



Mitteilungen der Fachgruppe

# Umweltchemie und Ökotoxikologie

Gesellschaft Deutscher Chemiker

- (Mikro-) Plastik in der Umwelt
- Neues Leben ohne Grubenwasser
- Spurenstoffe in Fließgewässern
- KOLa zur Spurenstoffentfernung
- Mining von LC-HRMS-Daten
- Bericht aus dem Vorstand
- Kurz vorgestellt:  
Marine Bioanalytische Chemie Geesthacht  
Instrumentelle Analytik Hochschule Niederrhein  
AG "Funktionelle Aquatische Ökotoxikologie"  
Landau
- Veranstaltungsankündigungen,  
Kurznachrichten und Personalien



**3/2019**

## Impressum

Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie

Herausgegeben von der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker  
[www.gdch.de/umweltchemie](http://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](mailto:fischerk@uni-trier.de)

### Abkürzung:

Mitt Umweltchem Ökotox

### Design/ Technische Umsetzung:

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

Mit Plastikmüll übersäter Strand (Quelle: sablin/ fotolia.com)

## Editorial

- 66 (Mikro-)Plastik in der Umwelt – ein persistentes Thema in der Wissenschaft?

## Originalbeiträge

- 67 **H. Rahm et al.:** Neues Leben ohne Grubenwasser?
- 72 **W. Seitz et al.:** Systematische Aufnahme der Spurenstoffbelastung eines Flusswassers im Zustrom zur Trinkwassergewinnung
- 76 **J. Funke et al.:** Amidosulfonsäure - Quantifizierung eines kleinen, hochpolaren Moleküls mit Reversed-Phase-LC-MS-MS
- 79 **O. Happel et al.:** KOLa – Kontinuierliche Ozonung mit Langsandsandfiltration für oxidative und mikrobiologische Untersuchungen an organischen Verbindungen
- 85 **T. Bader:** Data-Mining von LC-HRMS-Daten zur Bewertung von Wasseraufbereitungsprozessen

## Aus der Fachgruppe

- 89 Bericht aus dem Vorstand

## Kurz vorgestellt

- 89 Abteilung Marine Bioanalytische Chemie des Institutsbereiches Biogeochemie im Küstenmeer, Helmholtz Zentrum Geesthacht
- 91 Professur für Instrumentelle Analytik, Fachbereich Chemie, Hochschule Niederrhein
- 92 Arbeitsgruppe „Funktionelle Aquatische Ökotoxikologie“ am iES Landau

## Informationen

### Veranstaltungsankündigungen

- 94 #EnvChem2019: Advances in Environmental Chemistry, 15.10.2019, London
- 94 16<sup>th</sup> Int. Symposium on Persistent Toxic Substances, 25.-29.10.2019, Hoboken, New York
- 94 5. Perspektiventag der Fachgruppe, 20.11.2019, Dessau
- 95 22<sup>nd</sup> Conference on Atmospheric Chemistry, 12.-16.01.2020, Boston, MA, USA

### Kurznachrichten

- 95 UBA-Broschüre: Kunststoffe in der Umwelt
- 95 WHO-Studie zu Mikroplastik in Trinkwasser
- 96 Studie zum Abbauverhalten von verschiedenen Kunststofftypen
- 96 BfR: Neue gesundheitsbezogene Richtwerte für die Industriechemikalien PFOS und PFOA
- 97 Abbauprodukte von Pestiziden belasten Schweizer Grundwasser
- 97 LAWA-Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel
- 98 LfU Bericht: Per- und polyfluorierte Chemikalien in Bayern - Untersuchungen 2006 – 2018

### Nachtrag

- 98 Nachtrag zum Beitrag von T. Frische et al., Mitt. Umweltchem. Ökotox 2019, 2, S.47-50

## Personalia

- 99 Eintritte in die FG 15.05. - 25.08.2019
- 99 Geburtstage 4. Quartal 2019

## Editorial

### (Mikro-)Plastik in der Umwelt – ein persistentes Thema in der Wissenschaft?

Wem ist es noch nicht aufgefallen? Es gibt kaum eine wissenschaftliche Tagung im umweltwissenschaftlichen Bereich ohne mindestens einen Vortragsblock zum Thema Mikroplastik. Bei der SETAC Europe 2019 konnte sich der interessierte Teilnehmer täglich über Vorträge zu Monitoring, Umweltverhalten, Effektuntersuchungen von (Mikro)Plastik oder ihren Alternativen informieren. Die Tagung der SETAC GLB vom 4. bis 6.9.2019 in Landau unter Beteiligung der GDCh Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie (wir werden im nächsten Heft darüber ausführlicher berichten) wird sich ebenfalls den Mikro- und Nanopartikeln widmen und auch das GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2019 am 15.-18.9.2019 in Aachen wird mit einer Session zu Plastik in der Umwelt aufwarten, um nur ein paar der aktuellen Veranstaltungen zu benennen.

Doch was macht diese kleinen Partikel, Fragmente oder Fasern so bedeutsam? Dazu muss das Thema Mikroplastik in der Umwelt zunächst klar von dem Thema der Kunststoffabfälle in der Umwelt abgetrennt werden.

Allgemein gehören zur „Familie“ der synthetischen Polymere bzw. Plastik, wie es umgangssprachlich heißt, unterschiedliche Materialien wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polyurethan (PUR) oder Polyethylenterephthalat (PET), die zu den häufigsten Vertretern der Kunststoffe gehören. Ähnlich groß ist auch die Bandbreite der Anwendungen von Verpackungen über Bauwesen, medizinische Anwendungen, Maschinenbau, Möbel etc., Automobilindustrie und Elektronik bis hin zu Haushalt, Freizeit und Sport sowie Landwirtschaft (*Kategorien laut PlasticsEurope 2019*). So erfüllen Kunststoffe aufgrund ihrer Vielfältigkeit und Langlebigkeit wertvolle Funktionen im Alltag, aber auch in der medizinischen Anwendung und in der Industrie. Seit Beginn der industriellen Produktion in den 1950er Jahren sind daher Bedarf und Verbrauch der Kunststoffe stetig gewachsen. Im Jahr 2017 stieg die Produktion auf 348 Millionen Tonnen weltweit, davon 64.4 Millionen Tonnen in Europa. Die Kehrseite der Medaille ist jedoch, dass Kunststoffe in die Umwelt gelangen und dort aufgrund ihrer so nützlichen Eigenschaften und Langlebigkeit über Jahrzehnte, womöglich Jahrhunderte verbleiben. Dieses Problem ist kein neues und wird schon seit vielen Jahren, vor allem an den Küsten und in den Meeren, beobachtet und von NGOs angegangen. Bilder von in Fischernetzen verendeten Meerestieren oder Kadavern von Walen oder Seevögeln mit Kunststoffen im Magen kennen wir seit langem. Plastiktüten sind ebenfalls seit Jahrzehnten umstritten. Doch seit etwa 2004, mit dem Artikel „Lost at sea: Where does all the plastic go?“ von Richard Thompson et al. (*Science*), ist eine neue Dimension hinzugekommen: Mikroplastik. Diese kleinen Partikel, Fragmente und Fasern < 5 mm stammen entweder direkt aus Kosmetika oder Schleifmitteln, als sogenanntes primäres Mikroplastik, oder entstehen als sekundäres Mikroplastik durch Zerkleinerung aus größeren Kunststoffteilen durch UV-Strahlung, mechanischen Abrieb, Herauslösen aus synthetischer Kleidung beim Waschen, Reifenabrieb usw.. So ist Mikroplastik mittlerweile weltweit in zahlreichen Kompartimenten von Stränden, Meeren und Meeressedimenten über Fließgewässer und Seen bis hin zu

Böden nachgewiesen worden. Auch die Aufnahme in Organismen, die in Meeren, Gewässern, Sedimenten und Böden vorkommen, konnte in verschiedenen Studien und in unterschiedlichen experimentellen Ansätzen und in Abhängigkeit der Partikelkonzentrationen gezeigt werden. Untersuchungen zu Effekten sind jedoch häufig noch umstritten, da zum Teil sehr hohe Partikelkonzentrationen verwendet werden, da „nur“ einzelne Kunststoffmaterialien getestet wurden, da Kontrollen mit natürlichen Partikeln fehlen, Effekte von Additiven oder sorbierten Schadstoffen mit Effekten durch die Partikel selbst überlappen – und letztendlich, weil standardisierte Verfahren noch weitgehend fehlen. Hinzu kommen alternative Produkte zu Kunststoffen allgemein und Mikroplastik speziell, deren Umweltverhalten und potenzielle Effekte ebenfalls untersucht werden müssen. Die Herausforderung besteht auch weiterhin darin, dass Kunststoffe nicht eine Substanz, ein einziges Molekül sind, sondern ein Werkstoff (im Englischen „material“), der eine Mischung aus Substanzen umfasst. Auf diesen Gebieten besteht weiterhin großer Forschungsbedarf, und dies spiegelt sich in der Häufigkeit wissenschaftlicher Beiträge zum Thema (Mikro)Plastik wider. Dies hilft uns, Prozesse zu Umweltverhalten und Effekten von Mikroplastik – und assoziierten Schadstoffen – besser zu verstehen und zu quantifizieren. Mikroplastik kann außerdem ein Modellpartikel für natürliche Partikel darstellen, die bislang einen weitaus größeren Anteil in der Umwelt ausmachen.

Und was bedeutet das für das Management und potenzielle Lösungsansätze? Generell müssen wir hier, wenn wir dem Vorsorgeprinzip folgen, nicht auf weitere wissenschaftliche Ergebnisse warten: Wenn wir entscheiden, dass Kunststoffe für bestimmte Anwendungen nicht mehr wegzudenken sind, sei es aus Gründen der Energieersparnis oder aus hygienischen, gesundheitlichen Gründen, aber trotzdem nicht in die Umwelt gehören, dann muss direkt verhindert werden, dass Kunststoffe und damit auch Mikroplastik in die Umwelt gelangen. Erste Schritte dafür werden unternommen: Mikroplastik verschwindet wieder aus Kosmetika, ein Verbot von Plastiktüten wird diskutiert. Und: Das Thema Mikroplastik hat eine generelle öffentliche Aufmerksamkeit bewirkt, vielleicht als potenzielle „unsichtbare Gefahr“ in unseren eigenen Lebensmitteln, die allerdings bei vielen anderen deutlich riskanteren Schadstoffen oft vermisst wird. Und es ist ein Indikator für unseren Umgang mit Ressourcen und unsere unzureichenden Fähigkeiten in der Kunst der Kreislaufführung. Zahlreiche Kampagnen leisten hier Aufklärungsarbeit und setzen sich für Lösungsansätze ein. Die Wissenschaft bietet dazu die notwendigen grundlegenden Erkenntnisse – und darauf können wir uns schon mit der nächsten Tagung wieder freuen.

Christiane Zarfl, Stefan Hahn, Jan Schwarzbauer, Markus Telscher, Stefanie Wieck



## Neues Leben ohne Grubenwasser?

### Auswirkungen der Beendigung des Steinkohlebergbaus auf die Gewässerqualität in NRW

Harald Rahm<sup>1</sup> ([harald.rahm@lanuv.nrw.de](mailto:harald.rahm@lanuv.nrw.de)), Kerstin Plantikow<sup>1</sup> ([kerstin.plantikow@lanuv.nrw.de](mailto:kerstin.plantikow@lanuv.nrw.de)), Denise Spira<sup>2</sup> ([spira@bafg.de](mailto:spira@bafg.de)), Georg Reifferscheid<sup>2</sup> ([reifferscheid@bafg.de](mailto:reifferscheid@bafg.de)), Sabine Schäfer<sup>2</sup> ([sabine.schaefer@bafg.de](mailto:sabine.schaefer@bafg.de))

<sup>1</sup> Landesamt für Natur-, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV), Recklinghausen

<sup>2</sup> Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), Koblenz

#### Zusammenfassung

Grubenwässer aus dem Steinkohlebergbau können durch den Eintrag von (Schad-)Stoffen die chemische Gewässerqualität und den ökologischen Zustand der Oberflächengewässer beeinflussen. Durch die Beendigung des Steinkohlebergbaus wird die Grubenwasserhaltung in Deutschland neu geregelt, so dass sich auch die (Schad-)Stoffeinträge ändern werden. Dies wird vor allem in kleineren Gewässern, wie der Ibbenbürener Aa nachweisbar sein, die bislang durch die Grubenwasser-einleitungen stark geprägt waren. Wir stellen die Ergebnisse von Sondermessprogrammen zu PCB in Gruben- und Oberflächengewässern sowie Untersuchungen zu Chloridkonzentrationen und Lebensgemeinschaften in der Ibbenbürener Aa vor, die Hinweise auf mögliche Gewässerentwicklungen durch die Beendigung des Steinkohlebergbaus geben können.

#### Der Steinkohlebergbau in NRW

In Deutschland hat der Steinkohlebergbau über Jahrhunderte das Ruhrgebiet, das Tecklenburger Land und die Saarregion stark geprägt. Neben der wirtschaftlichen Bedeutung und dem formenden Einfluss auf das Landschaftsbild und die Kultur der Regionen hat der Bergbau insbesondere über die Grubenwassereinleitungen zu einer Veränderung des chemischen Zustandes von Oberflächengewässern geführt. Um sichere Arbeitsbedingungen für die Bergleute zu gewährleisten, fördert die Ruhrkohle AG (RAG) in NRW und an der Saar rund 110 Mio. m<sup>3</sup> Grubenwasser pro Jahr [1]. Die Zusammensetzung der Grubenwässer – teils aus 1000 m Tiefe - ist je nach Wasserprovinz (untertägigem Bereich) unterschiedlich. Die gehobenen Grubenwässer enthalten je nach den Gegebenheiten untertage verschiedene Mengen an Chlorid und/oder Sulfat, Ammonium, teilweise zweiwertiges Eisen und Sulfid sowie Spuren von PCB, die früher zum Brandschutz in Ölen eingesetzt wurden.

