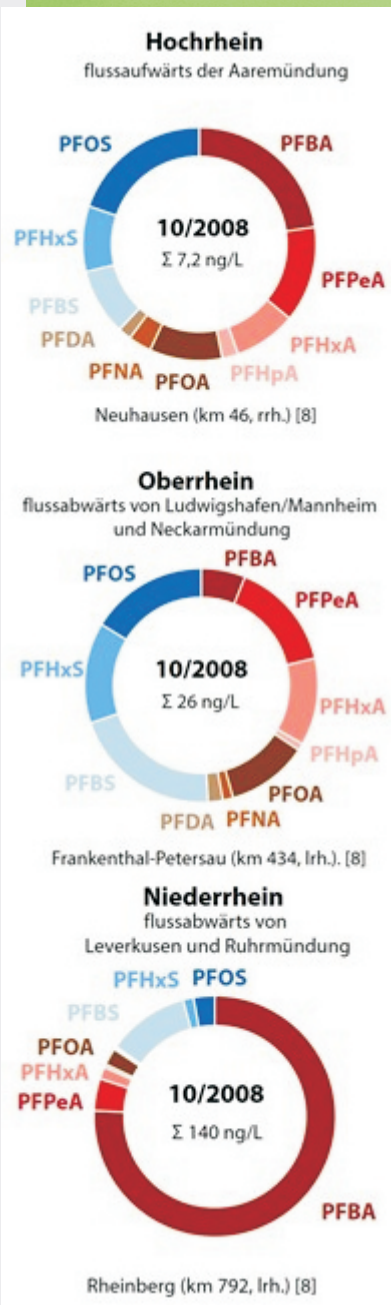
Mitteilungen der Fachgruppe

Umweltchemie und Ökotoxikologie

Gesellschaft Deutscher Chemiker

- Lehre in Corona-Zeiten
- Perfluorierte Alkane in der Atmosphäre
- Alkyl-PFC im Rheinverlauf
- Non-Target-Analytik bei der Trinkwasser-gewinnung
- Anaerober Abbau von Kohlenwasserstoffen
- Regenentwässerung als Quelle für Mikroplastik
- Kurz vorgestellt: CIEL Center for International Environmental Law
- Kurznachrichten und Personalia



3/2020

26. Jahrgang, September 2020 ISSN 1618-3258

Inhalt

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:

PFAS-Belastung des Rheins im 9-Jahresvergleich
(Quelle: Beitrag H. Joerss in diesem Heft)

Hinweis der Redaktion

Da aufgrund der Corona-Krise viele Veranstaltungen abgesagt wurden und die Durchführbarkeit der übrigen ungesichert ist, wurde auf die Aufnahme von Veranstaltungsankündigungen in dieses Heft verzichtet.

Editorial

70 Lehre in Corona-Zeiten - der schlagartige Einzug digitaler Lehrformen an Hochschulen

Originalbeiträge

71 **J.C. Laube, M.K. Vollmer**: Perfluorierte Alkane in der Atmosphäre: Ein Überblick
76 **H. Joerss, R. Ebinghaus**: Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen im Rheinverlauf – Vorkommen und Verteilung in Wasser und Sedimenten
81 **V. Hinnenkamp, P. Balsaa**: Untersuchung von Trinkwassergewinnungsprozessen mittels Non-Target Analytik
85 **J. Küppers, N. Mitschke**: Über den anaeroben Abbau von Kohlenwasserstoffen in Bakterien
90 **F. Weber et al**.: Regenentwässerung eines kunststoff-verarbeitenden Industriebetriebs als Quelle für Mikroplastik

Aus der Fachgruppe

97 Virtuelle Mitgliederversammlung der Fachgruppe am 2. Oktober 2020
97 Bericht aus dem Fachgruppen-Vorstand

Kurz vorgestellt

97 CIEL – Center for International Environmental Law

Informationen

Kurznachrichten

98 Corona-Sperren: Sauberere Luft rettet Leben
EFSA: Peer review of the pesticide risk assessment for the active substance sulfoxaflor
98 Report von UNICEF und Pure Earth: 800 Mio. Kinder von Bleivergiftung betroffen
99 Nitratwerte im Grundwasser sinken leicht ab
100 ECHA's Committee for Risk Assessment (RAC) backs restricting intentional uses of microplastics
100 JPI-Oceans International Research Project: MICROPLASTIX
101 MicroplastiX – Teilprojekt Küstenökosysteme
101 Aktuelle Texte und Informationen aus dem Umweltbundesamt
103 Die nächste Pandemie ist absehbar

Personalia

104 Eintritte in die FG 29.05. - 13.08.2020
104 Geburtstage 4. Quartal 2020

Editorial

Lehre in Corona-Zeiten - der schlagartige Einzug digitaler Lehrformen an Hochschulen

Liebe Mitglieder der Fachgruppe „Umweltchemie und Ökotoxikologie“,
Das zur Zeit alles beherrschende Thema ‘Corona-Pandemie’ hat an vielen Stellen unseres täglichen Lebens deutliche Einschnitte und Veränderungen verursacht. Während zu Beginn der Krise ein tägliches Ausprobieren von Maßnahmen und dem Beobachten ihrer Auswirkungen im Vordergrund stand, sind inzwischen eine Reihe von Instrumenten zur Eindämmung der Pandemie über einen längeren Zeitraum implementiert, so dass ihre konkreten Auswirkungen auf unser Leben erkennbar werden. Dazu gehört aus dem Bereich der Wissenschaft insbesondere die akademische Lehre an Hochschulen, die im betroffenen Sommersemester rasant von Präsenzlehre auf digitale Wissensvermittlung umgeschaltet hat und das Lehr- und Lernverhalten massiv veränderte. Nach Ende der Vorlesungszeit lassen sich einige Erkenntnisse aus den neu eingeführten Lernformen ziehen.

Anfangs standen besonders die digitalen Werkzeuge im Vordergrund. Dabei wurde auf gängige Software zurückgegriffen, aber auch neue Namen tauchten auf. Inzwischen haben sich verschiedene online-Tools etabliert, in der Lehre allen voran die bis dato relativ unbekannte Videokonferenz-Software Zoom. Lehrende haben gelernt vor Bildschirmen zu dozieren, Studierende heben jetzt digital blaue Hände, Zustimmung oder Ablehnung wird mit Emojis ausgedrückt. Eine starke Flexibilisierung hat sich durch offline-Lernen via Screencasts und Video-Clips ergeben, denn die Studierenden haben mit diesen Lehrformaten plötzlich eine deutlich erweiterte Wahl, wann und wieviel sie sich an immer wieder aufrufbarem Wissen aneignen wollen. Diese neuen Lehrmethoden haben aber auch neue Kompetenzen von den Beteiligten abverlangt. Zeitliche Flexibilität, Fähigkeit zur digitalen Verbalkommunikation und die Rücksichtnahme auf fehlende persönliche Nähe sind nun gefordert. Prüfungen fanden wietestgehend als Präsenzprüfung statt, zum Teil in dafür extra angemieteten Sälen, Mensen oder Stadien. Verschiedene Formen der Online-Prüfungen werden sich sicher im neuen Semester weiter etablieren und bedürfen einiger Umgestaltung und evtl. auch einer Kulturänderung.

Aus Sicht der Umweltchemie und der Ökotoxikologie war die Umsetzung praktischer Laborausbildung eine ganz besondere Herausforderung. Laborpraktika konnten größtenteils in Corona-sicheren Laboren mit deutlich geringerer Kapazität, häufig auch in abgespeckter Form, durchgeführt werden. Dabei war aber gerade die zwar erschwerte und durch Abstand gekennzeichnete Durchführung dieser praktischen Veranstaltungen einer der wenigen Bereiche in der Lehre, bei der dann doch ein persönlicher Kontakt zwischen Lehrenden und Studierenden, besonders aber auch für die Studierenden untereinander möglich war. Rückmeldungen der Studierenden zeigten, dass die Präsenzlehre nach vielen Wochen reiner Online-Lehre lang ersehnt war.

Der sicherlich bemerkenswerteste Aspekt bei der (temporären) Wandlung zur digitalen Lehre aber war die zum Teil beeindruckende Geschwindigkeit, mit der Hochschulen, Dozenten und Studierende die neuen Lehrformen umgesetzt und genutzt haben. Dies hat sicherlich viele Beteiligte in dieser Form überrascht. Es wird sich dann aber in Zukunft zeigen, welche Anteile der neuen digitalen Lehrformen sich etablieren werden und so langfristig die Qualität der Lehre an den Hochschulen erhöhen.

Aber eines ist in diesem Sommersemester dennoch klar geworden: Die Präsenzlehre ist für die akademische Ausbildung eine Kernform und der Kontakt von Studierenden und Lehrenden, mit- und untereinander bleibt ein zentraler Bestandteil des Hochschullebens. Dies wird insbesondere im kommenden Wintersemester von großer Bedeutung für die Anfänger unter den Studierenden sein, denn Studium heißt mehr als Wissen aufnehmen. So streben die Universitäten eine Balance aus Präsenz- und Online-Lehre an, um sowohl eine universitäre Lehre auf hohem Niveau und für alle Fächern anbieten zu können, als auch den Herausforderungen der Corona-Pandemie Rechnung zu tragen und zu deren Eindämmung beizutragen. Dies ist nicht nur für Lehrende und Studierende eine neue Aufgabe. Auch diejenigen, die in der Administration, z.B. in der Raumverwaltung oder in der Studienkoordination tätig sind, stehen vor einer großen organisatorischen Aufgabe. Eine besondere Frage beschäftigt die Verantwortlichen der internationalen Studiengänge: Werden wir im Wintersemester internationale Studierende willkommen heißen können? Und welche Angebotsform würde diesen Studierenden entgegenkommen? Und generell müssen wir auch im Hinterkopf behalten, inwiefern wir einen gleichberechtigten Zugang zur Lehre anbieten können, wenn dieser so stark von den technischen Voraussetzungen der Teilnehmer abhängt. Können wir davon ausgehen, dass alle Studierenden ausreichend gute Internetverbindungen und EDV-Ausstattung haben? Hervorzuheben ist aber auch das Engagement einiger Fachschaften, die eigens Mentoring-Programme für die Erstsemester initiieren, also gerade für die neuen Studierenden, die in vielen Fällen bereits ihr Abitur dieses Jahr unter turbulenten Bedingungen meistern mussten. Diese Unterstützungsbereitschaft lässt positiv in die Zukunft blicken, dass gemeinsam nicht nur diese Herausforderungen der Pandemie bewältigt werden, sondern dass daran sich auch neue Möglichkeiten und Konzepte der Verknüpfung von Vorteilen der Präsenzlehre mit der Online-Lehre entwickeln.
Ihr Fachgruppen-Vorstand
Jan Schwarzbauer, Stefan Hahn, Markus Telscher, Stefanie Wieck und Christiane Zarfl

Perfluorierte Alkane in der Atmosphäre: Ein Überblick

Johannes C. Laube[1] (j.laube@fz-juelich.de) und Martin K. Vollmer[2] (martin.vollmer@empa.ch)

[1] Institut für Energie und Klima 7: Stratosphäre, Forschungszentrum Jülich GmbH, Wilhelm-Johnen-Straße, 52425 Jülich

[2] Abteilung Luftfremdstoffe und Umwelttechnik, Empa, Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, Überlandstrasse 129, Dübendorf, Schweiz

Abstract

Kurzkettige perfluorierte Alkane sind aufgrund ihrer langjährigen Herstellung durch die chemische Industrie in Kombination mit ihrer hohen Flüchtigkeit und Reaktionsträgheit in der globalen Atmosphäre ubiquitär. Trotz der relativ niedrigen Mischungsverhältnisse, die in von lokalen und regionalen Quellen unbeeinflusster Luft zu finden sind, spielen diese Verbindungen eine zunehmend wichtigere Rolle in Bezug auf ihren Beitrag zum anthropogenen Treibhauseffekt. Wir präsentieren einen Überblick über den derzeitigen Stand der Wissenschaft im globalen Kontext, und geben gleichzeitig einen kurzen Einblick in aktuelle Messungen der Luftmassen an der Hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch in der Schweiz sowie in Australien.

1. Einleitung

Dieser Artikel fokussiert sich auf eine Untergruppe der perfluorierten Substanzen, nämlich die der flüchtigen vollfluorierten Alkane oder Perfluorcarbone (PFCs). Diese haben im umweltwissenschaftlichen Sinne vor allem Relevanz als Treibhausgase, da sie sehr starke Absorptionsbanden im sogenannten „atmosphärischen Fenster“ besitzen. Dabei handelt es sich um eine Region im IR-Bereich zwischen Wellenlängen von ca. 8 bis 14 µm die von hoher Bedeutung für die planetare Strahlungsbilanz ist, da hier Wärme das Erdsystem verlassen kann. Des Weiteren richten wir unser Augenmerk hauptsächlich auf Messungen in zumeist unverschmutzten Luftmassen, welche aber auch Aussagen über regionale Quellen sowie globale Trends und Emissionen erlauben.

Erste Messungen von PFC-Spurengasen in solch atmosphärischer „Hintergrundluft“ wurden bereits in den 70er Jahren durchgeführt. Zunächst konnten die beiden kurzkettigsten Vertreter dieser Gruppe, Tetrafluormethan (CF_4) und Hexafluorethan (C_2F_6), nachgewiesen werden (1-3). Langkettigere Varianten wurden, zum Teil aufgrund ihrer niedrigeren Konzentrationen, erst später identifiziert und quantifiziert: Octafluorpropan [C_3F_8, (4)], Octafluorcyclobutan (c-C_4F_8) (5, 6), sowie Decafluor-n-butan (n-C_4F_{10}), Dodecafluor-n-pentan (n-C_5F_{12}), Tetradecafluor-n-hexan (n-C_6F_{14}), Perfluor-2-methylpentan (hier: i-C_6F_{14}), Hexadecafluor-n-heptan (n-C_7F_{16}) und Octadecafluor-n-oktan (n-C_8F_{18}) (7-9). Weitere perfluorierte aliphatische und zyklische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Perfluormethylcyclopentan (10) oder Perflunafen (Perfluordecalin, 11) sind zwar auch in der Atmosphäre detektiert worden, auf diese wird aufgrund ihrer nach derzeitigem Kenntnisstand deutlich niedrigeren Konzentrationen aber hier nicht eingegangen. Eine Zusammenfassung der atmosphärisch besonders relevanten Eigenschaften der obengenannten zehn Substanzen findet sich in Tabelle 1.

Im Gegensatz zu anderen bekannten vollständig fluorierten Verbindungen wie Perfluoroctansäure (PFOA) oder Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) gibt es weder biotransformative noch photolytische Prozesse, die einen signifikanten Abbau der PFCs in Bodennähe, der Troposphäre oder Stratosphäre ermöglichen würden. Dies spiegelt sich in den sehr langen atmosphärischen Lebenszeiten von tausenden von Jahren wieder und führt zu einer kontinuierlichen Anreicherung nach jeglicher Leckage in die Luft; weswegen alle Emissionen quasi als kumulativ betrachtet werden können. Zusätzlich haben die PFCs hervorragende Wärmespeichereigenschaften, die in der Atmosphäre dazu führen, dass sie, pro Masseeinheit, sehr hohe Treibhauspotenziale im Vergleich zu CO_2 haben; ein Unterschied um den Faktor 6000 bis 11000 (Tab. 1).

Tabelle 1: Eigenschaften und Konzentrationen von perfluorierten Alkanen in der Atmosphäre

Formel	GWP $_{100}$	Atm. Lebenszeit [a]	Mischungsverhältnis 2016/17 [ppt]	Trend-indikator
CF_4	6630	50000	82,7 [a]	↗
C_2F_6	11100	10000	4,6 [a]	↗
C_3F_8	8900	2600	0,6 [a]	↗
c-C_4F_8	9540	3200	1,5-1,6 [b,c]	↗
n-C_4F_{10}	9200	2600	0,18 [c]	→
n-C_5F_{12}	8550	4100	0,15 [c]	→
n-C_6F_{14}	7910	3100	0,22 [c]	→
i-C_6F_{14}	7370	-	0,07 [c]	→
n-C_7F_{16}	7820	3000	0,11 [c]	↗
n-C_8F_{18}	7620	3000	0,09 [d]*	?

[a](14); [b](15); [c](9); [d](7); *letztes publiziertes Mischungsverhältnis von 2011

GWP_{100} entspricht dem globalen Treibhauspotenzial relativ zu dem von CO_2 über einen Zeitraum von 100 Jahren (12). Die globale atmosphärische Lebenszeit kann für langlebige Spurengase als die Zeit angesehen werden, in der die Konzentration ohne weitere Quellen auf 1/e abfallen würde (13). Angegebene Konzentrationen sind global repräsentativ und werden üblicherweise als Mischungsverhältnisse in parts per trillion (10^{-12}) angegeben, die einer Mol- oder in etwa einer Volumenfraktion (pmol/mol bzw. pL/L) in trockener Luft entsprechen.

Die Quellen, aus denen PFCs in die Atmosphäre gelangen, sind fast ausschließlich anthropogen. Die einzige Ausnahme bildet CF_4, welches auch bei der Erosion von bestimmten

Gesteinsarten freigesetzt wird (16, 17). Die vorindustrielle Konzentration über Messungen an in Eis- und Firnschnee eingeschlossener Luft ist auf ca. 34 ppt bestimmt worden (18). Diese hat sich jedoch seitdem mehr als verdoppelt, wobei, genau wie auch für C_2F_6 und im geringeren Ausmaß C_3F_8, hauptsächlich Emissionen bei der Verhüttung von Aluminium sowie der Herstellung von Halbleitern und verschiedenen Elektronikkomponenten entstehen (19). Während die Effizienz der Aluminiumherstellung in den letzten Jahren verbessert wurde, was auch gleichzeitig die Entstehung von PFCs minimiert, sind alle zehn PFCs in der drastisch expandierenden Elektronikbranche zum Reinigen, Plasmaätzen, oder bei der chemischen Gasphasenabscheidung verwendet worden. Die höhersiedenden PFCs, von C5 bis C8, sind zudem auch als Wärmeträgermedium bei der Elektronikkomponentenherstellung zum Einsatz gekommen (7, 20). Zahlreiche weitere PFC-Anwendungen sind bekannt, z.B. als Kühlmittel, Lösungsmittel, Feuerlöschmittel, oder Schaumtreibmittel (7, 21). Zudem sind für c-C_4F_8 wahrscheinlich PTFE-Herstellungsprozesse (z.B. Teflon) von Bedeutung, da es über die Dimerisierung des Ausgangsmonomers C_2F_4 entstehen kann (15). Für C_8F_{18} sind auch medizinische Anwendungen seit langem bekannt (22).

2. Analyseverfahren

Bei der Analyse von halogenierten Spurengasen im Allgemeinen ist zunächst eine Aufkonzentrierung aus größeren Luftprobemengen (0,2 – 2 L) notwendig, um eine ausreichende Sensitivität trotz der geringen Konzentrationen zu erreichen. Im ersten Schritt sind diverse Trocknungsverfahren üblich, wie z.B. mittels Nafionmembranen (23) oder Magnesiumperchlorat (24), gefolgt von kryogenen Methoden zur Anreicherung der Spurengase sowie ihrer Separation von den vorwiegend flüchtigeren Lufthauptbestandteilen (O_2, N_2, He, Ne, Kr, CO_2). Beim letzteren Schritt wurde klassisch zunächst mit Kühlmitteln wie flüssigem Stickstoff, Argon oder Ethanol-Trockeneismischungen gearbeitet, die in letzter Zeit jedoch zunehmend von Kühlaggregaten wie z.B. Stirlingkühlern verdrängt wurden (23, 25). Außerdem wird die Kühlung zumeist mit hochreinen Adsorptionsmitteln wie HayeSep D oder HiSiv-3000 unterstützt. Die Trennung der Spurengasgemische erfolgt fast ausschließlich über Gaschromatographie (PLOT-Säulen: z. B. CP PoraBOND Q, GS Gaspro, KCl-passiviertes Al_2O_3) und die Detektion mittels Massenspektrometrie. Vor allem für zyklische PFCs liefern hier chemische Ionisationsmethoden deutlich höhere Sensitivitäten (10, 26). Da aber oft ein möglichst großer Bereich an Spurengasen gleichzeitig abgedeckt werden soll, ist die Elektronenstoßionisation die weiter verbreitete Methode. Bei der Ionentrennung sind häufig Quadrupolgeräte im Einsatz, es werden aber auch Sektorenfeld- sowie in letzter Zeit Flugzeit-Instrumente genutzt (9, 23, 25). Die meisten publizierten Datensätze basieren entweder auf direkten *in situ*-Messungen an festinstallierten Messstationen oder der Luftprobennahme (in geeignete Behälter und idealerweise nahezu regelmäßig über einen längeren Zeitraum) mit nachfolgender Analyse in einem Zentrallabor.

3. Ergebnisüberblick

Abbildung 1 zeigt Langzeittrends von zwei PFCs, CF_4 und n-C_4F_{10}, am Beispiel der *in situ*-Messungen an den Stationen Jungfraujoch in der Schweiz (46.55 °N, 7.98 °O, 3580 m ü. NHN) sowie Cape Grim in Australien (40,68 °S, 144,69 °O, 94 m ü. NHN). Diese Stationen sind Teil des globalen Messnetzwerkes AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment, https://agage.mit.edu/), welches die Konzentrationen einer expandierenden Reihe von Spurengasen seit Jahrzehnten beobachtet. Zunächst erkennbar ist die Häufung von sogenannten Basislinienkonzentrationen, die von gut durchmischten Luftmassen stammen, die sich über einen längeren Zeitraum nicht in der Nähe von Emissionsquellen befunden haben. Solche Messungen sind daher repräsentativ für größere Gebiete und können zur Ableitung von global repräsentativen Mischungsverhältnissen genutzt werden. Dies gilt vor Allem für die australische Station, die an der Ostküste Tasmaniens vorwiegend aus dem Südpolarmeer angeströmt wird. Außerdem erkennbar in Abbildung 1 ist ein bei anthropogen dominierten – und ansteigenden - Spurengasen typisches Phänomen, da Basislinienkonzentrationen in der Nordhemisphäre konsistent über denen in der Südhemisphäre liegen. Grund dafür sind sowohl die höhere Bevölkerung als auch die im Mittel fortgeschrittenere Industrialisierung der Länder, beides im Kontext der größeren Landmassen der Nordhalbkugel.

Schließlich erkennbar sind zwei weitere Details in Abbildung 1: Zum einen der unterschiedliche zeitliche Verlauf der beiden PFCs: Während bei CF_4 ein kontinuierlicher und substanzieller Anstieg über die gesamte Messperiode von fast zwei Dekaden erkennbar ist, sind die Konzentrationen von n-C_4F_{10} nicht nur deutlich niedriger sondern auch nahezu konstant. Dieser Effekt geht zum anderen mit den häufigeren erhöhten CF_4 Konzentrationen einher; ein Hinweis auf kürzliche Berührung mit Emissionsquellen. Um die wahrscheinlichen Quellregionen zu bestimmen, ist die Kombination mit meteorologischen Modellen üblich (Stohl et al., 2009, Hu et al., 2015, Brunner et al., 2017), die bei ausreichender statistischer Häufung über einen längeren Zeitraum gute Abschätzungen erlauben – in diesem Fall fallen die CF_4-Verschmutzungsereignisse überwiegend mit Luftmassenherkunft aus der Nähe von Aluminiumfabriken in Südaustralien bzw., für die europäische Station, der italienischen Poebene zusammen.

Messungen bzw. Luftprobenentnahmen anderer Stationen weisen darauf hin, dass die Hauptquellen sämtlicher zehn PFCs sich in den letzten zwei Jahrzehnten zunehmend in Richtung Ostasien verlagert haben (9, 15, 30-32). Dies steht im Einklang mit der weltweit dominanten chinesischen Aluminiumproduktion und auch der hohen Anzahl von Halbleiter- und Elektronikfertigungsanlagen in z.B. China, Südkorea, Japan und Taiwan.

