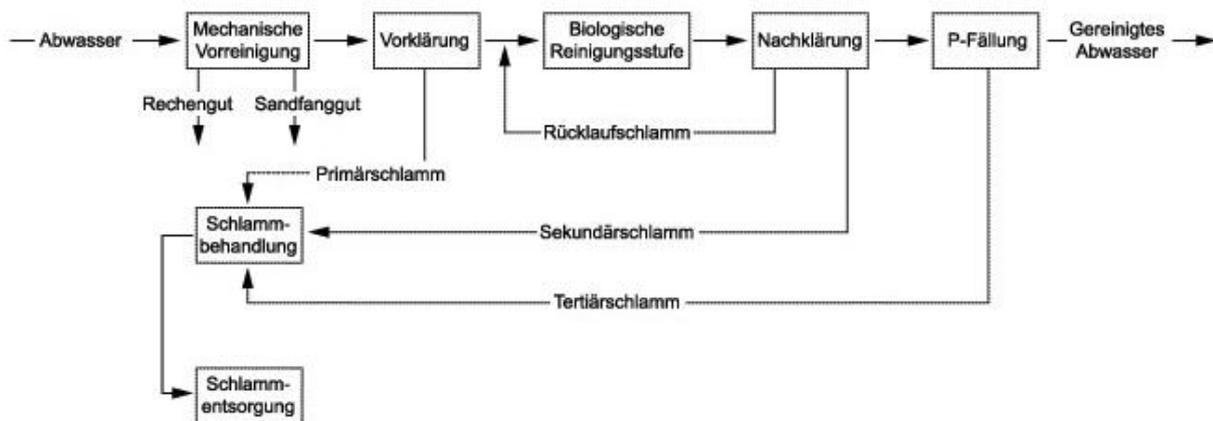


Abb. 1: Funktionsweise einer Kläranlage (erste bis dritte Reinigungsstufe) mit Anfall von Klärschlamm

Das Abwasser enthält nach diesen drei Reinigungsstufen immer noch Mikroschadstoffe (u.a. Arzneimittel) in zwar geringer aber weiterhin schädlicher Konzentration. Zunehmend sollen deshalb in den kommenden Jahren große Kläranlagen mit einer 4. Reinigungsstufe ausgerüstet werden, in der das Abwasser durch Aktivkohle oder UV-Licht / Ozon weitergehend gereinigt wird [1].

Die vereinigten Schlämme der ersten drei Reinigungsstufen werden als Rohschlamm abgeführt. Dieser enthält einen Großteil des Phosphors, der Schwermetalle und der schwer abbaubaren Schadstoffe. Er wird eingedickt und gelangt dann in größeren Kläranlagen meist in Faulbehälter, in denen unter Entstehung von methanhaltigem Klärgas weitere organische Substanz abgebaut wird. Der Faulschlamm wird unter Zugabe von Flockungshilfsmitteln in Zentrifugen oder Pressen auf einen Feststoffgehalt von 30-35 % eingedickt.

2021 fielen in Deutschland 1,717 Mio. t Trockenmasse (TM) Klärschlamm aus kommunalen Kläranlagen an [2]. Dabei entfallen auf große Kläranlagen (> 50.000 Einwohnerwerte {EW} – Größenklassen 4b und 5) ca. 950.000 t TM, während kleine Kläranlagen (<10.000 EW – Größenklassen 1 bis 3) ca. 400.000 t TM beitrugen [3]. Nahezu unabhängig von der Größenklasse der Kläranlage sind dies 15–16 kg TM Klärschlamm je Einwohner und Jahr [4]. Wurde vor 25 Jahren noch der größte Teil des Klärschlammes deponiert, so ist dies seit 2005 verboten. Klärschlamm wird entweder verbrannt oder landwirtschaftlich (oder landbaulich) verwertet. Die seit langem umstrittene bodenbezogene Nutzung zeigt eine deutlich abnehmende Tendenz und betrug 2021 nur noch 19,5 %. Die Mitverbrennung in Kohlekraftwerken, Zementwerken und Abfallverbrennungsanlagen umfasste 47 % des angefallenen Klärschlammes. Dieser Anteil wird künftig abnehmen, da die Verbrennung von Kohle in Kraftwerken aus Gründen des Klimaschutzes nicht mehr stattfinden wird. 32,5 % wurden in Monoverbrennungsanlagen für Klärschlamm verwertet. Am weitesten verbreitet ist die Wirbelschichtverbrennung, aber auch andere Feuerungstypen wie Staubfeuerung, Drehrohröfen und Rostfeuerung finden Anwendung. Die Verwertung von Klärschlamm in Pyrolyse- und Vergasungsanlagen hat mit ins-

gesamt 10.800 t Trockenmasse einen geringen Anteil [3].

Die Herausforderungen bei der Verwertung von Klärschlamm sind: Wie lassen sich vor- und nachsorgender Umweltschutz so miteinander kombinieren, dass der Klärschlamm, insbesondere seine wertvollen Inhaltsstoffe, genutzt wird, ohne dass seine umweltgefährdenden Bestandteile verbreitet werden? Wie kann man die Schadstoffbelastung des Abwassers und damit des Klärschlammes reduzieren? Wie lassen sich die Wertstoffe im Kreislauf führen?

2. Schadstoffe im Klärschlamm

Das Ziel der Behandlung von Abwasser in einer Kläranlage ist die Reinigung des Wassers, damit schädliche Stoffe und pathogene Keime nicht in die Gewässer gelangen. Klärschlamm ist damit eine Schadstoffsänke für viele Chemikalien. Dies trifft insbesondere auf die nicht überschaubare Vielfalt an organischen Schadstoffen und ihrer Transformationsprodukte zu, die aus Haushalten, Krankenhäusern, Gewerbe und Industrie ins Abwasser gelangen. Darunter sind Arzneimittel, Biozide und Pflanzenschutzmittel, Additive aus Plastik, Lösemittel, per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) und Mikroplastik ebenso wie pathogene oder Antibiotika-resistente Bakterien.

Wird Klärschlamm bodenbezogen genutzt, werden die angesammelten Schadstoffe großflächig ausgebracht. Sie können sich in (Kultur-)Pflanzen anreichern, Bodenorganismen und das Bodenmikrobiom schädigen oder wegen ihrer hormonellen Wirksamkeit oder anderer Wirkungen Umweltschäden hervorrufen.

In der Vergangenheit standen die **Schwermetallbelastungen** des Klärschlammes im Vordergrund. Diese sind in den Jahren 1977 bis 2000 deutlich zurückgegangen [5], besonders ausgeprägt bei Blei, Cadmium und Quecksilber, weniger deutlich bei Kupfer, Nickel und Zink. Seitdem besteht nur noch eine schwach abnehmende Tendenz (Tabelle 1). Quecksilber mit einer durchschnittlichen Konzentration von 0,4 mg/kg TM (2015) ist allerdings immer noch ein Problem: Die Umweltqualitätsnorm (UQN) für Quecksilber (Richtwert 20 µg/kg Frischmasse [FM] in Fischen) wird noch vielfach übertroffen.

Tabelle 1: Entwicklung ausgewählter Schwermetallkonzentrationen in mg/kg TM in landwirtschaftlich genutzten Klärschlämmen in Deutschland [5, 6]

Stoff	1977	1982	1986-1990	1997	2002	2004	2008	2012	2015
Blei	220	190	113	63	50	44	39	34	31
Cadmium	21	4,1	2,5	1,4	1,1	1,0	0,96	0,97	0,74
Chrom	630	80	62	46	45	41	34	33	33
Kupfer	378	370	322	274	306	306	298	292	294
Nickel	131	48	34	23	27	26	25	25	25
Quecksilber	4,8	2,3	2,3	1,0	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4
Zink	2140	1480	1045	809	750	757	744	762	773

Von rund 1.200 umweltrelevanten **Arzneimittelwirkstoffen** [6] liegen zu mehreren Stoffen Daten zu Einleitungen von Kläranlagen und in Oberflächengewässern vor; weniger ist bekannt

zu Medikamentenresten in Klärschlämmen und Böden [7]. Eine Studie des Umweltbundesamts nennt folgende Gehalte von Arzneimittel-Wirkstoffen in Klärschlamm: 3 bis 21 mg/kg

Trockenmasse (TM) Ciprofloxacin, 0,75 bis 8,9 mg/kg TM Levofloxacin, 0,054 bis 1,1 mg/kg TM Carbamazepin, 0,023 bis 0,16 mg/kg TM Clarithromycin, 0,0056 bis 1,1 mg/kg TM 17 α -Ethinylöstradiol, 0,074 bis 2,1 mg/kg TM Diclofenac und 0,044 bis 1,1 mg/kg TM Metoprolol [8]. Auch wenn sich zahlreiche Arzneimittel nicht in Klärschlamm anreichern, empfiehlt der Sachverständigenrat für Umweltfragen (SRU), dass dieser vorsorglich möglichst wenig in der Landschaft ausgebracht werden soll [9].

Mikroplastik sind Plastikpartikel von kleiner 0,5 cm Durchmesser [10]. Wichtige Quellen für Mikroplastik in Abwasser sind Haushalte, Gewerbe und Industrie, das achtlose Entsorgen von Kunststoffmüll in die Umwelt sowie der Abrieb von Reifen und Kunstrasenplätzen. Gelangt Mikroplastik über Haushaltsabwasser oder Niederschlagswasser in Kläranlagen, wird dort mehr als 90 % des Mikroplastiks zurückgehalten, das meiste davon in Klärschlamm. Damit ist Klärschlamm eine Senke für Mikroplastik [11,12]. In Primär-, Überschuss- und Faulschlämmen werden Konzentrationen im Bereich von 1 bis 10 Gramm Mikroplastik je Kilogramm Trockenmasse ermittelt [13,14]. Düngen Landwirte mit dem Klärschlamm Äcker und Felder, gelangt demnach ein Großteil dieser Partikel in Böden. In Deutschland wurden 2016 mit Klärschlämmen rund 9.700 t Mikroplastik auf Feldern verteilt [15]. Werden Klärschlamme verbrannt, verbrennen auch die Mikroplastik-Partikel.

Besonders problematisch sind die **per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)**, die in der Umwelt nicht abgebaut werden und deshalb „ewige Chemikalien“ genannt werden. Sie haben häufig bei sehr niedrigen Konzentrationen schädliche Wirkungen auf die menschliche Gesundheit und Umweltorganismen und werden inzwischen überall gefunden, selbst in emissionsfernen Gebieten. Messungen der PFAS-Konzentrationen in Klärschlamm zeigen in den USA Durchschnittswerte von 31 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM [16], in Europa von 114 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM [17]. Untersuchungen von Klärschlämmen in Bayern ergaben häufig Konzentrationen > 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM. Bei Überschreitungen waren meist industrielle Einflüsse nachweisbar [18]. Zhou et al. stellen in einem kürzlich erschienenen Review heraus, dass die Belastung von Klärschlämmen mit PFAS ein weltweites Problem darstellt. Sie betrachten allerdings den biologischen Abbau dieser Verbindungen in Klärschlamm als Möglichkeit zur Risikominderung [63]. Die EU beabsichtigt, wegen der hohen und dauerhaften Risiken die gesamte Stoffgruppe der PFAS schrittweise vollständig zu verbieten [17], was der Forderung des BUND entspricht [19]. Da PFAS sich erst bei sehr hohen Temperaturen zersetzen, reichen die in Abfallverbrennungsanlagen üblichen Temperaturen von ca. 850 °C nicht aus [20].

Ein Blick auf die Konzentrationsentwicklung **organischer Schadstoffe** zeigt, dass rückläufig vor allem die Werte solcher Stoffe sind, die sehr strengen stoffrechtlichen Regelungen unterliegen, z.B. PCB, polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F). Demgegenüber ist z.B. bei Nonylphenol, Phthalaten, PBDE und Organozinnverbindungen allenfalls eine

schwach abnehmende Tendenz festzustellen [5, 6, 21]. Außerdem verringerten sich in den vergangenen 20-30 Jahren mit jeder Novellierung auch die (öko-)toxikologisch begründeten Grenz- und Schwellenwerte vieler Schadstoffe, so dass eine wirkliche Entlastung nicht eingetreten ist. Hinzu kommt, dass sich die Aufmerksamkeit auf immer neue Schadstoffe richtet, die im Klärschlamm gefunden werden. Hierzu zählen diverse Arzneimittel-Wirkstoffe, polycyclische Moschusverbindungen und Triclosan [22] sowie Mikroplastik-Partikel.

Außerdem enthält Klärschlamm auch pathogene Keime, Antibiotika-resistente Bakterien und mobile genetische Elemente. Kläranlagen sind ein „Hotspot“ für den horizontalen Gentransfer. Klärschlamm stellt deshalb eine Haupteintragsroute von Antibiotikaresistenzen in den Boden dar [23]. Die Schlammfaulung bewirkt eine gewisse Reduktion der mikrobiologischen Belastung. **Hygienische Risiken** durch biologische Kontaminanten sind dennoch weiter vorhanden.

Klärschlamm ist eine Vielstoffmatrix. Nur ein geringer Teil der in Klärschlamm enthaltenen Schadstoffe wird üblicherweise analysiert und überwacht. Minderungserfolge bei einzelnen Schadstoffen lösen deshalb das Problem der Verunreinigung von Böden nicht.

3. Nährstoffe im Klärschlamm

Der Zulauf zu Klärwerken enthält im Durchschnitt 6 bis 8 mg Phosphor und 50 bis 54 mg Stickstoff pro Liter, wobei regional große Unterschiede auftreten. Demnach enthalten die 9.631 Mio. m³ Abwasser pro Jahr 70.000 bis 80.000 t Phosphor sowie 483.000 bis 517.000 t Stickstoff. Während Stickstoff während der Denitrifikation im Klärprozess überwiegend als Luftstickstoff entweicht und nur zum geringen Anteil an Klärschlamm adsorbiert, haften ca. 70 % des Phosphors, d.h. ca. 50.000 t, an Klärschlamm (Abbildung 2) [24].

Phosphor ist ein essentielles Element für das Pflanzenwachstum. Phosphat für Düngezwecke wird vor allem aus Nordafrika in die EU importiert. In der EU wird nur eine Phosphatmine in Finnland betrieben. Die Phosphatvorkommen weltweit sind begrenzt (Abbildung 3), weshalb die EU Phosphor seit 2014 zu den kritischen Rohstoffen zählt [25]. Mit Blick auf die Bedeutung des Rohstoffs Phosphor hebt auch das Deutsche Ressourceneffizienzprogramm (ProgRes) die Notwendigkeit einer nachhaltigen Bewirtschaftung dieses ressourcenrelevanten Stoffstroms hervor [26]. Hinzu kommt, dass die Sediment-Phosphate häufig mit Schwermetallen, insbesondere Cadmium (bis zu 147 mg/kg P) und Uran (bis zu 687 mg/kg P) verunreinigt sind und aufbereitet werden müssen [27]. Die Bedingungen des Abbaus des Rohphosphats führen zu großflächigen Zerstörungen der Landschaft. Außerdem führt der Aufschluss zu Phosphorsäure zu umfangreichen Ablagerungen von Phosphorgips [28].

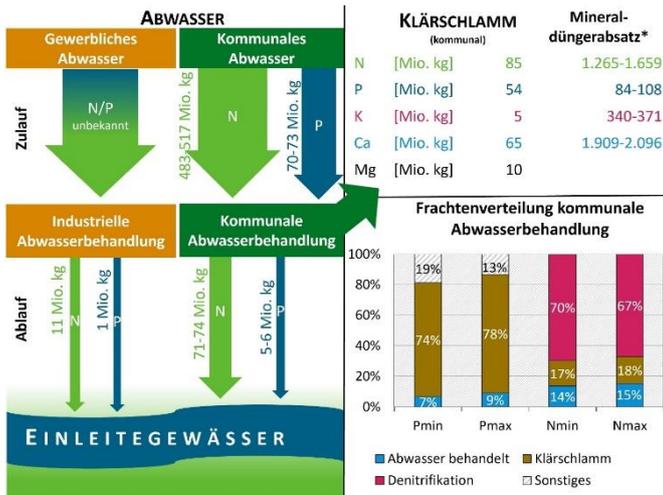


Abb. 2: Nährstofffrachten aus industriellen und kommunalen Quellen [24]

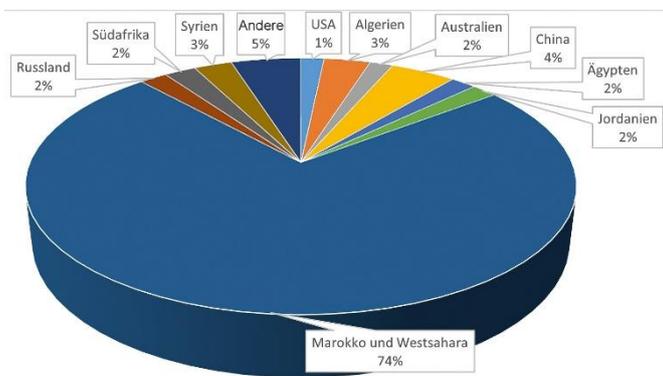


Abb. 3: Globale Verteilung der erkundeten Reserven von Rohphosphat [6]

Derzeit werden in Deutschland ca. 85.000 t Phosphor in Mineraldünger auf Feldern eingebracht. Vergleicht man diesen Wert mit den 50.000 t in Klärschlamm, wird deutlich, dass große Anteile des primären Mineralphosphats durch sekundäres Klärschlammphosphat ersetzt werden können [29, 30].

So erwünscht Phosphor für den Pflanzenbau ist, so unerwünscht ist er in Gewässern. Phosphor begünstigt das Algenwachstum, wodurch die biologische Vielfalt in Binnengewässern reduziert wird (Eutrophierung). Etwa je zur Hälfte gelangt Phosphor durch Abschwemmung von landwirtschaftlichen Flächen und durch Abwasser aus Kläranlagen in Oberflächengewässer [31]. Besonders in Mittelgebirgsregionen ist der Anteil des Abwassers hoch. Die Oberflächengewässerverordnung fordert für den guten ökologischen Zustand gemäß Wasserrahmenrichtlinie in den meisten Fließgewässertypen Konzentrationen < 0,1 mg/l Gesamt-P und < 0,07 mg/l PO₄-P [32]. Diese Werte werden häufig überschritten, insbesondere in Gewässern mit einem hohen Anteil von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen. Eine geringere Düngung mit Phosphaten in der Landwirtschaft und eine effektivere Eliminierung von Phosphor in Kläranlagen sind erforderlich. So kommen 24 % der abwasserbürtigen Phos-

phorfracht aus Kläranlagen < 10.000 EW, die aber nur 8 % des (kommunalen) Abwasservolumens beitragen [33].

Eine Reduktion der Phosphoremissionen in die Umwelt ist aber auch eine globale Notwendigkeit. Bei der Ermittlung der planetaren Belastungsgrenzen für die biogeochemischen Kreisläufe berechneten Rockström und Steffen mit Mitarbeitern, dass der Eintrag von Phosphor in die Weltmeere (ca. 22 Mio t pro Jahr) die natürliche Witterungsrate von ca. 1,1 Mio t deutlich überschreitet. Allenfalls das 10-fache der natürlichen Witterungsrate wäre verkraftbar, will man langfristig eine Sauerstoffverarmung der Ozeane vermeiden [34, 35]. Dies bedeutet: Die Einträge von Phosphatdünger in die Umwelt sind regional und global deutlich zu reduzieren und der Abbau mineralischen Phosphats ist durch Kreislaufführung zu verringern.

4. Gesetzliche Grundlagen

Mit der Novellierung der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) 2017 hat die Bundesregierung neue Regeln für die Verwertung von Klärschlamm in Kraft gesetzt [36]. Diese Verordnung verfolgt unter anderem die folgenden Ziele:

- die bisher geltenden Anforderungen an die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung werden verschärft und der Anwendungsbereich der Verordnung auch auf Maßnahmen des Landschaftsbaus ausgedehnt. Klärschlamm soll künftig in der Regel nicht mehr direkt auf Äcker und Felder ausgebracht werden.
- Als zentrales Element sieht die Verordnung erstmals umfassende Vorgaben zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlämmen und Klärschlammverbrennungsrückständen vor. Phosphor soll zurückgewonnen werden, um entweder für Düngezwecke oder zur Herstellung chemischer Produkte eingesetzt zu werden. Die Abhängigkeit von Phosphatimporten soll dadurch gesenkt werden.

Tabelle 2: Grenzwerte für die bodenbezogene Verwertung von Klärschlamm [36]

Substanz	AbfKlärV 2017 / DüMV 2012
Arsen	40 mg/kg TM
Blei	150 mg/kg TM
Cadmium	1,5 mg/kg TM
Chrom VI	2,0 mg/kg TM
Kupfer	900 mg/kg TM
Nickel	80 mg/kg TM
Quecksilber	1,0 mg/kg TM
Thallium	1,0 mg/kg TM
Zink	4.000 mg/kg TM
AOX	400 mg/kg TM
Benzo[a]pyren	1,0 mg/kg TM
6 einzelne PCB	je 0,1 mg/kg TM
Chlorierte Dioxine + Furane (PCDD/F) & dioxin-ähnliche PCB (dl-PCB).	30 ng/kg TM
PFAS (PFOA + PFOS)	0,1 mg/kg TM

Die Grenzwerte für die bodenbezogene Verwertung wurden mit der Düngemittelverordnung (DüMV) verknüpft (Tabelle 2) [37]. Beispielsweise gelten für Cadmium und PCB (polychlorierte Biphenyle) strengere Grenzwerte und für PFAS wurde ein Grenzwert hinzugefügt. Die „Qualitätssicherung Landbauliche Abfallverwertung“ (QLA) nennt darüber hinaus weitere Untersuchungsparameter und präsentiert ein Zertifizierungssystem für Klärschlämme [22].

Die Pflicht zur Phosphorrückgewinnung gilt grundsätzlich für alle Kläranlagen, soweit der Klärschlamm mehr als 2 % Phosphor in der Trockenmasse enthält:

- Für Klärwerke der Größenklasse 5 (> 100.000 Einwohnerwerten [EW]), gilt die Recyclingpflicht von 2029 an.
- Für Abwasserbehandlungsanlagen der Größenklasse 4b (> 50.000 EW) gilt diese Pflicht von 2032 an.
- Kleine und mittelgroße Anlagen (Größenklassen 1 bis 4a) können von der zuständigen Behörde unter Einhaltung der Grenzwerte die Genehmigung erhalten, Klärschlämme weiterhin bodenbezogen zu verwenden.

Für die Rückgewinnung gelten folgende Quoten: Soweit der Phosphor durch Fällungsverfahren gewonnen wird, sind mindestens 50 % Ausbeute erforderlich, mindestens aber so viel, dass 2 % Phosphor in der Trockenmasse im verbleibenden Klärschlamm unterschritten werden. Bei der Rückgewinnung aus Klärschlammasche beträgt die Quote 80 % des Gehalts in der Asche.

Klärschlämme mit weniger als 2 % Phosphor in der Trockenmasse werden einer Mitverbrennung zugeführt. Bis 31.12.2023 sollten die Kläranlagenbetreiber über die geplanten und bereits eingeleiteten Maßnahmen zur Phosphorrückgewinnung und zur Klärschlammentsorgung berichten.

5. Phosphorrückgewinnung

Wie viel Phosphor sich zurückgewinnen lässt, hängt vom behandelten Stoffstrom ab: Die Phosphorkonzentration im Abwasser ist mit < 0,001 % (durchschnittlich 6,9 mg/L) meist sehr gering. In der Klärschlamm-Trockenmasse beträgt sie in der Regel über 2 % und in Klärschlammasche liegt sie überwiegend zwischen 6 bis 8 % [24].

Die **Fällungsverfahren** gewinnen Phosphate aus dem Abwasser oder dem (ausgefauten) Klärschlamm zurück. Bei letzterem beruhen sie darauf, den im Schlamm enthaltenen Phosphor zu mobilisieren und als Magnesiumammoniumphosphat (Struvit) oder Calciumphosphat auszufällen. Fällungen mit Magnesiumsalzen führen darüber hinaus zur Rückgewinnung eines Teils des Stickstoffs. Ein Vorteil dieser Verfahren ist, dass sie auf Kläranlagen verschiedener Größe integrierbar sind und keine Transporte zu zentralen Anlagen erforderlich sind. Oft erreichen sie allerdings nicht die von der AbfklärV geforderte 50 %-ige Rückgewinnung aus Klärschlamm. Es kann jedoch gelingen, den Phosphorgehalt des Klärschlammes auf weniger als 2 % zu senken, womit die Vorgaben der

AbfklärV erfüllt werden. Die Verfahren mit höheren Rückgewinnungsquoten schaffen dies nur durch einen umfangreichen Chemikalieneinsatz (z.B. „Stuttgarter Verfahren“ [38]). Viele Verfahren beschränken sich auf Klärschlämme, bei denen Phosphor in der 3. Reinigungsstufe durch das so genannte Bio-P-Verfahren abgetrennt wurde und eignen sich nicht für Eisen- oder Aluminiumphosphatfällungen. Es verbleibt ein phosphatarmer Schlamm, der abschließend (mit)verbrannt wird.

Ein Beispiel ist das Verfahren „Berliner Pflanze“, das großtechnisch realisiert ist [39]. Die Phosphorabtrennung in der Kläranlage erfolgt über das Bio-P-Verfahren. Beim Bio-P-Verfahren nutzt man die Fähigkeit Polyphosphat-akkumulierender Mikroorganismen im Schlamm, Phosphat dem Abwasser zu entziehen. Der ausgefautete Schlamm wird durch Belüftung einer CO₂-Strippung unterzogen, wodurch der pH-Wert auf ca. 8 steigt. Durch Zugabe von Magnesiumchlorid (MgCl₂) fällt bei ausreichender Konzentration von gelöstem Phosphat und Ammonium mineralisches Struvit aus. Das gewonnene Struvit (jährlich ca. 1.500 t) wurde bis 2022 an Agrarbetriebe verkauft. Dieser Verkauf wurde eingestellt, da das Produkt wegen einer bakteriellen Belastung die Anforderungen der DüMV nicht mehr erfüllte und außerdem Fremdbestandteile wie Holz und Mikroplastik enthielt [40].

Zahlreiche Verfahren gewinnen Phosphor aus **Klärschlamm-asche**. Es ist also eine Monoverbrennung des Klärschlammes vorgeschaltet. Meist wird die Klärschlamm-asche in Säure gelöst und nach Abtrennung der Schwermetalle Phosphatsalze oder Phosphorsäure nasschemisch gewonnen. Phosphorsäure lässt sich vielfältig, z.B. in der chemischen Industrie, und nicht nur für Düngezwecke, nutzen. In einigen Verfahren wird die Asche thermochemisch behandelt. Der Asche werden Zuschlagstoffe beifügt. Sie wird erhitzt und flüchtige Schwermetalle ausgetrieben. Der verbleibende Rückstand, der noch mineralische Bestandteile enthält, soll – soweit er die Vorgaben der Düngemittelverordnung einhält – direkt als Dünger verwendet werden. Die geforderte Rückgewinnungsquote von 80% wird bei den Verfahren aus Klärschlamm-asche in der Regel eingehalten. Monoverbrennungsanlagen und damit gekoppelte Rückgewinnungseinrichtungen benötigen eine Mindestmenge an Klärschlamm, um effektiv und wirtschaftlich arbeiten zu können. Außer bei großen Klärwerken sind diese Einrichtungen deshalb nicht auf dem Betriebsgelände. Ein Transport des Klärschlammes zur Verbrennungsanlage ist erforderlich.

Zwei Beispiele sind das inzwischen in Hamburg großtechnisch realisierte „Tetraphos“-Verfahren [41] und das „Ashdec“-Verfahren [42, 43], das in Altenstadt (Bayern) errichtet werden soll.

Bei Tetraphos wird der Asche verdünnte Phosphorsäure hinzugefügt. Die Phosphate lösen sich dabei fast vollständig. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert und deponiert. Das Filtrat

ist eine Roh-Phosphorsäure. Diese wird in mehreren Schritten gereinigt:

- Durch Zugabe von Schwefelsäure kristallisiert Calciumsulfat (CaSO_4) aus und wird als Gips abfiltriert.
- Weitere Metalle wie Magnesium, Aluminium und Eisen werden mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes entfernt. Dieses wird mit einer Säure regeneriert, wobei eine Metallsalzlösung entsteht, die zur Phosphatfällung in der 3. Reinigungsstufe von Kläranlagen eingesetzt werden kann.
- Die metallarme Roh-Phosphorsäure wird im Vakuum auf eine handelsübliche Konzentration von etwa 75 % aufkonzentriert.

Bei Ashdec wird die Klärschlammasche mit Natriumcarbonat und etwas (unverbranntem) Klärschlamm (als Reduktionsmittel) versetzt und in einem Drehrohrofen bei 850 – 1.000 °C erhitzt. Dadurch werden die flüchtigen Schwermetalle (Hg, Cd, Pb) und Arsen ausgetrieben und in der Abgasreinigung abgeschieden. Das Phosphat wird dabei (vermutlich durch Reduktion von Eisen) in eine bioverfügbare Form umgewandelt. Der gereinigte Klärschlamm, der vor allem noch Silikate und Aluminate enthält, soll direkt als Dünger verwendet werden.

Eine Sonderstellung nehmen die **integrierten Verfahren** ein, bei denen die thermische Behandlung und die Phosphorrückgewinnung in einer Anlage erfolgen. Diese alternativen Ansätze sind sehr unterschiedlich: Häufig wird der Klärschlamm (zunächst) in reduzierender Atmosphäre erhitzt, wodurch brennbare Gase (Syngas) und Pyrolysekohle entstehen. Bei der Klärschlammopyrolyse bleibt der Phosphor mit anderen Inhaltsstoffen des Klärschlammes in der Kohle (z.B. Pyreg-Verfahren [44]). Allerdings werden Schwermetalle nicht effektiv abgetrennt und bleiben so wie die entstehenden kanzerogenen PAK (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) an die Kohle gebunden [45]. Andere Verfahren überführen anschließend den Rückstand in Luftsauerstoff enthaltende (oxidierende) Atmosphäre, wobei die Kohle verbrennt. Schwermetalle werden abgetrennt; Phosphor in Form von Phosphaten oder Phosphorsäure gewonnen. Bei metallurgischen Verfahren wird Klärschlamm mit evtl. Zuschlagstoffen bis zur Schmelze erhitzt und in der Schlacke angereichert. Schließlich ist noch auf die hydrothermale Karbonisierung (HTC) hinzuweisen, bei der man Klärschlamm unter Druck auf ca. 170 – 180 °C erhitzt. Aus dem entstandenen kohlehaltigen Rückstand wird das Phosphat durch Säure gelöst und danach ausgefällt [46, 47]. Einige Anbieter streben eine Realisierung integrierter Verfahren auch auf dem Gelände kleinerer Kläranlagen an. Eine großtechnische Umsetzung in Deutschland hat bisher noch nicht stattgefunden.