Ende 2018 wurde die Steinkohleförderung in Deutschland an den letzten beiden Bergwerken in Ibbenbüren und Bottrop (Prosper Haniel) eingestellt. Damit entfällt die Notwendigkeit, die Grubengebäude bis in große Tiefen trocken zu halten. Durch eine Neuregelung der Grubenwasserförderung kann der chemische und in Folge dessen auch der biologische Zustand vieler Gewässer verbessert werden. Dabei muss aber auch der Gewässer- und Trinkwasserschutz gewährleistet werden und eine mögliche Freisetzung von Stoffen aus eingelagertem

Bergversatzmaterial und sonstigen (Schad-)Stoffen durch die Flutung von Stollen muss berücksichtigt werden [2,3].

Im Ruhrgebiet entstünde durch einen Grubenwasseranstieg auf etwa minus 600 m ein weitestgehend durchgängiges Netzwerk von Grubenbauverbindungen, so dass die Zahl der Hebungsorte gebündelt werden kann. Von den derzeit insgesamt 18 Wasserhaltungen (Abbildung 1) in den Steinkohlenrevieren könnte die Zahl langfristig auf sieben Standorte sinken: sechs im Ruhrgebiet und einen im Tecklenburger Land [4,5,6].

Hierfür werden nun in den nächsten Jahren die Abschlussbetriebspläne durch die RAG erstellt und die wasserrechtlichen Erlaubnisverfahren durch die Bergbehörden durchgeführt. Da gemäß Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung (UVPG, [7]) das Entnehmen, Zutagefördern oder Zutageleiten von Grundwasser mit einem jährlichen Volumen  $\geq 10$  Mio. m<sup>3</sup> UVP-pflichtig ist, laufen entsprechende Prüfungen. Gutachten der RAG und der Behörden beschäftigen sich eingehend mit den Auswirkungen des Grubenwasseranstieges, ebenso die Politik und die Öffentlichkeit.

Der Grubenwasseranstieg wird mit einer deutlichen Schadstoffreduzierung sowie einer Reduzierung der Salz- und Mineralfracht in den Grubenwässern und damit in den Gewässern verbunden sein. Jedoch wird der Rhein in Summe nach wie vor fast alle geförderten Grubenwässer aufnehmen. Da in die Gewässer weiterhin auch Abwassereinleitungen erfolgen, wird abzuwarten sein, wie stark sich die Verbesserungen auswirken. In der Ibbenbürener Aa, einem kleinen Gewässer im Einzugsgebiet der Ems, lassen sich die Veränderungen durch das Ende des Bergbaues am besten verfolgen [8,9].

Im Folgenden sollen drei Aspekte des Monitorings von Grubenwässern – mit einem Fokus auf der Ibbenbürener Aa - näher betrachtet werden:

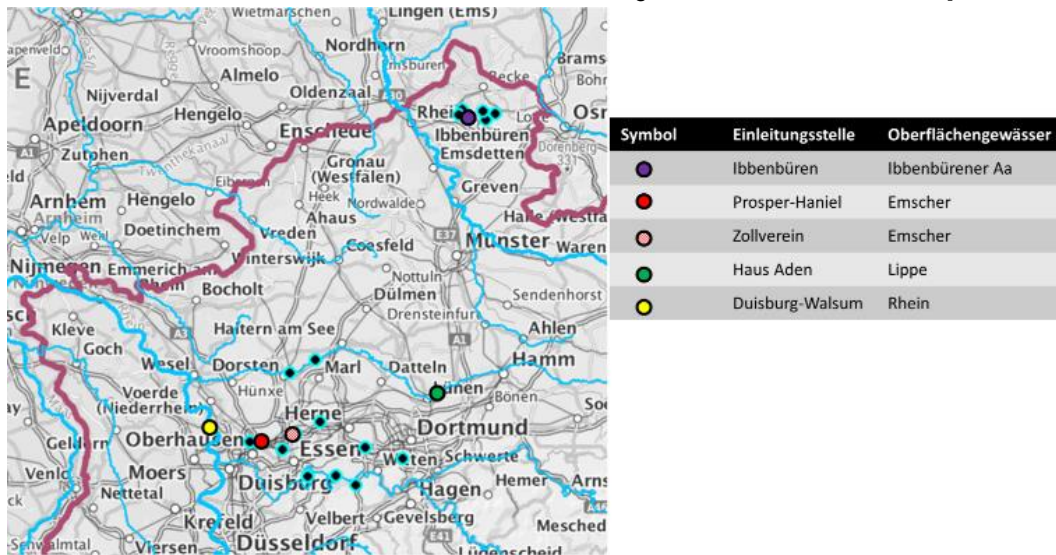
- 1.) Konzentration an PCB in verschiedenen Matrices,
- 2.) Konzentration an Chlorid und
- 3.) Zustand biologischer Untersuchungs-Komponenten.



## PCB in den Gruben- und Oberflächengewässern

Mittlerweile werden in keinem Oberflächenwasserkörper in NRW die Umweltqualitätsnormen (UQN) für PCB (20 µg kg<sup>-1</sup> Trockengewicht im Schwebstoff) überschritten. Dennoch sind PCB-Untersuchungen in Zusammenhang mit Grubenwässern wichtig, da diese die letzte bekannte PCB-Punktquelle darstellen und nach der POP-Verordnung ein Phasing out anzustreben ist.

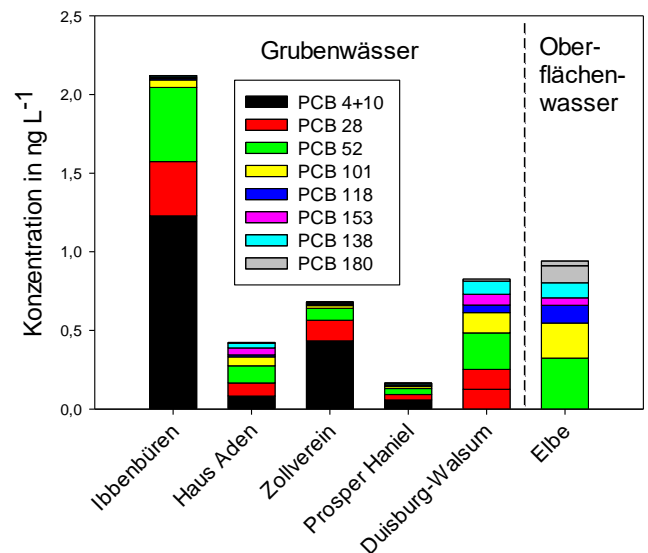
PCB - und zeitweise PCB-Ersatzstoffe (Ugilec-Öle) - wurden unter Tage in Schmierstoffen technischer Geräte zum Kohleabbau eingesetzt und sind z.B. nach Leckagen in größeren Mengen ausgetreten. Um die Belastungen von Oberflächengewässern mit PCB und PCB-Ersatzstoffen bewerten zu können, wurden seit 2015 verschiedene Sondermessprogramme durchgeführt, bei denen diese Stoffe in Schwebstoffen und Sedimenten der Grubenwässer und in Oberflächengewässern bestimmt wurden [10, 11, 12].



**Abb. 1:** Position der Grubenwassereinleitungsstellen in Nordrhein-Westfalen (Punkte). Die im Sondermessprogramm 2016-18 untersuchten Einleitungsstellen sind entsprechend markiert und in der Tabelle mit den zugehörigen Oberflächenwasserkörpern aufgeführt. Karte modifiziert nach ELWAS NRW

## Probenahmeverfahren

Für die Untersuchung schwebstoffbürtiger PCB in den Grubenwässern wurden zunächst Schwebstoffzentrifugen eingesetzt [10]. Mit dieser Methode werden die Schwebstoffe nahezu vollständig abgetrennt, so dass PCB-Frachten ermittelt werden können. Allerdings eignen sich Schwebstoffzentrifugen nicht für den Dauerbetrieb in Grubenwässern. Zudem ist die Gewinnung von Schwebstoffproben durch die teilweise sehr geringen Schwebstoffmengen in Grubenwässern und die Ausfällung von Eisenocker problematisch. Daher wurden in 2016 bis 2018 zusätzlich an ausgewählten Standorten (Abbildung 1) alternative Probenahmetechniken angewandt: In den Grubenwässern wurden Schwebstoffsammelkästen installiert, die mit relativ geringem Aufwand Proben über Wochen bis Monate sammeln können und dadurch ein Langzeitmonitoring ermöglichen. Um die - sehr niedrigen - frei gelösten PCB-Konzentrationen in der Wasserphase quantifizieren zu können, wurden im Herbst 2016 zusätzlich in der Grubenwasserfahne in den Oberflächengewässern Silikonstreifen als Passivsammler exponiert. Die Silikonstreifen eignen sich für die Anreicherung hydrophober organischer Verbindungen *in situ* und die Bestimmung frei gelöster zeitgemittelter Konzentrationen. Parallel zur passiven Probenahme wurden um die Einleitungsstellen Gewässersedimente entnommen und untersucht.

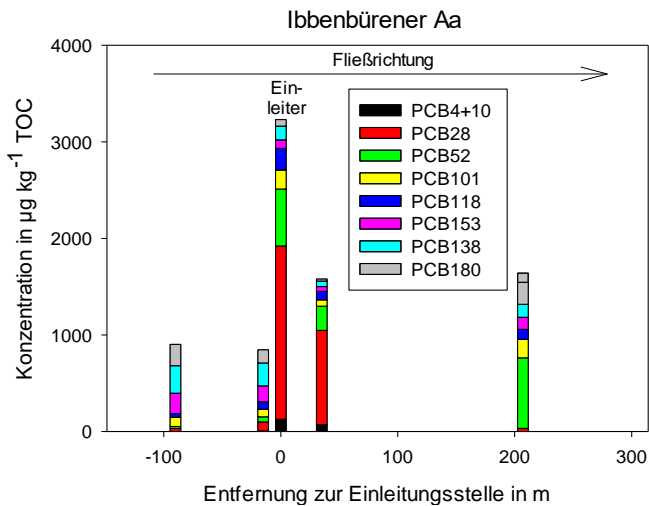


**Abb. 2:** Konzentrationen der untersuchten PCB-Kongenerie in ng L<sup>-1</sup> in der Grubenwasserfahne im Vergleich zur Elbe.

## Ergebnisse

Im Grubenwasser an der Ibbenbürener Aa überschritten die Konzentrationen für PCB 28 und 52 im Schwebstoff die UQN für Gewässer um das 2-4fache. Im Oberflächengewässer selbst hingegen lagen alle Werte deutlich unterhalb der UQN von 20 µg kg<sup>-1</sup> Trockensubstanz. Der PCB-Austrag mit dem

Grubenwasser aus dem aktiven Bergbaubetrieb war die wesentliche Quelle für PCB-Gehalte in diesem Gewässer. Die Zeche Prosper Haniel trug mit bis zu 20% zur PCB-Fracht der Emscher bei, während für alle anderen Gewässer der Anteil der Grubenwassereinleitung kleiner als 2% der Fracht des Gewässers war.



**Abb. 3:** Konzentrationen der PCB-Kongenerere in  $\mu\text{g kg}^{-1}$  TOC in Sedimenten der Ibbenbürener Aa in der Nähe der Einleitungsstelle Ibbenbüren

Die Passivsammleruntersuchungen zeigten, dass die wässrigen PCB-Konzentrationen mit wenigen  $\text{ng L}^{-1}$  sehr niedrig waren und die Gesamtkonzentrationen der untersuchten Kongenerere vergleichbar mit den Konzentrationen waren, die mit der gleichen Methode in anderen Oberflächengewässern gefunden wurden (Abbildung 2). Die höchsten PCB-Konzentrationen wurden in der Ibbenbürener Aa detektiert. In den Sedimenten wurden die höchsten Werte an PCB und PCB-Ersatzstoffen direkt an den Einleitungsstellen gefunden, wobei die niedriger chlorierten PCB die höchsten Konzentrationen aufwiesen (Abbildung 3). Die Konzentrationen und das Muster der Verteilung erreichten bei Lippe, Emscher und Rhein wenige 100 m stromab der Einleitungsstelle wieder das Hintergrundniveau; an der Ibbenbürener Aa ist der Einfluss länger messbar.

Grundsätzlich zeigten von Grubenwasser beeinflusste Gewässer ein anderes Muster der PCB-Kongenerere mit einem höheren Anteil der niedriger chlorierten PCB 28 und 52. Vor allem mit den Passivsammlern und auch in den Sedimenten wurden an den Einleitungsstellen PCB-Kongenerere (PCB 4 und / oder 10) gefunden, die in grubenwasserfreien Bereichen

bisher nicht gefunden wurden. Diese Stoffe könnten künftig als Marker für Grubenwassereinleitungen genutzt werden.