Bei den globalen Langzeittrends sind für PFCs regelmäßige und hochfrequente *in situ*-Messungen erst seit ca. zwei Deka-

den durchgeführt worden. Daher sind für die Rekonstruktion des atmosphärischen Konzentrationsverlaufs von Gasen mit ausreichender Langzeitstabilität Analysen an archivierten Luftproben von Bedeutung. Etabliert ist in dieser Hinsicht das sogenannte Cape-Grim-Archiv, in welchem seit 1978 an der oben erwähnten Station mehrmals jährlich etliche tausend Liter an besonders sauberer südhemisphärischer Luft gesammelt und für spätere Analysen gelagert werden. Oft wird auch ein natürlicher Prozess genutzt: Der kontinuierliche Einschluss von Luftblasen in polarem Firnschnee durch Schneefall, vor allem in der Antarktis und auf Grönland. Wenn diese extrahiert und vermessen werden, kann man mit Hilfe von Modellierungsprozessen (18, 33-35) hieraus Rückschlüsse auf Konzentrationen von bis zu hundert Jahren vor der Extraktion ziehen. CF_4 und C_2F_6 sind aufgrund ihrer höheren Mischungsverhältnisse sogar im darunter liegenden Gletschereis nachgewiesen worden, obwohl dieses deutlich weniger Luft enthält (36).

Hauptsächlich aus diesen beiden Archiven stammen Informationen über den globalen Konzentrationsverlauf der PFCs im 20. Jahrhundert. Für neun Verbindungen (bis auf CF_4) konnte keine atmosphärische Präsenz vor 1900 nachgewiesen werden (8, 15, 18, 36). Im weiteren Verlauf wurden für CF_4, C_2F_6 und C_3F_8 Emissionsanstiege ab den 20er Jahren gefunden, wahrscheinlich im Zusammenhang mit der neuen Aluminiumherstellung. Für diese drei Gase gab es zudem einen abrupten Emissionsanstieg um 1940, der vermutlich auf die erhöhte und auch gleichzeitig unsauberere Produktion während des zweiten Weltkrieges zurückzuführen ist (18). Auf einen temporären Rückgang in den 50er Jahren folgte ein starker Anstieg, gut korreliert mit der expandierenden Aluminiumindustrie. Ab den 70ern begannen PFC-ärmere Herstellungsprozesse mit zunehmender Produktion zu konkurrieren, was zu einer Verlangsamung der Emissionsanstiege und im Falle von CF_4 sogar zu einem Rückgang führte (19). Der Aufstieg der Elektronikindustrie und die damit verbundenen Anwendungen für die C_2F_6 und C_3F_8 verursachte allerdings ein weiteres Emissionsmaximum um das Jahr 2000 (37). Bereits in den 90er Jahren wurde erkannt, welche Langzeitgefahr von allen perfluorierten Alkanen ausgeht, da die Kombination von hohen Treibhauspotentialen und extrem langen atmosphärischen Verweilzeiten (Tab. 1) ihnen den Beinamen „Supertreibhausgase“ einbrachte. Industrielle Reaktionen beinhalteten verschiedene Strategien, unter anderem verbesserte Anlagendichtigkeit, Hochtemperaturverbrennung von Abgasen, sowie der Einsatz von weniger klimaschädlichen Alternativen (38). In der Folge gingen die Emissionen wieder zurück, haben sich aber innerhalb der letzten Dekade auf immer noch relativ hohem Niveau stabilisiert (14, 18); wahrscheinlich ein Ausgleicheffekt der steigenden Anzahl an Produktionsanlagen sowohl für die Aluminium- als auch die relevante Elektronikproduktion.

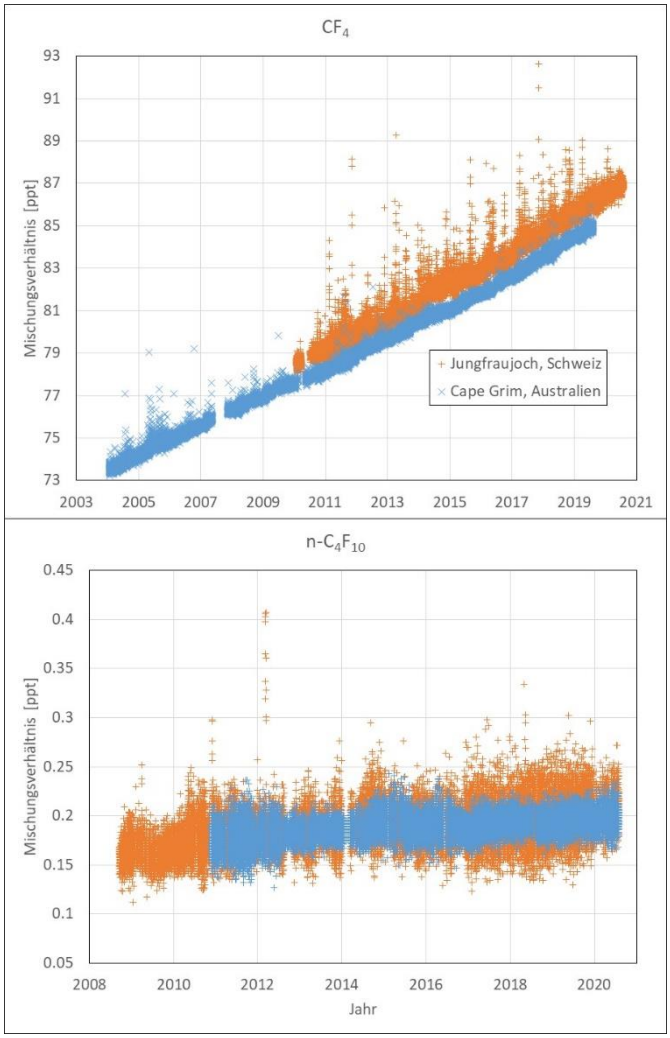


Abbildung 1: Hochfrequente Messreihen der atmosphärischen Mischungsverhältnisse an den Stationen Jungfraujoch, Schweiz (orange) sowie Cape Grim, Australien (blau) für CF_4 (oben) und n-C_4F_{10} (unten).

Die sieben langkettigeren PFCs sind in der Atmosphäre in signifikanten Mengen erst seit den 60er bis 70er Jahren präsent (7, 8, 15). Fünf dieser Substanzen, nämlich n-C_4F_{10}, n-C_5F_{12}, n-C_6F_{14}, i-C_6F_{14} und n-C_8F_{18}, zeigen ein sehr ähnliches Langzeitemissionsverhalten mit einem Anstieg bis ca. Mitte der 90er Jahre gefolgt von einer ähnlich starken Abnahme (9, 18, 39). Emissionen haben sich seit Mitte der 2000er auf relativ niedrigem Niveau stabilisiert, sind aber nicht vollständig verschwunden, was sich in den immer noch langsam steigenden Konzentrationen reflektiert – alles in allem aber eine Erfolgsgeschichte. Angemerkt werden sollte auch, dass für n-C_8F_{18} Trendverläufe nur bis 2011 publiziert sind.

Eine Sonderstellung nehmen c-C_4F8 sowie n-C_7F_{16} ein. Bei ersterem, wahrscheinlich auch aufgrund seiner Assoziation zur PFTE-Herstellung, trat ein Emissionsmaximum bereits in den 80er Jahren auf, gefolgt von einem Minimum in den 90ern. Seitdem steigen die Emissionen allerdings wieder kontinuierlich und haben in den letzten Jahren den früheren Emissionsrekord bereits deutlich überschritten. Dies ist gleichbedeutend mit

einem exponentiellen Anstieg der Mischungsverhältnisse (9, 15, 21). Für n-C_7F_{16} sind seit Erreichen eines Maximums in den 90ern die Emissionen nahezu konstant geblieben, was einem linearen Anstieg entspricht. Es sind bisher keine akzeptierten Hypothesen vorhanden, die erklären könnten, warum dieses PFC sich nicht so verhält, wie z. B. n-C_6F_{14}, das sehr ähnliche Anwendungen hat.

4. Fazit

Die zehn hier diskutierten perfluorierten Alkane sind im Hinblick auf den atmosphärischen Treibhauseffekt als hochproblematisch einzustufen. Verdeutlicht wird dies durch die Umrechnung ihres Wärmeeffektes in CO_2-Äquivalente. Mit Hilfe der Zahlen in Tab. 1 war der bisherige anthropogene Ausstoß im Jahr 2019, wenn aufsummiert, gleichwertig mit mindestens 7,8 Milliarden Tonnen CO_2. Dies ist zwar positiverweise eine geringe Zahl im Vergleich mit den über 1,5 Trillionen (1018) Tonnen an anthropogen verursachten CO_2-Emissionen (40). Man sollte allerdings bedenken, dass es sich hierbei aufgrund der fast vollständigen Unzerstörbarkeit dieser PFCs um eine nahezu permanente Addition zur Atmosphäre handelt. Daher sind die sehr niedrigen Anstiegsraten von n-C_4F_{10}, n-C_5F_{12}, n-C_6F_{14}, i-C_6F_{14} und n-C_8F_{18} sehr zu begrüßen. Es handelt sich bei diesen fünf aber durchweg um PFCs mit niedrigen atmosphärischen Mischungsverhältnissen. Bei den anderen fünf - CF_4, C_2F_6, C_3F_8, c-C_4F_8 und n-C_7F_{16} – sind zwar schon Teilerfolge erzielt worden. Es sind aber noch weitere Anstrengungen nötig, um eine weitere Akkumulation zu minimieren. In der EU ist bereits die wegweisende F-Gasverordnung in Kraft, die einen stufenweisen Abbau der Nutzung von Substanzen mit sehr hohen Treibhauspotentialen vorsieht. Da aber ein großer Teil der atmosphärischen Quellen außerhalb der EU liegt, sind globale Vereinbarungen von besonderer Wichtigkeit. Das Pariser Klimaabkommen bietet z. B. bereits Ansätze in dieser Richtung, da PFCs explizit erwähnt werden und eine zunehmende Erfassung nationaler Emissionen vorgesehen ist. Bisher sind im Vergleich der auf Basis von Atmosphärenmessungen ermittelten globalen Emissionen und der Summe der national gemeldeten Ausstöße allerdings für fast alle PFCs noch große Diskrepanzen vorhanden. Es ist also noch ein weiter Weg zu gehen.

Danksagung

Die Autoren danken dem European Research Council (Projekt EXC3ITE-678904-ERC-2015-STG), dem schweizerischen Bundesamt für Umwelt (BAFU) (Projekt CLIMGAS-CH) und der Internationalen Stiftung Hochalpine Forschungsstationen Jungfraujoch und Gornergrat, der australischen Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) und dem Bureau of Meteorology, sowie dem internationalen AGAGE-Netzwerk.

Literaturverzeichnis

(1) Gassmann, M.: Freon-14 in pure krypton and in atmosphere, Naturwissenschaften, 61, 127–127, 1974.
(2) Rasmussen, R. A., et al.: Measurement of carbon tetrafluoride in the atmosphere, Nature, 277, 549–551, 1979.
(3) Goldman, A., et al.: Identification of the V3-vibration-rotation band of CF_4 in balloon-borne infrared solar spectra, Geophys. Res. Lett., 6, 609–612, 1979.
(4) Culbertson, J. A., et al.: Observed trends for CF_3-containing compounds in background air at Cape Meares, Oregon, Point Barrow, Alaska, and Palmer Station, Antarctica, Chemosphere, 55, 1109–1119, 2004.
(5) Harnisch, J.: Reactive fluorine compounds, in: Reactive Halogen Compounds in the Atmosphere Vol. 4 Part E, The Handbook of Environmental Chemistry, Springer, Berlin/Heidelberg, 81–111, 1999.
(6) Sturges, W. T., et al.: Long-lived halogenated compounds in the stratosphere, in: Non-CO_2 Greenhouse Gases: Scientific Understanding, Control, and Implementation, Kluwer Academic Publishers, Alphen aan den Rijn, NL, 239–240, 2000.
(7) Ivy, D. J., et al.: Atmospheric histories and growth trends of C_4F_{10}, C_5F_{12}, C_6F_{14}, C_7F_{16} and C_8F18, Atmos. Chem. Phys., 12, 4313–4325, 2012.
(8) Laube, J. C., et al.: Distributions, long term trends and emissions of four perfluorocarbons in remote parts of the atmosphere and firn air, Atmos. Chem. Phys., 12, 4081–4090, 2012.
(9) Droste, E. S., et al.: Trends and emissions of six perfluorocarbons in the Northern Hemisphere and Southern Hemisphere, Atmos. Chem. Phys., 20, 4787–4807, 2020.
(10) Simmonds, P.G., et al.: The background atmospheric concentrations of cyclic perfluorocarbon tracers determined by negative ion-chemical ionization mass spectrometry. Atmos. Environ. 36, 2147–2156, 2002.
(11) Shine, K. P., et al.: Perfluorodecalin: global warming potential and first detection in the atmosphere, Atmos. Environ., 39, 1759–1763, 2005.
(12) Myhre, G., et al.: Anthropogenic and natural radiative forcing, in: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, chap. 8, Cambridge University Press, Cambridge, UK, and New York, USA, 658–740, 2013.
(13) Chipperfield, M. P., et al.: Chap. 5: Model estimates of lifetimes, in SPARC Report on the Lifetimes of Stratospheric Ozone-Depleting Substances, Their Replacements, and Related Species, SPARC Report No. 6, WCRP-15/2013, 2013.
(14) Engel, A., et al.: Chapter 1: Update on ozone-depleting substances (ODSs) and other gases of interest to the Montreal Protocol, in Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, Global Ozone Research and Monitoring Project–Report No. 58, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland., 2018.

(15) Mühle, J., et al.: Perfluorocyclobutane (PFC-318, c-C_4F_8) in the global atmosphere,
Atmos. Chem. Phys., 19, 10335–10359, 2019.
(16) Harnisch, J., et al.: Effect of natural tetrafluoromethane, Nature, 384, p. 32, 1996.
(17) Schmitt, J., et al.: Atmospheric CF_4 trapped in polar ice – A new proxy for granite weathering, in: Goldschmidt Conference, Mineral. Mag., 77, 2160, http://epic.awi.de/34102/, 2013.
(18) Trudinger, C. M., et al.: Atmospheric abundance and global emissions of perfluorocarbons CF_4, C_2F_6 and C_3F_8 since 1800 inferred from ice core, firn, air archive and in situ measurements,
Atmos. Chem. Phys., 16, 11733–11754, 2016.
(19) Khalil, M. A. K., et al.: Atmospheric perfluorocarbons, Environ. Sci. Technol., 37, 4358–4361, 2003.
(20) Office of Air and Radiation and Office of Atmospheric Programs, Climate Change Division: Uses and Emissions of Liquid PFC Heat Transfer Fluids from the Electronics Sector, in: US EPA Report EPA-430-R-06-901, United States Environmental Protection Agency, 2006.
(21) Oram, D. E., et al.: Long-term tropospheric trend of octafluorocyclobutane (c-C_4F_8 or PFC-318),
Atmos. Chem. Phys., 12, 261–269, 2012.
(22) Menz, D.-H., et al.: Hydrofluoric acid and other impurities in toxic perfluorooctane batches. Trans Vis Sci Tech., 8(3):24, https://doi.org/10.1167/tvst.8.3.24 , 2019.
(23) Miller, B. R., et al.: A sample preconcentration and GC/MS detector system for in situ measurements of atmospheric trace halocarbons, hydrocarbons, and sulfur compounds, Anal. Chem., 80, 1536–1545, 2008.
(24) Fraser, P. J., et al.: Southern hemispheric halon trends (1978-1998) and global halon emissions.
J. Geophys. Res. 1999, 104, 15985-15999.
(25) Obersteiner, F., et al.: An automated gas chromatography time-of-flight mass spectrometry instrument for the quantitative analysis of halocarbons in air,
Atmos. Meas. Tech., 9, 179–194, 2016.
(26) Ren, Y., et al.: An airborne perfluorocarbon tracer system and its first application for a Lagrangian experiment,
Atmos. Meas. Tech., 8, 69–80, 2015.
(27) Stohl, A., et al.: An analytical inversion method for determining regional and global emissions of greenhouse gases: Sensitivity studies and application to halocarbons,
Atmos. Chem. Phys., 9, 1597–1620, 2009.
(28) Hu, L., et al.: U.S. emissions of HFC-134a derived for 2008–2012 from an extensive flask-air sampling network,
J. Geophys. Res. Atmos., 120, 801–825, 2015.
(29) Brunner, D., et al.: Comparison of four inverse modelling systems applied to the estimation of HFC-125, HFC-134a, and SF6 emissions over Europe,
Atmos. Chem. Phys., 17, 10651–10674, 2017.
(30) Saito, T., et al.: Large emissions of perfluorocarbons in East Asia deduced from continuous atmospheric measurements,
Environ. Sci. Technol., 44, 4089–4095, 2010.
(31) Kim, J., et al.: Overview of the findings from measurements of halogenated compounds at Gosan (Jeju Island, Korea) quantifying emissions in East Asia, J. Integr. Environ. Sci., 9:sup1, 71-80, 2012.
(32) Arnold, T., et al.: Inverse modelling of CF_4 and NF_3 emissions in East Asia,
Atmos. Chem. Phys., 18, 13305–13320, 2018.
(33) Butler, J. H., et al.: A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air,
Nature, 399, 749–755, 1999.
(34) Martinerie, P., et al.: Long-lived halocarbon trends and budgets from atmospheric chemistry modelling constrained with measurements in polar firn,
Atmos. Chem. Phys., 9, 3911–3934, 2009.
(35) Buizert, C., et al.: Gas transport in firn: multiple-tracer characterisation and model intercomparison for NEEM, Northern Greenland,
Atmos. Chem. Phys., 12, 4259–4277, 2012.
(36) Worton, D. R., et al.: Atmospheric trends and radiative forcings of CF_4 and C_2F_6 inferred from firn air,
Environ. Sci. Technol., 41, 2184–2189, 2007.
(37) Mühle, J., et al.: Perfluorocarbons in the global atmosphere: tetrafluoromethane, hexafluoroethane, and octafluoropropane,
Atmos. Chem. Phys., 10, 5145–5164, 2010.
(38) Tsai, W.-T., et al.: A review of uses, environmental hazards and recovery/recycle technologies of perfluorocarbons (PFCs) emissions from the semiconductor manufacturing processes,
J. Loss Prev. Process Ind., 15, 65–75, 2002.
(39) Ivy, D. J., et al.: Global emission estimates and radiative impact of C_4F_{10}, C_5F_{12}, C_6F_{14}, C_7F_{16} and C_8F_{18}
Atmos. Chem. Phys., 12, 7635–7645, 2012.
(40) https://ourworldindata.org/ abgerufen am 12.08.2020.

Korrespondenzadresse
Dr. Johannes Laube
Institut für Energie und Klima 7: Stratosphäre
Forschungszentrum Jülich GmbH
Wilhelm-Johnen-Straße
52425 Jülich
Tel.: 02461 61-6524
E-Mail:.j.laube@fz-juelich.de
Internet: https://www.fz-juelich.de/iek/iek-7/

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen im Rheinverlauf – Vorkommen und Verteilung in Wasser und Sedimenten

Hanna Joerss[1,2] (hanna.joerss@hzg.de), Ralf Ebinghaus[1] (ralf.ebinghaus@hzg.de)
[1] Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Institut für Küstenforschung, Abteilung für Umweltchemie, Max-Planck-Str. 1, 21502 Geesthacht
[2] Universität Hamburg, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg

Zusammenfassung
Zur Stoffgruppe der mehr als 4.700 per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) gehören neben den gut untersuchten und bereits regulierten langkettigen PFAS auch Ersatzstoffe und weitere PFAS, die bislang nicht im Fokus standen. Um diese Substanzen im Rheinverlauf zu untersuchen, wurden 29 PFAS in Oberflächenwasser und Sedimenten analysiert. In 50% bzw. 42% der Wasserproben wurde der etherbasierte Ersatzstoff Hexafluorpropylenoxid-Dimersäure (HFPO-DA) und die cyclische Substanz Perfluor-4-ethylcyclohexansulfonsäure (PFECHS) nachgewiesen. Die Konzentration der bislang wenig untersuchten Perfluoralkylphosphinsäure 6:8 PFPiA in den Sedimentproben war vergleichbar mit den Konzentrationen langkettiger PFAS, die 78 ± 8 % der PFAS-Summe ausmachten. Das stellt die Rolle der Sedimente als Senke für langkettige PFAS heraus.

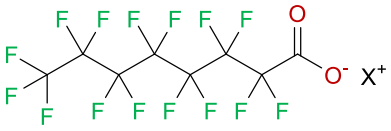
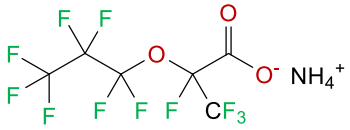
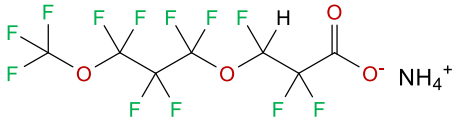
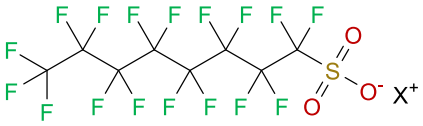
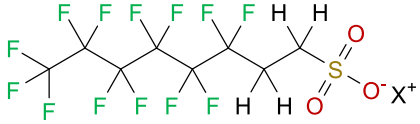
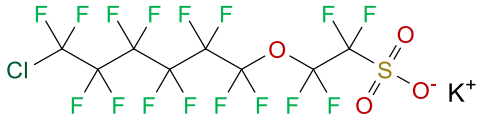
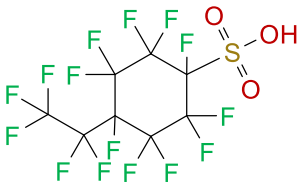
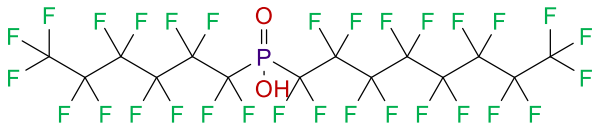
Einleitung
Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) stellen eine Gruppe von mehr als 4.700 anthropogenen Chemikalien dar [1]. Sie werden aufgrund ihrer wasser-, fett- und schmutzabweisenden Eigenschaften sowie ihrer hohen Stabilität vielfältig eingesetzt, beispielsweise in Outdoor-Kleidung und Lebensmittelverpackungen. Weitere Anwendungsbereiche sind die Herstellung des Fluorpolymers Polytetrafluorethylen (PTFE, auch bekannt als Teflon), Galvaniken und Feuerlöschschäume [2,3].

Als „langkettig“ werden Perfluorcarbonsäuren (PFCAs) mit sieben oder mehr perfluorierten Kohlenstoffatomen ($C_nF_{2n+2}COOH$, $n \geq 7$) und Perfluorsulfonsäuren (PFSAs) mit sechs oder mehr perfluorierten Kohlenstoffatomen ($C_nF_{2n+2}SO_3H$, $n \geq 6$) bezeichnet [4]. Langkettige PFCAs und PFSAs, insbesondere Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS), stehen seit Ende der 90er Jahre im Fokus als globale Umweltkontaminanten. Sie werden in der Umwelt kaum abgebaut und reichern sich in Organismen an. Darüber hinaus weisen sie gesundheitsschädliche Eigenschaften auf und werden bis in entlegene Gebiete wie die Polarregionen transportiert [5].