Ein Beispiel für die thermische Behandlung in reduzierender Atmosphäre mit anschließender Oxidation ist das Verfahren der Fa. Grenzbach [48]. Der Klärschlamm wird entwässert und getrocknet bis zu einem Trockenmasse-Gehalt von 75 %. Die dafür notwendige Energie kommt weitgehend aus der Prozesswärme des Verfahrens. Ggf. ist eine Stützfeuerung erfor-

derlich. Die Klärschlamm pellets werden in einen Drehrohrofen geschüttet und auf 1200 Grad Celsius erhitzt. Die Verweilzeit beträgt etwa 20 Minuten. Das Material durchläuft dabei drei Zonen: die Trocknungszone, eine sauerstoffarme Reduktionszone und eine Oxidationszone. In der Reduktionszone reagiert Kohlendioxid bei hohen Temperaturen mit Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid (Boudouard-Gleichgewicht). Kohlenmonoxid reduziert die Phosphate im Klärschlamm zu elementarem Phosphor, der verdampft und in der Oxidationszone zu Phosphorpentoxid oxidiert wird. Dieses reagiert in einem Wäscher mit Wasser zu einer 54%-igen Phosphorsäure. Auch der Rest des Schüttungsmaterials gelangt in die Reduktionszone und wird zu einem mineralischen Granulat abgekühlt, das Basalt-ähnlichen Charakter haben soll. Bisher existiert nur eine Pilotanlage für 90.000 EW.

Metallurgische Verfahren werden in Japan großtechnisch eingesetzt. Die japanische Firma Kubota behandelt Klärschlamm in einem Schmelzofen und erhält dadurch phosphathaltige Schlacke, die direkt als Dünger eingesetzt werden kann [49]. Das System besteht aus einem Doppelzylinder, bei dem der innere Zylinder ein Schmelzofen ist, in dem Klärschlamm verbrennt. Der auf 85 – 90 % Trockensubstanz vorgetrocknete Klärschlamm wird mit geringen Mengen von Natrium- und Calciumsalzen versetzt und gelangt in einen rotierenden Außenzylinder, der das Brenngut durchmischt und gleichmäßig der Schmelzkammer im Innenzylinder zuführt. Bei Luftzufuhr verbrennt dort der Klärschlamm und schmilzt bei 1.250 – 1.350 °C zu einer Schlacke, die in ein Wasserbad tropft und über ein Förderband abtransportiert wird. Die Schlacke wird granuliert. Durch geeignete Prozessführung entweichen in einer schwach reduzierenden Atmosphäre Schwermetalle (Cd, Pb, Zn) – nicht jedoch Phosphor – gemeinsam mit dem Rauchgas, das nachverbrannt wird. In der Rauchgasreinigung werden die Schwermetalle im Flugstaub abgeschieden. Die granulierten Schlacke enthält ca. 25 % P_2O_5 . Nach Angaben der Firma benötigt das Verfahren keine externe Energiezufuhr.

In einem Positionspapier des BUND werden mehrere Verfahren exemplarisch beschrieben [50]. Sechs Jahre nach Inkrafttreten der novellierten AbfKlärV gibt es somit nur wenige großtechnische Anlagen, viele Verfahrensvorschläge mit Pilot- oder Demonstrationsanlagen, aber noch keine Rückgewinnungsverfahren, die man als „Stand der Technik“ bezeichnen könnte. Viel Zeit wurde verloren, zumal man vom Beginn des Aufbaus einer Anlage im großtechnischen Maßstab bis zur Serienreife acht bis zehn Jahre benötigt.

6. Grundlagen: Stoffpolitik, Ressourcenschutz, Wasserstrategie

Verantwortliches ökologisches Handeln heißt, natürliche Kreisläufe so weit wie möglich zu schließen. Dies gilt für Kohlenstoff ebenso wie für die Nährstoffe wie Phosphor und Stickstoff in Abwasser. Im Sinne eines Ressourcenschutzes ist es deshalb ein Ziel, Klärschlamm mit seinen wertvollen Inhaltsstoffen direkt landwirtschaftlich zu verwerten, wie es in vorindustrieller

Zeit üblich war. Eine weitgehende Schadstofffreiheit von Abwasser und Klärschlamm würde auch dem Schutz der Ressourcen Wasser und Boden und ihrer vielfältigen Nutzungen dienen. Mit den derzeit verfügbaren Verfahren zur Behandlung von Klärschlamm gelingt diese Kreislaufschließung nur zum geringen Teil. Grund dafür ist die immer noch zu hohe Belastung mit Schadstoffen.

Jahrzehntelanges, nicht nachhaltiges Handeln hat dazu geführt, dass Klärschlamm mit zahlreichen umweltgefährlichen Stoffen belastet ist, die es vor der Industrialisierung noch nicht gab. Viele dieser Stoffe sind so langlebig, dass sie über Jahrzehnte in der Umwelt stabil sind. Gemäß der REACH-Verordnung der EU sind Stoffe mit einem Produktions- oder Importvolumen größer 1 Tonne pro Jahr mit ihren Eigenschaften zu registrieren und bei vorhandenen Risiken zu beschränken oder zu verbieten [51]. Die Umsetzungsschritte für eine nachhaltige Stoffpolitik sind allerdings oft sehr langsam und halbherzig. Das Ziel der schadstofffreien Umwelt im Rahmen des „Green Deal“ der EU ist noch in weiter Ferne. Eine nachhaltige Stoffpolitik, die planetare Grenzen beachtet und zu der auch die Substitution gefährlicher Stoffe durch nachhaltige Chemikalien, die vor allem leicht abbaubar sein sollen, zählt, ist erforderlich [52, 53].

Auch die Nationale Wasserstrategie setzt sich zum Ziel, die „Risiken durch Stoffeinträge zu begrenzen“ und nimmt dabei Bezug auf die stoffpolitischen Pläne der EU [54]. Die Rückgewinnung von Nährstoffen aus Abwasser und Klärschlamm soll dabei eine vorrangige Maßnahme sein.

Kläranlagen sind „end of pipe“-Techniken. Ihre Reinigungsleistung hat Grenzen und viele Schadstoffe passieren die Kläranlagen oder werden an Klärschlamm adsorbiert. Deshalb sollten die nachsorgenden Techniken durch eine vorsorgende Stoffpolitik flankiert werden. Je weniger Schadstoffe Klärschlamm enthält, desto leichter lässt er sich wieder verwerten.

Noch ist es eine Vision, Abwasser wie in der Vergangenheit mit seinen wertvollen Inhaltsstoffen direkt wieder zu verwerten. In Streusiedlungen ohne Kanalanschluss, Kleingärten und einigen neu konzipierten Wohnquartieren ohne gewerbliche Einleiter kann man ebenso wie bei großen Open Air-Veranstaltungen den Kreislauf von Kohlenstoff und Nährstoffen lokal schließen. Mehrere Modellprojekte erproben diesen alternativen Ansatz [55, 56]. Z.B. stellt der in Trenntoiletten getrennt gesammelte Urin mit seinem hohen Stickstoff- und Phosphorgehalt einen wertvollen Dünger dar [57]. Die Arzneimittelbelastung lässt sich allerdings nicht vermeiden. Insgesamt lässt sich konventionelle Klärtechnik kurz- und mittelfristig nicht ersetzen, auch im Hinblick auf die Reinigung der indirekt eingeleiteten gewerblichen und industriellen Abwässer.

7. Bewertung der Verfahren zur Verwertung von Klärschlamm

Die bodenbezogene Verwertung von Klärschlamm ist ein Auslaufmodell. Zwar ist die Verwertung von Klärschlamm in der Landwirtschaft aus Sicht der Nutzung der darin enthaltenen Nährstoffe grundsätzlich sinnvoll. Jedoch überwiegen seit langem die Bedenken wegen des Schadstoffgehaltes des Klärschlammes. Aktuell dominiert noch die Mitverbrennung in Zement- und Kohlekraftwerken sowie Abfallverbrennungsanlagen. Kohlekraftwerke werden nach Decarbonisierung der Energieerzeugung nicht mehr zur Verfügung stehen, so dass sich die Mitverbrennung auf phosphorarme Klärschlämme und Klärschlämme, denen durch Fällungsverfahren der Phosphor entzogen wurde, beschränken wird. Es verbleiben Verfahren zur thermischen Behandlung des Klärschlammes, bei denen sich der Phosphor rückgewinnen lässt.

Diverse Verfahrensvorschläge zur Phosphorrückgewinnung liegen vor, sind aber nur zu einem geringen Teil großtechnisch erprobt. Kläranlagenbetreiber sollten bei der Auswahl des für sie geeigneten Verfahrens die nachfolgend genannten Auswahlkriterien beachten. Allerdings sind sie aktuell weitgehend auf Informationsmaterial der Anbieter mit Werbecharakter angewiesen. Deshalb wäre es sinnvoll, ökologisch sinnvolle Verfahren einer vergleichenden ökologischen Bilanzierung durch eine unabhängige Stelle zu unterziehen. Die wenigen Publikationen, die einige Verfahren vergleichen, geben nur vorläufige partielle Hinweise [27, 58]. Eine konkrete Empfehlung, welche Verfahren ökologisch, technisch und ökonomisch besonders sinnvoll sind, kann deshalb aktuell nicht gegeben werden.

Folgende Auswahlkriterien sind besonders relevant:

- Transportaufwand

Nasschemische Fällungsverfahren zur Gewinnung von Phosphaten aus Klärschlamm haben den Vorteil, dass sie sich oft auf Kläranlagen integrieren lassen und von dem dort tätigen Personal durchgeführt werden können. Monoverbrennungsanlagen lassen sich demgegenüber nur mit größerem Einzugsgebiet betreiben. Sehr kleine Verbrennungsanlagen an Kläranlagen mit weniger als 50.000 EW sind nicht empfehlenswert, weil solche Anlagen eine kontinuierliche, stabile Anlieferung von Klärschlamm benötigen, und der spezifische Aufwand z.B. für die Abgasreinigung zu hoch wäre. Der abgereicherte Klärschlamm ist allerdings zu einer Verbrennungsanlage zu transportieren.

- Emissionen

Die Emissionen aller Verbrennungsanlagen – ob Mitverbrennung oder Monoverbrennung oder die meisten integrierten Verfahren – unterliegen den Anforderungen der 17. BImSchV. Auch bei der thermischen Behandlung von Klärschlammesche und vielen alternativen Verfahren müssen Schadstoffe, vor allem Schwermetalle, in einer effektiven Rauchgasreinigung

abgeschieden werden. Organische Stoffe werden bei Verbrennungstemperaturen von 850 °C und höher zu CO₂ verbrannt. Fluorchemikalien (PFAS) benötigen jedoch eine Temperatur der Verbrennungsgase von wenigstens 1100 °C mit einer Mindestaufenthaltszeit von 2 Sekunden. Ist der Klärschlamm höher mit PFAS belastet, sind die üblichen Temperaturen der Abfallverbrennung ungeeignet. Auch ist auf eine effektive Elimination von Stickstoffoxiden – sowohl NO_x als auch Lachgas (N₂O) – zu achten.

- Energie- und Klimabilanz

Grundsätzlich wird bei allen Verfahren, bei denen die organische Substanz des Klärschlammes vollständig oxidiert wird, diese als CO₂ emittiert. Verschlechternd für die Bilanz an Treibhausgasen sind Verfahren, bei denen eine Stützfeuerung mit Gas benötigt wird. Bei den Fällungsverfahren ist zu berücksichtigen, dass die Mitverbrennung des abgereicherten Klärschlammes ebenfalls zu Treibhausgasemissionen führt. Verfahren, bei denen die Klärschlamm-Asche zur weiteren Reinigung erhitzt werden muss, schneiden schlechter ab. Nur bei den Verfahrensvarianten, bei denen kohlehaltige Rückstände entstehen (Beispiele: HTC-Verfahren und Pyrolyse), sind die verfahrensbedingten CO₂-Emissionen geringer [58]. Günstiger schneiden dezentrale Verfahren ab, bei denen die freigeordnete Wärmeenergie der Klärschlammverbrennung gemeinsam mit der Faulgasverbrennung z.B. zur Klärschlamm-trocknung oder für Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) genutzt wird.

- Reststoffe

Nach Abtrennung des Düngerphosphats fallen in praktisch allen Verfahren Reststoffe an. Bei den Fällungsverfahren aus Klärschlamm oder Abwasser ist es phosphorarmer Klärschlamm, der einer (Mit-)Verbrennung zuzuführen ist. Bei Verbrennungsaschen liegt nach Abtrennung des Phosphors meist unlösliche Restasche vor, die wegen ihres hohen Schwermetallgehaltes zu deponieren ist. Werden – wie bei der thermischen Behandlung von Klärschlamm-Aschen oder bei einigen alternativen Verfahren – die Schwermetalle aus der Asche ausgetrieben, fallen schwermetallhaltige Flugstäube an und es ist sicherzustellen, dass der phosphathaltige Rückstand mit mineralischen Bestandteilen nur wenig Schwermetalle enthält. Hierbei ist besonders auf erhöhte Kupfer- und Zinkgehalte zu achten. Bei Pyrolysekarbonisaten ist die Umweltverträglichkeit durch die Anwesenheit von PAK stark eingeschränkt. Auch ist bei einigen Verfahren zu klären, ob das phosphathaltige Produkt ohne weitere Aufbereitung den Anforderungen des Düngerechts genügt.

- Pflanzenverfügbarkeit des Recyclats

Ein entscheidendes Beurteilungskriterium für die Nutzung des Phosphors aus Abwasser, Klärschlamm oder Klärschlamm-Asche als Dünger ist die Pflanzenverfügbarkeit des Recyclats. Diese wird üblicherweise mithilfe der Löslichkeit in neutraler Ammoniumcitratlösung oder durch Pflanzversuche bestimmt

[59]. Bei allen Fällungsprodukten, sei es Magnesiumammoniumphosphat (Struvit) oder verschiedene Calciumphosphate, ist in der Regel eine hohe Pflanzenverfügbarkeit gegeben. Auch aus Phosphorsäure lassen sich pflanzenverfügbare Phosphatdünger herstellen. Nach Herstellerangaben schneiden Recyclate aus Verfahren, bei denen die Aschen oder die Rückstände aus integrierten Verfahren (z.B. Schmelzschlacken oder Karbonisate aus der Pyrolyse) thermisch behandelt wurden, ebenfalls günstig ab. Dies ist aber im Einzelfall zu überprüfen. Eisen- und Aluminiumphosphat aus der chemischen Fällung in der 3. Reinigungsstufe sind in der Regel schlecht pflanzenverfügbar.

- Entwicklungsstand und Effektivität

Der Vorteil mehrerer nasschemischer Fällungsverfahren ist, dass sie an einigen großen Kläranlagen bereits erfolgreich eingesetzt werden. Dies wird allerdings dadurch aufgewogen, dass nicht sichergestellt ist, dass sie im Dauerbetrieb genügend hohe Phosphorrückgewinnungsquoten erzielen. Außerdem sind sie für Eisen- und Aluminiumphosphate aus der chemischen Fällung meist ungeeignet und führen nur dann zu guten Ergebnissen, wenn eine Bio-P Eliminierung vorgeschaltet ist.

Die Klärschlammmonoverbrennung ist inzwischen bewährt und eingeführt. Demgegenüber stehen für den Aufschluss der Aschen zur Gewinnung der als Düngemittel verwendbaren Phosphate kaum großtechnisch bewährte Verfahren zur Verfügung. Bei der Mehrzahl der Verfahren liegen nur Erfahrungen aus Pilot- und Demonstrationsanlagen vor.

Dies gilt ebenso für die integrierten Verfahren der Klärschlammbehandlung (z.B. HTC-Verfahren, thermische Verfahren mit integrierter Phosphorrückgewinnung). Dies ist bedauerlich, zeigen doch einige dieser Verfahren durchaus Vorteile gegenüber der Monoverbrennung mit anschließendem Aufschluss der Asche.

- Kosten

Zur Beurteilung der Kosten der Klärschlammverwertung liegen nur wenige gesicherte Zahlen vor. Das Umweltbundesamt veranschlagt für die Kosten der landwirtschaftlichen Klärschlamm-ausbringung zwischen 160 und 320 €/t TM, günstiger als die Mitverbrennung (280 bis 400 €/t TM) und die Monoverbrennung (280 bis 480 €/t TM) [6]. Noch schwerer sind die Kosten der Phosphorrückgewinnung zu kalkulieren, da Herstellerangaben meist nicht verlässlich sind. Erste Schätzungen gehen von 3 bis 11 € pro Einwohner und Jahr aus. Ideal wäre, wenn die Kosten für die P-Rückgewinnung durch den Erlös des Verkaufs von Sekundärphosphat kompensiert würden. Dies hängt jedoch von dem Marktpreis im Vergleich zu primärem Mineralphosphat ab.

8. Schritte zur Akzeptanz von Recycling-Phosphat

Für eine erfolgreiche Rückführung des Phosphors aus Klärschlamm in den Wertstoffkreislauf ist eine Fülle gesetzlicher Bestimmungen zu beachten, die nicht widerspruchsfrei sind und zurzeit das P-Recycling eher erschweren. Einschlägig sind Wasserrecht, Abfallrecht, Düngerecht und das Stoffrecht [60]. Mehr rechtliche Klarheit ist wünschenswert. Die EU-Düngemittelverordnung setzt einen Rechtsrahmen für Düngemittel, die EU-weit gehandelt und verwendet werden dürfen [61], und ergänzt die deutsche Düngemittelverordnung, die für in Deutschland gehandelte Düngemittel Maßstäbe setzt. Problematisch ist allerdings der hohe Aufwand des Anerkennungsverfahrens, wie Heyl et al. am Beispiel von Knochenkohle herausstellen [62]. Für die jeweiligen Recyclate muss bestätigt werden, dass sie diesen rechtlichen Anforderungen genügen.

Eine weitere Frage ist die Akzeptanz der P-Recyclate auf dem Düngemittelmarkt. Wie bei vielen anderen Recyclingprodukten tendieren Kunden dazu, Sekundärprodukte als minderwertig zu betrachten, was die preisliche Konkurrenzfähigkeit beeinträchtigt. Es wird notwendig sein, auch vonseiten des Staates durch gesetzliche Vorgaben und Aufklärungskampagnen die Akzeptanz hochwertiger, nicht mit Cadmium oder Uran kontaminierter Sekundärphosphate zu fördern.

9. Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Klärschlamm ist eine wesentliche Quelle für das Recycling eines kritischen Rohstoffs: Phosphor. Die gesetzlichen Voraussetzungen für die weitgehende Einsparung von mineralischem Primärphosphat sind seit 2017 gegeben. Hierzu sind technische Verfahren nötig, die die in Klärschlamm vorhandenen Schadstoffe sicher abtrennen. Für dieses Ziel reichen ausgefeilte „end of pipe“-Techniken nicht aus, sondern es muss auch eine entschlossene, nachhaltige Stoffpolitik im Sinne des EU-Ziels einer schadstofffreien Umwelt an der Quelle ansetzen. Fluorchemikalien (PFAS) und Arzneimittel sind zwei prominente Beispiele, die zu bedenklichen Abwasser- und Klärschlammbelastungen führen.

Der Schadstoffgehalt von Klärschlamm ist ein Grund, die schon seit Jahrzehnten umstrittene direkte landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm endgültig zu beenden, und zwar nicht nur – wie gesetzlich vorgesehen – für große Kläranlagen der Größenklassen 4b und 5, sondern vollständig. Da die heute dominierende Mitverbrennung von Klärschlamm – auch wegen der Einstellung der Kohleverbrennung – keine Lösung darstellt, die zur Rückgewinnung von Phosphor führt, sind Verfahren zu entwickeln und einzusetzen, die Phosphor effektiv aus Klärschlamm zurückgewinnen. Drei grundsätzliche Verfahrensansätze stehen zur Verfügung: Fällung von Phosphaten aus Faulschlamm und anschließende (Mit-)Verbrennung des abgereicherten Schlammes, Monoverbrennung des Schlammes und anschließende Isolierung der Phosphate aus der Asche und integrierte Verfahren, bei denen die thermische Behandlung des Schlammes und die Phosphorrückgewinnung in einer Anlage erfolgen. Die Mehrzahl der Verfahrensvorschläge ist

bisher nur in Pilot- und Demonstrationsanlagen realisiert. Unabhängige Daten zum ökologischen Vergleich fehlen noch weitgehend. Deshalb sollten drei weitere Jahre genutzt werden, um diesen Vergleich durchzuführen und den Kläranlagenbetreibern damit eine Grundlage für die Entscheidung zu einem Verfahren zu geben.

In einem Positionspapier hat der BUND den aktuellen Wissensstand zur Phosphorrückgewinnung dargestellt und zahlreiche Empfehlungen für einen umweltverträglichen Ausbau der Phosphorrückgewinnung gegeben [50]. Hierzu zählen die Forderung nach einer übergreifenden Planung, Auswahlkriterien zur Verfahrensauswahl, Anforderungen an die thermischen Verfahren bezüglich Luftreinhaltung und Hinweise zu Energie- und Klimabilanzen.

Ein besonderes Problem stellt die Kontamination von Klärschlämmen mit den hochpersistenten PFAS dar, die sich bei den üblichen Verbrennungstemperaturen nicht vollständig zersetzen. Bisher existiert ein Grenzwert für die bodenbezogene Verwertung, der allerdings nicht mehr den aktuellen Wissensstand widerspiegelt. Ein Grenzwert für Sekundärphosphate ist erforderlich. Ebenso sollten hochbelastete Schlämme identifiziert und einer Hochtemperaturverbrennung zugeführt werden.

Schließlich sind gesetzliche und ökonomische Maßnahmen erforderlich, damit Sekundärphosphate auf dem Markt konkurrenzfähig zu Primärphosphaten werden und von den Landwirten akzeptiert werden. Generell ist die Belastung unserer Gewässer und Böden mit Nährstoffen wie Phosphor zu hoch und nicht nachhaltig. Weitere Strategien auf dem Abwassersektor und in der landwirtschaftlichen Praxis sind notwendig, um die Belastung zu reduzieren.

Literaturverzeichnis

- [1] EU-Kommission (2022): Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über die Behandlung von kommunalem Abwasser (Neufassung), COM(2022) 541 final, <https://environment.ec.europa.eu/system/files/2022-10/Proposal%20for%20a%20Directive%20concerning%20Urban%20wastewater%20treatment%20%28recast%29.pdf>
- [2] DESTATIS (2022): Wasserwirtschaft: Entsorgungswege des Klärschlammes aus der biologischen Abwasserbehandlung 2021, <https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Umwelt/Wasserwirtschaft/Tabellen/liste-klarschlammverwertungsart.html#633398>
- [3] Stark K. et al. (2022): Status Quo der thermischen Klärschlammbehandlung und Phosphorrückgewinnung in Deutschland. In: Olaf Holm, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, Peter Quicker, Stefan Kopp-Assenmacher (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm, ISBN 978-3-944310-43-5, Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 9-24

- [4] DWA (2020): 32. Leistungsnachweis kommunaler Kläranlagen – Klärschlammfall, https://www.dwa-bw.de/files/media/content/PDFs/LV_Baden-Wuerttemberg/Homepage/BW-Dokumente/Homepage%202013/Nachbarschaften/32.LN_2019_Endfassung_klein.pdf
- [5] DESTATIS/DWA (2015): Abwasser und Klärschlamm in Deutschland – Statistische Betrachtungen, Korr. Abwasser, Abfall 2015 (62), <https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Umwelt/Wasserwirtschaft/Publikationen/Downloads-Wasserwirtschaft/abwasser-klarschlamm-5322102159004.pdf?blob=publicationFile&v=5>
- [6] UBA (2018): Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/2018_10_08_uba_fb_klaerschlamm_bf_low.pdf
- [7] BUND (2020): Position 70: Arzneimittel in der Umwelt https://www.bund.net/fileadmin/user_upload_bund/publikationen/bund/position/position_arzneimittel.pdf
- [8] Stenzel F. et al. (2019): Arzneimittelrückstände in Rezyklaten der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen, Abschlussbericht, UBA – Umweltbundesamt (Hrsg.) Texte 31/2019, Dessau-Roßlau, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2019-03-29_texte_31-2019_arzneimittelrueckstaende-klarschlamm_v2.pdf
- [9] SRU (2007) : Sachverständigenrat für Umweltfragen (2007): Arzneimittel in der Umwelt, Stellungnahme Nr. 12, Berlin, https://www.umweltrat.de/SharedDocs/Downloads/DE/04_Stellungnahmen/2004_2008/2007_Stellung_Arzneimittel_in_der_Umwelt.pdf
- [10] EU-Kommission (2022): Commission Regulation (EU) .../... of XXX amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards synthetic polymer microparticles, D083921/01 (Draft Implementing Act), <https://ec.europa.eu/transparency/comitology-register/screen/documents/083921/1/consult?lang=en>
- [11] BMBF (2022): Plastik in der Umwelt – eine Forschungsinitiative des BMBF, Webinar #13: Mikroplastik in Abwasser - Eintragspfade, Regulierung und Handlungsempfehlungen, <https://bmbf-plastik.de/de/veranstaltung/mikroplastik-in-abwasser-2> (abgerufen am 09.08.2023)
- [12] Barjenbruch F. (2023): persönliche Mitteilung am 17. August 2023
- [13] BMBF (2022): Verbundprojekt REPLAWA: Reduktion des Eintrags von Plastik über das Abwasser in die aquatische Umwelt, https://bmbf-plastik.de/sites/default/files/2022-09/REPLAWA_Schlussbericht_Mikroplastik-Eintrag%20C3%A4ge%20C3%BCber%20Abwasser_02WPL1445A%20ff_220828.pdf
- [14] MicBin (2021): Plastik in der Umwelt – Quellen · Senken · Lösungsansätze, Mikroplastik in Binnengewässern Untersuchung und Modellierung des Eintrags und Verbleibs im Donauebiet als Grundlage für Maßnahmenplanung, https://www.micbin.de/download/Abschluss_MicBin_02-11-2021-Final.pdf
- [15] Chemnitz, C. & Rehmer, C. (2019): Ernährung - ein unappetitlicher Kreislauf, in: Heinrich-Böll-Stiftung, BUND (Hrsg): Plastikatlas, Berlin: 20-21, https://www.bund.net/fileadmin/user_upload_bund/publikationen/chemie/chemie_plastikatlas_2019.pdf
- [16] Seay B.A. et al. (2023): Per- and polyfluoroalkyl substances fate and transport at a wastewater treatment plant with a collocated sewage sludge incinerator, Sci Total. Environ. 874, 162357 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162357>
- [17] ECHA (2023): Registry of restriction intentions until outcome – Per- and polyfluorinated substances (PFAS), <https://echa.europa.eu/de/registry-of-restriction-intentions/-/dislist/details/0b0236e18663449b>
- [18] Ulrich H. et al. (2016): Entwicklung der PFC-Belastung in kommunalen Klärschlämmen in Bayern, Korrespondenz Abwasser, Abfall 63 Nr. 9, 788-796, https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/pfc/pfc_belastung_abwasser_klaerschlamm/doc/entwicklung_pfc_belastung_ks.pdf
- [19] BUND (2021): Fluorchemikalien: Langlebig, gefährlich, vermeidbar. Hintergrundpapier https://www.bund.net/fileadmin/user_upload_bund/publikationen/chemie/chemie_fluorchemikalien_hintergrund.pdf
- [20] Brunn H. et al (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 2023, 35(1):20, <https://doi.org/10.1186/s12302-023-00721-8>
- [21] Oliva J. et al. (2009): Klärschlamm – Materialien zur Abfallwirtschaft, Report REP 0221, Umweltbundesamt (AT) Klagenfurt 2009, <https://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/rep0221.pdf>
- [22] QLA - Qualitätssicherung Landbauliche Abfallverwertung (2017): Qualitäts- und Prüfbestimmungen für Klärschlämme, https://www.qla.de/sites/default/files/Dokumente/QP_Klaerschlamm_November_2017.pdf
- [23] Wolters B. et al (2022): Erarbeitung anspruchsvoller Standards für die mittelfristige Fortführung der bodenbezogenen Verwertung von Klärschlämmen aus Abwasserbehandlungsanlagen mit kleiner Ausbaugröße, Umweltbundesamt (Hrsg.) Umwelt & Gesundheit 3/2022, Dessau-Roßlau, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/2022-09/REPLAWA_Schlussbericht_Mikroplastik-Eintrag%20C3%A4ge%20C3%BCber%20Abwasser_02WPL1445A%20ff_220828.pdf

- [en/479/publikationen/uug_03-2022_erarbeitung_anspruchsvoller_standards.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/479/publikationen/uug_03-2022_erarbeitung_anspruchsvoller_standards.pdf)
- [24] Sichler T. et al. (2022), „Abschätzung zusätzlich aus Abwasser und Klärschlämmen kommunaler und gewerblicher Herkunft extrahierbarer Wertstoffe“, Umweltbundesamt (Hrsg.), UBA-Texte 156/2022 Dessau-Roßlau, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/479/publikationen/texte_156-2022_abschaetzung_zusaetzlich_aus_abwasser_und_klaerschlaemmen_kommunaler_und_gewerblicher_herkunft_extrahierbarer_wertstoffe.pdf
- [25] EU-Kommission (2014): Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss der Regionen über die Überprüfung der Liste kritischer Rohstoffe für die EU und die Umsetzung der Rohstoffinitiative, COM(2014)297 final, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52014DC0297>
- [26] BMUV (2020): Deutsches Ressourceneffizienzprogramm III – 2020 bis 2023 - Programm zur nachhaltigen Nutzung und zum Schutz der natürlichen Ressourcen, https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Pool/Broschueren/ressourceneffizienz_programm_2020_2023.pdf
- [27] Kraus F. et al. (2019): Ökobilanzieller Vergleich der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserstrom mit der Düngemittelproduktion aus Rohphosphaten unter Einbeziehung von Umweltfolgeschäden und deren Vermeidung, UBA Texte 13/2019, Umweltbundesamt (Hrsg), Dessau-Roßlau, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2019-02-19_texte_13-2019_phorwaerts.pdf
- [28] Egle L. et al. (2016): Phosphor: Eine kritische und zugleich unzureichend genutzte Ressource der Abwasser- und Abfallwirtschaft – Stand des Wissens und Ausblick für Österreich und Europa, Österr Wasser- und Abfallw, 68, 118-133, <https://doi.org/10.1007/s00506-016-0295-6>
- [29] DESTATIS (2023): Inlandsabsatz von Düngemitteln, <https://www.destatis.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/Grafiken/Newsroom/2022/Interaktiv/20220926-duengemittel.html>
- [30] Roskosch A. & Heidecke P. (2022): Phosphatdünger aus Klärschlamm, UmweltMagazin, Nr. 5-6
- [31] DWA (2023): DWA Themen T1/2023 – Handlungsempfehlung zur integrativen Bewertung der weitergehenden Abwasserbehandlung von kommunalen Kläranlagen, <https://shop.dwa.de/DWA-Themen-Integrative-Bewertung-Abwasser/TH-KA-8.1-PDF-23>
- [32] BMJ (2016): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer – (Oberflächengewässerverordnung - OGewV), https://www.gesetze-im-internet.de/ogewv_2016/OGewV.pdf
- [33] DWA (2022). 34. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen – Nährstoffe im Abwasser, https://de.dwa.de/files/_media/content/06_SERVICE/Zahlen%20%7C%20Fakten%20%7C%20Umfragen/leistungen_vergleich_2022_8seiter_A4_web.pdf
- [34] Rockström J. et al. (2009): A safe operating space for humanity, Nature, Vol. 461, S. 472 – 475, <https://www.nature.com/articles/461472a>
- [35] Steffen W. et al. (2015): Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet, Science, Vol. 347, No. 6223, <https://science.sciencemag.org/content/347/6223/1259855>
- [36] Bundesregierung (2017): Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung, Bundesgesetzblatt Jahrgang 2017 Teil I Nr. 65, 3465-3512 https://www.bgbl.de/xaver/bgbl/start.xav?startbk=Bundesanzeiger_BGBL&jumpTo=bgbl117s3465.pdf#_bgbl_%2F%2F*%5B%40attr_id%3D%27bgbl117s3465.pdf%27%5D_1691571493455
- [37] BMJ (2012): Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV), https://www.gesetze-im-internet.de/d_mv_2012/D%3BC3%BCMV.pdf
- [38] Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden Württemberg (2022): Phosphor-Rückgewinnung, <https://um.baden-wuerttemberg.de/de/umwelt-natur/abfall-und-kreislaufwirtschaft/kreislaufwirtschaft/recycling-und-abfalltechnik/phosphor-rueckgewinnung/>
- [39] Heinzmann B. & Lengemann A. (2022): Stand der Phosphorrückgewinnung in Berlin, Internationales Symposium RE-WATER, Braunschweig, https://re-water-braunschweig.com/wp-content/uploads/heinzmann_lengemann_p-rueckgewinnung_berlin.pdf
- [40] Natz, S. (Berliner Wasserbetriebe – BWB) (2022): persönliche Kommunikation
- [41] Rak A. (2018): Das Remondis Tetrachlor-Verfahren. In: Olaf Holm, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, Peter Quicker, Stefan Kopp-Assenmacher (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm, ISBN 978-3-944310-43-5, Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH S.491-494, https://books.vivis.de/wp-content/uploads/2022/12/2018_VvK_491-494_Rak.pdf
- [42] Ulbrich J. et al. (2021): AshDec: Thermochemische P-Rückgewinnung aus Klärschlammasche, Nutriman Webinar, 01.03.2021, https://nutriman.net/sites/default/files/2021-03/Presentation%20Webinar-26-2-21-ID%20398_397%20AshDec.pdf
- [43] BAM (2020): R-Rhenania - Modifiziertes Rhenania Phosphat aus Klärschlammasche für Bayern, <https://www.bam.de/Content/DE/Projekte/laufend/R-Rhenania/r-rhenania.html> (abgerufen am 08.02.2024)
- [44] Gerber H. (2023): Phosphat recyceln & Kohlenstoff binden, Umweltmagazin 53, Nr. 3-4, 12-14,

- <https://www.ingenieur.de/fachmedien/umweltmagazin/special-phosphor-aus-klaerschlam-zurueckholen/phosphor-recyceln-kohlenstoff-bindn/>
- [45] Überschär K.H. (2006): Möglichkeiten der Dekontamination: 2, Organische Stoffe/Kontaminanten; 2.5, Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Landbauforsch Völkenrode SH 294:101-109, https://literatur.thuenen.de/digbib_extern/bitv/zi040841.pdf
- [46] Buttman M. (2023): Gut Klärschlamm pressen, gibt viel Phosphor, Umweltmagazin 53, Nr. 3-4, <https://www.ingenieur.de/fachmedien/umweltmagazin/special-phosphor-aus-klaerschlam-zurueckholen/gut-klaerschlam-presse-gibt-viel-phosphor/>
- [47] Remy C. und Stüber J. (2015): Weiterentwicklung des Klima- und Ressourceneffizienzpotentials durch HTC-Behandlung ausgewählter Berliner Klärschlämme - HTC-Berlin, <https://publications.kompetenz-wasser.de/de/publication/845/>
- [48] Grenzebach (2022): Whitepaper - Phosphor-Recycling aus Klärschlamm: Was Kommunen jetzt wissen müssen <https://www.grenzebach.com/de/produkte/phosphor-recycling-anlagen/whitepaper/>
- [49] Scholz R.W. & Bilbao J. (2018): Verwertbarer Phosphor aus Klärschlämmen – Leistungen des erprobten Kubota-KFSM-Verschmelzungsprozesses, Korrespondenz Abwasser Abfall 65(6), 539-544
- [50] BUND (2023): Position 76: Klärschlamm: Nährstoffquelle und Schadstoffsenke, https://www.bund.net/fileadmin/user_upload_bund/publikationen/bund/position/klaerschlam-naehrstoffquelle-schadstoffsenke-position-76-bund.pdf
- [51] EU (2006): Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:02006R1907-20221217&qid=1677942073398&from=DE>
- [52] BUND (2023): Position 69: Herausforderungen für eine nachhaltige Stoffpolitik – Notwendigkeit einer Transformation im globalen Kontext, https://www.bund.net/fileadmin/user_upload_bund/publikationen/ressourcen_und_technik/Herausforderungen_fuer_eine_nachhaltige_Stoffpolitik_Positionspapier_BUND_2023.pdf
- [53] Steinhäuser K.G. et al. (2022): The necessity of a global binding framework for sustainable management of chemicals and materials—Interactions with climate and biodiversity sustain. Chem. 2022, 3(2), 205-237, <https://doi.org/10.3390/suschem3020014>
- [54] BMUV (2023): Nationale Wasserstrategie (15.März 2023), https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Binnengewasser/nationale_wasserstrategie_2023_bf.pdf
- [55] EAWAG (2021): Blue Diversion Autarky – Abwasserbehandlung ohne Netzanschluss, <https://www.eawag.ch/de/forschung/menschen/abwasserprojekte/autarky/>
- [56] Hamburg Wasser (2023): Abwasser neu denken – Hamburg Water Cycle, <https://www.hamburgwasser.de/umwelt/vorsorge/hamburg-water-cycle> (abgerufen am 08.02.2024)
- [57] GDCh (2022): Wertvoller Abfall – Klärschlamm und Urin als Phosphorquellen, <https://faszinationchemie.de/artikel/news/wertvoller-abfall-klaerschlam-und-urin-als-phosphorquellen/> (abgerufen am 08.02.2024)
- [58] Björnsen Beratende Ingenieure (2023): Untersuchung der Klimawirkung unterschiedlicher Klärschlammbehandlungsverfahren mit dem Ziel eines Phosphor-Recyclings aus kommunalem Klärschlamm, BUND Naturschutz in Bayern e.V., https://www.bund-naturschutz.de/fileadmin/Bilder_und_Dokumente/Presse_und_Aktuelles/2023/Abfall/PM-115-23_Klaerschlam_Studie.pdf
- [59] Kratz S. & Schnug E. (2009): Zur Frage der Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor, Journal für Kulturpflanzen 61 (1), 2-8
- [60] Ehbrecht A. et al. (2023): Nachhaltige Nutzung von Phosphor-Rezyklaten, KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall 70 (4), 275-281
- [61] EU (2019): Verordnung (EU) Nr. 2019/1009 des Europäischen Parlaments und des Rates am 5. Juni 2019 mit Vorschriften für die Bereitstellung von EU-Düngeprodukten auf dem Markt und zur Änderung der Verordnungen (EG) Nr. 1069/2009 und (EG) Nr. 1107/2009 sowie zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 2003/2003, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32019R1009&qid=1692103921468>
- [62] Heyl K. et al. (2023): Using bone char as phosphate recycling fertilizer: An analysis of the new EU Fertilizing Products Regulation, Environmental Sciences Europe 35:109, <https://enveurope.springeropen.com/articles/10.1186/s12302-023-00819-z>
- [63] Zhou T. et al. (2024): Occurrence, fate, and remediation for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in sewage sludge: A comprehensive review, Journal of Hazardous Materials 466 (2024) 133637 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133637>

Korrespondenzadresse

Klaus Günter Steinhäuser
 Derfflingerstr. 14
 12249 Berlin
 Email: klaus-g.steinhaeuser@posteo.de
 Tel.: +49 172 7607739

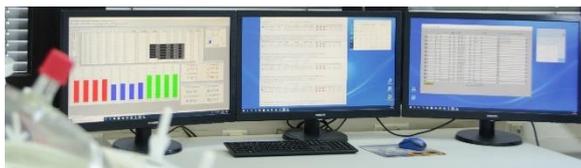
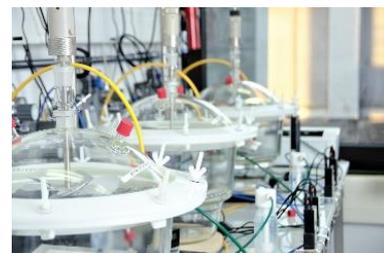
ISEGA Umweltanalytik GmbH, Chemisch-analytisches Laboratorium in HANAU

Agnes-Pockels-Str. 4|63457 Hanau|Telefon (0 61 81) 98 89 98-0|Telefax (0 61 81) 98 89 98-20
Internet: <https://www.isega-umweltanalytik.de>|E-Mail: info@isega-hanau.de

Über uns

Die ISEGA Hanau ist ein unabhängiges und nach **DIN EN ISO/IEC 17025** akkreditiertes Analysenlabor mit 25-jähriger Erfahrung im Bereich der Umweltanalytik und der Analysen von Altlasten, Wasser, Gasen und Innenraumluft. Das Dienstleistungsspektrum wurde im Laufe der letzten Jahre kontinuierlich erweitert, maßgeschneidert auf die Bedürfnisse unserer Kunden.

Heute bietet ISEGA Hanau ergänzend Emissionsuntersuchungen von Bauprodukten in Prüfkammern nach **DIN EN ISO 16516** an und verfügt zudem über die Zulassung der Bundesanstalt für Materialprüfung in Berlin (BAM) für die Prüfung von Bauprodukten zum Erwerb des **Gütesiegels (Blauer Engel)**. Wir sind ein Partnerlabor des Vereins „Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe, Klebstoffe und Bauprodukte e. V.“ (GEV) und bestimmen Ausgasungen aus Bauprodukten zur Einstufung in die **EMICODE-Klassen**.



Die Qualität unserer Analysenergebnisse wird kontinuierlich durch Ringversuche, interne Audits und durch die Begutachtung der Deutschen Akkreditierungsstelle überwacht.

Unser Team

Unsere engagierten und erfahrenen Chemiker, Chemielaboranten und Probennehmer bieten Ihnen höchste Qualität sowie pünktliche und präzise Prüfergebnisse.

Unsere Arbeit beschränkt sich nicht nur auf die normale Routineanalyse, sondern wir unterstützen unsere Kunden auch in der Analytik der Bereiche Produktqualitätskontrolle, Produktionsprozessoptimierung und Forschung.

Das Chemiker-Team der ISEGA Hanau hilft Ihnen gerne bei Ihren individuellen Analytik-Fragestellungen durch eine individuelle Beratung und erstellt Ihnen maßgeschneiderte Analysenstrategien.

Laboraausstattung

Unser Labor ist modern ausgestattet und verfügt über ein breites Spektrum an Analysengeräten:

- GC- und HPLC- Anlagen mit unterschiedlichsten Detektoren
- FTIR-Spektrometer, FTIR Mikroskop und NIR-Spektroskop
- ICP-MS, ICP-OES, IC, TGA, TOC-Analysator
- Partikelgrößenverteilung-Messgerät und Stickstoffanalysatoren
- Methanizer zur Bestimmung von Kohlendioxid im Spurenbereich
- Thermodesorber, Karl-Fischer-Titration, Photometer und vieles mehr.

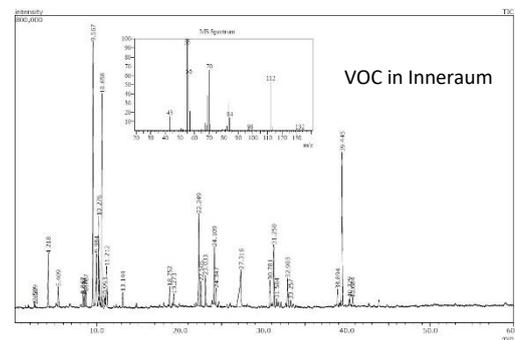


Leistungsspektrum

- **Umweltanalytik:** Abwasser, Wasser, Grundwasser, Oberflächenwasser, Abfall, Holz, Bodenluft und Boden werden bei uns physikalisch und chemisch untersucht.
- **Gasanalytik:** Die Prozess-/Industriegase, Deponiegase, Klärgase und Biogase werden bei uns auf die typischen Komponenten untersucht:
 - Bestimmung von gesamten Halogenen
 - Bestimmung von Aromaten und Terpenen
 - Bestimmung von Siloxane
 - Bestimmung von Permanentgasen
 - Bestimmung von Schwefel-Verbindungen
 - Bestimmung von n-Alkanen und Isomeren C1-C4

Die Bestimmung führen wir mit folgenden Detektoren durch: MS, HeID, FID, FPD, Me-FID, TCD.

- **Analysen von Innenraumluf und -materialien:** Untersuchung von gasförmigen luftverunreinigenden Stoffen in Innenraumluf und Materialien. Analyse gem. **DIN 16000-6 und DIN 16000-3** (akkreditierte Verfahren)
- **Prüfkammeruntersuchungen gem. DIN 16000-9** für die Zulassungen für EMICODE-Klassen EC1 und EC1^{plus} (www.emicode.com) und Blauer Engel (www.blauer-engel.de) (akkreditiertes Verfahren)
- **Messungen der Partikelgrößenverteilung:** durch die Messung von Laserbeugung und Lichtstreuung wird die Partikelgrößenverteilung einer Probe ermittelt.
- **Kundenspezifische Analysen** in den Bereichen Prozessoptimierung, -kontrolle und Forschung
Wir unterstützen ehrenamtlich die Hanauer Feuerwehr bei eiligen Analysen im Notfall.





Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
**Fachgruppe Umweltchemie &
Ökotoxikologie**
**Inkl. Junge Umweltchemie &
Ökotoxikologie**
**Inkl. unserem Vertreter bei der
EuChemS Division on Chemistry
and the Environment**
www.gdch.de/ucoet

Frankfurt, den 21. Dezember 2023

Ergänzungen zur GDCh-Stellungnahme zum PFAS-Beschränkungsvorschlag der ECHA

Formuliert durch den Vorstand der Fachgruppe „Umweltchemie & Ökotoxikologie“

Unterstützt durch

- den Vorstand der Jungen Umweltchemie und Ökotoxikologie (jUCÖT)
- den Vertreter der Fachgruppe „Umweltchemie & Ökotoxikologie“ bei der EuChemS Division on Chemistry and the Environment
- die Vorstände der Fachgruppen
- Chemiker im öffentlichen Dienst
- Wasserchemische Gesellschaft
- den Bundesvorstand des JungChemikerForums

Viele Mitglieder der Fachgruppe Umweltchemie & Ökotoxikologie und weiterer Strukturen innerhalb der GDCh (siehe obige Liste) können den Thesen der „GDCh-Stellungnahme zum PFAS-Beschränkungsvorschlag der ECHA“ [1] nicht uneingeschränkt zustimmen. Entgegen der laut ihrer Präambel angestrebten Meinungsvielfalt und differenzierten Darstellung ist die GDCh-Stellungnahme aus unserer Sicht unausgewogen und hat den aktuellen wissenschaftlichen Stand und die in der GDCh vorhandene Expertise zu den Umweltauswirkungen von Chemikalien im Allgemeinen und zur regulatorischen Chemikalienbewertung im Besonderen nicht berücksichtigt. Die GDCh-Stellungnahme trägt dem differenzierten Beschränkungsvorschlag nicht angemessene Rechnung und verkürzt ihn auf vereinfachte Botschaften.

Aus diesem Grund möchten wir den in der GDCh-Stellungnahme geäußerten Thesen folgende Punkte gegenüberstellen, die aus unserer Sicht für eine differenzierte Darstellung und

unter Berücksichtigung der in der GDCh vertretenen Meinungen zwingend ergänzt werden müssen.

1. Konstruktive Lösungen fokussieren
Die GDCh sieht sich selbst als eine Gesellschaft, die „der Chemie die ihr gebührende Anerkennung zukommen lassen und ihr Raum zur Entfaltung geben“ möchte. Aus unserer Sicht gehört dazu, dass man sich konstruktiv an Diskussionen beteiligt.

Der Beschränkungsvorschlag der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) ist, wie sein Name bereits sagt, ein Vorschlag. Er wurde gemeinsam von den zuständigen Behörden aus Deutschland, den Niederlanden, Schweden, Norwegen und Dänemark erarbeitet. Auch GDCh-Mitglieder waren unter den Fachleuten, die diesen Vorschlag basierend auf wissenschaftlichen Erkenntnissen und umfangreichen Abwägungsprozessen gemeinsam erstellt haben. Bis Ende September 2023

lief nach der Veröffentlichung des Vorschlags eine öffentliche Konsultation, in deren Rahmen die ECHA Informationen von allen beteiligten Interessensträgern eingeholt hat. Diese öffentlichen Konsultationen dienen dazu, den Beschränkungsvorschlag konstruktiv mitzugestalten und gegebenenfalls zusätzliche Informationen einzuholen, um die Beschränkung angemessen einzuführen. Die Mitglieder der GDCh verfügen über einen außerordentlichen chemischen Sachverstand sowie Expertise der Eigenschaften von Fluorchemikalien, die für deren Anwendung und Vorteile von Nutzen sind. Gerade diese Expertise sollte genutzt werden, um konstruktiv an Lösungen zu arbeiten und Vorschläge zu alternativen Problemlösungen oder sinnvollen Fristen einzubringen. Hierzu können die regulatorischen Erfahrungen vieler GDCh-Mitglieder genutzt werden.

2. Vorsorgeprinzip beachten

Die Verschmutzung unseres Planeten durch Chemikalien ist eine der drei großen planetaren Krisen – neben dem Klimawandel und dem Verlust der Biodiversität. Dieser Krise müssen wir entschieden entgegenzutreten, indem wir unseren Umgang mit Chemikalien neu denken und gemäß dem Vorsorgeprinzip handeln.

Die Erfahrungen aus bisherigen Beschränkungsverfahren zu fluorierten Chemikalien (z.B. PFOS, die ein anerkannter „persistenter organischer Schadstoff“, ein sogenannter POP, ist) haben gezeigt, dass die Industrie auf kurzketzigere und damit mobilere perfluorierte Chemikalien umgestiegen ist. Für diese Substanzen lagen damals keine ausreichenden Daten zu Umweltauswirkungen und Anreicherungen vor. Die nun beobachtete Konsequenz ist ein weiterer Anstieg der Belastung der Gewässer mit organischen Fluorchemikalien, wie in Umweltmonitoring-Studien aufgezeigt und vielfach in wissenschaftlichen Zeitschriften publiziert wurde. Da die perfluorierten Stoffe sowohl bei der Abwasserreinigung als auch bei der Trinkwasseraufbereitung sehr schlecht zu entfernen sind, lassen sich großflächige Verschmutzungen von Böden und Grundwasser nicht sanieren. Kontaminationen haben daher für Anwohner und Umwelt auf unabsehbare Zeit massive Auswirkungen.

Die Strategie, die Chemikalien weiterhin einzeln zu bewerten, ist vor dem Hintergrund dieser sogenannten *regrettable substitutions* gescheitert und wird dem gravierenden Umweltproblem nicht gerecht. Eine Einzelstoffbewertung ist schlicht zu ineffektiv – oder gar unmöglich – um die Umweltbelastungen in den Griff zu bekommen. Die in der GDCh-Stellungnahme ausgedrückte Besorgnis vor einer „Politisierung wissenschaftlicher Zusammenhänge“ ist unbegründet. Die Umweltforschung führt hier vielmehr zu der Notwendigkeit regulatorischen Handelns. Auch die Verhältnismäßigkeit ist aus unserer Sicht gewahrt, denn Maßnahmen an der Quelle von Verschmutzungen sind das einzige Mittel gegen eine dauerhafte Belastung unserer Umwelt mit PFAS. Ein Gruppenbeschränkungsvorschlag ist im Sinne des Vorsorgeprinzips die einzige Möglichkeit zeitnah zu

handeln und eine zukünftige und langfristige Belastung mit PFAS so weit wie möglich zu minimieren.

3. Umgang mit Wissenslücken

Der Vorschlag einer Verschiebung der Regulierung einer Stoffgruppe bis zum Schließen der letzten Wissenslücke läuft dem allgemein anerkannten Vorsorgeprinzip zuwider.

Bereits in der Präambel der GDCh-Stellungnahme wird anerkannt, dass PFAS persistent sind und sich aufgrund dieser Eigenschaft in der Umwelt anreichern. Diese gemeinsame Eigenschaft wurde der Gruppierung im Beschränkungsvorschlag der ECHA zugrunde gelegt und die Auswahl der betroffenen Substanzen ausführlich begründet und abgegrenzt. Die sich dahinter verborgene große Vielfalt an Stoffen und damit verbundenen Stoffeigenschaften ist im Beschränkungsvorschlag berücksichtigt worden.

Regulatorische Arbeit geschieht nicht isoliert von Wissenschaft. Im Gegenteil: Der Beschränkungsvorschlag hat eine breite wissenschaftliche Basis. Seine Notwendigkeit resultiert aus einem massiven Umweltproblem, das aufgrund der Stoffeigenschaften vorhanden ist, und das in zahlreichen Forschungsartikeln beschrieben wurde. Ein ausführliches Review zu den Umweltbelastungen findet sich z.B. in dem Artikel „PFAS: forever chemicals—persistent, bioaccumulative and mobile. Reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites“, der mit Unterstützung der Fachgruppe „Umweltchemie und Ökotoxikologie“ 2023 in der Zeitschrift *Environmental Sciences Europe* publiziert wurde [2]. Mit ihrer grundsätzlichen Kritik verkennt die GDCh-Stellungnahme die Dramatik dieses Problems. Jedes Jahr ohne eine Beschränkung der Verwendung dieser Stoffgruppe führt zu einer größeren Belastung. Dies macht auch der Beschränkungsvorschlag deutlich, in dem ein weniger restriktiver Beschränkungsansatz verfolgt wird, bei dem lange Übergangsfristen für bestimmte Anwendungen vorgesehen sind, um sozioökonomische Folgen abzumildern. Es wird aber in diesem Beschränkungsvorschlag ebenfalls deutlich hervorgehoben, dass durch diese Übergangsfristen die entstehenden Kosten (aufgrund von Folgen für die Gesundheit und die Umwelt) auf zukünftige Generationen verlagert werden.

Der Verweis auf fehlende Forschung zu Alternativen, analytischen Methoden und Recycling zeigt, dass Forschung in anderen Bereichen als der Umweltforschung dringend vorangetrieben werden muss. Fortschritt ist es, potenzielle Risiken frühzeitig zu erkennen und zu minimieren. Die Verantwortung kann hier aus unserer Sicht jedoch nicht ausschließlich auf die Wissenschaft verlagert werden. Wir hätten uns gewünscht, dass die PFAS-assoziierte Industrie als Verursacherin ihrer gesellschaftlichen Verantwortung entsprechend mit Bekanntwerden der Umweltbelastungen begleitend zur Vermarktung ihrer Produkte entsprechende Forschung mehr fördert oder selbst betreibt.

Es hätte in der öffentlichen Konsultation zum ECHA-Beschränkungsvorschlag nun die Möglichkeit gegeben, Informationen zu laufenden Forschungsvorhaben und zu den benannten Wissenslücken in den Prozess einzuspeisen, um vor diesem Hintergrund für verlängerte Fristen zu werben.

4. Vermeidung von Emissionen Beim Management von Substanzen ist der gesamte Lebenszyklus zu betrachten.

Die Vermeidung von Emissionen ist ein wichtiger Beitrag zur Reduktion von Umweltbelastungen und sollte so weit wie möglich vorangetrieben werden. Sie kommt jedoch an ihre Grenze, wenn dabei nur die Gebrauchsphase von Produkten betrachtet wird. Bereits bei der Produktion von PFAS kann es in Europa zu massiven Umweltverschmutzungen kommen und auch am Ende des Lebenszyklus sind Emissionen möglich, beispielsweise bei der Abfallverbrennung. Es ist bei der Argumentation zur vernachlässigbaren Exposition somit nicht nur die Anwendung, sondern der gesamte Lebenszyklus zu betrachten.

5. Berücksichtigung von langfristigen Umwelt- risiken Die Umweltrisikobewertung extrem persistenter Sub- stanzen muss deren Eigenschaften gerecht werden.

Die Gefahr, die von einer Chemikalie ausgeht, wird durch ihre inhärenten Eigenschaften bestimmt. Das Risiko berücksichtigt neben den Eigenschaften auch die Wahrscheinlichkeit, dass ein Effekt auftritt. Gefährliche Substanzen können demzufolge mit geringen Risiken verwendet werden, wenn ausreichende Risikominderungsmaßnahmen möglich sind. Prinzipiell sollte deshalb ein Verbot auf einer Risikoabschätzung beruhen, die aufgrund der tatsächlichen Anwendung basiert, und nicht auf einem Gefährdungspotential. Auch unter Beachtung des Vorsorgeprinzips sind damit einzelne Anwendungen von als gefährlich eingestuft Substanzen unter bestimmten Bedingungen möglich.

Es gibt allerdings Substanzeigenschaften, bei denen die herkömmliche Umweltrisikobewertung an ihre Grenzen kommt. Bei dieser werden üblicherweise die erwarteten Umweltkonzentrationen mit jenen Konzentrationen verglichen, die Effekte auf Organismen hervorrufen. Extrem persistente Substanzen wie die PFAS können jedoch sehr lange in der Umwelt verbleiben und reichern sich kontinuierlich an. Solange diese Substanzen verwendet werden, werden ihre Umweltkonzentrationen immer weiter ansteigen (s.o.), denn sie lassen sich aus der Umwelt nicht mehr eliminieren. Herkömmliche Umweltrisikobewertungen sind aus diesem Grund hier nicht ausreichend protektiv. Aus dem Arbeitsschutz kennt man das STOP-Prinzip der Rangfolge von Schutzmaßnahmen: "Substitution, vor technischen, organisatorischen und persönlichen Schutzmaßnahmen". Gerade für extrem persistente Substanzen, für die eine Emission in die Umwelt nicht ausgeschlossen

werden kann, ist deshalb die Substitution die einzig mögliche und zielgerichtete Schutzmaßnahme.

6. Substitution von PFAS Die Substitution von PFAS kann als Chance für echte Inno- vationen und Fachkräftegewinnung angesehen werden.

Wir erkennen an, dass die Substitution von PFAS in einigen Bereichen noch herausfordernd ist. Aus unserer Sicht hat eine Abwägung zu den Optionen einer Substitution bereits Eingang in den differenzierten Beschränkungsvorschlag der ECHA gefunden. Die Anwendungsfelder, in denen eine Substitution derzeit noch nicht möglich ist, konnten im Rahmen der öffentlichen Konsultation gemeldet werden. Es ist zu hoffen, dass betroffene Unternehmen konstruktiv von ihrer Beteiligungsmöglichkeit Gebrauch gemacht haben und entsprechende Kommentare abgegeben haben. Unabhängig von der detaillierten Ausgestaltung des Beschränkungsvorschlags sollte jedoch bereits jetzt offensichtlich sein, dass Forschung zur Substitution von PFAS nötig ist. Der vorliegende Beschränkungsvorschlag enthält den in der GDCh-Stellungnahme geforderten konkreten Forschungsauftrag. Er zeigt deutlich auf, in welchen Bereichen Innovationen notwendig sind und gibt mit konkreten Zeitvorgaben starke Anreize zur Entwicklung von Alternativen. Mit dem Konzept „Safe-and-sustainable-by-design“ hat die EU-Kommission zudem kürzlich ein Rahmenwerk vorgelegt, das bei der Forschung nach chemischen Alternativen richtungsweisend sein kann. Indem man sich auf der Suche nach Alternativen nicht nur auf 1:1-Substitute beschränkt, sondern vielmehr die Funktionen der Chemikalien betrachtet, die beispielsweise auch durch Prozessanpassungen erfüllt werden können, nimmt die Bandbreite an Optionen deutlich zu.

Die starken Disziplinen in der Chemie – am Wissenschaftsstandort Deutschland und weltweit – sind gefordert, interdisziplinär ihr Können bei der Entwicklung neuer Lösungsansätze zu zeigen. Ein konstruktiver Ansatz zur Lösung gesellschaftlicher Probleme kann dabei auch dazu dienen den wissenschaftlichen Nachwuchs für den Bereich zu begeistern. Ein Beharren auf alten Substanzen, die offensichtlich im Widerspruch zu einer nachhaltigen Entwicklung stehen, ist keine gute Werbung für einen Berufsstand. Der Beschränkungsvorschlag kann also auch als Chance begriffen werden „Rethinking Chemistry“ ernst zu nehmen.

Anmerkungen und Literatur

- [1] Im Folgenden wird die „GDCh-Stellungnahme zum PFAS-Beschränkungsvorschlag der ECHA“ kurz GDCh-Stellungnahme genannt, auch wenn wir davon ausgehen, dass auch unsere Punkte Teil der offiziellen GDCh-Position sein sollten.
- [2] Brunn, H., Arnold, G., Körner, W. et al. PFAS: forever chemicals—persistent, bioaccumulative and mobile. Reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites. *Environ Sci Eur* 35, 20 (2023). <https://doi.org/10.1186/s12302-023-00721-8>

Aktuelles aus der jUCÖT

Der jUCÖT Vorstand 2024 stellt sich vor:

Im Dezember wurde ein neuer Vorstand der Jungen Umweltchemie & Ökotoxikologie gewählt. Dies sind die neuen Vorstandsmitglieder:

- Vorsitz: Angus Rocha Vogel, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
- Stellv. Vorsitz: Dominik Nerlich, Goethe-Universität Frankfurt am Main
- Beisitz: Luka Hilzendegen, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Universität Bayreuth, Max-Planck-Institut für Chemie
- Beisitz: Mehmet Ali Inal, Bergische Universität Wuppertal
- Beisitz: Katrin Wiltshka, Justus-Liebig-Universität Gießen

Wir verabschieden uns von Viviane Bayer, die die Junge Umweltchemie & Ökotoxikologie mitgegründet hat und dem ersten Vorstand vorsah! Vielen Dank für Dein Engagement!

Safe the Dates:

Dieses Jahr haben wir gleich zwei Perspektiventage geplant: im Mai bei den Max-Planck-Instituten in Mainz und im Juni bei CURRENTA in Leverkusen. Außerdem findet im Vorfeld der „Umwelt 2024“ am 8. September 2024 das „Junge Umweltforum - JUF“ in Gießen statt.

Kontakt:

Wir freuen uns immer über neue Kontakte, schreibt uns gerne an: jucoet@go.gdch.de, besucht unsere Homepage (<https://www.gdch.de/netzwerk-strukturen/fachstrukturen/umweltchemie-oeekotoxikologie/junge-umweltchemie-oeekotoxikologie.html>) oder tretet in unsere LinkedIn-Gruppe ein (GDCh Division of Environmental Chemistry & Ecotoxicology).

Bericht von der Sitzung des FG-Arbeitskreises „Chemikalienbewertung“ am 22. November 2023

Der Arbeitskreis Chemikalienbewertung traf sich am 22.11.23 in der GDCh Geschäftsstelle in Frankfurt zu einer Sitzung zum Thema „PMT/vPvM-Stoffe“.

Zunächst präsentierte **Dr. Ivo Schliebner** vom Umweltbundesamt in Dessau die UBA Liste mit PMT/vPvM-Stoffen in der REACH-Registrierungsdatenbank. Seit Jahrzehnten weisen Wissenschaftler auf die langfristige Gefahr für unsere Wasserressourcen hin, die von persistenten und polaren Schadstoffen ausgeht. In seinem Vortrag spann Hr. Dr. Schliebner einen Bogen von den Anfängen der (fehlenden) Betrachtung trinkwasserrelevanter Chemikalien unter REACH über die wissenschaftliche Erörterung der PMT-Kriterien hin zur Anwendung und der Aufnahme als neue Gefahrenklassen in die CLP-V im April 2023. Zudem stellte er vier aktuelle Studien des UBA vor:

1. Überarbeitete Leitlinien zur Identifizierung von PMT/vPvM-Stoffen. Die Anwendung der Leitlinie auf die Stoffe der REACH-Registrierungsdatenbank zeigte dabei, dass für insgesamt 64 % der darin enthaltenen chemischen Strukturen eine abschließende Bewertung hinsichtlich der neuen CLP-Gefahrenklassen PMT und vPvM nicht möglich war.
2. Literaturrecherche zum Vorkommen von PMT-Stoffen in Abläufen von Kläranlagen, Oberflächengewässern, Uferfiltrat, Grundwasser, Rohwasser und Trinkwasser.
3. Veröffentlichung einer Liste von 259 PMT/vPvM-Stoffe aus der REACH-Registrierungsdatenbank. Die Hersteller und nachgeschalteten Anwender dieser Stoffe können mit Hilfe der UBA-Liste nun prüfen, bei welchen ihrer Chemikalien es sich um PMT/vPvM-Stoffe handelt. Anwender sollten die neuen Gefahrenklassen PMT und vPvM künftig bei der Selbsteinstufung berücksichtigen.
4. Ergebnisse der Wasseranalysen in 13 Trinkwassereinzugsgebieten. Identifiziert wurden zahlreiche PFAS, aber auch nicht-fluorierte Stoffe wie 1-H Benzotriazol, 1,4-Dioxan und Melamin. Ergebnisse einer Umfrage zu 66 PMT/vPvM-Stoffen unter 27 deutschen Trinkwasserlaboren zeigte, dass von diesen Stoffen 68% nicht oder selten im Monitoring berücksichtigt werden. Die Bewertung der Entfernbarkeit von 150 PMT/vPvM-Stoffen aus den Trinkwasserressourcen attestierte bei 61% dieser Stoffe eine Wasseraufbereitungslücke.

Als Fazit wies Hr. Schliebner nach Jahren der Forschung und des wissenschaftlichen Diskurses auf den dringenden Handlungsbedarf hin, die Emissionen dieser Chemikalien während ihres gesamten Lebenszyklus jetzt deutlich zu minimieren.

Anschließend stellte Hr. **Prof. Martin Scheringer** von der ETH Zürich den „P-Sufficient Approach“ vor. In seinem Vortrag zeigte Martin Scheringer in einem spannenden historischen

Abriss, warum Persistenz per se ein Problem ist. Schon 1977 warnte Stephenson, dass sich persistente Materialien aufgrund dieser Eigenschaft in der Umwelt dauerhaft anreichern werden. Beispielhaft nannte Hr. Scheringer einen 2017 gefangenen Schwertwal mit extremen 950 mg/kg PCBs im Fettgewebe, die dieser über 22 Jahre akkumuliert hatte. Allerdings wird die Persistenz bei der Risikobewertung i.d.R. nur im Rahmen der Expositionsbeurteilung berücksichtigt. Dabei wird übersehen, dass mit zunehmender Dauer der Exposition und deren Irreversibilität die Konzentrationen zwangsläufig so weit ansteigen, dass Wirkungen zu erwarten sind. Persistenz impliziert also zukünftige Schädigungen. Daraus wird gefolgert, dass Persistenz das zentrale und wichtigste Kriterium für die Beurteilung der Umweltgefährdung eines Stoffes ist.

Belege und Beispiele dafür gibt es viele: Die nachteiligen Eigenschaften von PCBs wurden bereits 1969 erkannt. Nach nationalen Verboten und dem Produktionsende in den 1990ern wurden PCBs 2004 international unter der Stockholm-Konvention als Persistenter Organischer Schadstoff (POP) reguliert und trotzdem werden sie weiterhin in der Umwelt nachgewiesen. DDT, bereits 1962 thematisiert, wurde auch 2004 als POP reguliert und wird immer noch in einzelnen Staaten angewandt. Die hohe Persistenz von Plastik wurde bereits 1972 aufgegriffen und es sollte etwa 40 Jahre dauern, bis weltweite Minderungsmaßnahmen in Angriff genommen werden. Und als aktuelles prominentes Beispiel nannte Hr. Scheringer die Stoffgruppe der PFAS, deren hohe Umweltgefährdung bereits 2001 festgestellt wurde und die heute als „Ewigkeitschemikalien“ in aller Munde sind – der Beschränkungsvorschlag für die Stoffgruppe ist derzeit heiß umkämpft.

Als Resümee schlägt Hr. Scheringer vor:

- sehr persistente Substanzen allein auf der Grundlage ihrer Persistenz (z.B. als SVHC-Kriterium) zu regulieren,
- vor allem offene Anwendungen zu vermeiden.

Zum Abschluss präsentierte **Dr. Karsten Nödler** vom TZW Karlsruhe Untersuchungen zum Vorkommen von persistenten und mobilen organischen Spurenstoffen (PMT/vPvM Stoffe) in niedersächsischen Oberflächengewässern. PMT/vPvM-Stoffe überwinden natürliche Aufbereitungsverfahren der Trinkwassergewinnung wie beispielsweise Uferfiltration sowie gegebenenfalls auch technische Stufen wie die Aktivkohlefiltration oder Ozonung und stellen somit eine potenzielle Gefahr für die Trinkwasserversorgung dar. Es ist daher nicht verwunderlich, dass die Belastung der Trinkwasserressourcen mit PMT/vPvM-Stoffen seit vielen Jahren im Fokus des TZW stehen. Dr. Karsten Nödler stellte in seinem Vortrag Monitoringergebnisse vor, die in Zusammenarbeit mit dem NLWKN erhoben wurden, und gab weitere Informationen zum Vorkommen und den Stoffquellen von Trifluoressigsäure (TFA). TFA ist ubiquitär in den Oberflächengewässern vorhanden und stellt somit eine potenzielle Gefährdung der Trinkwasserqualität dar. Auch die Gewässersedimente sind offensichtlich mit Stoffen belastet, die als terminales Abbauprodukt TFA bilden. Weitere potenzielle und

nachweisliche PMT/vPvM-Stoffe wie der UV-Blocker Ensulizol, der Vulkanisationsbeschleuniger 1,3-DPG sowie auch Humanmetabolite von häufig verwendeten Arzneimitteln stellen ebenfalls typische Belastungen anthropogen beeinflusster Gewässer dar. Trifluormethansulfonsäure (TFMS) wurde als flussgebietsspezifische Verunreinigung (Ems) identifiziert, wobei eine industrielle Einleitung wahrscheinlich ist. Eine Befundaufklärung ist angezeigt.

Die nächste Sitzung des Arbeitskreises Chemikalienbewertung soll im Frühjahr 2024 online stattfinden. Das voraussichtliche Thema lautet „Risikobewertung außerhalb von REACH“. Interessenten und Gäste sind herzlich willkommen.

M. Letzel, K. Klipsch

Berichte von den Sitzungen des Fachgruppenvorstands im Zeitraum August 2023 bis Februar 2024

Am 30. August 2023 fand eine erweiterte Vorstandssitzung statt, an der auch die Vorsitzenden der Arbeitskreise teilnahmen. Ziel der Veranstaltung war der Austausch zwischen den AK-Vorsitzenden und dem Fachgruppen-Vorstand. Zunächst berichteten die Vorsitzenden der Arbeitskreise über ihre vielfältigen Aktivitäten. Mit Blick auf die in Kürze anstehende Jahrestagung Umwelt 2023 wurde darüber diskutiert, wie eine stärkere Beteiligung der Fachgruppen-Mitglieder erfolgen könnte. Die Arbeitskreise haben die Möglichkeit über ihre Teilnahme im wissenschaftlichen Komitee das Tagungsprogramm entsprechend ihrer Vorstellungen mitzugestalten und passende Schwerpunkte zu setzen. Für die Umwelt 2023 haben sich relativ wenige Fachgruppen-Mitglieder angemeldet. Der Vorstand bat die AK-Vorsitzenden aus diesem Grund, in zukünftigen AK-Sitzungen nach den Ursachen zu fragen und Verbesserungsvorschläge an den Vorstand zu schicken. Da ein hoher Anteil des FG-Budgets und großer Arbeitsaufwand durch Vorstandsmitglieder in die Organisation einfließen, sollte sichergestellt werden, dass die Tagung auch die FG-Mitglieder anspricht.

Am 29. November 2023 traf sich der Vorstand der Fachgruppe online. Den Schwerpunkt des Treffens bildete das weitere Vorgehen in Bezug auf die GDCh-Stellungnahme zum PFAS-Beschränkungsvorschlag, der in der Fachgruppe für sehr viel Unmut gesorgt hat. Der Umgang mit der Stellungnahme bindet die Kapazitäten des Vorstands derzeit stark, da über verschiedene Kanäle zur Position der Fachgruppe abgestimmt kommuniziert werden musste. Auf dem Treffen tauschte sich der Vorstand dazu aus, auf welchem Wege weitere Strukturen der GDCh in die Veröffentlichung einer eigenen Stellungnahme eingebunden werden können (siehe voranstehendes Dokument und online: <https://www.gdch.de/service-information/presse-und-oeffentlichkeitsarbeit/stellungnahmen->

[und-positionspapiere/stellungnahme-und-diskussionen-der-gdch-zu-pfas.html](#)). Ein weiteres wichtiges Thema der Sitzung waren die Organisation eines Workshops durch den AK Boden, erste Planungen zu einem gemeinsamen Workshop der Arbeitskreise und die Aktivitäten der jUCÖT.

Am 16. Februar 2024 kam der Fachgruppen-Vorstand zur ersten Sitzung des Jahres in Frankfurt zusammen. Neue Fachgruppenmitglieder werden zukünftig per E-Mail begrüßt; somit wird nachhaltig und zukunftsorientiert auf die bisherige Postzustellung verzichtet. Die vier Arbeitskreise der Fachgruppe werden sich zu einer gemeinsamen Sitzung am 17.-19. Juni 2024 treffen, um die zukünftige Zusammenarbeit und aktuelle Themen zu besprechen. Die Jungfachgruppe jUCÖT hat einen neuen Vorstand gewählt. Viviane Bayer ließ sich nicht mehr aufstellen – wir danken ihr sehr herzlich für ihre herausragende Arbeit über die vergangenen Jahre. Neu hinzugekommen ist Luka Hitzendegen. Angus Rocha-Vogel (jUCÖT-Vorsitz) und Dominik Nerlich (stellv. Vorsitz) vertreten die jUCÖT im Jahr 2024 im Fachgruppenvorstand. Die Stellungnahme der Fachgruppe zur PFAS-Thematik wird in der März-Ausgabe der „Nachrichten aus der Chemie“ erscheinen. Abschließend zur Sitzung wurden die Veranstaltungen besprochen, wobei dieses Jahr zwei Perspektiventage stattfinden werden: im Mai an den Max-Planck-Instituten in Mainz und im Juni bei Currenta in Leverkusen. Die Fachtagung „Umwelt 2024“ wird vom 8.-11. September in Gießen und Homberg (Ohm) stattfinden. In diesem Zusammenhang wird wieder das Junge Umweltforum (JUF) veranstaltet. Für den PAK-Workshop des AK Boden im Juni ist die Registrierung offen – Anmeldeschluss ist der 17. Mai 2024 (<https://eveeno.com/pak-workshop-2024>).

Tagungen

Bayerisches Landesamt für
Umwelt



„PFAS 2024“

Ubiquitäre Belastung und neue Regulierungsansätze, 9. – 10. 04. 2024, Augsburg

Bei der vom LfU Bayern ausgerichteten Fachtagung soll der aktuelle Kenntnisstand zur Verbreitung von PFAS in den verschiedenen Umweltmedien vorgestellt und neue Regulierungsansätze zur Begrenzung weiterer Umweltbelastungen mit PFAS diskutiert werden.

Vorgesehene Themeneinheiten:

- Vorkommen von PFAS in Böden – aktueller Kenntnisstand
- Vorkommen von PFAS in Lebensmitteln und Wasser
- Analytik und Verhalten von PFAS
- Regulatorische Maßnahmen bei PFAS

Link:

https://www.lfu.bayern.de/veranstaltungen/termin_detail.htm?id=552



UBA-Tagung „Bodenindikatoren im Kontext zur Klimaanpassung und zum Bodenschutz“, 17. - 18.04.2024, Dessau

Die Tagung vermittelt eine Übersicht über die Indikatoren, mit denen aktuell bundesweit, in den einzelnen Bundesländern oder auch international zum Bodenzustand und seinen Veränderungen berichtet wird. Darauf aufbauend fokussiert die Veranstaltung auf folgende Schwerpunkte und die Beantwortung folgender Fragestellungen:

- Erfahrungen aus der Entwicklung bodenbezogener Indikatoren und deren Überführung in die Praxis
- Wie lassen sich bestehende Lücken bei der Indikatorenentwicklung schließen und vorhandene Indikatoren mit weiteren Daten untersetzen? Welche Möglichkeiten eröffnen uns dafür neue Technologien? --> Fokus: Potenziale der Fernerkundung und der KI
- Vertiefter Austausch und Diskussion zu Möglichkeiten der nationalen Berichterstattung für die Themen Bodenkohlenstoff, Bodenbiodiversität, Bodenversiegelung und Schadstoffgehalte in Böden

Link:

<https://www.umweltbundesamt.de/dokument/fachtagung-bodenindikatoren-im-kontext-zur>



Der Arbeitskreis Boden der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) lädt herzlich zu einem Workshop zur aktuellen Entwicklung bei der Untersuchung und Bewertung von PAK-Belastungen in urbanen Böden in **Frankfurt am Main** vom **03. – 04. Juni 2024** ein.

Angesprochen sind Vertreter aus Behörden und Gutachterbüros, deren Aufgabe die Bewertung von Bodenbelastungen mit PAK ist sowie Vertreter aus der Industrie und Forschung.

Ziel des Workshops

Der Workshop informiert die Teilnehmer von der Entwicklung bis zum Status Quo der neuen PAK-Bewertung von Böden. Dabei werden alle relevanten Themen wie Quellen von PAK, deren Toxikologie bis hin zur Diskussion über anthropogene Einträge und erweiterte Bodenuntersuchung sowie die Herkunft und Zukunft der 16 EPA-PAK angesprochen. Außerdem wenden wir uns der Analytik inkl. der Fragen von Messunsicherheiten, Probeninhomogenität und der Resorptionsverfügbarkeit zu.

Ziel des Workshops ist ein praxisnaher Erfahrungsaustausch zur gegenwärtigen Untersuchung und Bewertung von PAK.

Weitere Informationen:

<https://eveeno.com/pak-workshop-2024>



Gemeinsamer Workshop der Fachgruppen-Arbeitskreise „Erfassung und Bewertung von Stoffen in der Umwelt“, 17. – 19. 06. 2024, Schmallenberg

Zielsetzung:

- Kennenlernen der „anderen“ Arbeitskreise, gegenseitiger Austausch, Potenzial für mögliche Kooperationen
- Ergebnisoffene Diskussion: Wie können wir eine saubere Umwelt (toxic-free environment) erreichen, was können die 4 AK / die Fachgruppe / die GDCh dazu beitragen? Was können wir voneinander lernen?



Symposium „International Biodeterioration and Biodegradation“, 9. – 12. 09. 2024, Berlin

The International Biodeterioration & Biodegradation Society (IBBS), in collaboration with the Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM) and the Society for Chemical Engineering and Biotechnology (DECHEMA), announces the Society's 19th triennial symposium, IBBS19, to be held at BAM in Berlin, 9-12 September 2024.

The symposium will address a broad range of research on biodeterioration and biodegradation of various man-made and natural materials and products that are of economic and cultural importance. The IBBS would like to encourage all scientists working in the diverse fields of biodeterioration and biodegradation to make plans to attend and present oral papers or posters at IBBS19. Session topics will include biodeterioration and bioremediation mediated by microbes, insects, and higher organisms. Bio-deterioration sessions will focus on damage to architecture, art-work and archives, ancient structures, industrial infrastructure, and materials such as fuels. Bioremediation sessions will focus on the ecology of spill remediation and hazardous waste neutralization.

Link: <https://ibbs19.org/>



6. Mühlheimer Wasseranalytisches Seminar, 10. – 11.09.2024

Die Wasseranalytik profitiert von vielen Innovationen in der Gerätetechnik. Methoden der Anreicherung und Detektion und die Kopplung bekannter Verfahren erweitern das Stoffspektrum. Gleichzeitig ist der Trend ungebrochen, die Leistungsfähigkeit wasseranalytischer Verfahren zu steigern. Zunehmend muss auch bei Analyseverfahren der Anspruch reduzierten Ressourcenverbrauchs, z.B. durch Miniaturisierung und Automation erfüllt werden. Es besteht also weiterhin großer Bedarf für innovative Entwicklungen. In diesem Kontext berichten Wissenschaftler, Anwender und Hersteller aus ihren Arbeitsgebieten auf dem MWAS 2024.

Seminarthemen:

- Probenahme und -vorbereitung
- Chromatographie und Massenspektrometrie
- Spurenstoffe (PFAS / PMT)
- Neue Techniken und Green Analytical Chemistry
- Bewertung von Analyseergebnissen
- Datenprozessierung und -analyse
- Molekularbiologische Methoden in der Wasseranalytik

Link: <https://iww-online.de/veranstaltung/6-muelheimer-wasseranalytisches-seminar-mwas-2024/>

26. Symposium „Strategien zur Sanierung von Boden und Grundwasser“, 25. – 26. 11. 2024, Frankfurt a. M.

Das 26. Symposium „Strategien zur Sanierung von Boden & Grundwasser“ legt in diesem Jahr seine Schwerpunkte auf aktuelle Fragestellungen in den Bereichen Grundwasser und Boden. Als eines der zentralen Themen hat sich das Vorbereitungskomitee für „Effizienz in der Sanierungspraxis“ mit all seinen Facetten – von Treatment Trains über hydraulische Aspekte bis hin zu Energieeffizienz entschieden.

Hinzu kommen Praxiserfahrungen im Umgang mit Boden- & Grundwasserverunreinigungen – auch mit einem Blick auf Verunreinigungsquellen, neues aus Erkundung, Untersuchung und Überwachung sowie der Umgang mit komplexen Sanierungsszenarien. Des Weiteren adressiert das Symposium die Bereiche persistente, mobile, toxische Stoffe in Boden und Grundwasser, rechtliche Fragestellungen und besonders auch Neues aus der Forschung und Entwicklung.

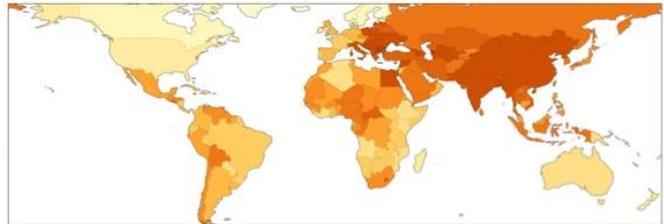
Aber auch bevorstehenden Herausforderungen nimmt sich das Symposium an. Hierzu zählt beispielsweise die Wechselwirkung Braunkohleausstieg - Grundwasser: Was sind Qualitätsperspektiven? Gibt es Wechselwirkungen mit bestehenden Grundwasserverunreinigungen? Welche Rolle können frühere Erfahrungen und aktuelles Know how spielen?

Link: <https://dechema.de/sanierung24.html>

Kurznachrichten

Ausstieg aus fossilen Brennstoffen könnte mehr als fünf Millionen Todesfälle verhindern

Eine Studie liefert neue Argumente für den raschen Ausstieg aus der Nutzung fossiler Brennstoffe. Ein internationales Wissenschaftsteam ermittelte die Belastung durch Luftverschmutzung und ihre gesundheitlichen Auswirkungen. Die Zuordnung der Gesamtsterblichkeit und der krankheits-spezifischen Sterbefälle zu bestimmten Emissionsquellen zeigt, dass durch den Ausstieg aus der Nutzung fossiler Brennstoffe weltweit etwa fünf Millionen zuschreibbarer Todesfälle pro Jahr vermieden werden könnten. Das Team nutzte dazu sowohl ein aktualisiertes Atmosphärenchemie-Modell sowie ein neu entwickeltes Modell, um das relative Gesundheitsrisiko zu bestimmen, als auch aktuelle Satellitendaten zu Feinstaub.



Die Grafik zeigt die der Luftverschmutzung zuzuschreibende Sterblichkeit je 100.000 Einwohner von <10 (hell) bis >200 (dunkel) pro Jahr.

© Jos Lelieveld, Andy Haines, Richard Burnett, Cathryn Tonne, Klaus Klingmüller, Thomas Münzel, Andrea Pozzer: Fossil fuel-attributable air pollution deaths

Die Studie von Forschern des Max-Planck-Instituts für Chemie, der London School of Hygiene & Tropical Medicine, der University of Washington, des Barcelona Institute for Global Health und der Universitätsmedizin Mainz wurde am 28.11.2023 im British Medical Journal (BMJ) veröffentlicht.

Auszug aus der Pressemeldung vom 29.11.2023 des MPI für Chemie, Mainz

Vollständiger Text: <https://www.mpic.de/5465994/ausstieg-aus-fossilen-brennstoffen-koennte-mehr-als-fuenf-millionen-todesfaelle-verhindern?c=3477744>



MPI-Studie: Die Form zählt: Wie Mikroplastik es bis in die Arktis schafft

Mikroplastikfasern halten sich deutlich länger in der Atmosphäre als angenommen und könnten sogar die Stratosphäre erreichen

Wie weit Mikroplastik in der Atmosphäre transportiert wird, hängt entscheidend von der Partikelform ab, so eine aktuelle Studie von Wissenschaftler*innen der Universität Wien und des Max-Planck-Instituts für Dynamik und Selbstorganisation in Göttingen: Während sich kugelförmige Partikel rasch absetzen, könnten Mikroplastik-Fasern sogar die Stratosphäre erreichen. Um den Einfluss von Mikroplastik auf die Atmosphäre zu erforschen, seien dringend weitere Studien nötig, argumentieren die Forscher*innen in dem aktuell in *Environmental Science & Technology* publizierten Artikel.

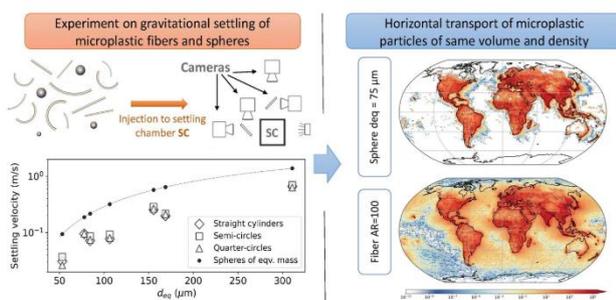


Abbildung links: Kombination aus Laborexperimenten und Modellrechnungen zur Ermittlung der Formabhängigkeit der Partikeldepositionsgeschwindigkeit.

Rechte Abbildung: Überführung der Ergebnisse in ein globales atmosphärisches Transportmodell. Die Unterschiede zwischen Fasern und kugelförmigen Partikeln waren überraschend groß: Fasern mit einer Länge von bis zu 1,5 mm erreichen demnach die entferntesten Orte der Erde, bis hin zur Stratosphäre.

© Daria Tatsii, Universität Wien & Tarapasrad Bhowmick, MPI-DS

Originalpublikation: Daria Tatsii, Silvia Bucci, Tarapasrad Bhowmick, Johannes Guettler, Lucie Bakels, Gholamhossein Bagheri, and Andreas Stohl: Shape Matters: Long-Range Transport of Microplastic Fibers in the Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* 2024, 58, 1, 671–682.

Auszüge aus der MPI-Pressemitteilung vom 9.01.2024, vollständiger Text:

https://www.ds.mpg.de/4045870/240109_shape_matters?c=148849

EU-Commission withdraws law on chemical pesticide use after protest

A proposal for a regulation on the sustainable use of plant protection products, which stirred hostilities between policy-makers and farmers, was withdrawn on 6 February.

February 13, 2024. Numerous farmers gathered in [protest](#) in front of the European Parliament in Brussels on 31 January and 1 February. The protests were opposing a number of regulations related to farming, within the framework of Green Deal and the Farm to fork strategy. According to the protesters the proposed regulations would burden the agricultural industry, by introducing too many “red tapes”. The controversial regulation, namely the “[Sustainable Use Regulation](#)” (SUR) was not alien to chemicals policy, as it concerned limiting chemical pesticides, decreasing their use by 50% by 2030, in order to protect soil health and biodiversity.

However, due to the pressure by farmers, who protested not only in Brussels, but in a number of major European capitals, the [European Commission has withdrawn SUR](#). On 6 February, President of the European Commission Ursula von der Leyen announced that she “proposes to the College to withdraw this proposal” as it has “become a symbol of polarisation”. While she highlighted the need for a legislation on pesticides and sustainability, this is unlikely to happen before the European elections this June.

While a number of policymakers welcome the decision, such as MEP Alexander Bernhuber, stating that the EU should start “working with farmers to tackle climate change rather than against them”, others expressed their disapproval. Chair of the European Parliament’s Committee on Environment, Public Health and Food Safety (ENVI) Pascal Canfin is one of them – as the revision of the text was on the agenda of the ENVI committee, [and was also discussed not long before the protests, at the exchange of views between the Belgian Presidency and ENVI, on 29 January](#). A number of environmental organisations are also disappointed with the decision, citing the European Environmental Agency’s [report](#) on the serious damages heavy pesticide use causes.

Marion Kottmayer, EuChemS

Links: <https://www.magazine.euchems.eu/farmer-protest-pesticide-law/> and <https://www.euractiv.com/section/agriculture-food/news/von-der-leyen-to-withdraw-the-contested-pesticide-regulation/>

More information on SUR:

https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/sustainable-use-pesticides_en



EU-Horizon Research Project ENDOMIX

Understanding how endocrine disruptors and chemical mixtures of concern target the immune system to trigger or perpetuate disease

The ENDOMIX project (Project ID: 101136566) addresses the urgent need to understand the true impact of endocrine disrupting chemicals (EDCs) on human health in order to inform regulators and advise citizens. ENDOMIX will tackle this challenge by revealing associations and causality between EDCs and adverse health outcomes by focusing on exposure to multiple EDCs during life course including windows of susceptibility and making use of already existing robust data from multiple European cohorts. Modelling how real-life EDC mixtures target the immune system to initiate, trigger or perpetuate diseases combined with high throughput bioassays will reveal health-relevant mixtures of concern whose impact will be studied using ground-breaking methodology while delivering valuable information on mechanistic pathways and transgenerational impact of exposure to EDCs. This strategy will lead to the identification of biomarkers and patterns of exposure that are easy to measure, available for big sample sizes, and indicative of health endpoints. Finally, we will provide evidence synthesis of in vitro, in silico and in vivo data for strengthening causal inference and use a weight of evidence approach to generate artificial intelligence-assisted knowledge graphs. This unique loop approach with a novel focus on the immune system as EDC target is only made possible by the consortium's interdisciplinary expertise and extensive access to existing data and biosamples as well as a meticulous study design. The knowledge generated by this consortium will be disseminated to the scientific community provide a thorough new evidence base for policy making and will reach citizens of all ages to raise awareness about the risks of EDC exposure and promote health-preserving behaviour. Hence, the outcomes of ENDOMIX do not only provide essential new knowledge and understanding but also have far-reaching implications for the health and well-being of society, including significant savings in European health care systems.

Weitere Informationen in der Pressemitteilung des UFZ Leipzig (Projektkoordination) vom 15.01.2024
https://www.ufz.de/index.php?de=36336&webc_pm=03/2024



IPA entwickelt neue Biomonitoring Verfahren zur Gefährdungs- und Risikobeurteilung von Neonikotinoiden

Derzeit wird das Thema „Parkinson durch bestimmte Pestizid-Inhaltsstoffe“ im Ärztlichen Sachverständigenbeirat Berufskrankheiten beim Bundesministerium für Arbeit und Soziales als mögliche neue Berufskrankheit beraten. Gleichzeitig stehen Pflanzenschutzmittel auch auf der Prioritätenliste der Europäischen Union zur Entwicklung von Humanbiomonitoring-Verfahren. Ziel ist es, vorhandene Expositionen der Allgemeinbevölkerung zu minimieren, um so gesundheitliche Beeinträchtigungen von Menschen und Umwelt zu verhindern. Vor diesem Hintergrund hat sich das IPA (Institut für Prävention und Arbeitsmedizin IPA der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung) mit der Gefährdungs- und Risikobeurteilung durch Pflanzenschutzmittel intensiver befasst.

Zentrale Aussagen:

- Beruflich Exponierte und Allgemeinbevölkerung betroffen
- Expositionserfassung weiterhin unzureichend
- Humanbiomonitoring auch bei Pflanzenschutzmitteln dringend notwendig
- Risikobeurteilung mittels Humanbiomonitoring möglich

Originalpublikation:

T. Brüning et al., IPA-Journal 02/2023, 32-35

IPA-Homepage: <https://www.dguv.de/ipa/ipa/index.jsp>

Unsere neuen Mitglieder

Neuaufnahmen in die Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie vom 25.11.2023- 04.03.2024

Wendler, Samuel Che Jonah; FG-Eintritt: 04.12.2023

Yin, Minyi; FG-Eintritt: 15.12.2023

Prothmann, Jens; FG-Eintritt: 03.01.2024

Saalmann, Vanessa; FG-Eintritt: 03.01.2024

Pflanze, Sebastian; FG-Eintritt: 03.01.2024

Hammal, Abdulrazzaq; FG-Eintritt: 08.01.2024

Wenzel, Jekaterina; FG-Eintritt: 30.01.2024

Schäfer, Philipp; FG-Eintritt: 02.02.2024

Benecia, Alice Michell; FG-Eintritt: 02.02.2024

Weis, Maria; FG-Eintritt: 06.02.2024

Koch, Christoph; FG-Eintritt: 06.02.2024

Hübner, Markus; FG-Eintritt: 12.02.2024

Naghdi, Shaghayegh; FG-Eintritt: 19.02.2024

Geburtstage

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

Geburtstagsliste April bis Juni 2024

60 Jährige

Dr. Alexander Pleßow, Geburtstag 16.04.1964

Dr. Alfred Virnich, Geburtstag 26.04.1964

Regina Gnirß, Geburtstag 18.05.1964

Dr. Thomas Schaffers, Geburtstag 28.05.1964

Dr.-Ing. Bärbel Bastian, Geburtstag 01.06.1964

65 Jährige

Dipl.-Chem. Michael Robert, Geburtstag 01.04.1959

Dr. Ursula Ebrahimzadeh-Klages, Geburtstag 15.04.1959

Dr. Bernd Beißmann, Geburtstag 15.06.1959

Prof. Dr. Klaus Kümmerer, Geburtstag 29.05.1959

70 Jährige

Dr. Lutz von Meyerinck, Geburtstag 23.05.1954

75 Jährige

Dr. Gerhard Kirchner, Geburtstag 26.04.1949

Prof. Dr. Wolfgang Rotard, Geburtstag 30.05.1949

80 Jährige

Dr. Hans Müller, Geburtstag 12.04.1944

Dr. Rudolf Ahrens-Botzong, Geburtstag 14.04.1944

Prof. Dr. Thomas Welsch, Geburtstag 25.05.1944

Prof. Dr. Hans Siegel, Geburtstag 07.06.1944

85 Jährige

Prof. Dr. Hans E. Hummel, Geburtstag 30.04.1939