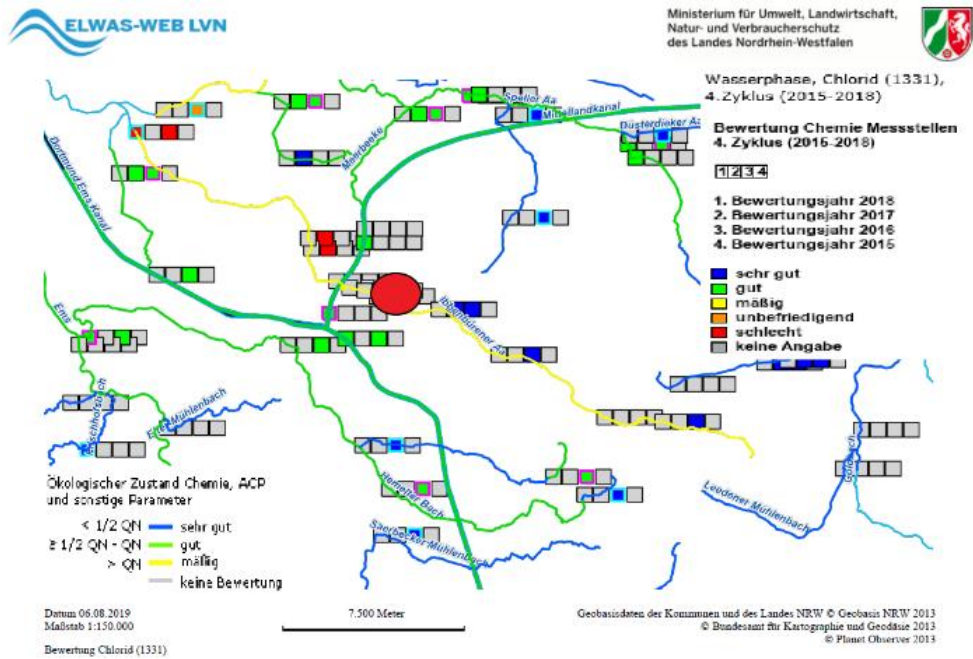
### Chloridkonzentrationen

In die Ibbenbürener Aa leitet die RAG mit dem Grubenwasser bis Herbst 2019 rund  $700 \text{ t d}^{-1}$  Chlorid ein. Durch zwei weitere industrielle Einleiter, den Farben- und Lackhersteller AKZO Nobel und ein Steinkohlekraftwerk, kommen Abwässer mit Chloridkonzentrationen im  $\text{g L}^{-1}$  Bereich hinzu (Abbildung 4). Dies führt – zusammen mit dem natürlichen Chloridgehalt - zu einer Chlorid-Konzentration von  $2\text{-}10 \text{ g L}^{-1}$  in der Ibbenbürener Aa und damit zu einer schlechten Bewertung nach OGeWV (UQN  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ). Dies hat den ökologischen Zustand des Gewässers nachhaltig geprägt (Abbildung 5). Oberhalb dieser Einleitungen liegen die Chloridkonzentrationen bei  $40 \text{ mg L}^{-1}$ . Im Rahmen der Erstellung der Abschlussbetriebspläne werden derzeit Modellrechnungen durchgeführt, wie sich die Chloridkonzentration in der Ibbenbürener Aa bei verschiedenen technischen Szenarien und unter Berücksichtigung weiterer Quellen entwickeln wird. Während der Zeit des Anstieges des Grubenwasserspiegels entfällt ein großer Teil der Einleitungen komplett. Nach Erreichen der Zielhöhe und erneuter Einleitung soll die Fracht um etwa den Faktor 100 niedriger sein verglichen mit dem heutigen Zustand. Unabhängig von den Modellrechnungen im Genehmigungsprozess wird die Entwicklung durch ein Monitoring zu beobachten sein. Hierbei ist die Messung von Chlorid und anderen Stoffen der einfachste aber auch grundlegendste Teil im Rahmen von Beobachtung der Veränderungen der Gewässerökologie.

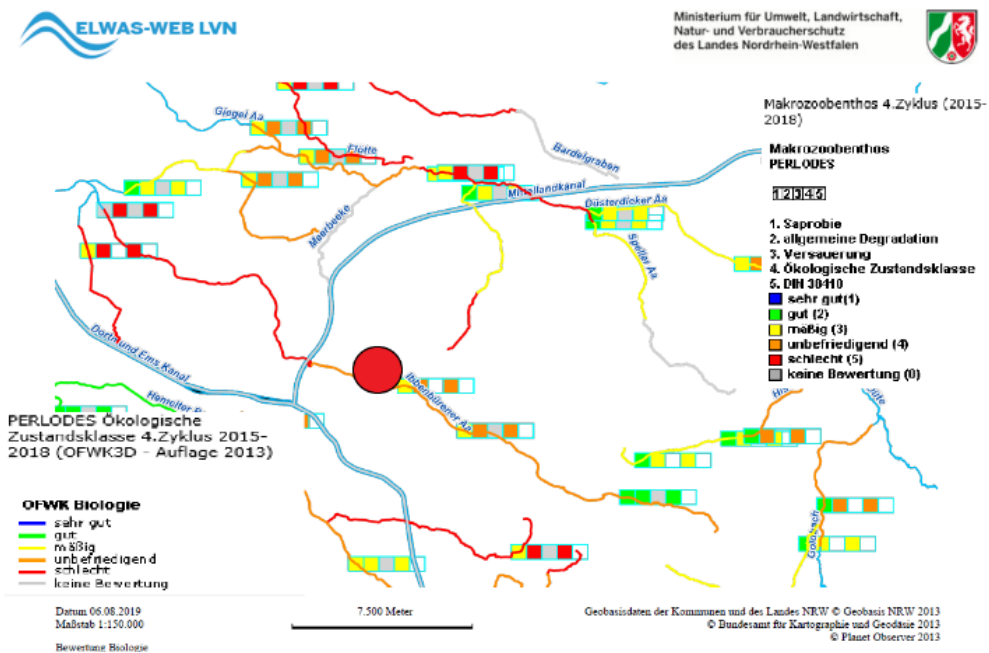
### Biologische Untersuchungskomponenten

Für die WRRL-relevanten biologischen Untersuchungskomponenten (z.B. Makrozoobenthos, Makrophyten, Diatomeen, Abbildung 5) an der Ibbenbürener Aa gilt: Nach der Einstellung der Grubenwassereinleitung wird mit jedem Vegetationszyklus für die betroffenen Gewässerabschnitte ein Klassensprung zu einem besseren ökologischen Zustand/Potential nach OGeWV wahrscheinlicher. Allerdings erhalten mit dem Wegfall der Grubenwassereinleitung die übrigen o.g. Einleitungen eine höhere Relevanz. Auch diese werden mit hoher Wahrscheinlichkeit der Entwicklung der Biozönosen bis hin zu einer guten ökologischen Bewertung entgegenstehen. Nach der Wiedereinleitung des Grubenwassers ist erneut mit Veränderungen der Lebensgemeinschaften zu rechnen.

Insgesamt wird die Ibbenbürener Aa in den nächsten Jahren eine wissenschaftlich ähnlich spannende Veränderung durchlaufen wie die Emscher.



**Abb. 4:** Chloridbewertung an der Ibbenbürener Aa (gelb) von 2015 - 2018 nach WRRL 4. Monitoringzyklus, roter Punkt: Einleitungen Grubenwasser, Kraftwerk und Akzo Nobel, Quelle: ELWAS NRW



**Abb. 5:** Bewertung der Biologie nach WRRL 4. Monitoring-zyklus, roter Punkt: Einleitungen Grubenwasser, Kraftwerk und Akzo Nobel, Quelle ELWAS NRW

## Literatur

- [1] Internetseite der RAG zur Grubenwasserhaltung, <https://www.rag.de/ewigkeitsaufgaben/wasserhaltung/>
- [2] Prüfung möglicher Umweltauswirkungen von Abfall- und Reststoffen zur Bruch-Hohlraumverfüllung in Steinkohlenbergwerken in Nordrhein-Westfalen; Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW (MULNV, vormals MKULNV) und das Ministerium für Wirtschaft, Innovation, Digitalisierung und Energie des Landes NRW (MWIDE, vormals MWEIMH), <http://www.umweltauswirkungen-utv.de>
- [3] Erkenntnisse zum Zustand des Grund- und Oberflächenwassers im Bereich von Steinkohlenbergwerken, in denen bergbaufremde Abfälle eingesetzt wurden, Vorlage MMV 16/1150; <https://www.landtag.nrw.de/portal/WWW/dokumentenarchiv/Dokument/MMV16-1150.pdf>
- [4] Konzept zur langfristigen Optimierung der Grubenwasserhaltung der RAG Aktiengesellschaft für Nordrhein-Westfalen, RAG oder Landtag NRW, Vorlage MMV16-2134 [http://www.bid.rag.de/bid/PDFs/GWA/Konzept\\_Grubenwasserhaltung.pdf](http://www.bid.rag.de/bid/PDFs/GWA/Konzept_Grubenwasserhaltung.pdf)

- [5] Landtagsbericht zur „Umsetzung des Grubenwasser-konzeptes der RAG“ vom 25.09.2018, Landtag NRW, Vorlage 17/1163;  
<https://www.landtag.nrw.de/portal/WWW/dokumentenarchiv/Dokument/MMV17-1163.pdf>
- [6] Aktueller Stand und Grundlagen der Planungen für die langfristige Wasserhaltung in der Steinkohle - Bericht der Landesregierung, Bericht der Landesregierung, 2014, Vorlage MMV16-1804,  
<https://www.landtag.nrw.de/portal/WWW/dokumentenarchiv/Dokument/MMV16-1804.pdf>
- [7] Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung in der Fassung der Bekanntmachung vom 24. Februar 2010(BGBl. I S. 94), das zuletzt durch Artikel 4 des Gesetzes vom 13. Oktober 2016 (BGBl. I S. 2258);  
<https://www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Anlage/VerkehrUndMobilitaet/BVWP/bvwp-gesetz-umweltvertraeglichkeitspruefung.pdf>
- [8] Grubenwasserhaltung – Beendigung des Steinkohle-bergbaus im Ibbenbürener Revier; Werner Grigo, Jürgen Kugel; Jahresbericht 2017 der Bergbehörden des Landes NRW; [www.wirtschaft.nrw](http://www.wirtschaft.nrw)
- [9] Internetseite der RAG Anthrazit Ibbenbüren zur Grubenwasserhaltung, <https://www.rag-anthrazit-ibbenbueren.de/grubenwasserhaltung/wie-soll-das-grubenwasser-in-zukunft-abgeleitet-werden/>
- [10] Belastungen von Oberflächengewässern und von aktiven Grubenwassereinleitungen mit bergbaubürtigen PCB (und PCB-Ersatzstoffen). Ergebnisse des LANUV-Sondermessprogramms, Dezember 2018, LANUV NRW, [https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/wasser/pdf/2018-12-05\\_Bericht\\_LANUV\\_PCB\\_Grubenwasser.pdf](https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/wasser/pdf/2018-12-05_Bericht_LANUV_PCB_Grubenwasser.pdf)
- [11] Landtagsausschussbericht „Ergebnisse gutachterlicher Untersuchungen zum Thema PCB im Rahmen der Abschlussbetriebsplanung für das Bergwerk Auguste Victoria“, Ministerium für Wirtschaft, Innovation, Digitalisierung und Energie des Landes Nordrhein-Westfalen, Vorlage 17/1032;  
<https://www.landtag.nrw.de/portal/WWW/dokumentenarchiv/Dokument/MMV17-1032.pdf>
- [12] 2. Sitzung des Unterausschusses Bergbausicherheit am 15.12.2017, TOP „Grubenwasserhaltung und Grubenwasserreinigung von PCB“, Vorlage MMV17-408,  
<https://www.landtag.nrw.de/portal/WWW/dokumentenarchiv/Dokument/MMV17-408.pdf>

## Danksagung

Wir danken den Kolleginnen und Kollegen des LANUV NRW und der BfG für die Durchführung und Bewertung der Sondermessprogramme. Von Seiten der BfG waren vor allem Benjamin Becker, Christel Möhlenkamp, Evelyn Claus und Julia Bachtin beteiligt, von Seiten des LANUV Kristof Obschernicat, Martin Dittmar und Ute Brüll-Pehl.

## Korrespondenzadresse

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW  
Dr. Harald Rahm

Dienstort: Wuhanstraße 6, 47051 Duisburg

Postanschrift: Postfach 101052, 45610 Recklinghausen

Tel.: +49 (0)2361 305-2366

[harald.rahm@lanuv.nrw.de](mailto:harald.rahm@lanuv.nrw.de)





## Systematische Aufnahme der Spurenstoffbelastung eines Flusswassers im Zustrom zur Trinkwassergewinnung

Wolfram Seitz ([seitz.w@lw-online.de](mailto:seitz.w@lw-online.de)), Wolfgang Schulz ([schulz.w@lw-online.de](mailto:schulz.w@lw-online.de)), Rudi Winzenbacher<sup>1</sup> ([winzenbacher.r@lw-online.de](mailto:winzenbacher.r@lw-online.de))  
Zweckverband Landeswasserversorgung, Am Spitzigen Berg 1, 89129 Langenau

### Zusammenfassung

Die vorgestellte Studie beschreibt ein Belastungsprofil von Spurenstoffen im Zustrom zur Trinkwassergewinnung an der Donau im Raum Ulm/Neu-Ulm. Berücksichtigt wurden 82 zum Teil äußerst polare Spurenstoffe, zu deren Bestimmung mehrere spezielle Analysemethoden eingesetzt werden mussten. Der größte Anteil der Stofffracht bis Leipheim mit ca. 15,6 t/a war stromaufwärts von Ulm gelegenen Einleitungen (zu ca. 40%) sowie der aus den Alpen zufließenden Iller (zu ca. 26 %) zuzuschreiben. Das ermittelte Spurenstoffvorkommen ist als zivilisatorische Grundlast anzusehen. Hochpolare und persistente Spurenstoffe haben vereinzelt das Potenzial, ins Trinkwasser zu gelangen, so bspw. der Entkalker Sulfamidsäure und das photochemische Abbauprodukt Trifluoressigsäure.

### Einleitung

Anthropogene Spurenstoffe, insbesondere organische Verbindungen, stehen seit vielen Jahren im Fokus der Wasserforschung. <sup>[1]</sup> Neben diffusen Eintragsquellen gelangen die anthropogenen Stoffe besonders über kommunale Kläranlagen in den Wasserkreislauf. <sup>[2]</sup> Rückstände aus Haushalt und Industrie sowie der Landwirtschaft werden in Fließgewässern nachgewiesen, welche neben Grund- und Quellwässern auch zur Trinkwassergewinnung genutzt werden. <sup>[3]</sup>

Die Qualität des Donauwassers, das bei Leipheim direkt aus der fließenden Welle zur Trinkwassergewinnung entnommen wird, hat für die Landeswasserversorgung (LW) eine zentrale Bedeutung. Ergänzend zur routinemäßig durchgeführten Überwachung von anthropogenen Spurenstoffen sollte im Rahmen einer Sonderstudie ein umfangreiches Belastungsprofil entlang der Donau aufgenommen werden. Dieser Beitrag soll exemplarisch einen Überblick über die dabei gewonnenen Erkenntnisse geben.

### Untersuchungsprogramm

Die Messstellen wurden so ausgewählt, dass die wesentlichen Zuflüsse der Donau oberhalb der Entnahmestelle in Leipheim berücksichtigt sind (Abbildung 1). Der Leipheimer Donauabfluss ist nahezu vollständig erfasst. Nicht separat beziffert sind kleine Zuflüsse zwischen Ulm und Leipheim (mit einem Anteil von in der Summe 4 %). Die Einleitung des gereinigten Abwassers der zentralen Großkläranlage von Ulm und Neu-Ulm (Klärwerk Steinhäule) beträgt durchschnittlich 1,3 m<sup>3</sup>/s.

Die Auswahl der Spurenstoffe im Messprogramm enthielt hochpolare und dadurch besonders mobile Stoffe, anhand derer die Beeinflussung der Donau durch verschiedene

anthropogene Ursachen erkannt werden kann. Dazu gehören vor allem die Einflüsse der Kläranlagen (Haushalte, Gewerbe und Industrie) und der Landwirtschaft. Als zu beobachtende Target-Substanzen wurden 82 Einzelparameter ausgewählt: 14 Arzneimittelwirkstoffe, 5 Metaboliten davon, 31 Haushalts- und Industriechemikalien sowie 13 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe bzw. Biozide respektive 19 Metaboliten davon.

Die ausgewählten sieben Messstellen wurden über ein Jahr alle zwei Monate beprobt (systematische Zeitstichproben <sup>[5]</sup>), konkret im Jahr 2017 im Juni, August, Oktober und Dezember sowie im Jahr 2018 im Februar und April.

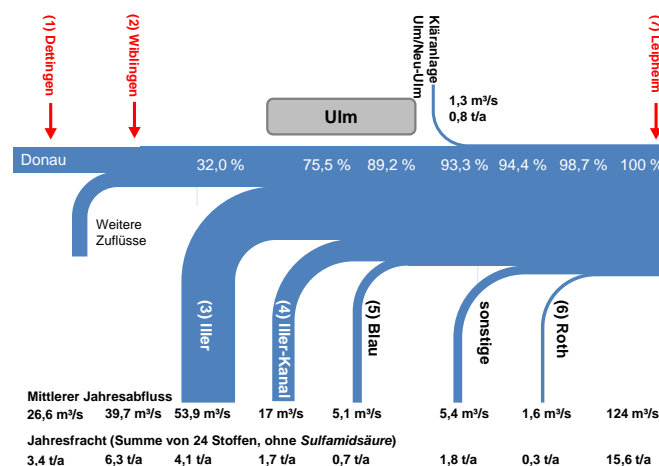


Abb. 1 Schematische Darstellung der Messstellen (1 – 7) mit Abfluss und Fracht

Die analytische Bestimmung der Target-Substanzen wurde unter Verwendung verschiedener Methoden der Flüssigkeitschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (LC-MS/MS) ohne Anreicherung gemäß DIN 38407-47:2015-07 (Arzneimittelwirkstoffe) und DIN 38407-36:2014-09 (Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, Haushalts- und Industriechemikalien) durchgeführt. <sup>[6]</sup> Zur Bestimmung der hochpolaren Verbindungen *Trifluoressigsäure* (Spezialtrennsäule) und *Sulfamidsäure* (Hydrophile Interaktionschromatographie, HILIC) kamen separate LC-MS/MS-Methoden zum Einsatz. <sup>[7]</sup> Die Bestimmung von Komplexbildnern richtete sich nach DIN EN ISO 16588:2004-02 und erfolgte mittels Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Derivatisierung und Anreicherung.

Neben der Target-Untersuchung wurde bei ausgewählten Proben auch eine Wirkungsbezogene Analytik (WBA) durchgeführt. [4] Je nach verwendetem Biotestsystem erhält man

Informationen zur Basistoxizität (Leuchtbakterien-Test mit *Aliivibrio fischeri*), antibakteriellen Wirkung (*Bacillus subtilis*) oder Neurotoxizität (Acetylcholinesterase-Hemmung). Dadurch sollte eine weitergehende Risikobetrachtung ermöglicht werden.

## Ergebnisse

Oberhalb der Bestimmungsgrenze (von i.d.R. 0,010 µg/L bzw. 0,025 µg/L) konnten 46 der 82 Target-Substanzen nachgewiesen werden. Bei 34 Stoffen lagen nicht nur einzelne Maximal-, sondern auch die Mediankonzentrationen an mindestens einer Messstelle oberhalb der Bestimmungsgrenze. D.h. von den 6 zeitlich versetzten Einzelmessungen einer Messstelle waren dann mindestens 3 Werte größer als die Bestimmungsgrenze. Speziell in der Donau bei Leipheim lagen die Mediankonzentrationen von 25 Spurenstoffen oberhalb der Bestimmungsgrenze (Tabelle 1). Die Top-5-Kandidaten (Median-Konzentrationen) waren: der Entkalker *Sulfamidsäure* (33 µg/L), der Arzneimittel-Metabolit *Guanylarnstoff* (0,91 µg/L), die Industriechemikalie bzw. das photochemische Abbauprodukt *Trifluoressigsäure* (0,55 µg/L), die Industriechemikalie *Melamin* (0,52 µg/L) und der Arzneimittel-Metabolit *Oxipurinol* (0,27 µg/L). Stoßbelastungen, vermutlich durch den Eintrag von ungereinigtem Abwasser, konnten für den Arzneimittelwirkstoff *Ibuprofen*, den Metaboliten *Oxipurinol* und die Industriechemikalie (Kunstharz) *Melamin* in der Blau beobachtet werden. Die höchste Konzentration eines Stoffes ergab sich für den Entkalker *Sulfamidsäure* [8] mit maximal 190 µg/L in der Roth. Ein zeitlicher Trend innerhalb des Untersuchungsprogramms konnte nicht erkannt werden.

Zur weiterführenden Auswertung wurden für jede Messstelle die Mediankonzentrationen aller Spurenstoffe außer *Sulfamidsäure* aufsummiert (Summenkonzentrationen) und der darin enthaltene Anteil an Abwasser- bzw. Landwirtschaftsindikatoren betrachtet. Stets dominierte der Abwasserindikatoranteil. Die Unterschiede zwischen den Messstellen sind dabei als eher gering einzuschätzen. Dennoch fällt beispielsweise in der Roth mit 4,4 µg/L ein besonders hoher Anteil an Abwasserindikatoren (Röntgenkontrastmittel wie *Iomeprol* oder *Amidotrizoesäure*, *Diclofenac*, *Benzotriazol*) auf. In der Blau dominiert *Melamin* und *Oxipurinol*. Die Iller hatte mit 2,0 µg/L den geringsten abwasserbürtigen Anteil. Die relativ stärksten Beeinflussungen durch der Landwirtschaft zugeordnete Spurenstoffe wiesen die Messstellen Donau/Wiblingen (0,63 µg/L), Roth (0,58 µg/L) und Blau (0,51 µg/L) auf. Den geringsten Einfluss durch die Landwirtschaft hatten die Messstellen Iller und Illerkanal mit 0,07 µg/L bzw. 0,04 µg/L.

Zur Bewertung der ermittelten Einzelstoff-Konzentrationen im Donaurohwasser wurden die Zielwerte des Europäischen Fließgewässermemorandums (meist 0,1 µg/L) [9] sowie die tolerierbaren Schwellenwerte für Trinkwasser (0,1 µg/L bis 10 µg/L) herangezogen. Aus dem Gedanken der Vorsorge sollten die Anforderungen an die Qualität des Trinkwassers hinsichtlich organischer Spurenstoffe bereits für das Rohwasser erfüllt

sein. Die Schwellenwerte für die zulässigen Konzentrationen im Trinkwasser werden in den Fällen von *Sulfamidsäure*, *Guanylarnstoff* und *Oxipurinol* im Donaurohwasser nicht jederzeit eingehalten. Die Anforderungswerte des Europäischen Fließgewässermemorandums werden von 14 Stoffen nicht zu jeder Zeit erfüllt.

Ein überregionaler Vergleich der Daten (nicht dargestellt) zum Vorkommen der Stoffe macht deutlich, dass alle an der Messstelle Donau bei Leipheim gefundenen Spurenstoffe auch in anderen Fließgewässern wie Rhein, Main oder Neckar nachgewiesen wurden. Dabei liegen die für die Donau ermittelten Median-Konzentrationen der Spurenstoffe grundsätzlich auf vergleichbarem Niveau zu den anderen Flüssen.

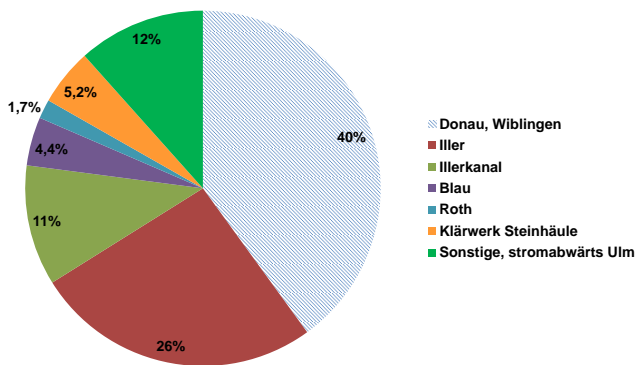
Zur Herausarbeitung des effektiven Beitrags der einzelnen Zuflüsse an der Belastung des bei Leipheim entnommenen Donaurohwassers wurden die mittleren Jahresabflüsse mit berücksichtigt (Daten: Hochwasser-Vorhersage-Zentrale Baden-Württemberg bzw. Hochwassernachrichtendienst Bayern) und Stofffrachten geschätzt (Abbildung 1). Der relativ größte Anteil der Stofffracht von ca. 40 % (ohne *Sulfamidsäure*) war den stromaufwärts von Ulm (Messstelle Ulm, Wiblingen) gelegenen Einleitungen zuzuschreiben (Abbildung 2). Ein wesentlicher Anteil von ca. 26 % kommt über die Iller. Die sonstigen Einleitungen stromabwärts von Ulm haben einen Anteil von ca. 12 %. Weitere Anteile sind: Illerkanal 11 %, Blau 4,4 % und Roth kleiner als 2 %.

Trotz des relativ geringen Abflussanteils hat das eingeleitete gereinigte Abwasser des Klärwerks Steinhäule (mit Aktivkohle als 4. Reinigungsstufe) rechnerisch immerhin noch einen Frachtanteil von etwa 5 %. Der auf Basis früherer Untersuchungen geschätzte Anteil des Klärwerks Steinhäule an der Fracht der 24 Stoffe im Donaurohwasser lag bei 19 % (ohne 4. Reinigungsstufe) und damit rund 14 % über dem aktuellen Frachtanteil (mit 4. Reinigungsstufe).

Tabelle 1 Mediankonzentrationen für Positivbefunde\*

Parameter	Bestimmungsgrenze	Donau, Dettingen	Donau, Wiblingen	jeweils / (µg/L)				
				Iller, Wiblingen, Illerbrücke	Illerkanal, Neu-Ulm	Blau, Ulm (Bauhaus)	Roth, Nersingen-Oberfahlheim	Donau, Leipheim
Sulfamidsäure	0,5	28	35	14	31	19	77	33
Guanylharnstoff	0,025	1,10	1,40	0,54	0,84	0,17	1,10	0,91
Trifluoressigsäure	0,05	0,70	0,80	0,34	0,31	0,61	0,86	0,55
Melamin	0,025	0,18	0,16	0,52	0,57	1,19	0,74	0,52
Oxipurinol	0,025	0,43	0,44	0,07	0,13	1,03	0,39	0,27
Metformin	0,025	0,25	0,26	0,18	0,24	0,17	0,20	0,27
Benzotriazol	0,01	0,32	0,30	0,21	0,24	0,10	0,40	0,23
AMPA	0,025	0,08	0,37	0,04	0,04	0,03	0,09	0,20
Acesulfam	0,01	0,17	0,19	0,11	0,15	0,12	0,08	0,15
lomeprol	0,025	0,15	0,11	0,10	0,14	0,05	0,38	0,15
4-Formylaminoantipyrin	0,025	0,10	0,11	0,05	0,08	0,06	0,05	0,11
Gabapentin	0,025	0,15	0,12	0,05	0,07	0,08	0,12	0,11
4-Acetamidoantipyrin	0,025	0,08	0,09	0,06	0,11	0,04	0,08	0,08
Iopamidol	0,025	0,10	0,22	< BG	< BG	0,16	< BG	0,07
Desphenyl-Chloridazon	0,025	0,10	0,11	0,04	< BG	0,28	0,21	0,06
Amidotrizoesäure	0,025	0,04	0,06	0,03	0,03	0,04	0,20	0,06
Carboxy-Aciclovir	0,025	0,04	0,04	< BG	0,04	0,03	0,04	0,05
Coffein	0,025	0,03	0,03	0,05	0,03	0,03	0,04	0,05
Cyclamat	0,01	0,04	0,04	0,02	0,03	0,03	0,06	0,05
4-Methyl-1H-benzotriazol	0,01	0,05	0,06	0,03	0,05	0,03	0,06	0,04
Diclofenac	0,025	0,04	0,04	< BG	0,04	0,03	0,08	0,04
Iohexol	0,025	< BG	< BG	0,07	0,08	< BG	< BG	0,04
Hexamethoxymethylmelamin	0,025	0,05	0,05	< BG	< BG	0,04	0,07	0,03
Iopromid	0,025	< BG	< BG	< BG	0,04	< BG	0,17	0,03
Glyphosat	0,025	< BG	0,05	< BG	< BG	< BG	< BG	0,03
Summe (ohne Sulfamidsäure)		4,1	5,0	2,4	3,2	4,3	5,4	4,0

\* im Donauwasser (Leipheim), N = 6, absteigend sortiert; AMPA = Aminomethylphosphonsäure



**Abb. 2** Relative Stofffrachten für 24 Stoffe im Donaurohwasser (Leipzig)

Die Untersuchungen mittels WBA zeigten bei allen untersuchten Proben für die Basistoxizität und Neurotoxizität einen nichtaufgelösten Untergrund. Dieser stammt wahrscheinlich von natürlichen Substanzen bzw. Zersetzungsprodukten organischen Materials und zeigt eine Abnahme von Juni 2017 bis Februar 2018. Bei den Proben Illerkanal und Blau traten im Oktober 2017 deutliche Wirkungen auf. Eine dieser Wirkungen konnte *Ibuprofen* zugeordnet und durch die Target-Analytik bestätigt werden. Die detektierten Wirkungen traten im Donaurohwasser nicht mehr auf. Die Untersuchung auf antibakterielle Wirkungen war bei allen untersuchten Proben negativ. Die durchgeführte WBA mit den Endpunkten Basistoxizität, Neurotoxizität und antibakterielle Wirkung zeigt, dass – zumindest bezüglich dieser Tests – durch die vollzogene Spurenstoffanalytik keine erhebliche Kontamination in der Donau unbeachtet geblieben ist.

Bei den abwasserbürtigen Spurenstoffen ist deren Auftreten zwar auf punktuelle Einleitungen von Kläranlagen zurückzuführen. Dies heißt aber nicht, dass es sich um eine lokal besonders auffällige Kontamination handelt. Vielmehr kann ein solches Vorkommen als zivilisatorische Grundlast angesehen werden.

## Literatur

- [1] T. Reemtsma, M. Jekel, *Organic Pollutants in the Water Cycle*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [2] R. Loos, R. Carvalho, D.C. António, S. Comero, G. Locoro, S. Tavazzi, B. Paracchini, M. Ghiani, T. Lettieri, L. Blaha, B. Jarosova, S. Voorspoels, K. Servaes, P. Haglund, J. Fick, R.J. Lindberg, D. Schwesig, B.M. Gawlik, *Water Res.* **2013**, 47, 6475-6487.
- [3] R. Loos, B.M. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, S. Contini, G. Bidoglio, *Environ. Poll.* **2009**, 157, 561-568.
- [4] S.C. Weiss, N. Egetenmeyer, W. Schulz, Coupling of in vitro bioassays with planar chromatography in effect-directed analysis (Hrsg.: G. Reifferscheid, S. Buchinger), Springer Berlin Heidelberg, **2016**, S. 187-224.
- [5] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung, Die Berechnung von Frachten in fließenden Wässern, A 90, **2008**, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [6] W. Seitz, R. Winzenbacher, *Environ. Monit. Assess.* **2017**, 189, 244.
- [7] W. Seitz, W. Schulz, R. Winzenbacher, *J. Sep. Sci.* **2018**, DOI: 10.1002/jssc.201800723.
- [8] S. Castronovo, A. Wick, M. Scheurer, K. Nödler, M. Schulz, T.A. Ternes, *Water Res.* **2017**, 110, 342-353.
- [9] Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung, **2013**, IAWR, Düsseldorf, RIWA Maas, Maastricht, IAWD, Wien, AWE, Torgau, AWWR, Schwerte.

## Korrespondenzadresse:

Dr. Wolfram Seitz  
 Zweckverband Landeswasserversorgung  
 Betriebs- und Forschungslabor  
 Am Spitzigen Berg 1  
 89129 Langenau  
 E-Mail: [seitz.w@lw-online.de](mailto:seitz.w@lw-online.de)  
 Tel. +49 (0) 7345 9638 2266





## Amidosulfonsäure - Quantifizierung eines kleinen, hochpolaren Moleküls mit Reversed-Phase-LC-MS-MS

J. Funke ([j.funke@iww-online.de](mailto:j.funke@iww-online.de))<sup>1</sup>, V. Valkov ([v.valkov@iww-online.de](mailto:v.valkov@iww-online.de))<sup>1</sup>, P. Balsaa ([p.balsaa@iww-online.de](mailto:p.balsaa@iww-online.de))<sup>1</sup>, T. C. Schmidt ([torsten.schmidt@uni-due.de](mailto:torsten.schmidt@uni-due.de))<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH Mülheim a. d. Ruhr

<sup>2</sup> Universität Duisburg-Essen, Instrumentelle Analytische Chemie und Zentrum für Wasser- und Umweltforschung, Essen

### Abstract

Die Quantifizierung von hochpolaren, kleinen Molekülen in Wässern stellt Auftragslabore immer wieder vor große Herausforderungen. Dazu zählt auch das Amid der Schwefelsäure, die Amidosulfonsäure (ASA). Diese wurde bisher hauptsächlich mit IC- und HILIC-MS-Verfahren bestimmt. Mit dieser Arbeit konnte erstmals eine Reversed-Phase-LC-MS-MS-Methode entwickelt werden, welche den analytischen Anforderungen (empfindlich, robust, präzise) gerecht wurde. Die verwendete LC-Säule ist eine Waters XSelect CSH Fluoro-Phenyl, welche Ionentauscher-artige Wechselwirkungen mit den Analyten hat. Der Arbeitsbereich reicht von 0,1 - 50 µg/L bei einem RSD von 2,6%. In Realproben wurden Konzentrationen bis in den dreistelligen µg/L-Bereich gemessen.

### 1. Einleitung

Seit der Identifizierung von Amidosulfonsäure (ASA) oder Sulfaminsäure als biologisches Transformationsprodukt des Acesulfams in Kläranlagen (2017) ist sie in den Fokus der Gewässeranalytik gelangt [1]. In Kläranlagenabläufen wurden Konzentrationen von mehr als 2 mg/L gemessen, dementsprechend wurden auch hohe Konzentrationen in verschiedenen Wassermatrizes bestimmt [2].

ASA ist eine starke Säure ( $pK_s = 1$ ), welche als Baustein in der chemischen Synthese (Cyclamat, Acesulfam, etc), als Flamm- schutzmittel, hauptsächlich aber als Entkalkungs- und Desinfektionsmittel sowohl im privaten als auch im industriellen Bereich eingesetzt wird. Insbesondere im Veterinärbereich dient ASA als Biozid zur Desinfektion der Ställe [3]. In der EU werden bis zu 100000 t/a produziert und/oder importiert [4]. Aufgrund der Polarität ist ASA ein Analyt, der bisher mit ionenchromatographischen oder HILIC (Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography) Methoden analysiert wurde. In Kombination mit einem massenspektrometrischen Detektor sind kleine Moleküle ( $M < 100$  g/mol) schwierig nachzuweisen, da für den empfindlichen MRM-Modus kleinere Fragmentionen nötig sind.

Da die bisherigen Methoden aufgrund des benötigten Geräte- equipments und der chromatographischen Instabilität nur sehr versierten Analytikern vorbehalten waren, sollte als Alternative eine schnelle und empfindliche Reversed-Phase-LC-MS-MS-Methode zur Bestimmung von ASA entwickelt werden. Die analytische Methode sollte robust, auf der direkten Probeninjektion basierend und über einen großen Arbeitsbereich linear

sein. Dazu wurden die Probenvorbereitung, LC-MS-Parameter und Quantifizierung aus verschiedenen Matrizes optimiert.

### 2. Methodik

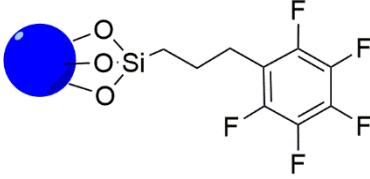
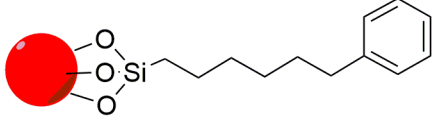
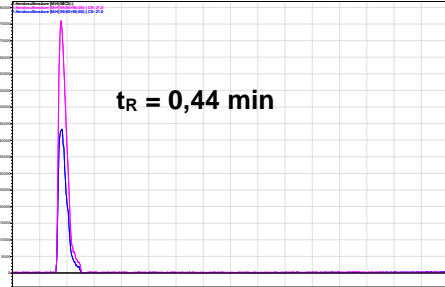
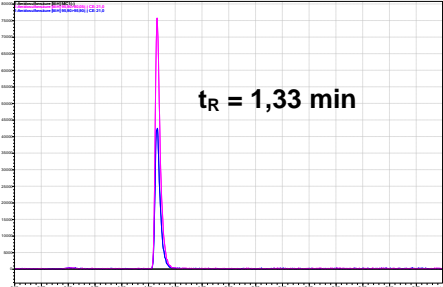
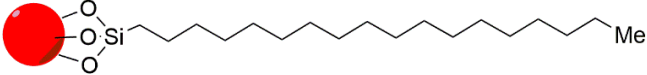
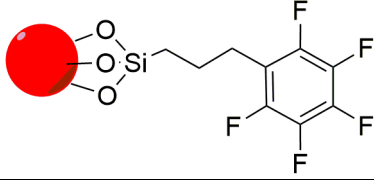
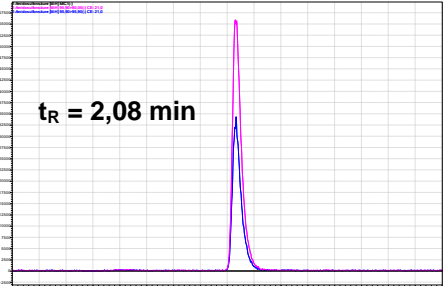
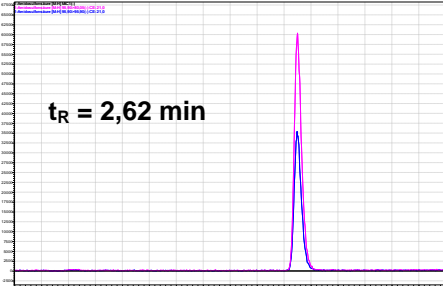
Für die chromatographische Trennung wurden verschiedene Reversed-Phase-Säulen (Tabelle 1) untersucht. Das HSS-Material (High-Silica-Strength) (Säule A) zeichnet sich durch freie Silanol-Gruppen aus, während beim CSH-Material (Charged Surface Hybrid) (Säulen B, C, D) durch Aufbringen einer kontrollierten Oberflächenladung die Trenneigenschaft für polare Analyten verbessert werden soll. Mit diesen Tests sollte der Einfluss des Silica-Backbone bzw. des Liganden auf die Trennung überprüft werden.

Als Eluenten wurden Reinstwasser + 0,1% Ameisensäure (A) und Methanol + 0,1% Ameisensäure (B), bei einer Säulentemperatur von 40 °C und einer Flussrate von 0,6 mL/min (bei C: 0,3 mL/min) eingesetzt. Das Injektionsvolumen betrug 50 µL und wurde direkt in ein LCMS-8060-System von Shimadzu injiziert. Die Messung der ASA erfolgte mit negativer Electrospray-Ionisierung im MRM-Modus. Als MRM- bzw. Pseudo-Übergang wurden 96 → 80 (Quantifier) und 96 → 96 (Qualifier) verwendet. Die Quantifizierung wurde extern mit einer Aufstockung der Probe zur Bestimmung der Wiederfindungsrate durchgeführt. Alle Proben werden nativ und verdünnt gemessen.

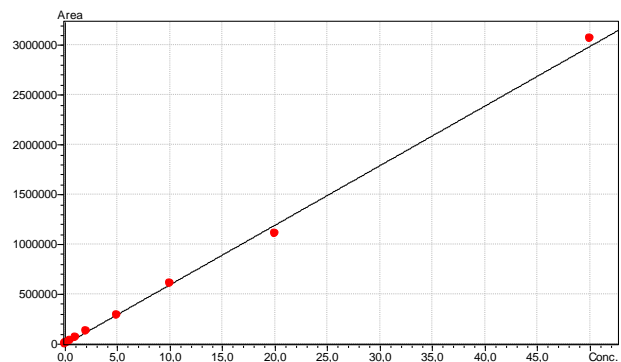
### 3. Ergebnisse

Tabelle 1 zeigt, dass ASA mit unterschiedlichen RP-Phasen unter gleichen Bedingungen unterschiedlich retardiert wurde. Die Retention hing dabei nicht nur vom Liganden des Phasenmaterials ab, sondern essentiell vom Silica-Grundgerüst und dessen Eigenschaften. So wurde mit dem HSS-PFP-Material (A) keine Retention erreicht, während mit dem CSH-Fluoro-Phenyl-Material (D) eine gute Retention erzielt wurde. Obwohl die Liganden in beiden Fällen identisch waren, betrug die Retentionszeitdifferenz mehr als 2 min. Hinsichtlich der Retentionszeit war der Einfluss der Ladungen auf dem CSH-Material somit größer als die Wechselwirkung mit dem Liganden. Die Retention war im Vergleich der unterschiedlichen Liganden mit gleichem Silica-Backbone (CSH) beim Fluoro-Phenyl-Material am stärksten.

**Tabelle 1** Getestete Säulenmaterialien [5] und die entsprechenden Chromatogramme.

<p><b>A)</b> Waters XSelect HSS PFP (2,1 x 100 mm; 2,5 µm)</p> 	<p><b>B)</b> Waters XSelect CSH Phenyl-Hexyl (2,1 x 100 mm; 2,5 µm)</p> 
 <p><math>t_R = 0,44 \text{ min}</math></p>	 <p><math>t_R = 1,33 \text{ min}</math></p>
<p><b>C)</b> Waters XSelect CSH C18 (2,1 x 100 mm; 1,7 µm)</p> 	<p><b>D)</b> Waters XSelect CSH Fluoro-Phenyl (2,1 x 100 mm; 2,5 µm)</p> 
 <p><math>t_R = 2,08 \text{ min}</math></p>	 <p><math>t_R = 2,62 \text{ min}</math></p>

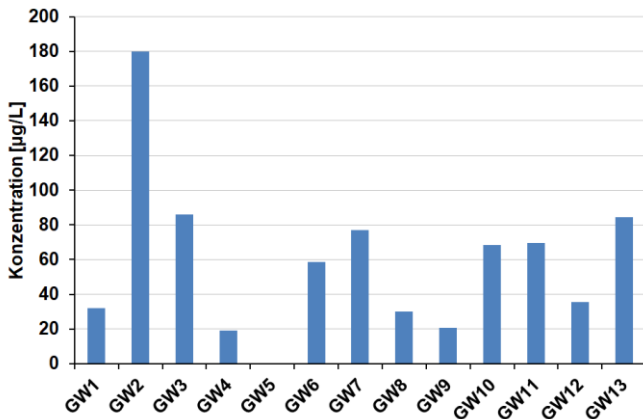
Es zeigte sich, dass bei der Verwendung des LCMS-8060-Systems die Empfindlichkeit der Direktinjektion von 50 µL ausreicht, um eine Bestimmungsgrenze von 100 ng/L zu erreichen. Dementsprechend war ein Anreicherungsschritt nicht nötig. Die RP-Methode ist im Arbeitsbereich von 0,1 bis 50 µg/L linear ( $r^2 = 0,99$ ) (Abb. 1). Die Wiederfindungsraten lagen bei 100% ± 20%.



**Abb. 1:** Kalibrierreihe von ASA in Reinstwasser im Arbeitsbereich von 0,1 - 50 µg/L.

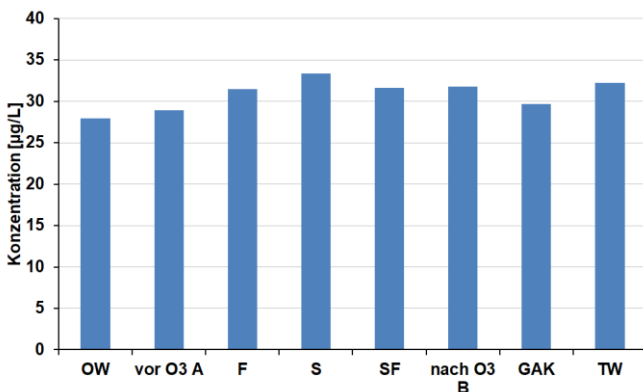
Die Robustheit der Methode wurde mit Hilfe unterschiedlicher Wassermatrices untersucht. Insbesondere landwirtschaftlich-beeinflusste Grundwässer zeigten Befunde von bis zu 180 µg/L

(Abb. 2). Diese hohen Konzentrationen ließen sich darüber erklären, dass ASA als Stalldesinfektionsmittel eingesetzt wird und über die Gülle und ihrer anschließenden Ausbringung ins Grundwasser gelangt.



**Abb. 2:** Ermittelte ASA-Konzentrationen in ausgewählten landwirtschaftlich-beeinflussten Grundwässern.

Die internationale Relevanz dieses Stoffes konnte am Beispiel einer Trinkwasseraufbereitung in China dargestellt werden (Abb. 3). Trotz unterschiedlicher Aufbereitungsstufen betrug die mittlere Konzentration ca. 30 µg/L. Eine Eliminierung wurde nicht identifiziert. Es bleibt festzuhalten, dass eine Entfernung der Amidosulfonsäure mit aktuell verfügbaren Trinkwasseraufbereitungsmethoden nicht möglich ist.



**Abb. 3:** Ermittelte ASA-Konzentration aus einem Wasserwerk in China. OW: (Roh ) Oberflächenwasser; vor O<sub>3</sub> A: vor 1. Ozonung; F: Flockung; S: Sedimentierung; SF: Sandfilter; nach O<sub>3</sub> B: nach 2. Ozonung; GAK: nach granuliertem Aktivkohlefilter; TW: Trinkwasser.

#### 4. Fazit

Mit dieser LC-MS-MS-Methode ist es gelungen ein kleines, polares Molekül mit hoher Wasserlöslichkeit mit Hilfe von Reversed-Phase-Materialien zu retardieren. Nicht nur die Liganden des RP-Materials, sondern auch der Silica-Backbone erwies sich als relevant für die Trennung. In der Validierung konnte die Präzision und Reproduzierbarkeit, sowie die Robustheit belegt werden, so dass sie in der Routinebearbeitung von Wasserproben erfolgreich zum Einsatz kommt. Die im Rahmen von Monitoringprogrammen gemessenen Befunde sind vergleichbar mit bisher publizierten Ergebnissen in ähnlichen Wassermatrizes. Die Ergebnisse aus China zeigen, dass ASA durchaus als internationaler Problemstoff betrachtet werden muss.

senen Befunde sind vergleichbar mit bisher publizierten Ergebnissen in ähnlichen Wassermatrizes. Die Ergebnisse aus China zeigen, dass ASA durchaus als internationaler Problemstoff betrachtet werden muss.

#### Referenzen

- [1] Castronovo, S., Wick, A., Scheurer, M., Nödler, K., Schulz, M., Ternes, T. A., Biodegradation of the artificial sweetener acesulfame in biological wastewater treatment and sandfilters. *Water Res.*, 2017, 110, 342 - 353.
- [2] Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein, 49. Bericht., 2017, S. 40.
- [3] Abschlussbericht zum UBA-Projekt FKZ 36004036, Vorbereitung eines Monitoring-Konzepts für Biozide in der Umwelt, 2012, S. 32.
- [4] Sulphadimic Acid, ECHA-Infocard 226-218-8, <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.023.835>, abgerufen am 14.11.2018.
- [5] Waters Columns, Analytical Standards & Reagents Selection Guide Wall Chart, Stand: 23.02.2018.

#### Korrespondenz-Adresse:

Jan Funke  
 IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser  
 Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH  
 Moritzstr. 26  
 D-45476 Mülheim an der Ruhr  
 Internet: <http://www.iww-online.de/>  
 E-Mail: [j.funke@iww-online.de](mailto:j.funke@iww-online.de)  
 Phone: +49 (0)208 40303 -385; Fax: -80

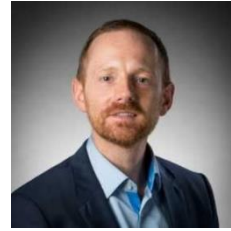
## KOLa – Kontinuierliche Ozonung mit Langsandsandfiltration für oxidative und mikrobiologische Untersuchungen an organischen Verbindungen



Oliver Happel



Garyfalia A. Zoumpouli



Jannis Wenk

O. Happel ([oliver.happel@tzw.de](mailto:oliver.happel@tzw.de))<sup>1</sup>, G.A. Zoumpouli ([G.Zoumpouli@bath.ac.uk](mailto:G.Zoumpouli@bath.ac.uk))<sup>2</sup>, M. Scheurer ([marco.scheurer@tzw.de](mailto:marco.scheurer@tzw.de))<sup>1</sup>, H.-J. Brauch ([brauch@tzw.de](mailto:brauch@tzw.de))<sup>1</sup>, B. Kasprzyk-Hordern ([B.Kasprzyk-Hordern@bath.ac.uk](mailto:B.Kasprzyk-Hordern@bath.ac.uk))<sup>2</sup>, J. Wenk ([J.H.Wenk@bath.ac.uk](mailto:J.H.Wenk@bath.ac.uk))<sup>2</sup>

<sup>1</sup> TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

<sup>2</sup> Water Innovation and Research Centre (WIRC), University of Bath, BA2 7AY, UK

### Abstract

Die Untersuchung von oxidativen und biologischen Transformationsprozessen organischer Spurenstoffe ist für die Abschätzung ihres Verbleibs in der Umwelt und als Ansatzpunkt für gezielte Behandlungsstrategien in der Trinkwasseraufbereitung eine notwendige Voraussetzung. In diesem Beitrag wird die Laboranlage KOLa (Kontinuierliche Ozonung mit Langsandsandfiltration) vorgestellt, über die Prozesse der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserreinigung im Laborversuch verfolgt werden können. Durch den robusten und einfachen Aufbau der KOLa-Anlage wird ein langer wartungsfreier Betrieb ermöglicht. Anhand des Reaktionsverhaltens literaturbekannter Spurenstoffe wurde die Praxishöhe des Ansatzes überprüft. Die Ergebnisse zeigen, dass sich über die KOLa-Anlage mit wenig Aufwand die Verfahrenskombination aus Ozonung und anschließender biologisch-aktiver Sandfiltration nachstellen lässt. Es eröffnet sich hierüber ein einfacher Zugang für analytische und mikrobiologische Untersuchungen, wobei Prozessparameter in weiten Bereichen frei den jeweiligen Fragestellungen angepasst werden können.

### Einleitung

In der Vergangenheit war die Bestimmung der Elimination eines Spurenstoffs bei der Ozonung oftmals ausreichend. Aktuell wird in den Arbeiten aber immer mehr auf die Bildung oxidativer Transformationsprodukte und ihrer Charakterisierung geachtet. Dabei stehen die analytische Identifizierung und die toxikologische Bewertung der Transformationsprodukte im Vordergrund. In der Praxis der Wasseraufbereitung folgt der Ozonung fast immer eine weitere Aufbereitungsstufe (z.B. Sandfiltration oder Aktivkohlefiltration), die über ihre biologische Aktivität eine weitere Umsetzung der oftmals besser biologisch abbaubaren oxidativen Transformationsprodukte erreicht. Diese sekundären Transformationsprozesse sind im Hinblick auf die Beschreibung des gesamten Aufbereitungsprozesses daher auch zu beachten und müssen für eine umfassende Bewertung herangezogen werden.

Die Ozonung einer Wasserprobe im Laborversuch lässt sich recht gut praxisnah und innerhalb eines Arbeitstages nachstellen. Durch Dotieren des Wassers mit bekannten Spurenstoffen können oxidative Transformationsprodukte gezielt erzeugt werden. Soll jedoch auch die nachfolgende biologische Stufe in Wasserwerken im Laborversuch nachgestellt werden, kann diese nicht messtätlich „an- und ausgeschaltet“ werden. Damit sich die Biologie in einem Sandfilter adaptiert und stabilisiert, ist ein kontinuierlicher Betrieb mit einer praxisnahen Wassermatrix notwendig. Genau an dieser Stelle kommen die Vorteile der Laboranlage KOLa zu tragen, die so konzipiert ist, dass eine Ozonung mit anschließender biologisch aktiver Sandfiltration in einem kontinuierlichen Prozess ohne viel Material- und Zeitaufwand möglich ist. Diese Laboranlage wurde erstmals im Rahmen eines Posters auf der WASSER 2016 in Bamberg vorgestellt [1].

Als Praxisbeispiel der Kombination aus Ozonung und anschließender Biologie kann die Bildung von *N,N*-Dimethylnitrosamin (NDMA) aus *N,N*-Dimethylsulfamid (DMS) im Prozess der Ozonung angeführt werden, die von Schmidt et al. beschrieben wurde [2]. Bei einem Wasserversorger wird im Anschluss an die Ozonung eine biologisch aktive Sandfiltration eingesetzt, über die sich die NDMA-Gehalte signifikant reduzieren lassen, so dass diese im Reinwasser dann weit unter dem GOW-Wert von 10 ng/L liegen. Die NDMA-Bildung aus DMS wurde in einem Forschungsvorhaben zu Pflanzenschutzmittel-Metaboliten von Happel *et al.* weiter thematisiert, wobei darin bereits die in der KOLa-Anlage verwendete OzonMicro-Zelle (Firma Innovatec) in Laborversuchen auf ihre Eignung hin untersucht wurde [3].

Für Acesulfam (ACE), einem künstlichen Süßstoff, konnten Scheurer *et al.* in einem anderen Praxisbeispiel zeigen, dass eines der ionischen Ozonungsprodukte nach dem anschließenden Aktivkohlefilter eines Wasserversorgers nicht mehr nachweisbar ist und dass es wahrscheinlich über biologische Prozesse eliminiert wird [4].



Neben diesen beiden Beispielen aus dem Bereich der Trinkwasseraufbereitung (DMS, ACE) wurde an der Universität Bath (UK) auch das Einsatzszenario der KOLa-Anlage für den Bereich der biologischen Abwasserbehandlung an ausgewählten Spurenstoffen untersucht (Carbamazepin, Diclofenac, Fluoxetin). Über den Vergleich mit den in der Literatur bereits beschriebenen Transformationsprodukten wurde die Praxistauglichkeit der KOLa-Anlage überprüft. Die Ergebnisse beider Gruppen (Karlsruhe und Bath) sowie eine detaillierte Beschreibung für den Aufbau der KOLa-Anlage wurden kürzlich in einem Artikel publiziert (Zoumpouli *et al.*), der als *Open Access Article* frei zugänglich ist [5]. Für den englischsprachigen Raum wurde statt KOLa das Akronym COMBI gewählt (*continuous ozonation merged with biofiltration*).

Ziel dieses Beitrags ist es, anhand ausgewählter Beispiele die Einsetzbarkeit der KOLa-Anlage für die Bereiche Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung im Hinblick auf eine analytisch-chemische Prozessbeschreibung vorzustellen und mit einem Ausblick auf toxikologische Untersuchungen und wirkungsbezogene Analysen zu schließen.

## Materialien und Methoden

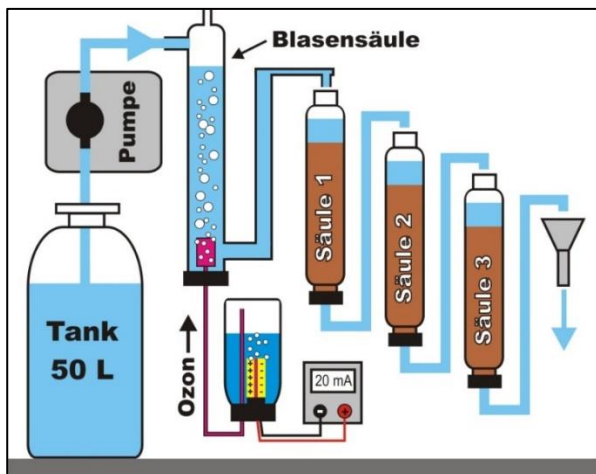


Abb. 1: Schema der KOLa-Anlage

Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau der Labor-Anlage, die an den beiden Standorten in Karlsruhe und Bath (UK) aufgebaut wurde. Darin wird die Ozonung der Wassermatrix (Trinkwasser bzw. künstliches Abwasser) in einer Blasensäule im Durchfluss erreicht, wobei praxisnahe Ozondosen, Ozonrestgehalte und Kontaktzeiten eingestellt werden können. Im Anschluss daran folgen z.B. biologisch aktive Everzit- und Sandsäulen, die die biologischen Stufen nachstellen. Alternativ kann auch eine Aktivkohlefiltration realisiert werden, mit der sich die Sorption von Transformationsprodukten nachstellen lässt.

Die KOLa-Anlage wird im Dauerbetrieb mit Trinkwasser bzw. künstlicher Abwassermatrix betrieben. Damit der Energie- und Wasserverbrauch bei dieser kontinuierlich arbeitenden Kleinanlage überschaubar bleiben, werden Flussraten um 6 mL/min

(d.h. < 10 L/d) verwendet. Die Blasensäule und die Sandsäulen sind zudem so angeordnet, dass die gesamte Anlage im freien Fluss mit einer einzigen Förderpumpe und ohne weitere Ventile auskommt. Die Sandsäulen werden von oben nach unten durchflossen. Der Schlauch am unteren Ausgang der Sandsäulen läuft neben der Säule nach oben und reguliert auf Grundlage der kommunizierenden Röhren den Wasserstand in der Sandsäule. Über diese Betriebsweise laufen die Säulen nicht trocken, obwohl sie von oben nach unten betrieben werden. Zur Untersuchung der oxidativen Umsetzung einer organischen Verbindung mit anschließender biologischer Stufe wird die entsprechende Testsubstanz mit in das Zulaufwasser dotiert.

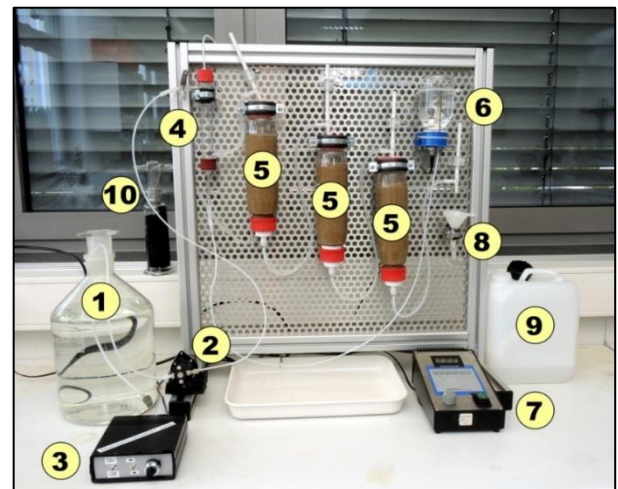


Abb. 2: Foto einer transportablen KOLa-Anlage mit (1) Tank, (2) Pumpe, (3) Pumpensteuerung, (4) Ozon-Blasensäule, (5) Sandsäulen, (6) Ozon-Mikrozelle, (7) Steuerung Ozon-Mikrozelle, (8) Ablauf, (9) Abfallbehälter, (10) Ozonvernichtung

Der Aufbau wurde auf einem Aluminium-Lochblech in einem Aluminiumrahmen realisiert, über den die Positionierung und Anzahl der Säulen flexibel der Aufgabenstellung angepasst werden kann (Abbildung 2). Als Pumpe eignen sich z.B. eine Zahnradpumpe, eine Magnet-Membran-Dosierpumpe oder eine Taumelkolbenpumpe. Diese Typen zeigten im Dauerbetrieb stabile Flussraten.

Zur Ozonerzeugung wird die elektrochemische Spaltung des Wassers an einer speziellen Polymermembran in der Ozon-MikroZelle (Fa. Innovatec Gerätetechnik GmbH, Rheinbach, Deutschland) genutzt. Die Zelle wird mit Konstantstrom betrieben, wobei über die Stromhöhe die Produktionsleistung an Ozon in einem weiten Bereich eingestellt werden kann. Die Elektrolyse findet in einer separaten Flasche statt, die mit Reinstwasser befüllt ist. Neben Sauerstoff und Wasserstoff bildet sich auch das gewünschte Ozon. Die Gase sammeln sich im oberen Bereich der Flasche und werden über leichten Überdruck in einen Schlauch und schließlich durch die Glasfritte am Boden der Blasensäule in das zu ozonierende Wasser in der Blasensäule gedrückt. Am oberen Gasausgang der Blasensäule ist ein Schlauch angeschlossen, der das überschüssige Gas in einen Abzug oder einen Ozonvernichter

leitet. Zum kontinuierlichen Betrieb über mehrere Monate sind gelegentlich nur die aktiven Bauteile (Wasserpumpe und Ozon-Micro-Zelle) auf Funktion zu überprüfen, sowie die Nachfüllung des Wassertanks durchzuführen.

Nach vielen Wochen Betriebszeit mit Karlsruher Trinkwasser (ca. 18 °dH) als Matrix kommt es in der obersten Sandschicht der Säulen zu einer leichten Verblockung und hierdurch zu einem erhöhten Fließwiderstand. Als Abhilfe wird in diesen Fällen die obere Sandschicht mit einem Spatel durchmischt und gelockert. In Summe kann aber auf Grundlage der mittler-

weile mehrjährigen Erfahrungen der wartungsarme Betrieb bestätigt werden.

In Tabelle 1 werden ausgewählte technischen Daten zur KOLa-Anlage aufgelistet. Die Werte variieren nach der jeweiligen Aufgabenstellung und sind in diesem Sinne als Vorschläge für die eigenen Fragestellungen aufzufassen. Weitere Details zu beiden Anlagen (TZW und Uni Bath, UK) sind in [5] zu finden. Da die Anlagen kaum Platz, Infrastruktur und Wartung benötigen, können auch leicht Langzeitversuche vor Ort (z.B. im Wasserwerk) realisiert werden.

**Tabelle 1:** Technische Daten zu den beiden KOLa-Anlagen

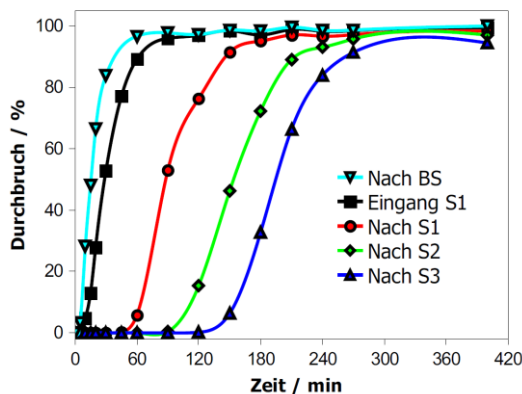
Parameter	Wert
Ozonerzeuger	4er OzonMicroZelle
Betriebsspannung der Ozonzellen	bis 24 V
Betriebsstrom der Ozonzellen	10 mA bis 200 mA
Betriebsmedium für Ozonzellen	Reinstwasser
Lebenszeit der Elektrolyse-Zellen	mehrere Monate
Produktionsleistung an Ozon	ca. 1 mg/min
Volumen der Blasensäule	45 mL bzw. 60 mL
Flussrate durch Anlage	3 mL/min bzw. 6 mL/min
Leer-Volumen je Sandsäule	375 mL bzw. 660 mL
Wassertausch in Gesamtanlage	in ca. 5 h

## Ergebnisse

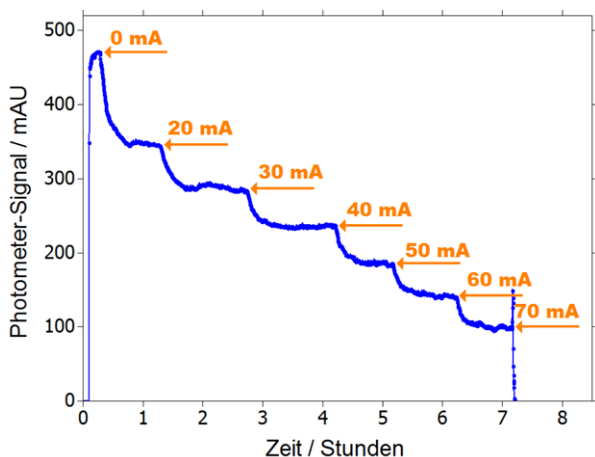
### Kontaktzeiten in Blasensäule und Sandsäulen

Eine wichtige Kenngröße der Anlage ist die Verweilzeit des Wassers in den einzelnen Stufen. Zur Beschreibung des Fließverhaltens wurde ein Tracer-Versuch mit Fluorescein bei einer Flussrate von 6 mL/min in der TZW-Anlage durchgeführt, dessen Ergebnis in Abbildung 3 zu sehen ist. Die Kontaktzeit in der Ozon-Blasensäule beträgt ca. 30 Minuten. Die Kontaktzeit der Wasserprobe in einer biologisch aktiven Sandsäule etwa 1 Stunde. Für den Ausgang der letzten Säule S3 ist nach etwa 3 Stunden der halbe, nach etwa 5 Stunden der komplette Durchbruch erreicht.

Neben der Kontaktzeit spielen bei der Ozonung insbesondere die Ozondosis und die Ozonkonzentration am Ausgang der Blasensäule eine wichtige Rolle. Die Ozonkonzentration lässt sich leicht über die photometrische Indigo-Methode nach DIN 38408 durch Auffangen des Wassers aus der Blasensäule direkt in den Messzylinder bestimmen. Zur Bestimmung der Dosis wurde statt Trinkwasser eine Indigolösung definierter Konzentration durch die Blasensäule gepumpt. Im Gegenstrom durchströmen die ozonhaltigen Gasbläschen die Lösung, wobei angenommen wird, dass in Gegenwart des hohen Indigogehalts eine maximale Umsetzung mit Ozon (d.h. ein maximaler Übergang des Ozons in die wässrige Phase) eintritt. In Abhängigkeit von der Ozondosis findet durch Reaktion von Indigotrisulfonat mit Ozon ein Ausbleichen der Farbe statt, was über ein LED-Durchflussphotometer bei 595 nm verfolgt wurde (Abbildung 4). Die weitergehenden Rechenschritte sind in der *Supplementary Information* von [5] beschrieben.



**Abb. 3:** Tracer-Versuch (0,5 mg/L Fluorescein in Trinkwasser) zur Bestimmung der Verweilzeiten in den Stufen der KOLa-Anlage bei einer Flussrate von 6 mL/min

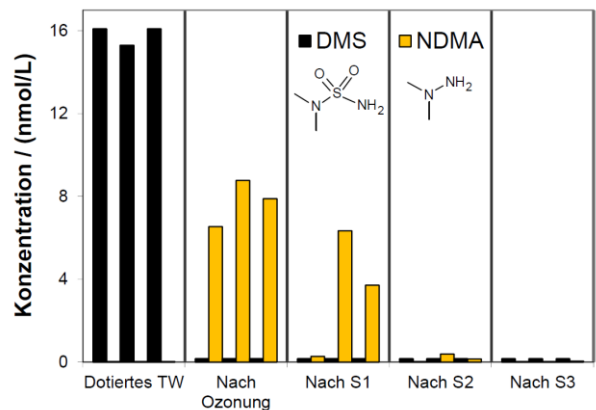


**Abb. 4:** Ausbleichen von Indigotrisulfonat in Abhängigkeit des Zellstroms der OzonMicroZelle (= Ozondosis) per photometrischer Durchflussmessung

### Beispiele aus der Trinkwasseraufbereitung

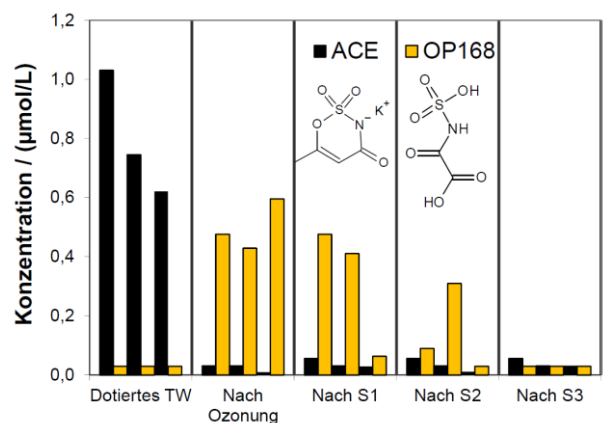
Als erstes Anwendungsbeispiel für den Bereich der Trinkwasseraufbereitung soll die oxidative Umsetzung von DMS, einem nicht-relevanten Metaboliten des PSM Tolyfluanid, zu NDMA durch Ozon mit nachfolgender biologischer Stufe vorgestellt werden. Als Dotierung des Trinkwassers wurden  $\beta(\text{DMS}) = 2 \mu\text{g/L}$  gewählt. Diese Größenordnung liegt noch in einem umweltrelevanten Bereich. Die Ozondosis lag deutlich höher, um ausreichend hohe Gehalte an NDMA zu bilden. Unter optimalen Bedingungen können bei dieser Reaktion ca. 50 mol% NDMA gebildet werden.

In Abbildung 5 sind die Ergebnisse von drei Probenahmen über einen Zeitraum von 4 Monaten dargestellt. Unter den gewählten Bedingungen erfolgte in allen Fällen eine quantitative Elimination von DMS, wobei NDMA-Gehalte um 600 ng/L am Ausgang der Blasensäule nachgewiesen werden konnten. Für die Säule S1 wurde Everzit, für die Säulen S2 und S3 wurde Sand verwendet. Beide Materialien stammten aus einem seit vielen Jahren betriebenen Zweischichtfilter eines Wasserversorgers und wurden ohne weitere Reinigung in der Anlage eingesetzt. Durch die Messungen konnte gezeigt werden, dass über den gesamten Zeitraum am Ausgang der KOLA-Anlage der NDMA-Gehalt unter 2 ng/L liegt, d.h. eine Eliminierung von >99 % erreicht wurde. Da sich NDMA nicht über Sorption entfernen lässt, ist diese Eliminierung der biologischen Transformation zuzuschreiben.



**Abb. 5:** KOLA-Umsetzung von DMS ( $2 \mu\text{g/L} = 16 \text{ nmol/L}$ ) zu NDMA (ca. 600 ng/L) in TW über einen Zeitraum von vier Monaten sowie die weitere Umsetzung des NDMA auf biologisch aktiven Filtersäulen (Probenahmen nach 7, 24 und 97 Tagen)

Als zweites Beispiel wird die Umsetzung des künstlichen Süßstoffs Acesulfam (ACE) zu dem Transformationsprodukt OP168 in den Stufen der KOLA-Anlage vorgestellt. OP168 ist eine Carbonsäure, die über die Ozonung von ACE gebildet wird [6]. Auch hier konnte die weitere Transformation der ansonsten in wässriger Lösung recht beständigen Verbindung OP168 in den Sandsäulen beobachtet werden (Abbildung 6). Es wird ein etwa 50%iger molarer Umsatz von ACE zu OP168 am Ausgang der Blasensäule gefunden, wobei OP168 über die drei Filterstufen quantitativ weiter umgesetzt wird. Auch in diesem Fall werden biologische Prozesse als Ursache der Eliminierung angenommen.

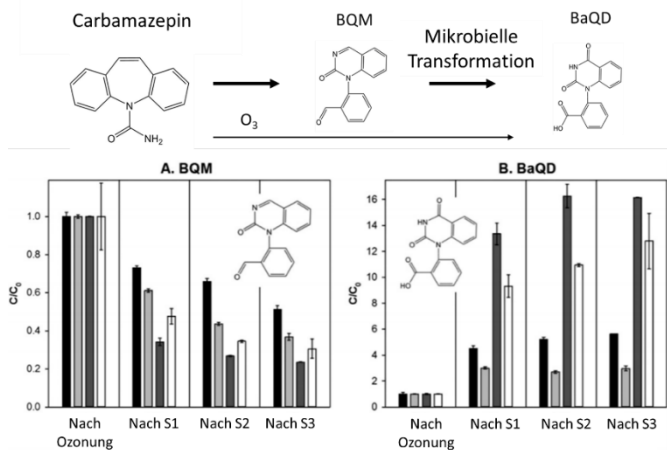


**Abb. 6:** KOLA-Umsetzung von ACE (ca.  $100 \mu\text{g/L}$ ) zu OP168 in TW über einen Zeitraum von mehreren Monaten sowie die Umsetzung des OP168 auf biologisch aktiven Filtersäulen (Probenahmen erfolgten an den Tagen 24, 27 und 93)

### Beispiele aus der Abwasserbehandlung

Als erstes Beispiel aus der weitergehenden Abwasserbehandlung mit Ozon wurde das Psychopharmakon Carbamezpin und seine Transformationsprodukte untersucht. Zur Etablierung der Biologie der Filtersäulen wurde die KOLA-Anlage zunächst eine Woche mit filtriertem Kläranlagenabfluss betrieben. Für die Versuchsdurchführung wurde anschließend synthetisches

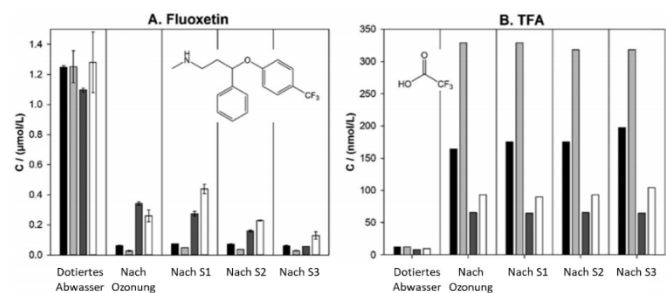
Abwasser verwendet. Unter den Versuchsbedingungen von  $\beta(\text{Ozon}) = 1 \text{ mg/L}$  bis  $2 \text{ mg/L}$  und einer Kontaktzeit von 10 min wurden 99 % des zudosierten Carbamazepins umgesetzt. Hierbei bildete sich neben einigen geringfügigen Ozonungsprodukten das Hauptprodukt BQM, sowie das Nebenprodukt BaQD. Die relativen Konzentrationsverläufe von BQM und BaQD innerhalb der Filtersäulen sind in Abbildung 7 dargestellt. Die BQM-Konzentration nahm während der Passage durch die Filtersäulen kontinuierlich ab, wobei die Abnahme innerhalb der ersten Säule vermutlich wegen höherer Sauerstoffverfügbarkeit durch Ozonzerfall stärker ausfiel. Die Entfernungsleistung für BQM nahm mit der Versuchsdauer aufgrund der Anpassung der Mikrobiologie innerhalb der Filtersäulen zu. Adsorption konnte als Entfernungsmechanismus ausgeschlossen werden, da das System zunächst drei Wochen equilibriert wurde und die Durchbruchkurven der Ausgangssubstanz Carbamazepin mit denen für Fluorescein übereinstimmten. Die BaQD-Konzentration nahm während der Säulenpassage in der Regel zu und korrespondierte mit der Entfernung von BQM. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei dem gebildeten BaQD um ein mikrobielles Transformationsprodukt von BQM handelt [7]. Sowohl BQM als auch BaQD haben toxikologische Relevanz. Dieses Beispiel verdeutlicht die Notwendigkeit, neben den Ausgangssubstanzen auch das Schicksal primärer und sekundärer Transformationsprodukte während der oxidativen Wasserbehandlung zu verfolgen.



**Abb. 7:** KOLa-Umsetzung der Carbamazepin-Transformationsprodukte BQM und BaQD (relative Konzentration) über einen Zeitraum von mehreren Monaten. Carbamazepin-Konzentration vor Ozonung  $2,5 \mu\text{mol/L} \pm 0,2 \mu\text{mol/L}$ , 99%ige Umsetzung von Carbamazepin mit Ozon. Die Probenahmen erfolgten an den Tagen 22, 28, 42 und 54

Im zweiten Beispiel aus dem Bereich der Abwasserbehandlung wird die Umsetzung des Antidepressivums Fluoxetin (Handelsnamen Fluctin/Fluxet [Deutschland], Prozac [USA]) vorgestellt. Fluoxetin wurde ausgewählt, da es kürzlich als Vorläufersubstanz von Trifluoressigsäure (TFA) während der Wasseraufbereitung identifiziert wurde [8]. TFA kann zu adversen Effekten bei Wasserorganismen führen. Bei Boutonnet *et al.* sind Ergebnisse zur Toxizität von TFA in verschiedenen biologischen Testsystemen enthalten [9]. Generell wird bei fast allen Unter-

suchungen eine niedrige Toxizität festgestellt. Als niedrigster Wert wurde mit  $120 \mu\text{g/L}$  ein reversibler Effekt auf das Wachstum der Alge *Selenastrum capricornutum* festgestellt. Weiterhin gilt TFA als nicht biologisch abbaubar, weshalb keine Umsetzung innerhalb der Filtrationssäulen erwartet wird. Die Resultate der Versuche sind in Abbildung 8 dargestellt. Fluoxetin wurde zu 75 % bis 95 % durch Ozonung abgebaut, gefolgt von einem geringen weiteren Abbau während der Säulenpassage. Zwischen 8 mol% bis 26 mol% Fluoxetin (Ausgangskonzentration =  $1,2 \mu\text{mol/L} \pm 0,1 \mu\text{mol/L}$ ) wurden zu TFA umgesetzt. TFA-Bildung korrelierte mit dem Abbau von Fluoxetin. Circa  $10 \text{ nmol/L}$  TFA konnte bereits im dotierten synthetischen Abwasser nachgewiesen werden, was auf eine gewisse Hintergrundkonzentration der Substanz hindeutet [8]. Unsere Versuche zeigten außerdem auf, dass weitere Matrixkomponenten zur TFA-Bildung durch Ozonung in ähnlicher Größenordnung führten. Wie erwartet, konnte kein Abbau von TFA beobachtet werden, was unterstreicht, dass TFA, welches während der Ozonung in Anwesenheit von fluoridierten Substanzen entsteht, nicht durch Biofiltration entfernt werden kann.



**Abb. 8:** KOLa-Umsetzung von Fluoxetin zu Trifluoressigsäure (TFA) über einen Zeitraum von mehreren Monaten. Innerhalb der Filtrationssäulen erfolgte keine weitere Umsetzung von TFA. Probenahmen erfolgten an den Tagen 22, 28, 42 und 54

## Zusammenfassung und Ausblick

In der Praxis der Wasseraufbereitung folgt nach einer Ozonung typischerweise eine Filterstufe, die biologisch aktiv ist. Biofiltration dient zur Stabilisierung des Wassers, zusätzlich werden toxikologisch kritische Transformationsprodukte eliminiert. Die positive Wirkung kann an mehreren Beispielen aus der Praxis belegt werden. Im Zuge der Untersuchung und Bewertung von Transformationsprodukten sollte dieser Schritt daher in Laborversuche integriert werden.

Die beschriebene KOLa-Anlage ist in ihrem Aufbau transportabel, flexibel und wartungsarm gestaltet und erlaubt den Dreischritt aus Spurenstoffelimination (= Edukt), oxidativer Stufe (= primäre Transformationsprodukt) und biologische Stabilisierung (= sekundäre Transformationsprodukte) in Laborversuchen nachzustellen. Aus den Bereichen der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung wurde an Stoffbeispielen gezeigt, dass mit dieser Anlage literaturbekannte Fallbeispiele nachgestellt werden können. Diese Möglichkeit eröffnet durch Dotierungsversuche in unbelastete Wasser-matrices experimentelle Bedingungen, wie sie in einer Großanlage nicht realisiert werden können.



Die bislang vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf die analytisch-chemische Charakterisierung von Substanzen im Prozess der Aufbereitung, wobei literaturbekannte Edukte mit ihren Transformationsprodukten über eine Target-Analytik verfolgt wurden. Als Erweiterung und insbesondere für das Auffinden von bislang noch nicht beschriebenen Transformationsprodukten bietet sich die Untersuchung über eine Non-Target-Analytik (z.B. per LC-TOF) an. Gerade hier sind die Vorzüge der Laboranlage hervorzuheben, da zur statistischen Auswertung auf bequeme Weise dotierte und nicht-dotierte Proben generiert werden können.

In Bezug auf die Bewertung von technischen Aufbereitungsverfahren ist besonders die toxikologische Sicherheit des Wassers von Bedeutung. Auch wenn über Non-Target-Analysen eine komplette qualitative und quantitative Charakterisierung der in den Proben enthaltenen Substanzen möglich wäre, fehlte letztlich immer noch deren toxikologische Bewertung. Auch hier kann die KOLa-Anlage zielführend eingesetzt werden, indem Proben aus den unterschiedlichen Prozessstufen mittels Bioassays untersucht werden.

In dem vom DVGW geförderten und kürzlich abgeschlossenen Forschungsvorhaben »WBA-BeReit« wurden Proben der KOLa-Anlage erstmals per wirkungsbezogener Analytik (WBA) untersucht [10]. Die Wässer wurden über zwei Verfahren angereichert (SPE- und Vakuum-Konzentration), die Extrakte anschließend per Dünnschichtchromatographie (HPTLC) getrennt und die erhaltenen Banden mit verschiedenen Assays direkt auf der HPTLC-Platte untersucht (Biolumineszenz-Hemmtest per *Aliivibrio fischeri*, antibakterielle Wirkung per *Bacillus subtilis*, östrogene Wirkungen per YES-Test, neurotoxische Wirkungen per Acetylcholinesterase-Hemmtest und genotoxische Wirkungen per umu-Test). Zusätzlich dazu wurden auch Banden extrahiert und im standardisierten umu-Test in Mikrotiterplatten untersucht. Es ist geplant, ausgewählte Ergebnisse aus diesen Untersuchungen zu einem späteren Zeitpunkt in den *Mitt. Umweltchem. Ökotox.* zu veröffentlichen.

## Literatur

- [1] O. Happel, P. Brendel, B. Schmutz, M. Scheuer, H.-J. Brauch, KOLa – Kontinuierliche Ozonung mit Langsam-sandfiltration, