Werden PFAS im Boden durch Abbau von seitenkettenfluorierten Polymeren freigesetzt? Eine zweijährige Mikrokosmen-Studie gibt Hinweise

Frank Thomas Lange (frank.lange@tzw.de)[1], Volker Zeisberger (Volker.Zeisberger@hlnug.hessen.de)[2], Lukas Lesmeister (lukas.lesmeister@outlook.de)[1], Nadine Löffler (nadine.loeffler@tzw.de)[1]

[1] TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruher Str. 84, 76139 Karlsruhe

[2] HLNUG: Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie, Dezernat G3 „Boden und Altlasten“, Rheingaustraße 186, 65203 Wiesbaden

Abstract

In aeroben Mikrokosmen-Experimenten wurde die Freisetzung von Perfluorcarbonsäuren (PFCA) aus einem Textilhilfsmittel, das ein seitenkettenfluoriertes Polymer enthielt, untersucht. Die Mikrokosmen aus Boden (95 %) und Kompost (5 %) waren mit einem Textilimprägniermittel, einem imprägnierten Textil und einer Mischung aus zwei imprägnierten Papieren dotiert. Im Verlauf von nahezu zwei Jahren wurden die freisetzbaren, eluierbaren PFCA vor und nach TOP-Assay-Aufschluss bestimmt. Bis zum Versuchsende wurden vom Textilhilfsmittel weniger als 0,1 % (native Proben) und weniger als 0,5 % (nach TOP-Assay) des dotierten Organofluors freigesetzt. Dies ist mit der Freisetzung niedermolekularer Produktionsrückstände erklärbar. Eine nennenswerte Freisetzung fluorierter Seitenketten im Untersuchungszeitraum konnte nicht beobachtet werden.

1 Einleitung

Als per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS) wird eine sehr große Gruppe fluorierter organischer Stoffe bezeichnet, die in zahlreichen Industrie- und Haushaltsprodukten enthalten sind. Neben den Anwendungen als Imprägniermittel (z.B. bei fettdichten Lebensmittelverpackungen, Sonnenschirmen, Markisen, Spezialpapieren, Bodenpflegemitteln) und Bestandteil von Löschschäumen (aqueous film forming foams, AFFF) gibt es vielfältige weitere Einsatzgebiete: Latex- und Fassadenfarben, Wärmeträgerflüssigkeiten, Skiwachse, Zahnseiden usw. [1]. Weitere Informationen über Anwendungsgebiete, toxikologische Eigenschaften und analytische Möglichkeiten zur Erfassung von PFAS sowie zu deren Bewertung finden sich in der Literatur [2,3].

Wie so oft liegen Fluch und Segen auch bei PFAS dicht beieinander. Sie haben sehr attraktive Stoffeigenschaften, vor allem eine sehr hohe Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse, sodass PFAS in Produkten sehr langlebig sind bzw. die gewünschten positiven Produkteigenschaften lange anhalten. Diese Persistenz wird durch die sehr stabilen Fluor-Kohlenstoff-Bindungen bewirkt. Der genannte Vorteil erweist sich dann als Nachteil, wenn PFAS durch die Anwendung direkt oder mit Abwässern und Abfällen indirekt in die Umwelt gelangen und dort als Spurenstoffe Gewässer, Böden, Trinkwasser und Nahrungsmittel verunreinigen. Aufgrund ihrer humantoxikologischen Eigenschaften sind einige PFAS mittlerweile reguliert. In der EU betrifft dies Perfluoroctansulfonsäure (PFOS), Perfluoroctansäure (PFOA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) und perfluorierte C_9-C_{14}-Carbonsäuren [4]. Zurzeit wird eine weitgehende Beschränkung der Herstellung, des Inverkehrbringens und der Verwendung von PFAS in der EU angestrebt [5].

Anstelle der früher verwendeten perfluorierten PFAS werden derzeit häufig polyfluorierte PFAS eingesetzt. Es gibt mehrere Tausend polyfluorierte PFAS im Handel. Davon stellen sog. Fluorcarbonharze als Imprägniermittel in verschiedenen Anwendungsgebieten eine mengenmäßig wichtige Stoffgruppe dar. Bei Fluorcarbonharzen handelt es sich um seitenkettenfluorierte Polymere (SCFP) auf der Basis von Polyacrylaten (Abb. 1), Polymethacrylaten oder Polyurethanen mit polyfluorierten Seitenketten.

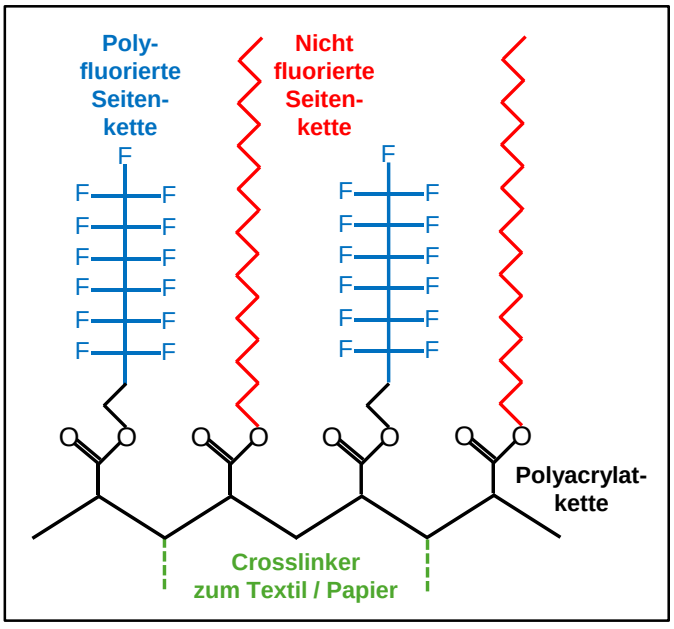

Abb. 1: Schematischer struktureller Aufbau eines SCFP auf Polyacrylatbasis.

Beispielsweise haben Polyacrylate ein Grundgerüst aus einer langen Kohlenstoffkette („Rückgrat“) mit Carbonsäurenfunktionen. Die Seitenketten entstehen durch Veresterung dieser Säurefunktionen mit einem Fluortelomeralkohol (z. B. 6:2-Fluortelomeralkohol, 6:2 FTOH). Typischerweise treten in

SCFP neben fluorierten auch nicht-fluorierte Seitenketten auf. Durch Variation der Kettenlängen der Haupt- und Seitenketten sowie durch den Anteil nicht fluorierter Seitenketten können die chemischen Eigenschaften der SCFP beeinflusst werden. Sogenannte Crosslinker bewirken die Vernetzung der Polymerkette mit der Oberfläche des zu schützenden Materials, z.B. Papier oder Textil.

SCFP sind in der EU nicht registrierungspflichtig und dürfen auch ohne Bewertung der Stoffeigenschaften im freien Warenverkehr vermarktet werden. Solche Produkte enthalten in geringem Maße nicht-polymere, freisetzbare PFAS als Produktionsrückstände. Darüber hinaus ist bekannt, dass SCFP in der Umwelt unter Abspaltung der fluorierten Seitenketten mit Halbwertszeiten in der Größenordnung von Jahrzehnten abgebaut werden [6,7]. Im Gegensatz dazu verläuft der aerobe Abbau des Alkohols 6:2 FTOH, der als potentielle Verunreinigung in SCFP enthalten sein kann, im Boden schneller. Die Ausbeute an Perfluoralkancarbonsäuren (C_4-C_6) betrug nach 180 Tagen im geschlossenen Gefäß 39,9 % und im Durchflusssystem nach 84 Tagen 9,5% [8].

Für zahlreiche PFAS ist die LC-MS/MS-Analytik für die Umweltmedien Wasser und Boden mittlerweile gut etabliert [9,10]. Jedoch können viele PFAS mangels analytischer Standards entweder nicht oder nur mittels summarischer Parameter [z. B. Total Oxidizable Precursor (TOP)-Assay, adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF), extrahierbares organisch gebundenes Fluor (EOF)] nachgewiesen werden. Dies gilt auch für die SCFP. Sie sind stark an das jeweilige Produkt gebunden und daher nicht mobil. SCFP können nur mittels starker Aufschlussverfahren [wie z. B. dem direkten TOP-Assay (dTOP), dem PhotoTOP-Assay oder durch Hydrolyse] indirekt über die Analyse der dabei freigesetzen Reaktionsprodukte erfasst werden [11-13].

Perfluoralkylsäuren (PFAA) sind im Boden und der aquatischen Umwelt nicht abbaubar. Polyfluorierte Verbindungen sind zwar teilweise abbaubar, jedoch entstehen dabei perfluorierte Verbindungen als finale Abbauprodukte. Wenn bei SCFP die polyfluorierten Seitenketten langfristig abgespalten werden [6,7], entstehen durch weitere Transformation Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCA). Vermutlich sind dabei mikrobielle Abbauprozesse von Bedeutung.

Die in diesem Beitrag vorgestellten Mikrokosmen-Experimente zum Abbau von realen SCFP-haltigen Materialien sollen Hinweise geben, ob und in welchem Maße dabei analysierbare PFAS freigesetzt werden, die in der Folge Böden, Gewässer und Nahrungsmittel verunreinigen können.

2 Experimentelles

2.1 Mikrokosmos-Experimente in Böden zum Abbau von SCFP und zur Mobilisierung von PFAA

In Laborversuchen wurden ein SCFP-Produkt sowie mit SCFP behandelte Materialien (Textil, Papier) untersucht. Laut Herstellerangaben enthalten SCFP Seitenketten mit sechs fluorierten Kohlenstoffatomen. Der angegebene Fluorgehalt im SCFP-Produkt lag bei 1,2 %.

Die gemeinsam vom TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser und vom Hessischen Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie (HLNUG) konzipierten Versuche fanden im TZW-Labor statt. Es wurden Gemische aus 95 % sandig/ schluffigem Ackerboden und 5 % Bio-Kompost (Siebfraktion jeweils < 2 mm, Gesamtmenge: 5 kg) mit folgenden PFAS-haltigen Materialien versetzt (Tab. 1, Abb. 2).

Tabelle 1: Charakteristika der Mikrokosmen; jeder Ansatz enthielt 5 kg Substrat (95 % Boden, 5 % Kompost).

Nr.	Dotierung	Dauer [Tage]
1	Textil-Imprägniermittel (42 mL, 1,2 % Fluorgehalt, entspricht ca. 100 mg Fluor/ kg Boden)	708
2	Textil (Stoff, 200 g, ca. 1 x 1 cm große Stücke), mit o.g. Imprägniermittel in einer Wäscherei behandelt	708
3	Fettdichtes Papier (Mischung aus zwei Papiermustern, 170 g, ca. 1 x 1 cm große Stücke), mit einem ähnlichen Imprägniermittel wie bei Nr. 1 behandelt. Größenordnung der Menge an Organofluor wurde aus Angaben der BfR-Empfehlung [14] abgeschätzt. Annahme: ca. 0,5 % (0,4-1,2 %) Wirksubstanz mit Fluorgehalten von ca. 40 % (35-54 %). Dies entspricht ca. 340 mg Organofluor (68 mg Fluor/kg Boden).	667
4	Ohne Dotierung	341

Die Boden-Kompost-Gemische wurden bis zu 708 Tage (annähernd 24 Monate) i. d. R. wöchentlich befeuchtet und durchmischt, um aerobe Bedingungen zu fördern. Zu sechs Zeitpunkten wurden Teilproben entnommen und analysiert. Zusätzlich wurde in den ersten 11 Monaten ein Kontrollansatz ohne Dotierung PFAS-haltiger Materialien mitgeführt.

2.2 Analysenverfahren

Von den entnommenen Teilproben wurden wässrige Schütteleluate nach DIN 19529 mit einem Wasser-/Feststoff-Verhältnis von L/S = 2 hergestellt. Dies erlaubte eine empfindliche Detektion eluierbarer PFAS mittels Flüssigkeitschromatographie-Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) nach DIN 38407-42 (Bestimmungsgrenzen bei 1 ng/L).

Von jedem Eluat wurde ein Teil direkt (native Probe) und ein Teil nach TOP-Assay jeweils in Doppelbestimmung analysiert. Beim TOP-Assay werden bekannte und unbekannte Vorläufer-

verbindungen (Präkursoren) in den Eluaten zu analysierbaren PFCA oxidiert [15]. Anschließend erfolgte die Analyse analog zur nativen Probe nach DIN 38407-42. Aus der Zunahme der PFCA-Konzentrationen konnte auf die Anwesenheit von Präkursoren geschlossen werden. Zusätzlich wurde das Imprägniermittel mittels dTOP-Assay analysiert. Hierzu wurde ein Aliquot des Imprägniermittels zur Trockene eingedampft und der feste Rückstand mit einem großen Überschuss einer konzentrierten, alkalischen Persulfatlösung aufgeschlossen [12].

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungen der drei Materialien zeigten mit wenigen Ausnahmen ein ähnliches Freisetzungsverhalten (Abb. 2 und 3).

Im Verlauf der Versuche stiegen die PFAS-Konzentrationen in den nicht-oxidierten Eluaten in allen dotierten Ansätzen an. Nach einem knappen Jahr wurden etwa achtfach höhere Konzentrationen gemessen als zu Versuchsbeginn. Der Anstieg der Konzentrationen im Versuchsverlauf verlief annähernd linear. Mit steigender Versuchsdauer nahmen dabei die relativen Anteile der kürzerkettigen PFCA, also von Perfluorbutansäure (PFBA) und Perfluorpentansäure (PFPeA), gegenüber dem PFHxA-Anteil zu. Dies weist darauf hin, dass die Entstehung der kürzerkettigen PFCA über langsamere Zwischenschritte verläuft als die Entstehung von PFHxA [16].

Die PFCA-Konzentrationen nach TOP-Assay waren in fast allen Fällen größer als ohne oxidativen Aufschluss. In allen Ansätzen nahm der Anteil der eluierbaren und im TOP-Assay zu PFCA oxidierbaren Präkursoren tendenziell mit fortschreitender Versuchsdauer ab. Die Höhe der eluierbaren Fluor-Konzentrationen und die ausgetragenen Fluor-Frachten (zu allen Entnahmezeitpunkten < 0,1 % des Ausgangsgehalts bei den nativen Proben und < 0,5 % bei den Proben nach TOP-Assay-Aufschluss) deuten darauf hin, dass hauptsächlich nicht-polymere Rückstände und möglicherweise ein geringer Anteil aus Polymerseitenketten gebildeter PFCA im Eluat auftraten. Das Verteilungsmuster der im TOP-Assay entstandenen PFCA (Abb. 4) ist typisch für Materialien auf Basis von 6:2-Fluortelomer-Seitenketten [11].

Das in Ansatz 1 dotierte Textil-Imprägniermittel wurde mittels dTOP analysiert (Abb. 4). Bei diesem Experiment wurden auch die ultrakurzkettigen PFCA, Trifluoressigsäure (TFA) und Perfluorpropionsäure (PFPrA), bestimmt, um die Massenbilanz zu schließen. Die dTOP-Analyse ergab einen aus PFCA ermittelten Fluorgehalt von 1,18 %, der gut mit dem vom Hersteller angegebenen Fluorgehalt von 1,2 % übereinstimmte. Dies belegt, dass die Seitenketten mit dem im Vergleich zum TOP-Assay nach Houtz und Sedlak [15] wesentlich harscheren dTOP-Aufschluss [12] durch Hydrolyse und Oxidation quantitativ erfasst wurden.

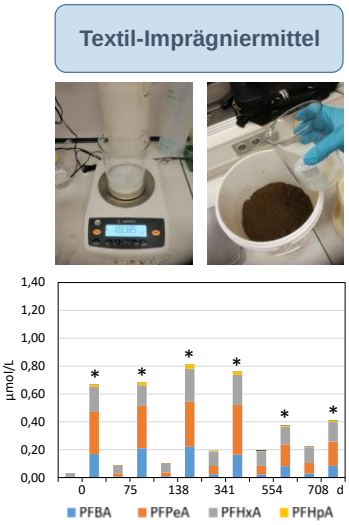

Abb. 2: Molare PFAS-Konzentrationen (Mittelwerte, n = 2) in den Eluaten des mit einem SCFP-haltigen Textil-Imprägniermittel dotierten Mikrokosmos vor und nach (*) TOP-Assay in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

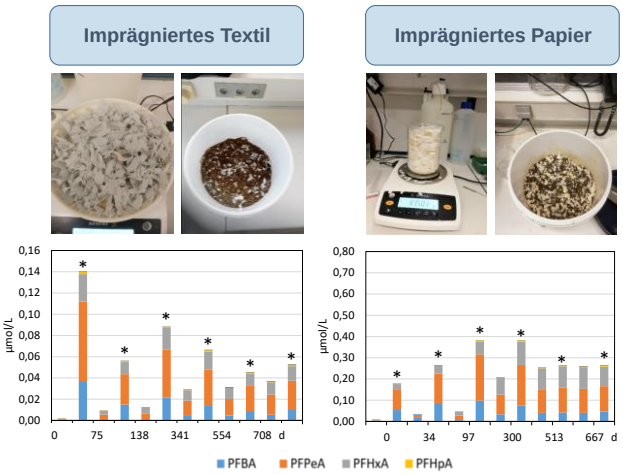

Abb. 3: Molare PFAS-Konzentrationen (Mittelwerte, n = 2) in den Eluaten der mit SCFP-haltigen Materialien dotierten Mikrokosmen vor und nach (*) TOP-Assay in Anhängigkeit von der Versuchsdauer.

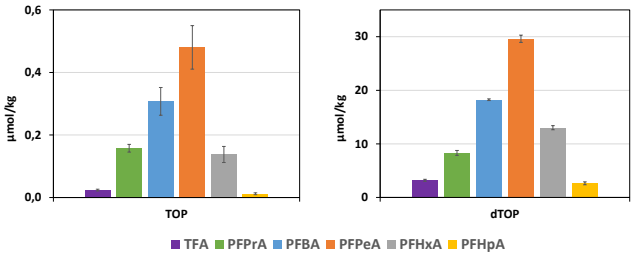

Abb. 4: Entstehung von PFCA bei TOP- und dTOP-Analyse eines Imprägniermittels auf SCFP-Basis; bitte unterschiedliche Ordinaten-Skalierungen beachten.

4 Schlussfolgerungen

Die beschriebenen Laborversuche lassen folgende Interpretationen zu:

- Gelangen SCFP in Böden oder Gewässer, ist von einer Freisetzung von PFCA auszugehen.

- Bei den nicht-oxidierten Eluaten wurden nach ungefähr einem Jahr PFCA-Konzentrationen gemessen, die etwa um eine Zehnerpotenz höher lagen als zu Versuchsbeginn. Bei längerer Versuchsdauer ist einer weiteren Konzentrationszunahme zu erwarten.
- Bei den Eluaten nach oxidativem Aufschluss im TOP-Assay wurden deutlich höhere PFCA-Konzentrationen als bei den nativen Proben gefunden (ca. Faktor 4 nach 11 Monaten). Im Versuchsverlauf wurde allerdings kein stetiger Anstieg der PFCA-Konzentrationen festgestellt, sondern gegen Ende sogar eine Abnahme. Dies könnte auf eine beginnende Erschöpfung des eluierbaren Anteils an Präkursoren (z. B. 6:2-FTOH etc.) hindeuten.
- Es ist zu erwarten, dass bei einer längeren Versuchsdauer (mehrere Jahre) in den nativen Eluaten und in den Eluaten nach TOP-Assay eine Angleichung der Konzentrationen stattfindet. Somit ermöglicht der TOP-Assay einen „Blick in die Zukunft".
- Bis zum Versuchsende waren auch mit dem TOP-Assay nur max. 0,5 % des eingesetzten und im Falle des Textilimprägniermittels mittels dTOP-Analyse bestimmten Fluors aus SCFP eluiert worden. Dies deutet darauf hin, dass über 99 % der PFAS (SCFP) noch im Boden vorhanden sind, entweder gebunden am eingesetzten Material (Textil, Papier) oder in der Bodenmatrix. Eine Bindung über ggf. im SCFP enthaltene Crosslinker an die Bodenmatrix ist denkbar und bedarf weiterer Untersuchung.

Somit sind zwei Szenarien denkbar:

I. Die nicht-eluierbaren SCFP sind so stabil, dass eine Freisetzung mobiler PFAS in die Umwelt nur extrem langsam erfolgt. Mobilisiert werden vor allem Produktverunreinigungen; dies sind nicht-umgesetzte Ausgangsverbindungen (6:2-FTOH und Abbauprodukte davon), die nicht im Polymer gebunden sind. Für den Pfad Boden-Grundwasser besteht aufgrund der sehr langsamen Freisetzung nur eine geringe Gefährdung. Über andere Wirkungspfade (z. B. Boden-Nutzpflanze-Mensch) können keine Aussagen getroffen werden.

II. Die nicht-eluierbaren SCFP sind zwar stabil, dennoch werden in der Umwelt in absehbarer Zeit relevante Mengen mobiler PFAS freigesetzt. Auch wenn im Boden bzw. Bodeneluat nur geringe PFAS-Konzentrationen auftreten, kann ein Depot unerkannt vorliegen und eine bedeutende Quelle für eine lang anhaltende PFAS-Freisetzung darstellen. Das Freisetzungspotenzial wird also stark unterschätzt.

Ob das optimistische Szenario I oder das pessimistische Szenario II zutreffend ist, sollte mit weiteren Versuchen geklärt werden. Bis dahin ist es aus Umwelt- und Vorsorgegründen sinnvoll, vom Szenario II auszugehen. Die ubiquitäre Verbreitung von PFAS in der Umwelt (Blut, Muttermilch, Wildschweinleber etc. [17,18] zeigt, dass bereits jetzt zu hohe Konzentrationen mobiler PFAS vorliegen.

Danksagung

Die Autoren danken Herrn Michael Merklinger für die sorgfältige Herstellung der Eluate und die Durchführung der PFAS-Analysen.

Literatur

[1] Brunn, H.; Arnold, G.; Körner, W.; Rippen, G.; Steinhäuser, K.; Valentin, I. (2023): 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 (1): 20. DOI: 10.1186/s12302-023-00721-8.

[2] Umweltbundesamt (2020): Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen. UBA-Texte 137/2020. https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/sanierungsmanagement-fuer-lokale-flaechenhafte-pfas (aufgerufen am 12.05.2025).

[3] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (2022): Leitfaden zur PFAS-Bewertung - Empfehlungen für die bundeseinheitliche Bewertung von Boden- und Gewässerverunreinigungen sowie für die Entsorgung PFAS-haltigen Bodenmaterials https://www.bmuv.de/download/leitfaden-zur-pfas-bewertung (aufgerufen am 12.05.2025).

[4] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, https://www.bmuv.de/faq/welche-pfas-wurden-bislang-reguliert (aufgerufen am 12.05.2025).

[5] European Chemicals Agency (ECHA). https://echa.europa.eu/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas (aufgerufen am 12.05.2025).

[6] Washington, J.W.; Ellington, J.; Jenkins, T.M.; Evans, J.J.; Yoo, H.; Hafner, S.C. (2009): Degradability of an acrylate-linked, fluorotelomer polymer in soil. Environ Sci Technol 43 (17), 6617–6623. DOI: 10.1021/es9002668.

[7] Washington, J.W.; Jenkins, T.M.; Rankin, K.; Naile, J.E. (2015): Decades-scale degradation of commercial, side-chain, fluorotelomer-based polymers in soils and water. Environ Sci Technol 49 (2), 915–923. DOI: 10.1021/es504347u.

[8] Liu, J.; Mejia Avendaño, S. (2013): Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment. A review. Environ Int 61, 98–114. DOI: 10.1016/j.envint.2013.08.022.

[9] Teymoorian, T.; Munoz, G.; Vo Duy, S.; Liu, J.; Sauvé, S. (2023): Tracking PFAS in drinking water. A review of analytical methods and worldwide occurrence trends in tap water and bottled water. ACS EST Water. DOI: 10.1021/acsestwater.2c00387.

[10] DIN 38414-14, 2011-08: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und

massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S 14).
[11] Lange, F.T.; Freeling, F.; Göckener, B. (2024): Persulfate based total oxidizable precursor (TOP) assay approaches for advanced PFAS assessment in the environment–a review. Trends Environ Anal Chem 18 (20), e00242. DOI: 10.1016/j.teac.2024.e00242.
[12] Göckener, B.; Eichhorn, M.; Lämmer, R. Kotthoff, M.; Kowalczyk, J.; Numata, J.; Schafft, H.; Lahrssen-Wiederholt, M.; Bücking, M. (2020): Transfer of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from feed into the eggs of laying hens. Part 1: Analytical results including a modified Total oxidizable precursor assay. J. Agric. Food Chem 68 (45), 12527–12538. DOI: 10.1021/acs.jafc.0c04456.
[13] Zweigle, J.; Capitain, C.; Simon, F.; Roesch, P.; Bugsel, B.; Zwiener, C. (2023): Non-extractable PFAS in functional textiles - characterization by complementary methods. Oxidation, hydrolysis, and fluorine sum parameters. Environ Sci Process Impacts. DOI: 10.1039/D3EM00131H.
[14] BfR-Empfehlung XXXVI. Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt, XXXVI-Papiere--Kartons-und-Pappen-fuer-den-Lebensmittelkontakt.pdf (aufgerufen am 12.05.2025).
[15] Houtz, E.F.; Sedlak, D.L. (2012): Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. Environ Sci Technol 46 (17), 9342–9349. DOI: 10.1021/es302274g.
[16] Lee, H; Mabury, S.A. (2014): Global distribution of polyfluoroalkyl and perfluoroalkyl substances and their transformation products in environmental solids. In D.A. Lambropoulou, L.M.L. Nollet (Eds.): Transformation products of emerging contaminants in the environment. Analysis, processes, occurrence, effects and risks. Chichester: Wiley, pp. 797–825.
[17] Umweltbundesamt, https://www.umweltbundesamt.de/pfc-im-menschen?parent=74774 (aufgerufen 19.03.2025).
[18] Hessisches Ministerium für Landwirtschaft und Umwelt, Weinbau, Forsten, Jagd und Heimat, https://landwirtschaft.hessen.de/presse/pressearchiv/umweltchemikalie-pfc-in-wildschweinlebern-nachgewiesen (aufgerufen am 19.03.2025).

Korrespondenzautor
Dr. Frank Thomas Lange
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Abteilung Wasserchemie
Sachgebiet Wasserchemische Forschung
Karlsruher Str. 84
76139 Karlsruhe
Tel.: 0721 9678-157
Email: frank.lange@tzw.de