Einhergehend mit regulatorischen Maßnahmen und freiwilligen Herstellerinititativen zur Beschränkung der Produktion, Verwendung und Freisetzung dieser Substanzen fand ein industrieller Wandel statt. Einerseits wurde ein Teil der europäischen und nordamerikanischen Produktion nach Asien verlagert und andererseits wird auf nicht regulierte Ersatzstoffe ausgewichen, die meist auch zur Stoffgruppe der PFAS gehören (Tab. 1). Während langkettige PFAS gut untersucht sind („klassische PFAS“), ist zu potentiell schädlichen Eigenschaften, dem Umweltvorkommen und dem Verbleib anderer PFAS weniger bekannt („neuartige PFAS“). Hierzu gehören neben neu entwickelten Ersatzstoffen auch PFAS, die bereits jahrzehntelang eingesetzt werden, aber bislang nicht im Fokus standen, zum Beispiel Perfluoralkylphosphinsäuren (PFPiAs) und die cyclische Substanz Perfluor-4-ethylcyclohexansulfonsäure (PFECHS) [6].

Der Rhein wurde in vorangegangenen Studien als bedeutender Fluss für den Eintrag langkettiger PFAS in europäische Küstengewässer identifiziert [7]. Zudem wiesen Messungen in der Nordsee darauf hin, dass der Rhein in diesem Gebiet die Hauptquelle für kurzkettige PFAS [8] und den etherbasierten Ersatzstoff Hexafluorpropylenoxid-Dimersäure (HFPO-DA) [9] darstellt. Im Rahmen des Gewässermonitorings werden üblicherweise nur PFCAs, PFSAs und ausgewählte Vorläuferverbindungen analysiert. Daher war es das Ziel dieser Studie, das Vorkommen und die Verteilung von Ersatzstoffen und PFAS, die bislang nicht im Fokus standen, in Oberflächenwasser- und Sedimentproben im Rheinverlauf zu untersuchen. Es sollte ein Vergleich zu klassischen PFAS und Daten aus dem Jahr 2008 gezogen werden.

Tabelle 1: Strukturformeln „klassischer“ und „neuartiger“ PFAS in ausgewählten Anwendungsbereichen [10]

Langkettige PFAS	Bekannte Ersatzstoffe
Fluorpolymerherstellung Zweck: Emulgator **PFOA und seine Salze** 	Hexafluorpropylenoxid-Dimersäure (HFPO-DA), im Handel als das Ammoniumsalz **„GenX“** (Chemours)  4,8-Dioxa-*3H*-Perfluornonansäure, im Handel als das Ammoniumsalz **„ADONA“** (3M) 
Galvanik Zweck: Verminderung der Bildung toxischer Chrom(VI)-Aerosole **PFOS und seine Salze** 	**6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTSA)** und ihre Salze (weltweiter Einsatz)  **Chlorierte Polyfluoralkylethersulfonsäuren (Cl-PFESAs)**, z.B. „F53-B“ mit Hauptkomponente 6:2 Cl-PFESA (chinesische Hersteller) 
Beispiele für weitere „neuartige“ PFAS	
 Perfluor-4-ethylcyclohexansulfonsäure (PFECHS)	 6:8 Perfluoralkylphosphinsäure (6:8 PFPiA)

Material und Methoden

Entlang des Rheins wurden im August 2017 12 Oberflächenwasser- und 9 Sedimentproben genommen (Abb. 1). Die Aufarbeitung der Wasserproben erfolgte über eine Festphasenextraktion [11]. Nach Zugabe von 13 isotopenmarkierten internen Standards (je 3 ng) wurden die Analyten aus einem Probenvolumen von 1 L über einen schwachen Anionenaustauscher angereichert (Oasis WAX, 500 mg, 6 cm^3, 60 µm). Es folgte ein Waschschritt mit 15 mL Wasser/Methanol 80:20 (v/v), bevor die PFAS mit 6 mL ammoniakalischen Methanol (0,1%, v/v) und 6 mL Methanol eluiert wurden. Nach Einengung der Proben auf 150 µL wurde 1 ng des Injektionsstandards $^{13}C_8$-PFOA (10 µL, 100 pg/µL) und 40 µL Wasser (20% v/v) zugegeben.

Die Extraktion der Sedimentproben erfolgte über eine mehrstufige Ultraschallextraktion [11]. Je 5 g des gefriergetrockneten Sediments wurden mit internen Standards dotiert (je 3 ng). Nach Zugabe von 30 mL einer essigsauren Lösung (1%) wurden die Proben mit Ultraschall behandelt (15 min, 60 °C) und zentrifugiert (3.000 rpm, 5 min). Nachdem der Überstand in ein zweites Gefäß überführt wurde, wurden 7,5 mL einer Methanol/1% Essigsäure-Mischung (90:10, v/v) zur Probe gegeben und diese ein zweites Mal mit Ultraschall behandelt und zentrifugiert. Die beiden Extraktionsschritte wurden anschließend noch zweimal wiederholt. Zur Aufreinigung der vereinigten Extrakte erfolgte eine Festphasenextraktion wie für die Wasserproben.

Die Messung der Proben beider Matrizes erfolgte mittels Flüssigchromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie-Kopplung (LC-MS/MS). Das Analytspektrum umfasste insgesamt 29 PFAS. Darunter waren 11 PFCAs (C_4 bis C_{14}; Perfluorbutansäure bis Perfluortetradecansäure), 5 PFSAs (C_4, C_6, C_7, C_8, C_{10}; Perfluorbutansulfonsäure, Perfluorhexansulfonsäure, Perfluorheptansulfonsäure, PFOS, Perfluorde-

kansulfonsäure) und 4 ihrer Vorläuferverbindungen (Perfluoroktansulfonamid (FOSA); 4:2, 6:2 und 8:2 FTSA). Darüber hinaus wurden 6 etherbasierte Ersatzstoffe (HFPO-DA, HFPO-TrA, HFPO-TeA; DONA; 6:2 Cl-PFESA und 8:2 Cl-PFESA), die cyclische Substanz PFECHS und zwei perfluorierte Phosphinsäuren (6:6 und 6:8 PFPiA) untersucht.

Es wurden 3 Blindproben je Matrix analysiert, die bei der Berechnung der Konzentrationen und der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen berücksichtigt wurden. Die Nachweisgrenzen der Methode lagen zwischen 0,0021 und 0,28 ng/L (Wasser) bzw. 0,0019 und 0,15 ng/g Trockensubstanz (TS) (Sediment). Die Bestimmungsgrenzen lagen im Bereich 0,0069 bis 0,48 ng/L bzw. 0,0065 bis 0,49 ng/g TS.

Abbildung 1: Probenahmestationen im Rheinverlauf

Ergebnisse und Diskussion

Aus der Gruppe der neuartigen PFAS wurden HFPO-DA und PFECHS in 50% und 42% der Wasserproben nachgewiesen. Zudem war in einer Probe aus der Mainmündung 6:6 PFPiA nachweisbar. Die Konzentrationen dieser drei PFAS lagen im mittleren bis unteren pg/L-Bereich und damit 1-2 Größenordnungen unter denen der quantifizierten PFCAs und PFSAs. In den Sedimentproben wurden 6:6 und 6:8 PFPiAs in jeweils 83% der Proben nachgewiesen. Die mittlere Konzentration der Substanz 6:8 PFPiA betrug 0,11 ng/g TS und lag damit im Bereich der langkettigen C_{10}-C_{13} PFCAs (Abb. 2).

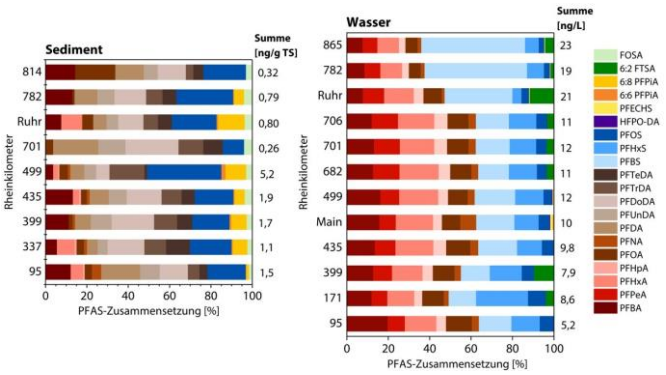


Abbildung 2: PFAS-Verteilungsmuster in den analysierten Sediment- und Wasserproben

Die Verteilungsmuster der PFCAs und PFSAs zeigten deutliche Unterschiede zwischen den beiden Matrizes. Während in den Wasserproben die kurzkettigen PFCAs und PFSAs einen Anteil von (66±9)% an der PFAS-Summe ausmachten, dominierten in den Sedimentproben die langkettigen PFCAs und PFSAs mit 78 ± 8% (Abb. 2).

In den Sedimentproben stellte PFOS mit 21 ± 7% die Substanz mit dem größten Anteil dar. Auffällig war die Probe, die auf Höhe des Rheinkilometers 499 unterhalb der Mainmündung genommen wurde. Sie wies mit 5,2 ng/g TS die höchste PFAS-Summe und einen vergleichsweise hohen Anteil von 10% 6:8 PFPiA auf. Im Zusammenhang mit dem Nachweis von 6:8 PFPiA in der Mainwasserprobe deutet das auf einen möglichen Eintrag durch eine Punktquelle am Main hin. Im Gegensatz zu den USA ist die Verwendung von Pestizidformulierungen mit PFPiAs und Perfluoralkylphosphonsäuren (PFPAs) in Deutschland noch erlaubt [12]. Ein Produktionsstandort bei Frankfurt stellt eine mögliche Punktquelle dar [13].

Bei den Wasserproben war im Rheinverlauf insbesondere der Anstieg der PFBS-Konzentration um etwa einen Faktor 5 im Niederrhein auffällig (Abb. 3). In derselben Region wurde bereits in Proben aus den Jahren 2008 [8] und 2014 [9] ein deutlicher PFBS-Anstieg beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die in den vorherigen Studien identifizierte industrielle Punktquelle im Raum Leverkusen nach wie vor eine relevante Quelle für die kurzkettige Substanz PFBS im Rheinverlauf ist. Der Anteil von 6:2 FTSA an der PFAS-Summe war mit 12% in der Ruhr am höchsten. Dies steht möglicherweise im Zusammenhang mit der im Ruhrgebiet ansässigen Galvanikindustrie, in der 6:2 FTSA als Ersatzstoff für PFOS eingesetzt wird.

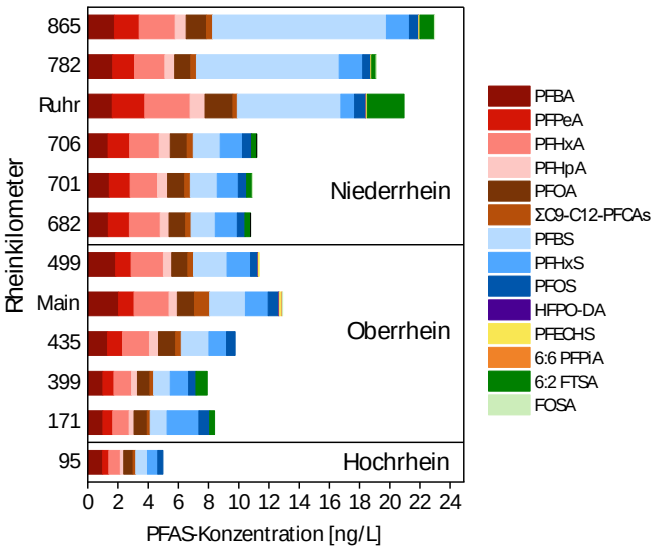


Abbildung 3: PFAS-Konzentrationen in den analysierten Wasserproben

Ein Vergleich der Verteilungsmuster der Wasserproben mit Ergebnissen aus dem Jahr 2008 zeigt einen Rückgang des PFOS-Anteils von etwa 20% bzw. 16% auf etwa 7% bzw. 6% im Ober- und Hochrhein (Abb. 4). Dies kann durch die chemikalienrechtliche Regulierung der Substanz erklärt werden. Im Niederrhein, flussabwärts von Leverkusen und der Ruhrmündung, waren schon 2008 kurzkettige Substanzen dominierend, wobei die Konzentrationen deutlich höher waren und PFBA statt PFBS die überwiegende Komponente darstellte (Abb. 4). Die hohen PFBA-Konzentrationen waren zu diesem Zeitpunkt auch auf die großflächige Kontamination im Hochsauerlandkreis zurückzuführen, die zum Eintrag von PFAS in den Rhein über Möhne und Ruhr führte [8].

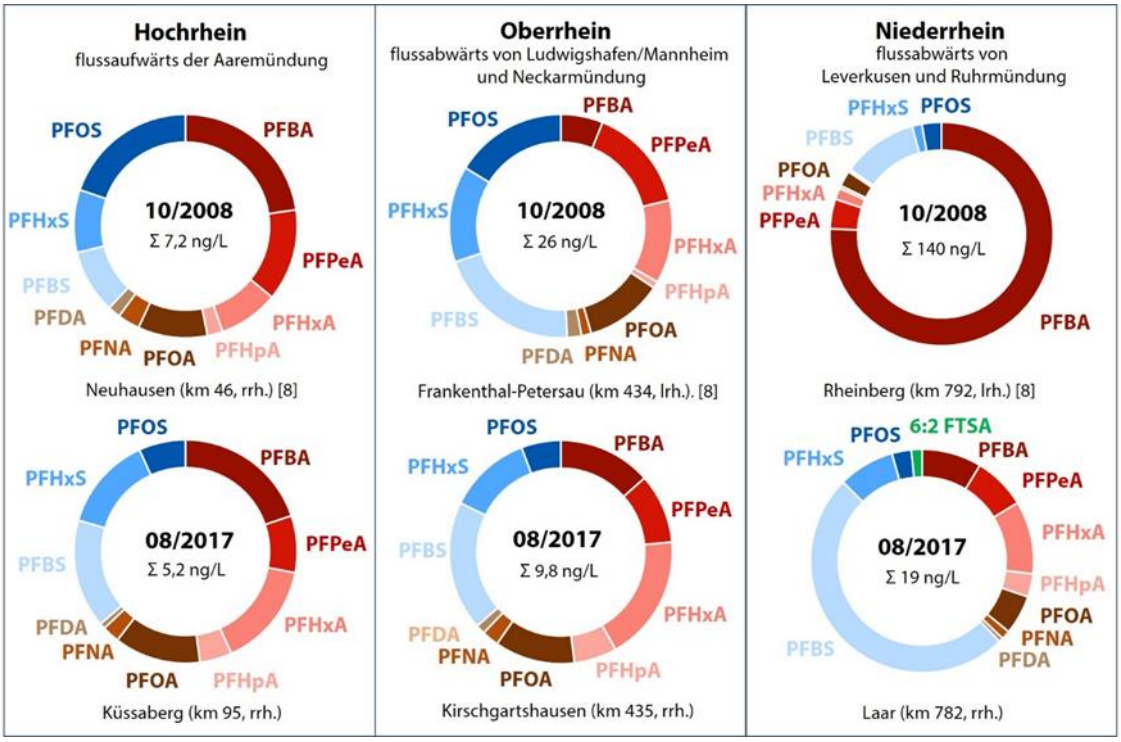


Abbildung 4: Vergleich der PFAS-Verteilungsmuster ausgewählter Wasserproben des Hoch-, Ober- und Niederrheins in dieser Studie mit Ergebnissen aus dem Jahr 2008 [8] (lrh.: linksrheinisch, rrh.: rechtsrheinisch).

Schlussfolgerung und Ausblick

Der hohe Anteil langkettiger PFCAs und PFSAs in den Sedimentproben stellt die Rolle der Sedimente als Senke für langkettige PFAS heraus. Wie es die Abnahme des PFOS-Anteils in den Wasserproben aus dem Hoch- und Oberrhein widerspiegelt, sind die Emissionen dieser regulierten langkettigen Substanz zurückgegangen [6]. Dennoch kann sie über diffuse Quellen weiter in die Umwelt eingetragen werden. Industrielle Punktquellen spielen im Rhein eine größere Bedeutung für noch nicht regulierte PFAS wie PFBS, HFPO-DA, PFPiAs und 6:2 FTSA. Im Jahr 2019 wurden PFBS und HFPO-DA unter der europäischen Chemikalienverordnung REACH als besonders besorgniserregende Substanzen eingestuft. Dass es sich dabei um Substanzen handelt, die als Ersatzstoffe für bereits regulierte PFAS eingesetzt wurden, deutet auf die Wichtigkeit hin, PFAS nicht einzeln, sondern als Substanzgruppe zu betrachten. Auf regulatorischer Ebene wird zurzeit von fünf Mitgliedsstaaten ein EU-weiter Beschränkungsvorschlag für die gesamte Stoffgruppe der PFAS erarbeitet [14]. Dieser kann dazu beitragen, bedauerliche Substitutionsentscheidungen zu vermeiden. Um analytisch ein umfassenderes Bild zu erhalten, werden vermehrt Summenparameter und hochauflösende Massenspektrometrie eingesetzt. Um den mit konventioneller Target-Analytik in dieser

Studie nicht erfassten PFAS-Anteil im Rhein zu charakterisieren, wurden auf Basis der hier präsentierten Ergebnisse Standorte ausgewählt, die mit höherer Auflösung beprobt wurden. Die Proben wurden mit der Methode der „total oxidierbaren Vorläufer“ (TOP-Assay) und hochauflösender Massenspektrometrie untersucht. Die Ergebnisse werden in den nächsten Monaten in Fachzeitschriften veröffentlicht.

Danksagung
Wir danken der Abteilung Marine Bioanalytische Chemie am Helmholtz-Zentrum Geesthacht für die Probenahme mithilfe des Schlauchboots Tümmler.

Literatur

[1] OECD; Organisation for Economic Co-operation and Development, 2018. Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): Summary report on updating the OECD 2007 list of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). Series on Risk Management 39, 1-24.

[2] Cousins, I.T., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Miller, M., Ng, Carla, Patton, S., Scheringer, M., Trier, X., Vierke, L., Wang, Z., deWitt, J., 2019. The concept of essential use for determining when uses of PFASs can be phased out. Environmental Science: Processes & Impacts 21 (11), 1803-1815.

[3] Kissa, E., 2001. Fluorinated Surfactants and Repellents. 2nd edition, Marcel Dekker, New York.

[4] Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., van Leeuwen, S.P., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. Integrated Environmental Assessment and Management 7 (4), 513-541.

[5] Ahrens, L., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. Journal of Environmental Monitoring 13 (1), 20-31.

[6] Wang, Z., DeWitt, J.C., Higgins, C.P., Cousins, I.T., 2017. A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? Environmental Science & Technology 51 (5), 2508-2518.

[7] McLachlan, M.S., Holmstrom, K.E., Reth, M., Berger, U., 2007. Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European continent. Environmental Science & Technology 41(21), 7260-7265.

[8] Möller, A., Ahrens, L., Sturm, R., Westerveld, J., van der Wielen, F., Ebinghaus, R., de Voogt, P., 2010. Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed. Environmental Pollution 158 (10), 3243-3250.

[9] Heydebreck, F., Tang, J., Xie, Z., Ebinghaus, R., 2015. Alternative and legacy perfluoroalkyl substances: Differences between European and Chinese river/estuary systems. Environmental Science & Technology 49 (14), 8386-8395.

[10] Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Hungerbühler, K., 2013. Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSAs) and their potential precursors. Environment International 60, 242-248.

[11] Joerss, H., Apel, C., Ebinghaus, R., 2019. Emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water and sediment of the North and Baltic Seas. Science of the Total Environment 686, 360-369.

[12] BVL; Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2018. Beistoffe in zugelassenen Pflanzenschutzmitteln. https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads-/04_Pflanzenschutzmittel/zul_info_liste_beistoffe.html?nn=1489180 (Zugriff: 02.08.2020).

[13] Wang, Z., Cousins, I.T., Berger, U., Hungerbühler, K., Scheringer, M., 2016. Comparative assessment of the environmental hazards of and exposure to perfluoroalkyl phosphonic and phosphinic acids (PFPAs and PFPiAs): Current knowledge, gaps, challenges and research needs. Environment International 89-90, 235-247.

[14] Elements for an EU-strategy for PFASs, 2019. https://www.regjeringen.no/contentassets-/1439a5cc9e82467385ea9f090f3c7bd7/fluor---eu-strategy-for-pfass---december-19.pdf (Zugriff 01.06.2020).

Korrespondenzadresse
Hanna Joerss
Helmholtz-Zentrum Geesthacht
Institut für Küstenforschung
Max-Planck-Str. 1
21502 Geesthacht
E-Mail: hanna.joerss@hzg.de
Tel.: 04152 87-2353

Untersuchung von Trinkwassergewinnungsprozessen mittels Non-Target Analytik

Vanessa Hinnenkamp (v.hinnenkamp@iww-online.de), Peter Balsaa (p.balsaa@iww-online.de)

Abstract

Der anhaltende Eintrag von organischen Spurenstoffen in Gewässer, die als Trinkwasserressourcen dienen, macht eine ständige Überwachung des Roh- und des Trinkwassers notwendig, denn nur so kann unverzüglich auf Änderungen reagiert und Maßnahmen eingeleitet werden. Die substanzspezifische Target-Analytik erfasst allerdings nicht alle in einer Probe enthaltenen Inhaltsstoffe und weist damit einen entscheidenden Nachteil auf. Mittels Non-Target Analytik können darüber hinaus auch Substanzen erfasst und nach Möglichkeit auch identifiziert werden, die bisher noch nicht in derartigen Matrices betrachtet wurden.

Einleitung

Zur Erhaltung der Trinkwasserqualität ist die Untersuchung von organischen Mikroverunreinigungen ein wichtiger Bestandteil. Üblicherweise kommen für die Target-Analytik flüssigchromatographische oder gaschromatographische Trennverfahren in Verbindung mit massenspektrometrischer Detektion zum Einsatz. Durch sensitive hochauflösende Massenspektrometer ist es möglich, neben der Target-Analytik, auch umfangreiche Screeningansätze, wie ein Suspect und Non-Target Screening durchzuführen. Bei einem Suspect-Screening werden Messdaten der Probe mit Daten aus Stoff-Datenbanken verglichen, die Informationen, wie beispielsweise zur Summenformel, Fragmentionen und Retentionszeiten enthalten. Im Falle einer Übereinstimmung können die Substanzen vorläufig identifiziert werden. Als sicher identifiziert gilt eine Substanz erst dann, wenn der Abgleich mit der Referenzsubstanz durchgeführt wurde. Mittels Non-Target Screening werden alle detektierten Signale verarbeitet. Eine große Herausforderung dabei ist die Datenaufbereitung. Datenaufbereitungsschritte, wie die Gruppierung von Isotopen- und Adduktpeaks, Annotation oder Subtraktion von Blindpeaks, Zusammenführen von Proben und Probenreplikaten sind wichtig, um die Komplexität der Daten zu verringern [1].

In dieser Arbeit erfolgte eine Untersuchung von Mikroverunreinigungen in Wasserproben aus Trinkwassergewinnungsprozessen durch ein Non-Target Screening mittels Ultra-Performance-Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Ionenmobilitäts-Quadrupol-Flugzeit-Massenspektrometrie (UPLC-IM-Q-TOF-MS).

Methode

Die UPLC-IM-Q-TOF-MS Messungen wurden mit einem Acquity UPLC I-Class (Waters), gekoppelt an ein Vion IM-Q-TOF MS (Waters) System durchgeführt. Für die chromatographische Trennung wurde eine HSS T3 (2,1 × 100 mm) 1,8 µm Hauptsäule (Reversed Phase) mit einer BEH-Amid (2,1 × 5 mm) 1,8 µm Vorsäule bei 40 °C Säulentemperatur verwendet. Als mobile Phase wurden Wasser und Methanol (mit je 0,1 % Ameisensäure) bei einem konstanten Fluss von 0,35 mL/min genutzt. Von den Proben wurden jeweils 100 µL injiziert. Zu Beginn war der Eluent 100% wässrig und wurde für eine Minute gehalten. Innerhalb von 11,5 Minuten stieg der Methanolanteil auf 99% und wurde für 2 Minuten gehalten. Danach wurde der Eluent auf Anfangsbedingungen (100% Wasser) eingestellt und für weitere fünf Minuten gehalten. Zur Ionisation wurde die Elektrospray-Ionisation (ESI) verwendet. Messungen im positiven und negativen Ionisationsmodus wurden in getrennten Läufen durchgeführt. Die Desolvatisierungstemperatur betrug 500 °C und die Quellentemperatur wurde auf 150 °C eingestellt. Der Desolvatisierungs- und der Cone-Gasstrom wurden auf 800 L/h bzw. 50 L/h eingestellt. Die Cone Spannung betrug 20 V und es wurde bei einer Kapillarspannung von 0,8 kV gearbeitet. Die Scanzeit betrug 0,3 s. Alle Messungen erfolgten im HDMSE-Modus, d.h. es wurden Spektren bei niedriger Energie (4 eV bzw. -4 eV) zur Erfassung von Vorläuferionen und hoher Energie (im Bereich von 15 eV bis 40 eV bzw. -15 eV bis -40 eV) zur Erfassung von Fragmentionen aufgenommen. Darüber hinaus erfolgte mittels Traveling Wave Ionenmobilitätsspektrometrie die Bestimmung von Kollisionsquerschnitten (CCS, engl. collison cross section), welche neben dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (*m/z*), der Retentionszeit, dem Fragmentspektrum und dem Isotopenverhältnis als zusätzliches Identifizierungskriterium dienen.

Datenaufbereitung

Die Daten wurden mit der Unifi 1.9.4 Software (Waters) prozessiert. In einem ersten Schritt erfolgte ein quantitatives Screening von 143 ausgewählten organischen Substanzen [2]. Anschließend wurde ein Suspect Screening mit einer eigenen Datenbank, der Datenbank von Wode et al. [3] und der CCS Pestizid Datenbank von Waters durchgeführt. Für das Non-Target Screening erfolgte die Peakerkennung bei einem Threshold von 200 counts. Im Rahmen der Non-Target Analytik wird häufig der Begriff des Features für die extrahierten Messdaten zu den einzelnen Peaks (definiert durch das *m/z*, der Retentionszeit und der Intensität) verwendet. Isotop und Addukt-Peaks, die auf ein und dieselbe Substanz hindeuten wurden aus den Featurelisten entfernt. Mit Hilfe eines Skriptes (programmiert in Origin 2018b) wurden die Featurelisten der gemessenen Triplikate der Proben zusammengeführt und nur Features weiter betrachtet, die in allen gemessenen Triplikaten einer Probe detektiert wurden. Darüber hinaus erfolgte ein Blankabzug, bei dem alle im Blank detektierten Peaks aus der Liste der Proben Features eliminiert wurden. Das Zusammenführen der Triplikate und der Blankabzug wurden mit internen Standards überprüft. Anschließend wurde die Schnittmenge

aller Features gebildet, die in allen Featurelisten der Proben enthalten waren. Die daraus resultierenden Features wurden einzeln und visuell in den Messdaten geprüft, um falsch-positive Peaks zu vermeiden. Für die übrig gebliebenen Features wurden Summenformeln über das in Unifi implementierte Elucidation Tool generiert. Berücksichtigt wurden dabei die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Fluor, Phosphor, Schwefel, Chlor und Brom. Summenformeln mit einem i-fit confidence von ≥ 80% wurden weiter berücksichtigt und auf mögliche Einträge in der FOR-IDENT Datenbank (https://www.for-ident.org/) untersucht.

Ergebnisse

Das untersuchte Trinkwasser wurde aus einer Talsperre gewonnen. Im Oberlauf des Talsperrenzuflusses erfolgen anthropogene Einträge von Kläranlagen. Insgesamt wurden sechs Wasserproben (zwei Kläranlagenabläufe, ein Oberflächenwasser, ein Rohwasser, ein Prozesswasser und eine Trinkwasserprobe) auf organische Mikroverunreinigungen untersucht.

Die Featurelisten wurden in die Origin Software kopiert und die Daten wurden wie beschrieben bearbeitet. Tabelle 1 zeigt die resultierte Anzahl an Features durch den Workflow.

Tabelle 1. Übersicht der Anzahl der Features nach den jeweiligen Datenaufbereitungsschritten.

Aufbereitungsschritt	Verbleibende Anzahl Features ESI+	Verbleibende Anzahl Features ESI-
Trinkwasserprobe (erstes Replikat)	2280	771
Adduktpeak-Korrektur	2215	769
Features in allen Probentriplikaten	1147	269
Blank-Reduktion	409	134
Bildung der Schnittmenge über alle Proben	52	20
Visuelle Prüfung der Peaks	25	11
Vorgeschlagene Summenformel (i-fit confidence ≥ 80%)	7	3

Bei den ESI+ Daten konnte für ein Feature mit dem *m/z* 268.1545, der Retentionszeit von 6.06 Minuten und einem CCS-Wert von 168.3 Å² die Summenformel $C_{14}H_{21}NO_4$ bestimmt werden. In der FOR-IDENT Datenbank wurden zwei Treffer Metoprololsäure/Atenololsäure (Transformationsprodukt der beiden β-Blocker Metoprolol und Atenolol) sowie für Diethofencarb (Fungizid) erhalten. Die Verwendung von Diethofencarb ist in Deutschland jedoch nicht zulässig, was die Plausibilität eines positiven Ergebnisses weniger wahrscheinlich macht. Eine Verifizierung des Ergebnis durch eine Vergleichsmessung des Referenzstandards erfolgte somit nicht. Ein Referenzspektrum für Metoprololsäure/Atenololsäure aus der PubChem-Datenbank (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/) wurde mit dem aufgenommen Fragmentionenspektrum abgeglichen und stimmte überein. Der Abgleich mit der Referenzsubstanz und mit den Messergebnissen der Probe anhand von *m/z*, Retentionszeit, CCS-Wert und Fragmentionenspektren ist in Abbildung 1 dargestellt.

Der Vergleich der Trinkwasserprobe, eines Kläranlagenablaufes und des Referenzstandards zeigt die Übereinstimmung des *m/z*-Wert (Abweichung < 1 mDa), der Retentionszeit (Abweichung < 0,05 Minuten) des CCS-Wert (Abweichung < 2%) und des Fragmentionenspektrum. Das Vorhandensein von Metoprololsäure/Atenololsäure in den Proben wurde somit bestätigt.

Die Ergebnisse zeigen, dass es durch diesen Workflow möglich ist, bislang nicht betrachtete organische Mikroschadstoffe in Wasserproben aufzuspüren und diese auch zu identifizieren. Nachteilig ist jedoch, dass dieser Workflow sehr zeitintensiv ist. Ein neuer Non-Target Ansatz ist die Betrachtung des Totalionenstromchromatogramms (Summe der Ströme, die von den Ionen aller *m/z*-Werte im Spektrum erzeugt wird). Durch den Abgleich einer Blank-Messung (Reinstwasser) mit einer Probe können Auffälligkeiten in der Probe visuell direkt und schnell erkannt werden, wodurch z.B. ein schnelles Eingreifen in den Trinkwassergewinnungsprozess bei einem Störfall möglich ist.

Dabei werden in einer zweidimensionalen Darstellung, auf der X-Achse die Retentionszeit (Retentionszeit in min) und auf der Y-Achse die Intensität des Ionenstroms aufgetragen. Ein im TIC-Chromatogramm erkennbares Signal muss aber nicht zwingend nur von einer Substanz erzeugt werden, sondern es können sich auch mehrere Substanzen unter dem Signal verbergen. Um organische Mikroschadstoffe im TIC erkennen zu können, müssen diese allerdings gut ionisierbar sein bzw. in hohen Konzentrationen vorliegen (meist im oberen ng/L Bereich oder µg/L Bereich für Trinkwässer).

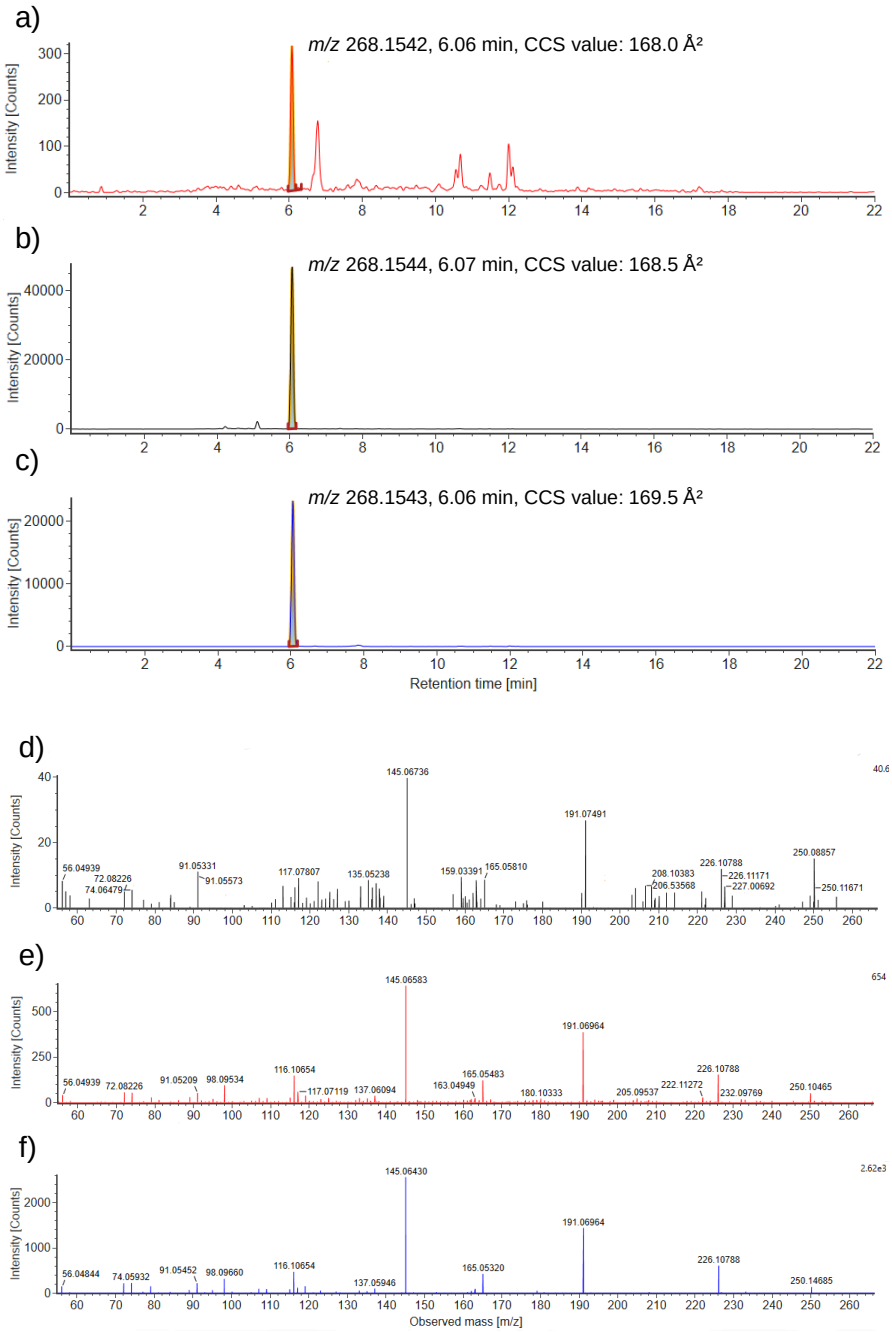


Abbildung 1. Extrahierte Ionenchromatogramme für Metoprololsäure/Atenololsäure in der Trinkwasserprobe (a), einer Kläranlagenablaufprobe (b) und des Referenzstandards (c), sowie die aufgenommenen Fragmentionenspektren der Trinkwasserprobe (d), einer Kläranlagenablaufprobe (e) und des Referenzstandards (f)

Bei der Untersuchung eines weiteren Trinkwassergewinnungsprozesses konnte eine Auffälligkeit im TIC einer Probe (gemessen im negativen Ionisationsmodus) beobachtet werden, die auf einen Peak mit der Retentionszeit von 10.72 min, einem *m/z* von 193.0997 und einem CCS Wert von 141.8 Å^2 zurückzuführen war (Abbildung 2). Die Datenbankrecherche ergab einen Treffer für die Substanz Octylphosphonsäure (u.a. Bestandteil in Reinigungsmittel). Durch den Abgleich mit der Referenzsubstanz konnte Octylphosphonsäure in der Probe bestätigt und damit eindeutig identifiziert werden.

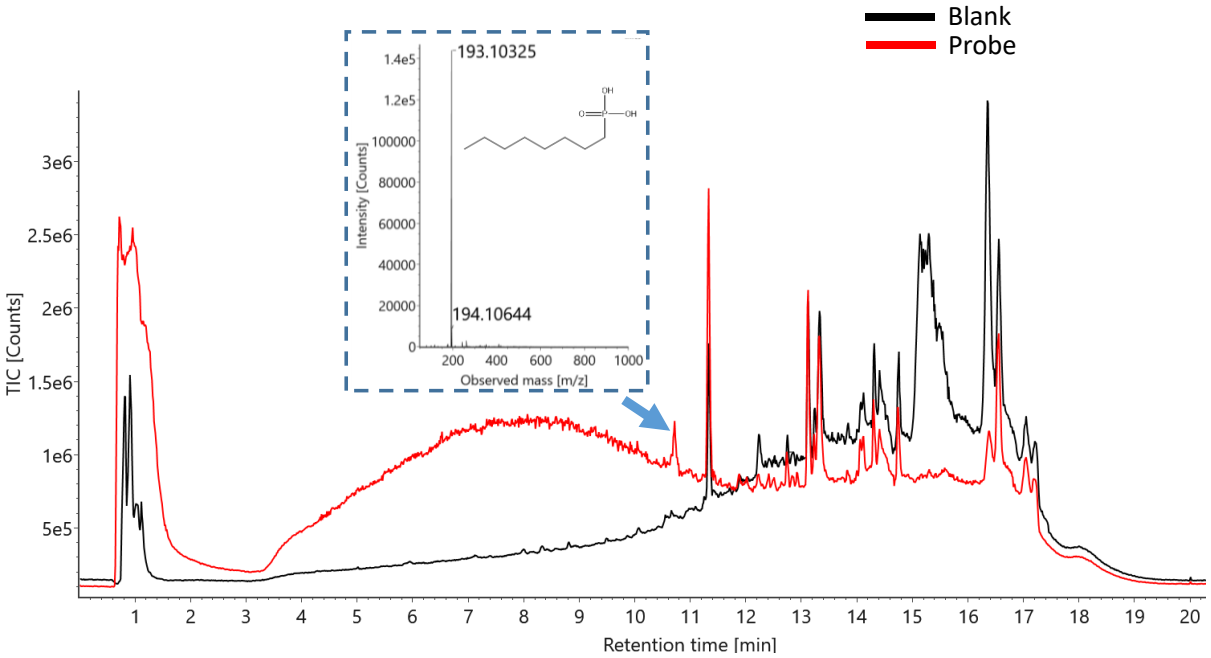


Abbildung 2. Vergleich TIC Blank (Reinstwasser) und einer Wasserprobe aus einem Trinkwassergewinnungsprozess

Fazit und Ausblick

Mittels Non-Target Analytik lassen sich bislang nicht in der Routineuntersuchung betrachtete organische Mikroschadstoffe im Trinkwassergewinnungsprozess auffinden und mittels Datenbanken identifizieren. Die Erweiterung von Datenbanken ist daher besonders erstrebenswert. Zukünftig soll die Automatisierung der Auswertung vorangebracht werden, um den bisher notwendigen Arbeitsaufwand bei der Datenauswertung zu minimieren. Die Auswertung des TIC-Chromatogramms ist eine sehr schnelle Untersuchungsmöglichkeit. Spontan auftretende Störstoffe können so fast unmittelbar erkannt werden, so dass Gegenmaßnahmen zur Sicherung der Trinkwasserqualität noch rechtzeitig durchgeführt werden können.

Literatur

[1] Hollender J, Schymanski EL, Singer HP, Ferguson PL. Nontarget screening with high resolution mass spectrometry in the environment: Ready to go? Environ. Sci. Technol. 2017;51:11505-11512.

[2] Hinnenkamp V, Balsaa P, Schmidt TC. Quantitative screening and prioritization based on UPLC-IM-Q-TOF-MS as an alternative water sample monitoring strategy. Anal. Bioanal. Chem. 2019;411:6101-6110.

[3] Wode F, van Baar P, Dünnbier U, Hecht F, Taute T, Jekel M, Reemtsma T. Search for over 2000 current and legacy micropollutants on a wastewater infiltration site with a UPLC-high resolution MS target screening method. Water Res. 2015;69:274-283.

Korrespondenzadresse
Dr. Vanessa Hinnenkamp
IWW Zentrum Wasser
Moritzstraße 26
45476 Mülheim an der Ruhr
E-Mail: v.hinnenkamp@iww-online.de

Über den anaeroben Abbau von Kohlenwasserstoffen in Bakterien

Julian Küppers[a] (julian.kueppers@uol.de), Nico Mitschke[b] (nico.mitschke@uol.de)
[a] Institut für Chemie, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 26129 Oldenburg
[b] Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM), Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 26111 Oldenburg

Abstract
Bakterien verwenden für den Abbau von Kohlenwasserstoffen unter oxischen Bedingungen Sauerstoff als Co-Substrat in Aktivierungsreaktionen sowie als Elektronenakzeptor. Aufgrund dieser zentralen Rolle des Sauerstoffs wurde viele Jahrzehnte angenommen, dass ein Abbau unter anoxischen Bedingungen (Abwesenheit von Sauerstoff) nicht möglich sei. In den letzten 30 Jahren wurde jedoch eine Vielzahl von Bakterien in Reinkultur isoliert, die auch unter anoxischen Bedingungen Kohlenwasserstoffe abbauen können. Die große Herausforderung ist dabei die initiale Aktivierung des Substrats und die damit meist einhergehende C–H-Aktivierung, wofür diese Mikroorganismen unterschiedliche Co-Substrate sowie bislang unbekannte Enzyme verwenden. Hierfür konnten bisher einige wenige dominierende Strategien festgestellt werden, durch welche Kohlenwasserstoffe in substratspezifischen, sogenannten peripheren Abbauwegen in gemeinsame Schlüsselsubstrate eines übergeordneten, zentralen Katabolismus überführt werden. Ausgewählte Aspekte dieser anaeroben Abbaustrategien werden in diesem Artikel genauer betrachtet.

Einleitung
Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe kommen als Produkte abiotischer Transformationen von Biomasse oder biosynthetischer Prozesse auf der Erde vor. Sie stellen einen erheblichen Anteil des organischen Materials in der Biogeosphäre dar und sind insbesondere in Erdölvorkommen, aber auch in Blattwachsen oder als Naturstoffe, wie z. B. in Form von Terpenen, zu finden. Infolge der relativ hohen Wasserlöslichkeit vieler aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Toxizität gelten diese als Schadstoffe, was insbesondere beim Eintrag ins Grundwasser problematisch ist.[1]

Aufgrund der geringen chemischen Reaktivität vieler Kohlenwasserstoffe ist für ihren biologischen Abbau eine initiale Aktivierungsreaktion erforderlich. Bereits in den 1940er Jahren wurde erkannt, dass Mikroorganismen und Pilze unter oxischen Bedingungen in der Lage sind, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe unter Energiegewinnung vollständig zu CO_2 abzubauen. Hierbei wird Sauerstoff als Co-Substrat zur Aktivierung dieser Kohlenwasserstoffe und als terminaler Elektronenakzeptor verwendet, weswegen viele Jahre davon ausgegangen wurde, dass ein solcher Abbau nur mit Hilfe von Sauerstoff möglich sei.[2]

Dennoch wurde bereits früh erkannt, dass die Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffen in Erdölreservoirs biologischen Abbauprozessen unterliegt,[3] obwohl diese Lebensräume sauerstofffrei sind. Im Laufe der letzten 30 Jahre wurde eine Vielzahl von Bakterienstämmen isoliert und charakterisiert, die unter anaeroben Bedingungen auf diversen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen als Substrat kultiviert werden konnten. Es konnte gezeigt werden, dass diese Organismen unter anoxischen Bedingungen grundlegend andere Strategien zur vollständigen Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu CO_2 nutzen. Anstelle des Sauerstoffs werden als Elektronenakzeptoren z. B. Nitrat, Eisen(III) oder Sulfat genutzt.[4,5] Beispielhafte Vertreter sind die denitrifizierenden Betaproteobakterienstämme *Aromatoleum* sp. HxN1,[6] *Aromatoleum aromaticum* (*A. aromaticum*) EbN1[7] und *A. aromaticum* pCyN1,[8] die allesamt aus Schlammproben von Bremer Grabensedimenten und der Weser isoliert wurden.[9] Obwohl sich diese Stämme auch morphologisch ähneln, unterscheiden sie sich wesentlich in den von ihnen jeweils als Substrate verwerteten Kohlenwasserstoffen. Während der Stamm HxN1 *n*-Hexan (**1**) als Schlüsselsubstrat nutzt,[6] verwenden EbN1 Ethylbenzol (**2**)[7] und pCyN1 *p*-Cymol (**3**)[8] (Abbildung 1). Darüber hinaus können alle genannten Stämme weitere Kohlenwasserstoffe als alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle nutzen.[6–8] Der Abbau von Kohlenwasserstoffen in sauerstofffreien Lebensräumen ist im Wesentlichen durch das Vorhandensein anaerober Mikroorganismen geprägt und sorgt dafür, dass diese Kohlenwasserstoffe in den globalen Kohlenstoffkreislauf in Form von CO_2 zurückgeführt werden. Dies ist für den globalen Kohlenstoffkreislauf essentiell, da diese Organismen somit dazu beitragen, dass die Ablagerung organischen Materials in Sedimentgesteinen nicht als permanente Kohlenstoffsenke fungiert.[3] Ein tiefgehendes Wissen und Verständnis der Mechanismen des anaeroben Abbaus von Kohlenwasserstoffen durch Mikroorganismen ist von großem Interesse, da diese Prozesse eine Möglichkeit zur Reinigung von natürlich oder anthropogen kontaminierten Sedimenten oder Gewässern bieten (Bioremediation). Weiterhin kann ein grundlegendes Verständnis dieser Prozesse als Inspiration zur Entwicklung neuartiger, biomimetischer Katalysatoren für chemische Reaktionen dienen.[10]

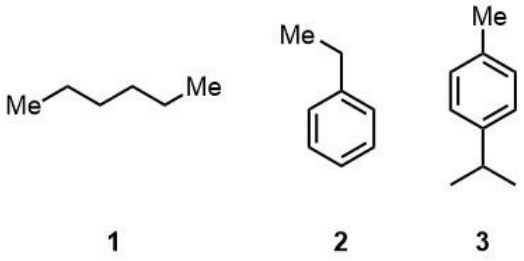
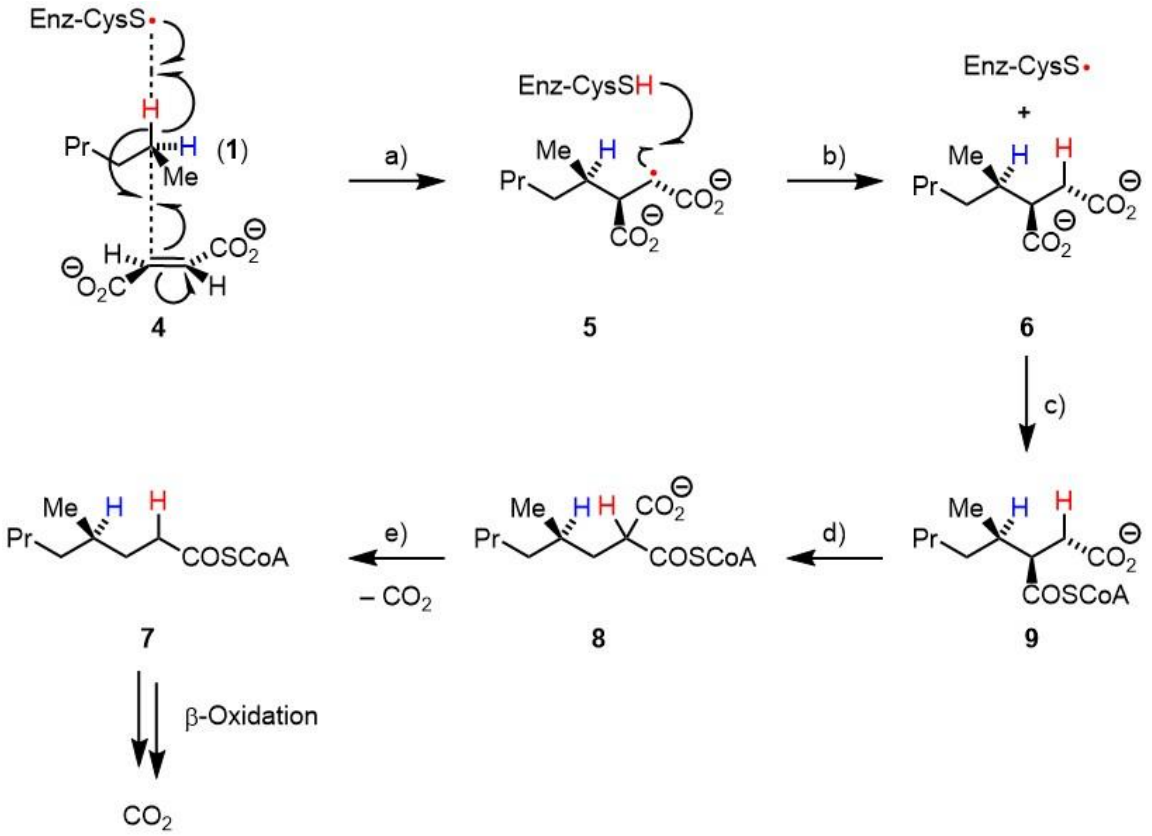


Abbildung 1: Schlüsselsubstrate der denitrifizierenden Bakterienstämme HxN1 [Hexan (**1**)], EbN1 [Ethylbenzol (**2**)] und pCyN1 [*p*-Cymol (**3**)].

Anaerober Abbau von *n*-Alkanen

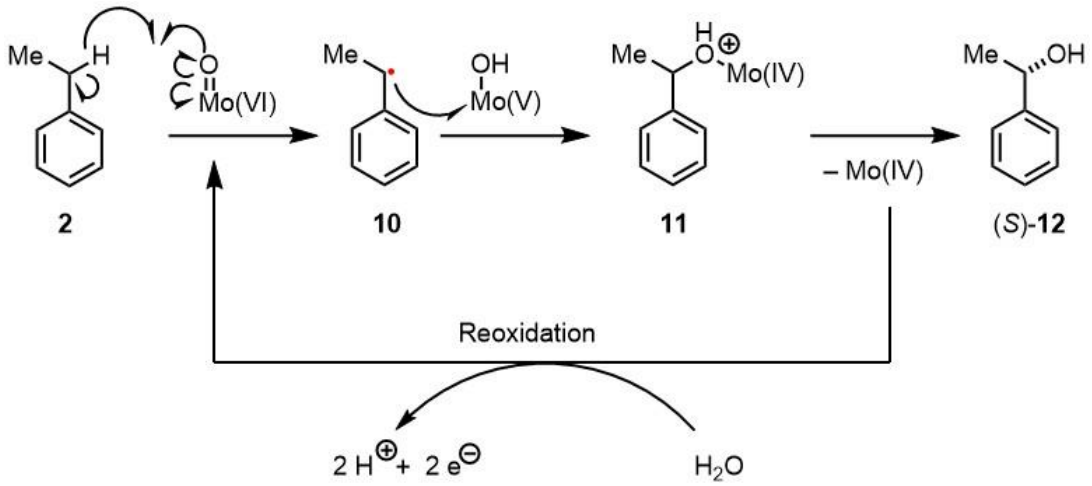
Der Schlüsselschritt zum mikrobiellen Abbau inerter Kohlenwasserstoffe ist die C–H-Bindungsaktivierung, welche mit der Überwindung einer hohen Energiebarriere einhergeht. In den letzten Jahren hat eine ganze Reihe von Studien gezeigt, dass unter anaeroben Bedingungen *n*-Alkane mit einer Kettenlänge von C_3 bis C_{20} von Mikroorganismen abgebaut werden können.[4,5] Bei der Untersuchung der für den Abbau verantwortlichen Prozesse wurden neuartige Aktivierungs- und Transformationsreaktionen aufgeklärt. Diese Studien legen nahe, dass Mikroorganismen unterschiedliche Strategien zum anaeroben Abbau aliphatischer Kohlenwasserstoffe nutzen. Die am weitesten verbreitete Strategie zur Aktivierung von Kohlenwasserstoffen ist der sogenannte „Addition an Fumarat"-Weg, welcher bereits Forschungsgegenstand zahlreicher Studien war.[5] Dabei wurde insbesondere der Abbau von *n*-Hexan ausführlich untersucht.[11–14] Demnach wird zunächst aus *n*-Hexan (**1**) durch Addition an die Doppelbindung von Fumarat (**4**) (1-Methylpentyl)succinat (**6**) gebildet [Schema 1, Schritte a) und b)]. Diese Reaktion wird durch das Enzym (1-Methylalkyl)succinatsynthase (Mas) katalysiert. Das durch die initiale Aktivierungsreaktion gebildete Succinat **6** wird nach Überführung in den CoA-Ester **9** durch Kohlenstoffgerüstumlagerung und Decarboxylierung in den 4-Methyloctansäure-CoA-Ester (**7**) transformiert [Schritte c) – e)], welcher schließlich durch β-Oxidation weiter abgebaut wird (Schema 1). Basierend auf der Identifizierung der beim Abbau auftretenden Metaboliten durch Vergleich mit käuflichen oder speziell zu diesem Zweck synthetisierten Standards sowie durch Kultivierungsexperimente mit isotopenmarkierten Substraten konnte der „Addition an Fumarat"-Weg als anaerober Abbauweg von *n*-Hexan (**1**) in dem Bakterienstamm HxN1 beschrieben werden. Darüber hinaus konnte durch den Einsatz von stereospezifisch isotopenmarkiertem (2,5-$^2H_2$)Hexan als Substrat gezeigt werden, dass die radikalische Addition an Fumarat (**4**) unter Inversion der Konfiguration an C-2 verläuft. Dieser Befund deutet darauf hin, dass C–H-Spaltung und C–C-Bindungsknüpfung der initialen Aktivierung von *n*-Hexan (**1**) in einem konzertierten Prozess stattfinden, wodurch die intermediäre Bildung eines hochreaktiven 1-Methylpentylradikals umgangen wird.[11–13,15]



Schema 1: Postulierter Abbauweg von *n*-Hexan (**1**) durch den denitrifizierenden Bakterienstamm HxN1. Zur Erläuterung der Schritte a) – e) siehe Text.

Anaerober Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe

Aromatische Verbindungen sind neben den Kohlenhydraten die zweithäufigste organische Verbindungsklasse in der Biosphäre.[16] Dabei stellt insbesondere die sogenannte BTEX-Gruppe [Benzol, Toluol, Ethylbenzol (**2**) sowie die drei Xylolisomere] einen signifikanten Anteil des fossilen Kohlenstoffpools dar. In der Umwelt sind vor allem Mikroorganismen dafür verantwortlich, dass aromatische Kohlenwasserstoffe vollständig zu CO_2 abgebaut werden. Der wichtigste Schritt ist dabei das Aufheben der Aromatizität, welches aufgrund der hohen Stabilität aromatischer Kohlenwasserstoffe ein energieaufwändiger Schritt ist. Beim aeroben Abbau nutzen Bakterien enzymatisch aktivierten Sauerstoff, um mit Hilfe von Dioxygenasen den Ring zweifach *ortho*-ständig zu hydroxylieren und anschließend oxidativ zu spalten. Eine weitere Abbaustrategie verfolgt zunächst die Epoxidierung des aromatischen Systems und anschließende hydrolytische Ringöffnung.[16,17] Beim anaeroben Abbau kann ebenfalls eine allgemeine Abbaustrategie beobachtet werden: verschiedene Substrate werden zunächst über periphere Stoffwechselwege in zentrale Schlüsselintermediate überführt, von denen Benzoesäure-CoA-Ester das häufigste ist. Diese Schlüsselintermediate werden anschließend in einem gemeinsamen, zentralen Abbauweg zu CO_2 oxidiert.[18–20] Für den Abbau von Alkylbenzolen sind zwei fundamental unterschiedliche periphere Transformationswege bekannt. Neben dem „Addition an Fumarat"-Weg, welcher erstmalig 1992 im denitrifizierenden Stamm T1 anhand der Addition von Toluol an Fumarat beobachtet wurde,[21] werden Alkylbenzole in einigen Bakterien auch über einen gänzlich anderen Weg, die „anaerobe Hydroxylierung", abgebaut. Welcher dieser Wege jeweils und warum eingeschlagen wird, ist bislang nicht abschließend geklärt.[18–20] So wird das in erheblichen Mengen im Rohöl vorkommende Ethylbenzol (**2**) in dem Sulfat-reduzierenden, nicht-klassifizierten Deltaproteobakterienstamm EbS7 analog zum Abbau von *n*-Hexan (**1**) in HxN1 über den „Addition an Fumarat"-Weg abgebaut.[22] In dem denitrifizierenden Betaproteobakterium *A. aromaticum* EbN1 wird Ethylbenzol (**2**) hingegen über den „anaeroben Hydroxylierungs"-Weg abgebaut.[23–25] Dabei ist der initiale Schritt die stereoselektive Hydroxylierung der Methylengruppe unter Ausbildung von (*S*)-1-Phenylethanol [(*S*)-**12**]. Diese Reaktion wird durch das molybdänhaltige Enzym Ethylbenzol-Dehydrogenase (EBDH) katalysiert.[26–28] Nach derzeitiger mechanistischer Auffassung wird dabei zunächst eine C–H-Bindung der Methylengruppe homolytisch gespalten. Anschließend wird das verbliebene Elektron des radikalischen Intermediats **10** durch die entstandene Molybdän(V)-Spezies abstrahiert und die kationische Zwischenstufe **11** gebildet. Diese wird nukleophil von der Hydroxygruppe am Molybdän(IV) angegriffen, wobei (*S*)-1-Phenylethanol [(*S*)-**12**] gebildet wird (Schema 2). Theoretische Untersuchungen legen nahe, dass der initiale Schritt der C–H-Aktivierung bei diesem Prozess der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.[29] Um den stereochemischen Verlauf dieser Reaktion gänzlich aufklären zu können, stellt die Verwendung beider Enantiomere von (1-^{2}H)-Ethylbenzol als isotopenmarkierte Substrate eine Erfolg versprechende Möglichkeit dar.[30]

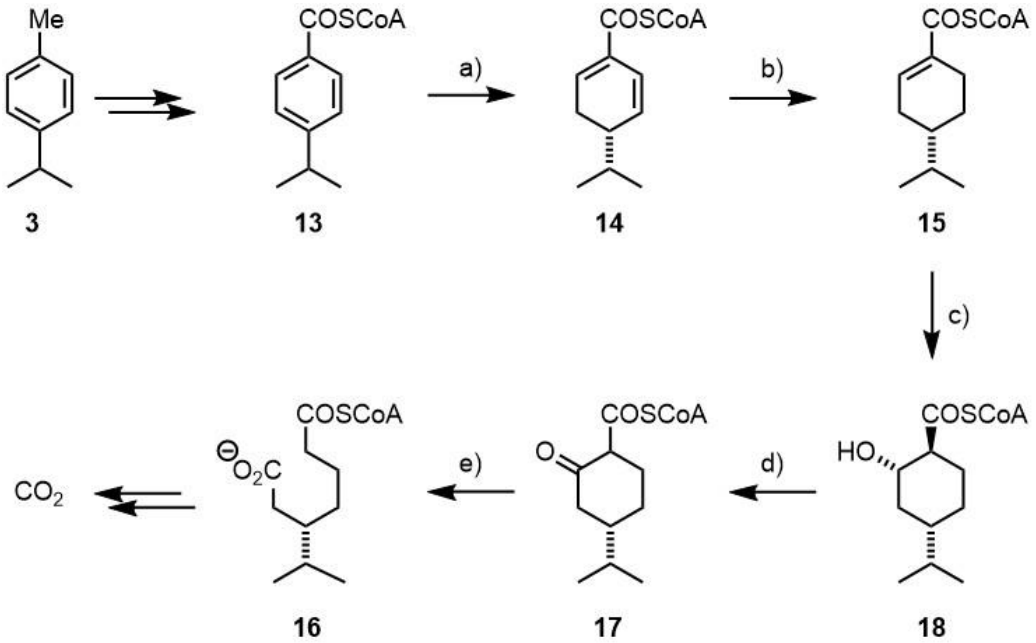


Schema 2: Postulierter Mechanismus der stereoselektiven Hydroxylierung von Ethylbenzol durch das Enzym Ethylbenzoldehydrogenase.

Die beiden denitrifizierenden Betaproteobakterienstämme *Aromatoleum aromaticum* pCyN1 und „*Thauera*" sp. pCyN2 sind die ersten in Reinkultur beschriebenen Stämme, die in der Lage sind, unter anaeroben Bedingungen *para*-alkylsubstituierte Toluolderivate, wie das natürlich in vielen Pflanzen vorkommende Monoterpen *p*-Cymol (**3**), zu katabolisieren.[8] Obwohl beide Stämme phylogenetisch eng miteinander verwandt sind, unterscheiden sich ihre peripheren Abbauwege deutlich. Während in pCyN1 *p*-Cymol (**3**) über die anaerobe Hydroxylierung abgebaut wird, erfolgt die initiale Aktivierung in pCyN2 über die „Addition an Fumarat". In beiden Fällen wird nach einer Reihe weiterer Transformationen das gemeinsame Schlüsselintermediat *p*-Isopropylbenzoyl-CoA (**13**) gebildet.[31]

Für den Stamm pCyN1 ist der nun folgende zentrale Abbauweg durch die Kombination von proteogenomischen sowie metabolomischen Daten bereits gut untersucht. Die große Herausforderung beim Abbau von *p*-Cymol ist die Aufhebung der Aromatizität, welche durch die Reduktion des aromatischen Systems zum 1,3-Cyclohexadienderivat **14** erreicht wird [Schema 3, Schritt a)].[32,33] Erst kürzlich zeigten Untersuchungen methylierter Kulturextrakte von pCyN1 mittels GC-MS das Vorhandensein bisher unbekannter Metaboliten des zentralen Abbauwegs, welche spezifisch beim anaeroben Abbau von *p*-Cymol (**3**) gebildet werden. Die Konstitution dieser Metaboliten sowie ihre absoluten Konfigurationen wurden durch den Vergleich mit synthetisierten Standards aller Stereoisomere nachgewiesen. Demnach erfolgt der weitere Abbau des Diens **14** durch folgende Reaktionssequenz: b) Reduktion zum Monoen **15**, c) formale Addition von Wasser an die Doppelbindung zum Alkohol **18**, d) Oxidation zum β-Oxoester **17** und e) Ringöffnung zum Isopropylpimelinsäureester **16**, welcher durch β-Oxidation weiter zu CO2 abgebaut wird (Schema 3).[34]

Neben dem aromatischen Schlüsselsubstrat *p*-Cymol (**3**) wächst der Stamm pCyN1 auch auf nicht-aromatischen Monoterpenen wie α-Terpinen als alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle. Die Untersuchung des Abbaus dieses und weiterer nicht-aromatischer Monoterpene ist Gegenstand aktueller Forschung.[35]



Schema 3: Zentraler anaerober Abbauweg von p-Cymol (3) in dem denitrifizierenden Bakterienstamm pCyN1. Zur Erläuterung der Schritte a) – e) siehe Text.

Zusammenfassung

Anaerob lebende Mikroorganismen wie die drei denitrifizierenden Betaproteobakterienstämme *Aromatoleum sp*. HxN1, *A. aromaticum* EbN1 und *A. aromaticum* pCyN1 sind in der Lage aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe unter Energiegewinnung vollständig zu CO_2 abzubauen, wodurch diese in den globalen Kohlenstoffkreislauf zurückgeführt werden. Somit tragen diese Organismen dazu bei, dass die Ablagerung organischen Materials in Sedimentgesteinen nicht als permanente Kohlenstoffsenke fungiert. Als initialer Schritt für den Abbau von inerten Kohlenwasserstoffen unter anaeroben Bedingungen ist meist eine C–H-Bindungsaktivierung erforderlich. Dabei können die „Addition an Fumarat“ sowie die „anaerobe Hydroxylierung“ als die häufigsten Aktivierungsmechanismen angesehen werden. Ein tiefgehendes Verständnis dieser Aktivierungsmechanismen sowie der nachfolgenden Abbauprozesse ist von großem Interesse, da diese nicht nur die Qualität von Rohöl beeinflussen können, sondern auch das Potenzial zur Bioremediation kontaminierter Sedimente bieten. Für die Untersuchung dieser Mechanismen werden häufig die proteogenomischen Daten der Bakterienstämme mit den Analyseergebnissen aus Kultivierungsexperimenten kombiniert. Für letztere ist die Verwendung stereospezifisch-isotopenmakierter Substrate sowie Standards, welche speziell für die jeweiligen Experimente synthetisiert werden, oft unerlässlich.

Literatur

[1] H. Wilkes, J. Schwarzbauer, in *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology* (Ed.: K.N. Timmis), Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**, pp. 1–48.
[2] A. V. Callaghan, *Front. Microbiol.* **2013**, 4, 89.
[3] H. Wilkes, R. Rabus, in *Anaerob. Util. Hydrocarb. Oils, Lipids* (Ed.: M. Boll), Springer International Publishing, **2020**, pp. 61–83.

[4] R. Rabus, M. Boll, J. Heider, R. U. Meckenstock, W. Buckel, O. Einsle, U. Ermler, B. T. Golding, R. P. Gunsalus, P. M. H. Kroneck, M. Krüger, T. Lueders, B. M. Martins, F. Musat, H. H. Richnow, B. Schink, J. Seifert, M. Szaleniec, T. Treude, G. M. Ullmann, C. Vogt, M. Von Bergen, H. Wilkes, *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.* **2016**, 26, 5–28.
[5] H. Wilkes, W. Buckel, B. T. Golding, R. Rabus, *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.* **2016**, 26, 138–151.
[6] P. Ehrenreich, A. Behrends, J. Harder, F. Widdel, *Arch. Microbiol.* **2000**, 173, 58–64.
[7] R. Rabus, F. Widdel, *Arch. Microbiol.* **1995**, 163, 96–103.
[8] G. Harms, R. Rabus, F. Widdel, *Arch. Microbiol.* **1999**, 172, 303–312.
[9] R. Rabus, L. Wöhlbrand, D. Thies, M. Meyer, B. Reinhold-Hurek, P. Kampfer, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* **2019**, 69, 982–997.
[10] J. Heider, K. Schühle, in *Prokaryotes Prokaryotic Physiol. Biochem.* (Eds.: E. Rosenberg, E.F. Delong, S. Lory, E. Stackebrandt, F. Thompson), Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**, pp. 605–634.
[11] R. Rabus, H. Wilkes, A. Behrends, A. Armstroff, T. Fischer, A. J. Pierik, F. Widdel, *J. Bacteriol.* **2001**, 183, 1707–1715.
[12] H. Wilkes, R. Rabus, T. Fischer, A. Armstroff, A. Behrends, F. Widdel, *Arch. Microbiol.* **2002**, 177, 235–243.
[13] R. Jarling, M. Sadeghi, M. Drozdowska, S. Lahme, W. Buckel, R. Rabus, F. Widdel, B. T. Golding, H. Wilkes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1334–1338.
[14] J. Küppers, N. Mitschke, S. Heyen, R. Rabus, H. Wilkes, J. Christoffers, *ChemBioChem* **2020**, 21, 373–380.
[15] J. Heider, A. M. Spormann, H. R. Beller, F. Widdel, *FEMS Microbiol. Rev.* **1998**, 22, 459–473.
[16] M. Boll, C. Löffler, B. E. L. Morris, J. W. Kung, *Environ. Microbiol.* **2014**, 16, 612–627.
[17] G. Fuchs, M. Boll, J. Heider, *Nat. Rev. Microbiol.* **2011**, 9, 803–816.
[18] M. Carmona, M. T. Zamarro, B. Blázquez, G. Durante-Rodríguez, J. F. Juárez, J. A. Valderrama, M. J. L. Barragán, J. L. García, E. Díaz, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **2009**, 73, 71–133.
[19] J. Gibson, C. S. Harwood, *Annu. Rev. Microbiol.* **2002**, 56, 345–369.
[20] J. Heider, G. Fuchs, *Eur. J. Biochem.* **1997**, 243, 577–596.
[21] P. J. Evans, W. Ling, B. Goldschmidt, E. R. Ritter, L. Y. Young, *Appl. Environ. Microbiol.* **1992**, 58, 496–501.
[22] O. Kniemeyer, T. Fischer, H. Wilkes, F. O. Glöckner, F. Widdel, *Appl. Environ. Microbiol.* **2003**, 69, 760–768.
[23] R. Rabus, J. Heider, *Arch. Microbiol.* **1998**, 170, 377–384.
[24] R. Rabus, M. Kube, A. Beck, F. Widdel, R. Reinhardt, *Arch. Microbiol.* **2002**, 178, 506–516.
[25] H. A. Johnson, A. M. Spormann, *J. Bacteriol.* **1999**, 181, 5662–5668.
[26] D. P. Kloer, C. Hagel, J. Heider, G. E. Schulz, *Structure* **2006**, 14, 1377–1388.
[27] O. Kniemeyer, J. Heider, *J. Biol. Chem.* **2001**, 276, 21381–21386.
[28] H. A. Johnson, D. A. Pelletier, A. M. Spormann, *J. Bacteriol.* **2001**, 183, 4536–4542.
[29] J. Heider, M. Szaleniec, K. Sünwoldt, M. Boll, *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.* **2016**, 26, 45–62.
[30] J. Küppers, R. Rabus, H. Wilkes, J. Christoffers, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2629–2634.
[31] A. Strijkstra, K. Trautwein, R. Jarling, L. Wöhlbrand, M. Dörries, R. Reinhardt, M. Drozdowska, B. T. Golding, H. Wilkes, R. Rabus, *Appl. Environ. Microbiol.* **2014**, 80, 7592–7603.
[32] M. Boll, G. Fuchs, *Eur. J. Biochem.* **1995**, 234, 921–933.
[33] B. Thiele, O. Rieder, B. T. Golding, M. Müller, M. Boll, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14050–14051.
[34] J. Küppers, P. Becker, R. Jarling, M. Dörries, N. Cakić, M. Schmidtmann, J. Christoffers, R. Rabus, H. Wilkes, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 4722–4731.
[35] N. Mitschke, J. Christoffers, H. Wilkes, *Eur. J. Org. Chem*. **2020**, DOI in press; 10.1002/ejoc.202000684.

Danksagung

Wir danken der DFG (GRK 2226) für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsarbeiten sowie den Profs. Drs. Jens Christoffers, Ralf Rabus und Heinz Wilkes für die fruchtbare Zusammenarbeit und die hilfreichen Diskussionen.

Korrespondenzadresse

Dr. Julian Küppers
Institut für Chemie
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Carl von Ossietzky-Str. 9-11
26129 Oldenburg
Tel.: 0441 798 3872
E-Mail: julian.kueppers@uol.de
Homepages: https://uol.de/chemie/oc-christoffers
https://uol.de/icbm/ogc/
https://uol.de/icbm/ammb/

Regenentwässerung eines kunststoffverarbeitenden Industriebetriebs als Quelle für Mikroplastik

Felix Weber[1] (felix.weber@hs-rm.de), Sebastian Wolff[1] (sebastian.wolff@hs-rm.de ,
Jutta Kerpen[1] (jutta.kerpen@hs-rm.de), Luisa Barkmann[2] (l.barkmann@iwar.tu-darmstadt.de)
[1] Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik, Hochschule RheinMain, Am Brückweg 26, 65428 Rüsselsheim
[2] Institut IWAR, Technische Universität Darmstadt, Franziska-Braun-Straße 7, 64287 Darmstadt

Abstract
Regenwasser von Hofflächen kann vor allem an älteren Industriestandorten unbehandelt in den Vorfluter eingeleitet werden. Von November bis Dezember 2018 wurden während dreier Regenereignisse Mischproben aus der Regenentwässerung eines kunststoffverarbeitenden Betriebs entnommen. Das Regenwasser des gesamten Betriebsgeländes wird getrennt vom Prozessabwasser in einem Regenwasserkanal gesammelt und in den Vorfluter eingeleitet. Die Proben wurden mittels automatischem Probenehmer entnommen und im Anschluss chemisch-physikalisch aufbereitet, um das Mikroplastik aus der Matrix abzutrennen. Die Mikroplastikpartikel wurden mittels µ-Ramanspektroskopie analysiert. Die Mikroplastikkonzentration lag im Bereich von 10^4 – 10^5 Partikeln m^{-3}. Anhand des ortsspezifischen Niederschlags wird der jährliche Eintrag in den Vorfluter auf 10^9 Mikroplastikpartikel geschätzt.

1. Einleitung

Das Vorkommen und die Auswirkungen von Mikroplastik (MP) in der Umwelt werden erst seit wenigen Jahren untersucht. In einer Vielzahl internationaler Studien wurde MP in terrestrischen (Liu et al. 2018; Piehl et al. 2018) und aquatischen (Mintenig et al. 2020; Schönlau et al. 2020) Umweltmedien nachgewiesen. Die ökotoxikologischen Auswirkungen von MP sind noch nicht ausreichend untersucht. In mehreren Forschungsprojekten, wie PLAWES, PLASTRAT und MikroPlaTas, werden das Verhalten von MP in der Umwelt und Effekte auf Organismen untersucht.

Aufgrund fehlender Standardisierung und der Diversität verschiedener Analyseverfahren sind Studien, die MP in der Umwelt oder Eintragspfaden (bspw. Abwasser) untersuchen, kaum miteinander vergleichbar. Im Forschungsschwerpunkt „Plastik in der Umwelt“, gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), beschäftigen sich mehrere Verbundprojekte mit der Entwicklung und Harmonisierung von Analyseverfahren für MP.

MP kann mittels thermoanalytischer (z. B. Pyrolyse GC-MS, Dynamische Differenzkalorimetrie) und spektroskopischer Methoden (z. B. FTIR, µ-Ramanspektroskopie) qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden (Becker et al. 2020; Müller et al. 2019). Spektroskopische Methoden bestimmen die Polymerart, Partikelkonzentration und -morphologie (Braun et al. 2018). Aus ökotoxikologischer Sicht sind diese Informationen notwendig, da die in höheren Konzentrationen auftretenden kleinen Mikroplastikpartikel (MPP) < 100 µm (Wolff et al. 2019; Mintenig et al. 2017; Vollertsen und Hansen 2017) für die Risikobewertung wichtig sind. Sehr kleine MPP (< 1 µm) haben bspw. ein höheres Gefährdungspotential, da diese in der Lage sind, Zellwände zu passieren (Zauner et al. 2001).

Spektroskopische Methoden sind durch Probenaufbereitung und Analysedauer zeitaufwendig (Anger et al. 2018; Braun et al. 2018). Das MP muss aus der Probenmatrix abgetrennt werden, da anorganische und biologisch-organische Störstoffe die Messung verhindern können. Biologisch-organische Matrixbestandteile führen bspw. bei der Ramanspektroskopie zu Fluoreszenzspektren, die Polymerspektren überlagern und ihre Identifikation verhindern können (Ribeiro-Claro et al. 2017). Der Aufschluss biologisch-organischer Matrixbestandteile kann oxidativ (Wolff et al. 2019) oder enzymatisch-oxidativ (Löder et al. 2017) erfolgen.

Anorganische Partikel (z. B. Sand, Metall, Glas) können MPP auf dem Analysefilter verdecken und müssen in einer Dichteseparation abgeschieden werden. In dieser sedimentieren sie durch ihre höhere Dichte gegenüber einem Dichtetrennmedium. Gängige Kunststoffarten (z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat) besitzen eine niedrigere Dichte als das Dichtetrennmedium und schwimmen auf.

Die Herausforderungen bei der Probenaufbereitung sind, das MP bei der Behandlung durch oxidative Chemikalien nicht zu zerstören und keine Partikel bei Überführungsschritten zu verlieren. Besonders bei MPP < 20 µm ist die Adsorption an Oberflächen so stark, dass einfaches Spülen mit Wasser nicht ausreicht, um sie abzulösen (Wolff et al. 2019). Weiterhin müssen umfangreiche Maßnahmen zur Vermeidung der Verunreinigung der Proben durch Eintrag von MP aus der Luft oder Laborchemikalien getroffen werden.

Oftmals wird bei FTIR- und Ramanspektroskopie nur ein geringer Prozentsatz der Probe gemessen (Filterteilfläche), welcher auf die Gesamtprobe hochgerechnet wird (Tong et al. 2020; Wolff et al. 2019; Pivokonsky et al. 2018; Oßmann et al. 2018). Diese Vorgehensweise ist notwendig, um die Analysedauer zu reduzieren. Die Hochrechnung kann zu Mehr- oder Minderbefunden führen (Tong et al. 2020; Wolff et al. 2019).

Mittels thermoanalytischer Methoden lassen sich die Massenkonzentrationen einzelner Polymere und des gesamten MP in einer Probe bestimmen. Thermoanalytische Methoden sind

weniger zeitintensiv als spektroskopische, da eine umfangreiche Probenaufbereitung nicht erforderlich ist (Primpke et al. 2020). Kleine Partikel müssen nicht quantitativ überführt werden, da diese im Vergleich zu größeren Partikeln eine vernachlässigbar geringe Masse aufweisen. Ein sphärisches Partikel mit einem Durchmesser von 100 µm hat bspw. die gleiche Masse wie tausend 10 µm große Partikel gleicher Form und Dichte und ein 1000 µm großes Partikel entspricht der Masse von hunderttausend 10 µm großen Partikeln.

Im Rahmen von „Plastik in der Umwelt" werden im Verbundprojekt EmiStop industrielle Eintragspfade von MP in die Umwelt identifiziert. Die Untersuchungen fokussieren sich auf Prozessabwasser/Regenwasser von Kunststoffherstellern und -weiterverarbeitern und Abwasser aus industriellen Kläranlagen mit mehreren Einleitern.

Im Folgenden wird die Untersuchung der Regenentwässerung eines kunststoffverarbeitenden Betriebs mittels µ-Ramanspektroskopie als Teilergebnis aus dem Projekt EmiStop vorgestellt.

2. Untersuchung der Regenentwässerung eines kunststoffverarbeitenden Betriebs

Eine durch die Inter3 GmbH durchgeführte Delphi-Befragung von 42 Unternehmen aus der Kunststoffindustrie und -logistik zeigte, dass lt. Einschätzung der befragten Betriebe die Regenentwässerung zu 16 % für MP-Emissionen aus der Industrie verantwortlich gemacht wird (Barkmann et al. 2020). Bisher existieren keine Studien, die die MP-Emissionen durch Regenentwässerung von Industriebetrieben untersuchten. Um erste Erkenntnisse über Regenwasser als Emissionspfad zu gewinnen, wurde die Regenentwässerung eines Herstellers von Kunststoffgranulaten stichprobenartig analysiert. In einer vorangegangenen Studie wurde bereits die MP-Abscheideleistung der Prozesswasserbehandlung dieses Betriebs mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie quantifiziert (Bitter und Lackner 2020). Produktion und Verpackung von Granulaten finden meist in Werkshallen statt. Auf den asphaltierten, nicht überdachten Außenflächen werden Geräte aus der Produktion und Abfüllung von Granulaten gelagert. Zwischen Werkshallen und Außengelände herrscht Fahrzeugverkehr. Die Außenflächen werden zweiwöchig mit einer Kehrmaschine gereinigt. Regenwasser wird auf dem gesamten Betriebsgelände (ca. 23.000 m^2) über ein separates System erfasst und unbehandelt in den Vorfluter eingeleitet. Der durchschnittliche jährliche Niederschlag liegt bei ca. 600 l m^{-2}.

2.1 Material und Methoden

2.1.1 Probenahme

Die Proben wurden als Mischproben aus Regenwasserkanälen des Betriebsgeländes entnommen. Mit einem automatischen Probenehmer wurden in einem Intervall von zehn Minuten Stichproben entnommen und in Glasflaschen gesammelt. Je nach Dauer des Regenereignisses dauerte die Probenahme zwischen 1 h und 5 h. Die Probenahmen fanden an drei Regenereignissen zwischen November und Dezember 2018 statt. Beim ersten Regenereignis wurde eine Doppelbestimmung mit jeweils 1 l einer Mischprobe vorgenommen, die aus dem Regenwasserkanal einer stark genutzten Verkehrsfläche (ca. 1.600 m^2) vor den Produktionshallen stammte. Beim zweiten Regenereignis wurden eine 300 ml Mischprobe aus demselben Regenwasserkanal und eine 340 ml Mischprobe aus dem Regenwasserablauf des gesamten Betriebsgeländes entnommen (ca. 23.000 m^2). Beim dritten Regenereignis wurde der Gesamt-Regenwasserablauf des Betriebsgeländes mit einer 750 ml Mischprobe beprobt.

2.1.2 Vermeidung des Eintrags von MP während der Probenaufbereitung

Die für das Analyseverfahren notwendigen Chemikalien wurden durch einen Polycarbonatfilter (1,2 µm Porenweite) filtriert. Reinstwasser wurde in einem mehrstufigen Prozess, bestehend aus Ionentauscher, Aktivkohlefilter, Umkehrosmosemembran und einem Sterilfilter (0,22 µm) hergestellt. Geräte wurden vor der Verwendung mit einer Reinigungslösung, bestehend aus nichtionischen und anionischen Tensiden gereinigt und mit Leitungswasser und Reinstwasser nachgespült. Bis zur Verwendung wurden sie mit Aluminiumfolie abgedeckt. Alle Aufbereitungsschritte wurden in einer Clean Bench durchgeführt. Mit Ausnahme von PTFE und PVDF als Dichtmaterial und Silikonschläuche bei der Probenahme sowie Laborspritzflaschen aus PFA wurden keine Kunststoffe verwendet. Diese Kunststoffe werden im beprobten Betrieb nicht hergestellt und sind nicht in der Regenwasserkanalisation verbaut. Sie gehörten nicht zu den Zielpolymeren in der Analyse und wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

2.1.3 Probenaufbereitung

Die chemische und physikalische Probenaufbereitung wurde gemäß dem von Wolff et al. (2019) beschriebenen Verfahren durchgeführt: Die Flüssigproben wurden mittels Glas-Vakuumfiltrationsapparatur durch Edelstahlrundfilter (Körpertressengewebe, 47 mm Durchmesser, 10 µm nominale Porenweite) filtriert, um Feststoffe inkl. MP aufzukonzentrieren. Die Bestimmungsgrenze wurde mit 10 µm gewählt, da Vorversuche zeigten, dass die Wiederfindungsraten für MPP < 10 µm nach dem aufwändigen Aufbereitungsverfahren keine quantitative Angabe über deren Konzentration zulassen. Zuerst erfolgte ein 24-stündiger oxidativer Aufschluss biologisch-organischer Matrixbestandteile mit H_2O_2 (c = 50 %) bei 50 °C. Anschließend wurden die Proben einer sechstägigen oxidativen Behandlung mit NaClO (c = 12 %) bei Raumtemperatur unterzogen. Die chemische Behandlung erfolgte jeweils in 1 l Bechergläsern. Während des (zeit-)intensiven Aufschlusses werden biologisch-organische Matrixbestandteile soweit oxidiert, dass Fluoreszenzeffekte während der Analyse weitgehend verhindert werden. Wolff et al. 2019 zeigten die Beständigkeit der relevanten Kunststoffe gegenüber dem Verfahren. Um eine möglichst vollständige Überführung des MP > 10 µm bei den Überführungsschritten zu erreichen, wurden die Bechergläser und Edelstahlrundfilter mit n-Hexan und Reinstwasser gespült.

Zur Entfernung anorganischer Partikel wurde eine Dichteseparation in einer $ZnCl_2$-Lösung (ρ = 1,9 gml^{-1}) mittels Zentrifugation durchgeführt. Die MP-Leichtfraktion wurde zur Analyse auf einen 1 cm^2 großen Siliziumfilter mit einer Porenweite von 10 µm überführt.

2.1.4 Blindwerte

Zur Kontrolle der Maßnahmen zur Verhinderung des Eintrags von MP wurden parallel zur Probenaufbereitung Blindwerte erstellt. Dazu wurde das gesamte Probenaufbereitungsverfahren (siehe 2.1.3) ohne Probe durchgeführt. Die Analyseergebnisse der Regenwasserproben wurden mit den Ergebnissen der Blindwerte (n = 10) verglichen. Alle Analyseergebnisse, die über der Summe des Mittelwerts und der dreifachen Standardabweichung der Blindwerte lagen, wurden als signifikant über dem Blindwert eingestuft.

2.1.5 Messung mittels µ-Ramanspektroskopie

Die Messung erfolgte nach der in Wolff et al. (2019) beschriebenen Methode mittels µ-Ramanspektroskopie. Es wurden MPP ≥ 10 µm auf 50 % der beladenen Filterfläche analysiert. Identifizierte MPP wurden mit Hilfe des Bildbearbeitungsprogramms ImageJ/Fiji vermessen. Die analysierten MPP wurden auf einen Kubikmeter Regenwasser und anhand der Niederschlagsdaten des Deutschen Wetterdienstes auf die Gesamtniederschlagsmenge je Regenereignis hochgerechnet (DWD 2019).

2.2 Ergebnisse und Diskussion

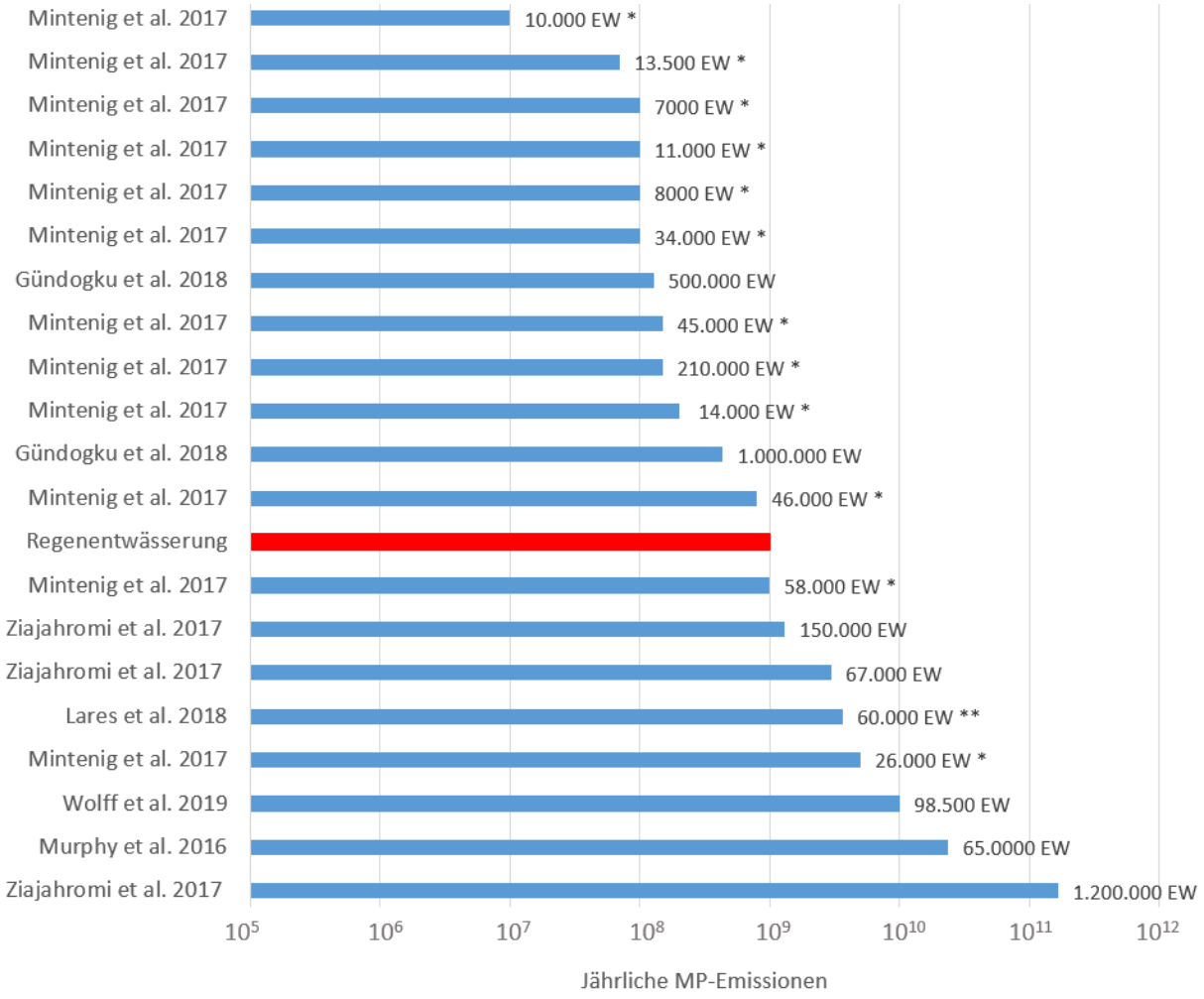
Die stichprobenartigen Untersuchungen zeigen, dass pro Regenereignis mindestens 10^6 MPP emittiert werden (Tab. 1).

Tabelle 1: MPP-Konzentration im Regenwasserablauf und geschätzte MPP-Emission je Regenereignis

	Probenahmestelle	**Konzentration in Regenwasser** [MPP m^{-3}]	**Emission je Regenereignis** [n_{MPP}]
Regenereignis 1	Ablauf Verkehrsfläche	$5{,}1\times10^5$	min. $3{,}6\times10^6$
Regenereignis 2	Ablauf Verkehrsfläche	$4{,}4\times10^5$	$1{,}7\times10^7$
	Ablauf gesamtes Betriebsgelände	$1{,}2\times10^5$	
Regenereignis 3	Ablauf gesamtes Betriebsgelände	$4{,}8\times10^4$	$8{,}9\times10^6$

Kommunale Kläranlagen gelten als wichtiger Eintragspfad von MP in die Umwelt (Sol et al. 2020). Sie emittieren zwischen 10^7 (Mintenig et al. 2017) und 10^{11} MPP (Ziajahromi et al. 2017) pro Jahr. Es besteht keine Korrelation zwischen Einwohnerwerten (EW) und MP-Emissionen. Dies kann an unterschiedlichen Analysemethoden und Bestimmungsgrenzen der Studien liegen. Zur Vergleichbarkeit wurden nur Studien mit spektroskopischen Methoden und Bestimmungsgrenzen von 10 – 55 µm berücksichtigt. Eine Beschränkung auf Studien mit identischen oder ähnlichen Analyseverfahren ist aufgrund der mangelnden Standardisierung der MP-Analytik und der geringen Anzahl an Studien nicht möglich. Daneben können die Anzahl der Reinigungsstufen und orts- oder länderspezifische Faktoren Einfluss haben. Besonders industrielle Einleiter können zur Erhöhung der MP-Emission einer kommunalen Kläranlage führen. Bitter und Lackner (2020) zeigten, dass in eine kommunale Kläranlage eingeleitetes, vorbehandeltes Prozesswasser noch stark mit MP belastet sein kann.

Ausgehend vom Mittelwert der MPP-Konzentrationen im Regenwasserablauf des gesamten Betriebsgeländes und dem jährlichen Niederschlag von 600 l m^{-2} wird die jährliche Emission durch die Regenentwässerung auf 10^9 MPP geschätzt. Damit liegt die Gesamtemission der Regenentwässerung im Bereich kommunaler Kläranlagen mit mehreren zehn- bis hunderttausend EW (Abb. 1).



* EW nach OOWV 2020
** Schätzung nach Statistics Finland 2020

Abbildung 1: Jährliche MP-Emissionen kommunaler Kläranlagen (blau) und Emission durch Regenentwässerung des beprobten kunststoffverarbeitenden Betriebs (rot)

Sieben verschiedene Polymere wurden in den Regenwasserproben nachgewiesen. Die Anzahl an MPP der in der Probenaufbereitung verwendeten Polymere (siehe 2.1.2) lag nicht über dem Blindwert. MPP der Größenfraktion 10 – 50 µm sind mit rund 55 % am häufigsten vertreten, MPP der Größenfraktionen 50 – 100 µm machen 25 % aus, 100 – 500 µm 20 % (Abb. 2). Im Regenwasserablauf wurden keine MPP > 500 µm nachgewiesen. Granulate haben i.d.R. Durchmesser von 2000 – 3000 µm. Auf den Hofflächen des Betriebs kommt es zu Granulatverlusten. Es wird davon ausgegangen, dass es durch geringe Strömungsgeschwindigkeiten im Regenwasserkanal zum Absetzen von Granulaten und MPP > 500 µm kommen kann. Es ist wahrscheinlich, dass diese nur bei Starkregenereignissen weggespült und emittiert werden.

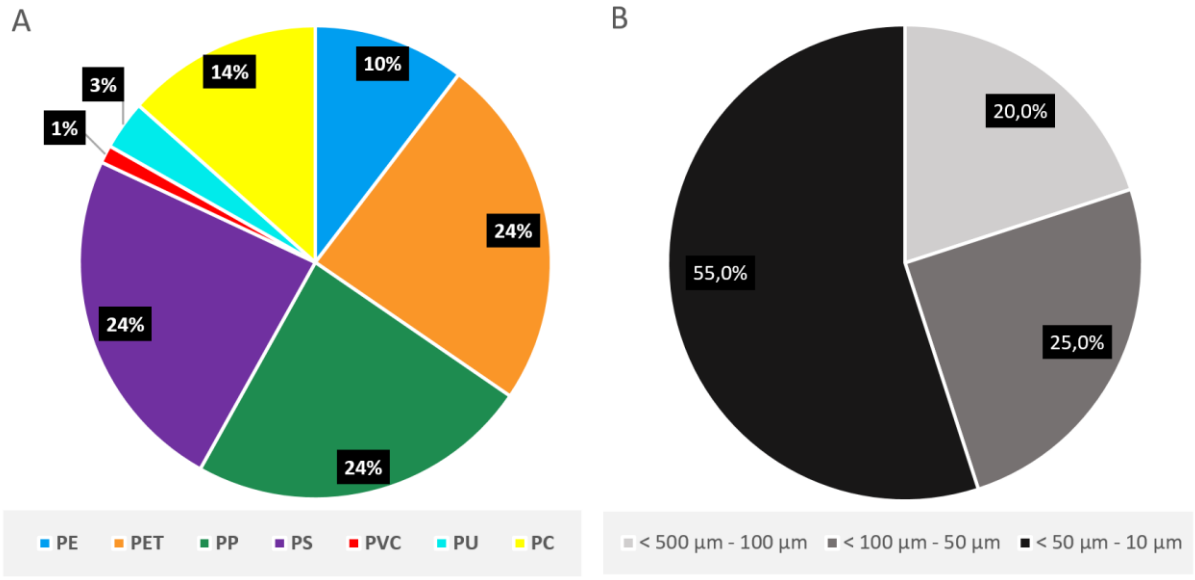


Abbildung 2: Prozentualer Anteil von Polymeren (A) und Größenverteilung der MPP (B) in den Regenwasserproben

Die Größenverteilung der detektierten MPP unterscheidet sich nach Kunststoff. MPP aus PP, PS und PC die zusammen ca. 62% der detektierten Polymere ausmachen, sind zum Großteil < 50 µm (siehe Abb. 3).

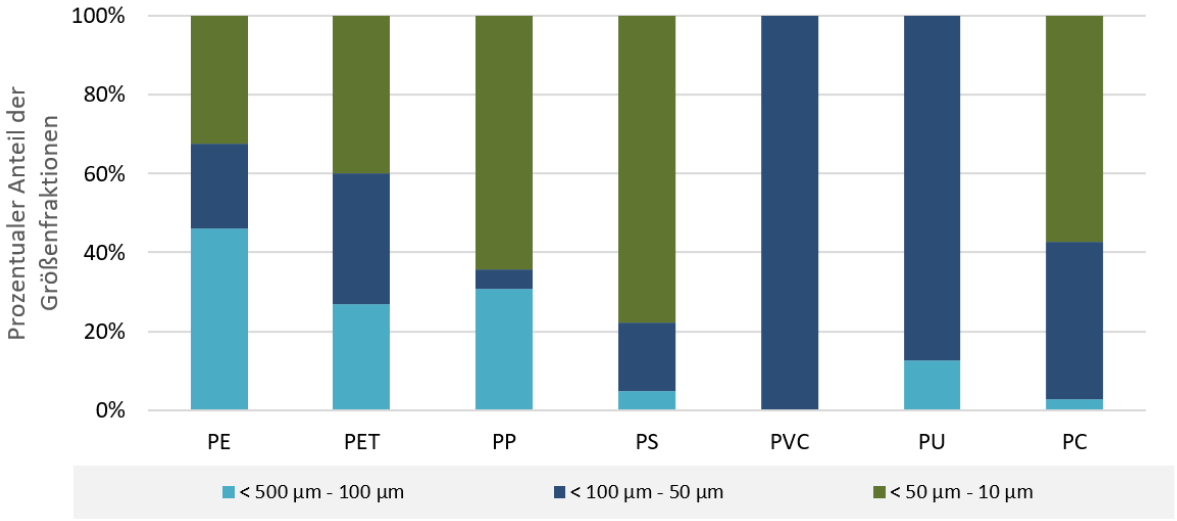


Abbildung 3: Größenverteilung der MPP nach Kunststoffart

Die vorgestellten Ergebnisse sind aufgrund ihres Stichprobencharakters nicht repräsentativ. Die Ergebnisse der Delphi-Befragung werden dennoch bestätigt. Die Regenentwässerung ist ein relevanter industrieller Eintragspfad von MP in Gewässer. Dies gilt häufig für ältere Betriebe mit Trennkanalisation ohne Regenwasseraufbereitung. Niederschlagswasser (= Abwasser; Siehe (1) 2. § 54 WHG) ist so zu beseitigen, dass das Wohl der Allgemeinheit nicht beeinträchtigt wird (siehe (1) § 55 WHG). Nach § 57 (1) WHG darf eine Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser in ein Gewässer (Direkteinleitung) nur erteilt werden, wenn die Menge und die Schädlichkeit des Abwassers so geringgehalten werden, wie es nach Stand der Technik möglich ist. Es sollte geprüft werden, ob dies z.B. bei Hofentwässerungen der Fall ist, wenn Kunststoffe im Hof umgefüllt oder gelagert werden.

2.3 Ausblick

Weitere Untersuchungen von MP-Emissionen durch Regenentwässerung sollten folgen. In kommunalen Kläranlagen sollte der Ablauf von Regenüberlaufbecken beprobt werden. Meteorologische Parameter (Niederschlagsverteilung, Trockenperioden, Starkregenereignisse) müssen in Probenahmekonzepte eingebunden werden, um verlässliche Aussagen über die jahreszeitliche Verteilung und Spitzenereignisse der Emissionen treffen zu können.

Danksagung
Die Autoren danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Förderung dieser Studie, welche im Rahmen des Verbundprojekts „EmiStop“ (Fördernummer: 02WPL1444C) Teil des Forschungsschwerpunktes „Plastik in der Umwelt“ ist. Weiterer Dank geht an den Industriebetrieb für die uneingeschränkte Unterstützung zur Durchführung der Untersuchungen.

Literaturverzeichnis

Anger, P.; von der Esch, E.; Baumann, T.; Elsner, M.; Niessner, R.; Ivleva, N. P. (2018): Raman microspectroscopy as a tool for microplastic particle analysis. In: Trends in Analytical Chemistry 109, S. 214. DOI: 10.1016/j.trac.2018.10.010.

Becker, R.; Altmann, K.; Sommerfeld, T.; Braun, U. (2020): Quantification of microplastics in a freshwater suspended organic matter using different thermoanalytical methods – outcome of an interlaboratory comparison. In: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, S. 104829. DOI: 10.1016/j.jaap.2020.104829.

Bitter, H.; Lackner, S. (2020): First quantification of semi-crystalline microplastics in industrial wastewaters. In: Chemosphere 258, S. 127388. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127388.

Braun, U.; Jekel, M.; Gerdts, G.; Reiber, J. (2018): Mikroplastik-Analytik. Probenahme, Probenaufbereitung und Detektionsverfahren. Diskussionspapier. Hg. v. PlastikNet.

DWD Climate Data Center (CDC): Aktuelle stündliche Stationsmessungen der Niederschlagshöhe für Deutschland, Qualitätskontrolle noch nicht vollständig durchlaufen, Version recent. Unter https://cdc.dwd.de/portal/ , abgerufen am 10.01.2019.

Gündoğdu, S.; Çevik, C.; Güzel, E.; Kilercioğlu, S. (2018): Microplastics in municipal wastewater treatment plants in Turkey: a comparison of the influent and secondary effluent concentrations. In: Environmental Monitoring and Assessment 190 (11), S. 1596. DOI: 10.1007/s10661-018-7010-y.

Lares, M.; Ncibi, M.; Sillanpää, M.; Sillanpää, M. (2018): Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. In: Water Research 133, S. 236. DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.049.

Liu, M.; Lu, S.; Song, Y.; Lei, L.; Hu, J.; Lv, W. et al. (2018): Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China. In: Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987) 242 (Pt A), S. 855. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.07.051.

Löder, M. G. J.; Imhof, H.; Ladehoff, M.; Löschel, L.; Lorenz, C.; Mintenig, S. et al. (2017): Enzymatic purification of microplastics in environmental samples. In: Environmental Science and Technology, S. 14283. DOI: 10.1021/acs.est.7b03055.

Mintenig, S.; Int-Veen, I.; Loder, M.; Primpke, S.; Gerdts, G. (2017): Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. In: Water Research 108, S. 365. DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.015.

Mintenig, S.; Kooi, M.; Erich, M..; Primpke, S.; Redondo-Hasselerharm, P.; Dekker, S. et al. (2020): A systems approach to understand microplastic occurrence and variability in Dutch riverine surface waters. In: Water Research 176, S. 115723. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115723.

Müller, Y.; Wernicke, T.; Pittroff, M.; Witzig, C. S.; Storck, F. R.; Klinger, J.; Zumbülte, N. (2019): Microplastic analysis - are we measuring the same? Results on the first global comparative study for microplastic analysis in a water sample. In: Analytical and Bioanalytical Chemistry, S. 555. DOI: 10.1007/s00216-019-02311-1.

Murphy, F.; Ewins, C.; Carbonnier, F; Quinn, B. (2016): Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment. In: Environmental Science and Technology 50 (11), S. 5800–5808. DOI: 10.1021/acs.est.5b05416.

Oldenburgisch-Ostfriesischer Wasserverband (OOWV): Kläranlagen. Unter https://www.oowv.de/wissen/abwasser/abwasserentsorgungsgebiete-und-klaeranlagen/ , abgerufen am 11.08.2020.

Oßmann, B.E.; Sarau, G; Holtmannspötter, H.; Pischetsrieder, M; Christiansen, S. H.; Dicke, W. (2018): Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water. In: Water Research 141, S. 307. DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.027.

Piehl, S.; Leibner, A.; Löder, M. G. J.; Dris, R.; Bogner, C.; Laforsch, C. (2018): Identification and quantification of macro- and microplastics on an agricultural farmland. In: Scientific Reports 8 (1), S. 17950. DOI: 10.1038/s41598-018-36172-y.

Pivokonsky, M.; Cermakova, L.; Novotna, K; Peer, P; Cajthaml, T.; Janda, V. (2018): Occurrence of micro-plastics in raw and treated drinking water. In: The Science of the Total Environment 643, S. 1644. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.102.

Primpke, S.; Christiansen, S. H.; Cowger, W.; de Frond, H.; Deshpande, A.; Fischer, M. et al. (2020): Critical assess-ment of analytical methods for the harmonized and cost efficient analysis of microplastics. In: Applied Spectroscopy, S. 3702820921465. DOI: 10.1177/0003702820921465.

Ribeiro-Claro, P.; Nolasco, M. M.; Araújo, C. (2017): Characterization of microplastics by Raman spectroscopy. In: Teresa A. P.; Rocha-Santos und Armando C. Duarte (Hg.): Characterization and analysis of microplastics, Bd. 75. Amsterdam: Elsevier (Comprehensive Analytical Chemistry / Series editor: D. Barceló; Volume 75), S. 119.

Schönlau, C.; Karlsson, T. M.; Rotander, A.; Nilsson, H.; Engwall, M.; van Bavel, B.; Kärrman, A. (2020):

Microplastics in sea-surface waters surrounding Sweden sampled by manta trawl and in-situ pump.
In: Marine Pollution Bulletin 153, S. 111019.
DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111019.

Sol, D.; Laca, A.; Laca, A.; Díaz, M. (2020): Approaching the environmental problem of microplastics: Importance of WWTP treatments.
In: The Science of the Total Environment 740, S. 140016.
DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140016.

Statistics Finland's PxWeb databases: 11ra -- Key figures on population by region, 1990-2019, Mikkeli Population 31. Dec 2019. Unter http://pxnet2.stat.fi/PXWeb/pxweb/en/StatFin/StatFin__vrm__vaerak/statfin_vaerak_pxt_11ra.px/ , abgerufen am 11.08.2020.

Tong, H.; Jiang, Q.; Hu, X.; Zhong, X. (2020): Occurrence and identification of microplastics in tap water from China.
In: Chemosphere 252, S. 126493.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126493.

Vollertsen, J.; Hansen, A. A. (2017): Microplastic in Danish wastewater. Sources, occurrences and fate. Hg. v. The Danish Environmental Protection Agency (Environmental Project, No. 1906). Unter: https://pdfs.semanticscholar.org/e614/12295e14df639e812693fe77568280122d73.pdf?_ga=2.114126599.1844315712.1597311049-289684043.1597311049 , abgerufen am 13.08.2020.

Wolff, S.; Kerpen, J.; Prediger, J.; Barkmann, L.; Müller, L. (2019): Determination of the microplastics emission in the effluent of a municipal waste water treatment plant using Raman microspectroscopy.
In: Water Research X 2, S. 100014.
DOI: 10.1016/j.wroa.2018.100014.

Zauner; W.; Farrow, N.; Haines, A. (2001): In vitro uptake of polystyrene microspheres: Effect of particle size, cell line and cell density.
In: Journal of Controlled Release, S. 39.
DOI: 10.1016/s0168-3659(00)00358-8.

Ziajahromi, S.; Neale, P. A.; Rintoul, L.; Leusch, F. D. L. (2017): Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics. Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics.
In: Water Research 112, S. 93.
DOI: 10.1016/j.watres.2017.01.042.

Korrespondenzadresse
Felix Weber
Hochschule RheinMain
IUVT-Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik
Postfach 3251
65022 Wiesbaden
Tel.: 06142 898-4430
E-Mail: felix.weber@hs-rm.de

Virtuelle Mitgliederversammlung der Fachgruppe am 2. Oktober 2020

Da Corona-bedingt die für September vorgesehene Fachgruppenjahrestagung und die damit verbundene Mitgliederversammlung abgesagt werden mussten, wird der Fachgruppenvorstand für den Freitag, den 2. Oktober, 14h bis 15h, zu einer virtuellen Mitgliederversammlung einladen. Weitere Hinweise werden per Rundmail folgen.

Bericht aus dem Vorstand

Am 6. Juli 2020 traf sich der Vorstand der GDCh-Fachgruppe „Umweltchemie & Ökotoxikologie“ virtuell. Den Schwerpunkt der Sitzung bildete die Verschiebung der nächsten Fachgruppentagung ins Jahr 2021, die ursprünglich vom 9.-11. September 2020 in Emden stattfinden sollte. Zur Zeit ist der Vorstand der FG in Diskussion mit dem Vorstand der SETA GLB. Es ist derzeit geplant, dass die nächste Tagung dann weiterhin in Emden stattfinden wird. Der FG Vorstand unterstützt dies.

Weitere Themen waren die Verschiebung der Wahlen der jeweiligen Arbeitskreis-Vorsitzenden um ein Jahr und mögliche Veränderungen der Arbeitskreis-Richtlinien.

Wichtig ist dem Vorstand auch die Einbindung der Jung-Mitglieder in die Vorstandsarbeiten. Neben den gewählten Vorstandsmitgliedern wurde über eine permanente Präsenz und Mitarbeit eines Jung-Mitglieds diskutiert.

CIEL CENTER for INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL LAW

Since 1989, CIEL has used the power of law to protect the environment, promote human rights, and ensure a just and sustainable society.

With offices in Washington, DC, and Geneva, Switzerland, CIEL’s team of attorneys, policy experts, and support staff works to provide legal counsel and advocacy, policy research, and capacity building across our three program areas: Climate & Energy, Environmental Health, and People, Land, & Resources.

CIEL uses four cross-cutting legal levers for systemic change to have the greatest impact in supporting our mission and the work of partners around the world:

Promoting Environmental Democracy
The principles of environmental democracy — the rights to information, public participation, and justice — ensure that people have a meaningful say in decisions that affect them and effective ways to protect their rights. These access rights are the best way to prevent environmental harms and human rights abuses. Around the world, however, countries are increasingly limiting public participation, closing civil society spaces, and intimidating or criminalizing those who speak out in defense of their rights and environment. Strengthening systems to make environmental democracy a reality and protect environmental human rights defenders around the globe is vital to building a more just and sustainable society.

Counter-balancing Corporate Power
Corporate control of our economic and political systems has reached unprecedented levels. Around the world, multinational corporations operate with few restrictions and little accountability. They have privileged access to decision-makers, influence political and regulatory processes, and control and distort information and science that has massive health and environmental impacts. The tools available to seek justice for the harms caused by corporate activities remain limited, slow, and difficult to access. By counterbalancing corporate power and finding new ways to hold corporations accountable, we can change the incentives that lead to bad behavior and move us toward a more just and sustainable society.

Ensuring Finance Serves People and the Planet
Finance and investments flow across borders and into projects that threaten human rights, lock us into continued fossil fuel dependence, and wreak environmental havoc. By confronting problems at their financial source, we can address those threats more rapidly than through policy alone. This finance includes not only new sources of public international finance, such as climate funds, but also investments from sovereign wealth funds, public pensions, and private financial institutions. Following the money and redirecting it away from harmful investments and towards more positive outcomes for all is a critical way to affect change on a broad scale.

Strengthening International Environmental and Human Rights Law
The effectiveness of international law as a tool for change is increasingly challenged by major geopolitical shifts, the growing power of non-State actors, political backsliding within the United States and elsewhere, and reliance on voluntary approaches to address international problems. Yet experience demonstrates that global challenges demand global solutions, and while voluntary commitments can supplement binding obligations, they are not a substitute. To respond to these challenges and ensure that international law remains a vital (and viable) tool in addressing them, we must ensure that the law is effective — that it responds to existing needs, continually adapts to changing realities, and, above all, leads to real changes in policy, human behavior, and environmental outcomes.

More information at https://www.ciel.org/about-us/

Kurznachrichten

Corona-Sperren: Sauberere Luft rettet Leben

Die verringerte Luftverschmutzung durch die Maßnahmen gegen Covid-19 senkt die Zahl vorzeitiger Todesfälle und Asthmaerkrankungen bei Kindern

Die drastischen Maßnahmen im Kampf gegen das Coronavirus verhindern nicht nur viele möglicherweise tödliche Covid-19-Fälle. Der damit verbundene beispiellose wirtschaftliche Rückgang etwa im Verkehr, bei der Stromerzeugung oder in der Industrie wirkt sich auch auf die globale Luftqualität aus. Die sauberere Luft hat wiederum einen positiven Effekt auf die menschliche Gesundheit, wie ein internationales Wissenschaftlerteam ermittelte: weniger Luftverschmutzung führt zu weniger vorzeitigen Todesfällen vor allem unter Erwachsenen und Asthmaerkrankungen bei Kindern.

„Wir schätzen, dass schon in den ersten zwei Wochen der Lockdowns weltweit etwa 7400 vorzeitige Todesfälle und 6600 Fälle von Asthma bei Kindern vermieden wurden“, sagt Jos Lelieveld, Direktor am Max-Planck-Institut für Chemie und einer der Autoren einer kürzlich veröffentlichten Studie. Ausgewertet wurden jeweils die ersten zwei Wochen der Lockdowns in den jeweiligen Ländern. Allein in China und Indien wurden als Folge der geringeren Feinstaubwerte etwa 1400 bzw. 5300 vorzeitige Todesfälle vermieden. Da beide Länder sowohl die höchsten Verschmutzungswerte als auch die höchste Bevölkerungsdichte haben, profitieren sie am deutlichsten von den Schadstoffrückgängen. Luftverschmutzung, insbesondere mit Feinstaub belastete Luft führt zu Atemwegs- und Herzkreislauferkrankungen und beeinflusst dadurch die Zahl vorzeitiger Todesfälle.

Die Coronakrise verdeutlicht die Bedeutung der globalen Luftverschmutzung

Die Forscher schätzen auch, dass weltweit 780.000 vorzeitige Todesfälle unter Erwachsenen und 1,6 Millionen Asthmafälle bei Kindern vermieden werden könnten. Die Voraussetzung wäre allerdings, dass die Schadstoffkonzentrationen in der Luft bis zum Ende des Jahres weiterhin niedrig blieben.

Originalarbeit:
https://www.medrxiv.org/content/10.1101/2020.04.10.20060673v1

Pressemitteilung (gekürzt), MPI für Chemie, Mainz, 28. APRIL 2020
Vollständiger Text:
https://www.mpic.de/4655010/corona-lockdowns-cleaner-air-saves-lives?c=3477744

EFSA: Peer review of the pesticide risk assessment for the active substance sulfoxaflor

Abstract. The conclusions of EFSA following the peer review of the initial risk assessment carried out by the competent authority of the co‐rapporteur Member State, the Czech Republic, for the pesticide active substance sulfoxaflor are reported. The context of the peer review was that requested by the European Commission following the submission and evaluation of confirmatory ecotoxicology data. The conclusions were reached on the basis of the evaluation of the representative uses of sulfoxaflor as an insecticide on fruiting vegetables (field and greenhouse application), cucurbits (field and greenhouse application), spring and winter cereals (field application) and cotton (field application). The reliable endpoints concluded as being appropriate for use in regulatory risk assessment, derived from the available studies and literature in the dossier peer reviewed, are presented. For the field and non‐permanent structure greenhouses, a high risk to honeybees and bumble bees was identified related to some pertinent scenarios (treated crop scenario except after flowering period, weed scenario, field margin scenario). A low risk was concluded for honeybees, bumble bees and solitary bees in case of permanent structure greenhouse provided the low exposure in such scenarios. The European Commission mandated EFSA to complete the assessment of the spray drift reducing measures necessary to protect bumblebees and solitary bees in field margins from exposure to sulfoxaflor and to complete the assessment of the risk to bees from puddle water.

Download: https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6056

Report von UNICEF und Pure Earth: 800 Mio. Kinder von Bleivergiftung betroffen

Laut einem aktuellen Bericht von UNICEF und der Umweltorganisation Pure Earth sind Kinder in großem und bisher unbekanntem Ausmaß von Bleivergiftungen betroffen. Dem Bericht zufolge weist eins von drei Kindern – rund 800 Millionen Kinder weltweit – eine Bleibelastung im Blut von mindestens 5 Mikrogramm pro Deziliter auf, ein Grenzwert, der Handeln erfordert. Rund die Hälfte der betroffenen Kinder lebt in Südasien.

Der Bericht „The Toxic Truth“ macht deutlich, dass Blei als Nervengift die Entwicklung des Gehirns von Kindern irreparabel schädigt. Weil Blei das Gehirn schädigt, bevor es sich voll entwickeln konnte, hat es besonders auf Babys und Kindern unter fünf Jahren gefährliche Auswirkungen. Bleibelastung

kann zu lebenslangen neurologischen, kognitiven und physischen Beeinträchtigungen führen.
Die Bleiexposition im Kindesalter wird auch mit psychischen Gesundheitsproblemen und Verhaltensauffälligkeiten sowie einem Anstieg von Kriminalität und Gewalt in Verbindung gebracht. Laut dem Bericht leiden ältere Kinder unter schwerwiegenden Folgen wie beispielsweise einem höheren Risiko für Nierenschäden und Herz-Kreislauf-Erkrankungen im späteren Leben.

Der Bericht weist darauf hin, dass das informelle und nicht standardmäßige Recycling von Blei-Säure-Batterien eine Hauptursache für Bleivergiftungen bei Kindern in Ländern mit niedrigem und mittlerem Einkommen ist, in denen sich die Zahl von Fahrzeugen seit dem Jahr 2000 verdreifacht hat. Die zunehmende Verbreitung von Fahrzeugen in Verbindung mit unzureichenden Vorschriften und Infrastruktur zum Recycling von Fahrzeugbatterien hat dazu geführt, dass rund 50 Prozent der Blei-Säure-Batterien im informellen Sektor ohne Einhaltung von Schutzmaßnahmen recycelt werden.

Der Bericht “The Toxic Truth” basiert auf einer Analyse der Bleiexposition von Kindern, die vom Institute of Health Metrics Evaluation (IHME) durchgeführt und als verifizierte Studie zur Veröffentlichung im Fachmagazin Environmental Health Perspectives freigegeben wurde.

Der Bericht beinhaltet Fallstudien aus fünf Ländern, in denen Kinder von Bleivergiftungen und anderem giftigen Schwermetallabfall betroffen sind: Kathgora, Bangladesch; Tiflis, Georgien; Agbogbloshie, Ghana; Pesarean, Indonesien; und Morelos, Mexiko.

Link zur UNICEF-Pressemitteilung vom 30.07.2020:
https://www.unicef.de/informieren/aktuelles/presse/2020/bleivergiftung/222782

Download des Berichts „The toxic truth“:
https://www.unicef.org/reports/toxic-truth-childrens-exposure-to-lead-pollution-2020

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Nitratwerte im Grundwasser sinken leicht ab – Phosphorbelastung von Flüssen und Seen bleibt unverändert

Der Zustand des Grundwassers in Deutschland hat sich leicht verbessert. Die Anzahl der Meßstellen, bei denen der EU-weite Nitrat-Grenzwert im Grundwasser überschritten wird, ist seit 2016 leicht gesunken. Die hohen Konzentrationen von Pflanzennährstoffen in den Küsten- und Meeresgewässern von Nord- und Ostsee sind aber noch zu hoch. Das zeigen die Daten des aktuellen Nitratberichtes 2020, den das Bundesumwelt- und das Bundeslandwirtschaftsministerium alle vier Jahre erstellen. Der Grenzwert der EU-Nitratrichtlinie zum Schutz des Grundwassers vor Nitrat wird an einem Viertel der Meßstellen weiterhin nicht eingehalten. Die neue Düngeverordnung, die mit einer paßgenauen Ausweisung belasteter Gebiete und mehr Verursachergerechtigkeit einher geht, wird zu weniger Nitratbelastung führen.

Grundwasser: An 26,7 Prozent der Meßstellen des EU-Nitratmeßnetzes lagen die Nitrat-Konzentrationen zwischen 2016 und 2018 im Mittel über dem EU-Nitratgrenzwert von 50 mg/l. Im vorherigen Berichtszeitraum (2012 bis 2015) betrug dieser Anteil noch 28,2 Prozent, so dass im Vergleich eine leichte Verbesserung festzustellen ist. Insbesondere bei den sehr hoch belasteten Grundwasser-Meßstellen verringerten sich die Nitratkonzentrationen teilweise. Trotz der Grenzwertüberschreitung an rund einem Viertel der Meßstellen, zeigt sich jedoch insgesamt eine positive Entwicklung der Nitratkonzentrationen, da es mehr Meßstellen mit einem abnehmenden Trend der Konzentrationen gibt, als Meßstellen, an denen ein Trend zu zunehmenden Konzentrationen vorhanden ist.

Fließgewässer und Seen: An der Mehrzahl der Meßstellen für die Fließgewässer und Seen gingen die Nitratkonzentrationen in den Jahren 2016 bis 2018 – im Vergleich zum ersten Erhebungszeitraum 1991 bis 1994 – zurück. Die Phosphorkonzentrationen an allen Seen und Fließgewässermeßstellen bleiben nahezu konstant. Hier stiegen die Konzentrationen nur minimal an. Allerdings lassen sich bereichsweise nach wie vor Eutrophierungserscheinungen in einigen Oberflächengewässern beobachten – also Nährstoffüberangebot und infolgedessen ein unkontrolliertes Algen- und Pflanzenwachstum vor allem in den Sommermonaten. Das geht vor allem auf zu hohe Phosphorkonzentrationen zurück. Betrachtet man das Qualitätsziel der Nitratrichtlinie von 50 mg/l Nitrat so wird dieses an allen untersuchten Fließgewässermeßstellen eingehalten.

Küsten- und Meeresgewässer: Die Küsten- und Meeresgewässer unterliegen trotz reduzierter Nährstoffeinträge einer hohen Eutrophierungsbelastung: Die Nitratkonzentrationen sind küstennah am höchsten und nehmen zur offenen See hin ab, da die Einträge vom Land aus erfolgen und zur See hin verdünnt werden.

Die Bewertung der Meßwerte der deutschen Küsten- und Meeresgewässer in Nord- und Ostsee erfolgt im Nitratbericht nach der EU-Nitratrichtlinie sowie der aussagekräftigeren EU-Wasserrahmenrichtlinie und der EU-Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie.

Gekürzte Pressemitteilung des BMU vom 9.07.2020
Vollständiger Text und Zugriff auf den Nitratbericht:
https://www.bmu.de/pressemitteilung/nitratwerte-im-grundwasser-sinken-leicht-ab-phosphorbelastung-von-fluessen-und-seen-bleibt-unveraend/

ECHA's Committee for Risk Assessment (RAC) backs restricting intentional uses of microplastics

Helsinki, 10 June 2020 – RAC has adopted its opinion on ECHA's proposal to restrict the use of microplastics that are intentionally added to products on the EU/EEA market, in concentrations of more than 0.01 % weight by weight. The proposal was considered appropriate for reducing releases to the environment.

In its opinion, the committee recommended the following:

- Biodegradable polymers: ECHA's proposal set out specific test methods and pass criteria for identifying biodegradable polymers, which are excluded from the restriction. RAC wanted to see greater evidence that microplastics are biodegradable in the environment (e.g. soils, marine environment, freshwater).
- Use of microplastics as infill material on artificial turf pitches: RAC recommended a complete ban after a transition period of six years as there was incomplete information on the effectiveness of risk management measures. A ban would also be more effective than risk management measures in preventing environmental releases in the long term.
- The definition of 'a microplastic': ECHA proposed a lower size limit of 100 nanometres for a microplastic as analytical methods for detecting microplastics in products (i.e. mixtures) are still in development. RAC recommended that a lower size limit is not necessary as the potential restriction can also be enforced in other ways, such as by looking at raw materials in supply chains.

Background

In January 2019, ECHA proposed a wide-ranging restriction on intentional uses of microplastics in products placed on the EU/EEA market to avoid or reduce environmental pollution. Currently, the releases of intentionally added microplastics in the EU/EEA are estimated to be around 42 000 tonnes a year. Additional releases from infill material used in artificial turf pitches could amount to 16 000 tonnes per year. The proposed restriction would prevent more than 90 % of these releases, or 500 000 tonnes of microplastic releases over a 20-year period.The restriction proposal was developed in the context of the EU Plastics Strategy, which aims at circular plastics economy and contributes to reaching the 2030 sustainable development goals, the global climate commitments and the EU's industrial policy objectives.

ECHA/NR/20/19 (short version) / Link to the complete document:
https://echa.europa.eu/-/rac-backs-restricting-intentional-uses-of-microplastics

JPI-Oceans International Research Project: MICROPLASTIX (2020 - 2023)

Integrated approach to the fate of Microplastics (MPs) towards healthy marine ecosystems

MicroplastiX is an international interdisciplinary project bringing together 15 partners from 7 countries. The main goal of the project is to improve our understanding of the degradation mechanisms that affect microplastics (MPs) in environmental conditions, an issue of pressing urgency on which there is still relatively scarce information.

MicroplastiX focuses on how weathering and degradation affect plastic materials, causing them to fragment into smaller pieces. Because degradation processes are not uniform, addressing this issue is particularly relevant to assess, estimate and monitor microplastics abundances, hot-spots, distribution patterns and pathways from land sources to the ocean. The line of thought in MicroplastiX is to identify the "missing plastics" in the environment by sampling water (surface and column), sediments (intertidal and benthic) and biota (pelagic, demersal and benthic) in different habitats and geographical areas. To advance this research field, MicroplastiX intends to establish a methodological framework based on field and laboratory experiments to gather data which will be modelled through mathematical links.

The United Nations (UN) and the Group of Seven (G7) have recognized anthropogenic marine litter and microplastics particles as items with negative effects on aquatic wildlife, on marine and freshwater ecosystems, on local economies and potentially on human health. The impact of these microscopic items on the natural environment is inducing concerns within the scientific community on the urgency of reducing the sources of continental pollution, which represent about 80% of the overall marine litter in our oceans. The progressive fragmentation of microplastics, due to processes of biocolonisation and weathering, makes their quantification and qualification in the aquatic environment even more complicated. Since plastic has the ability to adsorb persistent pollutants and act as a transport vector for invasive species, an additional goal is that of designing models to understand how pollutant adsorption and colonization rate by different species might contribute to changes in the physical-chemical behaviour of plastics.

MicroplastiX will develop a comprehensive approach that combines field data and laboratory experiments to evaluate degradation, fragmentation and interaction of microplastics with biota. All data gathered will be used in multiscale prediction

models, to provide detailed information to stakeholders on the fate and pathways from rivers to the sea.

The project covers a significant area in the North and South Atlantic oceans. The research team is already working along the North-eastern, Eastern and South-eastern coast of Brazil, the North Western and South Western coasts of Africa, in the Western coast of Ireland and the Mediterranean Sea.

Homepage: http://jpi-oceans.eu/microplastix

MicroplastiX – Teilprojekt Küstenökosysteme

Photo: Carolin Müller, ZMT

ZMT LEIBNIZ-ZENTRUM für Marine Tropenforschung

Projektbeschreibung
Küstenökosysteme wie Lagunen, Flussmündungen oder die Schelfmeere sind aufgrund der Flusseinträge einer starken Belastung durch Mikroplastik (MP) ausgesetzt. In Kombination mit der stetig zunehmenden Urbanisierung der Küstenregionen ergibt sich eine immer höhere Belastung dieser biologisch und ökonomisch wichtigen Gewässer.

Lagunen und Flussmündungen sind die Tore zur MP-Verschmutzung des Ozeans. Wesentlich zum Verständnis der direkten und indirekten Auswirkungen von MP-Partikeln auf Meeresorganismen ist das Wissen um die räumliche und zeitliche Variabilität der MP-Verschmutzung.

Das Wissen über die treibenden Mechanismen der Mikroplastikverteilung und -aufnahme in wirtschaftlich wichtigen Küstenauftriebssystemen ist für das Management der Fischbestände und anderer Ökosystemleistungen für die Anrainerstaaten von größter Bedeutung.

Homepage: https://www.leibniz-zmt.de/de/forschung/wissenschaftliche-projekte/microplastix.html

Aktuelle Informationen und Texte aus dem Umweltbundesamt

UBA-Texte 86/2020: Robustheitsuntersuchung zur Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen in Böden

Im Rahmen des Vorhabens wurde der Einfluss wesentlicher Verfahrensparameter auf die Resorptionsverfügbarkeit nach der DIN 19738 durch experimentelle Untersuchungen (Robustheitsuntersuchungen) überprüft und bewertet. Letztlich wird das Ziel verfolgt, die Vorgaben der Norm anzupassen, zu präzisieren und zu modifizieren, um verlässlichere Ergebnisse zu bekommen. Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse wurde ein Ringversuch zur Validierung der aktualisierten Vorgaben der Norm für vollzugsrelevante Schadstoffe durchgeführt und ausgewertet. Die Ergebnisse dienen dem Vollzug im Bodenschutz, u.a. weil das Verfahren im Rahmen der Detailuntersuchung von Altlasten und altlastverdächtigen Flächen im Entwurf der novellierten BBodSchV vom 03.05.2017 genannt ist.
Download: https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/robustheitsuntersuchung-zur

UBA-Texte 110/2020: Anwendung von Passivsammlern in Überwachungsprogrammen gemäß WRRL und MSRL – Identifizierung von Kontaminationsschwerpunkten, Referenzstandorten und neuen Schadstoffen (AnPassa)

Im Projekt wurden Feldtests mit Passivsammlern durchgeführt, um Spurenstoffe in Flüssen zu analysieren. Die Ergebnisse zeigen, dass Passivsammler erfolgreich in der Gewässerüberwachung eingesetzt werden können, um Quellen von Kontaminationen als auch zeitliche Veränderungen von Stoffkonzentrationen aufzudecken. Die Studie bestätigt, dass mit Passivsammlern verlässlich Konzentrationen von Stoffen wie PAK bestimmt werden, gegenüber denen Muscheln in Gewässern exponiert sind. Das durchgeführte Screening auf 140 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe illustriert ein weiteres Anwendungsfeld für ereignisbezogene Messungen in landwirtschaftlich geprägten Gewässern. Der Bericht gibt darüberhinaus Empfehlungen zur praktischen Handhabung von Passivsammlern bei der Beprobung von Gewässern.
Download:
https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/anwendung-von-passivsammlern-in

UBA-Texte 114/2020: Potential SVHCs in environment and products: Measurements of the presence of potential substances of very high concern in the environment and in products

The report provides information on the occurrence of per- and polyfluorinated chemicals (PFASs) and alkylphenols (APs) in various product groups. For PFASs, the report analyses

construction materials and industrial textiles as well as the content of short-chain APs (4tPP, 4tBP) in paints, coatings and adhesives. At the same time, the occurrence of APs in surface waters was investigated in a screening. The highest concentrations of PFASs were detected in marquee and coating samples. APs were determined in the majority of the investigated preparations. The occurrence and the detection frequency of the different APs in waters shows a very diverse picture.
Download:
https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/potential-svhcs-in-environment-products

UBA-Texte 137/2020: Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen

Die Stoffgruppe der PFAS gewinnt bei der Bearbeitung von Altlasten und schädlichen Bodenveränderungen zunehmend an Bedeutung. Die vorliegende Arbeitshilfe „Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen“ unterstützt vollzugstauglich die zuständigen Behörden bei der Vorauswahl, der Bewertung und der Entscheidung für ein geeignetes und verhältnismäßiges Sanierungsverfahren, zeigt relevante Rahmenbedingungen und flankierende Maßnahmen auf. Wegen der unterschiedlichen Stoffeigenschaften der PFAS sind auch die möglichen Sanierungsverfahren einzelstoffspezifisch zu bewerten. Es werden für die in Frage kommenden Sanierungsverfahren die Vor- und Nachteile, die technischen und genehmigungsrechtlichen Voraussetzungen sowie deren Nachhaltigkeit aufgezeigt.
Download:
https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/sanierungsmanagement-fuer-lokale-flaechenhafte-pfas

UBA-Texte 145/2020: Erforschung der Ursachen für die nachgewiesene Gewässerbelastung mit Rodentiziden (PBT-Stoffe) und Erarbeitung von Risikominderungsmaßnahmen zum Schutz der aquatischen Umwelt

In vielen deutschen Städten und Kommunen werden Ratten in der Kanalisation mit antikoagulanten Rodentiziden bekämpft. In dieser Studie wurden zahlreiche Umweltproben von Flüssen und Kläranlagen, die im Verlauf von kommunalen Rattenbekämpfungsmaßnahmen gesammelt wurden, auf Rückstände der Rodentizid-Wirkstoffe untersucht. Es wurde gezeigt, dass Antikoagulanzien bei der konventionellen Abwasserbehandlung nicht vollständig eliminiert werden und sich in der Leber von Fischen anreichern. Insbesondere bei Starkregen- und Rückstauereignissen führt die gängige Praxis der Ausbringung von Fraßködern am Draht in der Kanalisation zur Freisetzung antikoagulanter Wirkstoffe in die aquatische Umwelt.
Download:
https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/erforschung-der-ursachen-fuer-die-nachgewiesene

Schadstoffe im PRTR – Situation in Deutschland – Berichtsjahre 2007 - 2018

In dieser Publikation wird ein Überblick über die Daten des deutschen PRTR (Pollutant Release and Transfer Register) gegeben. Für jeden Schadstoff werden die Anzahl der gemeldeten Betriebe und deren Freisetzungen in Luft, Wasser und Boden, sowie deren Verbringungen mit dem Abwasser übersichtlich dargestellt. Getrennt nach Industriebranchen werden Daten für das aktuelle Berichtsjahr 2018 in Tabellen und die Entwicklung seit 2007 in Diagrammen zusammengefasst. Ausführliche Informationen und Recherchemöglichkeiten zum PRTR bietet das Portal Thru.de.

UBA-Pressemitteilung: Kinder und Jugendliche haben zu viel PFAS im Blut
21 Prozent der Proben über HBM-I-Wert für PFOA – UBA arbeitet an EU-weiter Beschränkung der Stoffgruppe

In Deutschland haben Kinder und Jugendliche zwischen 3 und 17 Jahren zu viele langlebige Chemikalien aus der Stoffgruppe der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen, kurz PFAS, im Blut. Das zeigt die Auswertung der repräsentativen Deutschen Umweltstudie zur Gesundheit von Kindern und Jugendlichen, GerES V. In einem Fünftel der untersuchten Proben lag die Konzentration für Perfluoroktansäure (PFOA) über dem von der Kommission Human-Biomonitoring festgelegten HBM-I-Wert. Erst bei Unterschreitung des HBM-I-Wertes ist nach dem aktuellen Kenntnisstand eine gesundheitliche Beeinträchtigung auszuschließen.

Die Stoffgruppe der PFAS umfasst über 4.700 verschiedene Chemikalien. PFOS (Perfluoroktansulfonsäure) und PFOA (Perfluoroktansäure) - wurden in der GerES-Studie am häufigsten gefunden. Mit PFOS waren 100 Prozent aller Kinder in der Studie belastet. PFOA fand sich in 86 Prozent der insgesamt 1109 untersuchten Blutplasma-Proben. Damit liegen die Werte teilweise über den von der Kommission Human-Biomonitoring (HBM) festgelegten Schwellen. 21,1 Prozent der Proben lagen über dem HBM-I-Wert für PFOA, 7,1 % über dem HBM-I-Wert für PFOS. 0,2 Prozent der Proben überschritten den HBM-II-Wert für PFOS. Der HBM-II-Wert beschreibt eine Konzentration, ab der nach heutigem Kenntnisstand eine relevante gesundheitliche Beeinträchtigung möglich ist. Die Belastung sollte dann in jedem Fall reduziert werden.

PFAS reichern sich im menschlichen Körper an und können auch über die Muttermilch von der Mutter auf das Kind übergehen. Die GerES-V-Ergebnisse zeigen, dass gestillte Kinder höher mit PFAS belastet sind als nicht gestillte Kinder. Erhöhte Konzentrationen von PFOA und PFOS im menschlichen Blut können Wirkungen von Impfungen vermindern, die Neigung zu Infekten erhöhen, die Cholesterinwerte erhöhen und bei Nachkommen ein verringertes Geburtsgewicht zur Folge haben.

Aufgrund der Größe der Stoffgruppe ist das Verbot oder die Beschränkung von einzelnen Chemikalien nicht sinnvoll. Das UBA erarbeitet derzeit mit anderen Behörden aus Deutschland, den Niederlanden, Dänemark, Schweden und Norwegen ein weitgehendes EU-weites Verbot im Rahmen der EU-Chemikalienverordnung REACH für die gesamte Stoffgruppe.
Gekürzte UBA-Pressemitteilung Nr. 28/2020 vom 6.07.2020
Vollständige Fassung:
https://www.umweltbundesamt.de/presse/pressemitteilungen/kinder-jugendliche-haben-zu-viel-pfas-im-blut

Download der GerES V Studie:
https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1438463920300584?via%3Dihub

Die nächste Pandemie ist absehbar – Es ist Zeit, die ökologische Krise ernst zu nehmen

126 Schweizer Forschende, darunter 6 von der Eawag, wollen ihre Landsleute in der Schweiz auf einige wissenschaftliche Fakten aufmerksam machen, die Covid-19 mit der natürlichen Umwelt verbinden.

(*Gekürzte Fassung*) Die Covid-19-Pandemie war für viele unvorstellbar. Sie gab Anlass zu den schlimmsten Verschwörungstheorien. Für zahlreiche Forschende kam eine sich weit verbreitende Epidemie jedoch nicht überraschend. Darüber hinaus hatte die Weltgesundheitsorganisation (WHO) Anfang 2018 eine "Krankheit X" in die Liste der Krankheiten aufgenommen, die potenziell eine "internationale Gefahr" darstellen können. Zudem hatte sie die Regierungen dazu aufgefordert, die Prozesse, welche Massenepidemien verursachen, schon im Vorfeld zu erkennen und zu unterbinden. [...].

Pandemien sind nur ein Aspekt des globalen Wandels. Nicht weniger besorgniserregend ist das massenhafte Artensterben, ausgelöst durch die Veränderung der natürlichen Umwelt und insbesondere durch den Verlust von Lebensräumen, die Übernutzung natürlicher Ressourcen, die weitverbreitete Verschmutzung von Luft, Wasser und Böden, und die durch Treibhausgasemissionen verursachten Klimastörungen. Die Menschheit ist heute mit den Folgen ihrer eigenen Aktivitäten konfrontiert. Folgen, die sich aus unseren wirtschaftlichen und politischen Entscheidungen ergeben. Für eine nachhaltige Entwicklung sind jedoch andere Entscheidungen erforderlich, die eng mit dem Schutz und der Erhaltung der natürlichen Umwelt zusammenhängen. Wie das IPCC für das Klima, so verfügt das IPBES (The Intergovernmental Science-Policy Platform on Biodiversity and Ecosystem Services; *Anm. d. Red.*) über umfassendes Faktenwissen bezüglich Biodiversität und Ökosysteme, und berät die Regierungen der Welt bezüglich der Herausforderungen, die ihnen aus der Notwendigkeit der Erhaltung der Ökosysteme und der biologischen Vielfalt erwachsen, aber auch bezüglich der Mittel, ihnen zu begegnen. Die resultierenden Schlussfolgerungen müssen sich alle gesellschaftlichen Akteure, insbesondere auch die gewählten Politikerinnen und Politiker, aneignen, wollen sie nationale und supranationale Politiken initiieren, die diesen Herausforderungen gewachsen sind.

Dieser politische Handlungsbedarf wirft unweigerlich die Frage auf, welche Hindernisse zu überwinden sind um einen respektvollen Umgang mit der Biosphäre zu erreichen. Die Unterzeichnenden fordern die politischen Entscheidungsträger auf, unverzüglich auf die dieser dramatischen Pandemie zugrundeliegenden Faktoren einzuwirken, um zu verhindern, dass sich diese oder ähnliche Pandemien wiederholen, und sie in einen systemischen Ansatz einzubeziehen, der sowohl den Bedürfnissen aller Menschen wie auch aller anderen Lebewesen Rechnung trägt.

Als wichtigen Schritt in die Richtung des benötigten Kurswechsels empfehlen wir, innovative Massnahmen zu ergreifen, um dem Klimawandel entgegenzuwirken, die Biodiversität, die Tropen-Wälder, und andere natürliche Lebensräume an Land wie im Wasser zu schützen, und eine respektvollere Landnutzung zu fördern, sowie eine Wirtschaft, die es erlaubt, unseren ökologischen Fussabdruck signifikant zu reduzieren.

25.05.2020, Veröffentlicht auf der EAWAG-Homepage
Vollständiges Dokument und **Liste der Unterzeichner**:
https://www.eawag.ch/de/news-agenda/news-plattform/news/die-naechste-pandemie-ist-absehbar-es-ist-zeit-die-oekologische-krise-ernst-zu-nehmen/

Personalia

Unsere neuen Mitglieder

Neuaufnahmen in die Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie vom 29.05. – 13.08.2020

Allar, Catrin, FG-Eintritt: 24.06.2020

Auditore, Andrea (M.Sc.), FG-Eintritt: 17.06.2020

Dr. Bulmahn, Maren, FG-Eintritt: 25.06.2020

Dinu, Dennis, FG-Eintritt: 04.08.2020

Hübsch, Robert (B.Sc.), FG-Eintritt: 22.06.2020

Jäger, Ann Kathrin, FG-Eintritt: 10.07.2020

Koplay, Levent, FG-Eintritt: 09.06.2020

Ley, Philip, FG-Eintritt: 01.07.2020

Leyen, Louis, FG-Eintritt: 07.07.2020

Maag, Patrick (M.Sc.), FG-Eintritt: 28.07.2020

Dr. Mans, Hans Christian, FG-Eintritt: 31.07.2020

Dr. Papaianina, Olena, FG-Eintritt: 04.08.2020

Radelof, Charlotte, FG-Eintritt: 23.07.2020

Schönle, Fabian, FG-Eintritt: 19.06.2020

Schuster, Anne-Karin, FG-Eintritt: 12.08.2020

Sus, Maximilian, FG-Eintritt: 05.08.2020

Tutlewski, Angie Helena, FG-Eintritt: 20.07.2020

Geburtstage

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

Geburtstagsliste Oktober bis Dezember 2020

60 Jährige

Dr. Holger Sohn, Geburtstag: 10.10.1960

Esther Geitner (Dipl. Ing.), Geburtstag: 28.10.1960

Prof. Dr. Tunga Salthammer, Geburtstag: 05.11.1960

Dr. Ralf Kellerbauer, Geburtstag: 09.11.1960

Dr. Hans Joachim Berger, Geburtstag: 24.11.1960

Dr. Klaus Schu, Geburtstag: 23.12.1960

65 Jährige

Dr. Michael Geitner, Geburtstag: 30.11.1955

Dr. Andreas Willing, Geburtstag: 30.12.1955

70 Jährige

Bernd Geißler (Dipl. Chem.), Geburtstag: 02.10.1950

80 Jährige

Dr. Burkhard Otto Wagner, Geburtstag: 15.10.1940

Dr. Lothar Bücklers, Geburtstag: 14.11.1940

Prof. Dr. Dr.h.c. Wittko Francke, Geburtstag: 28.11.1940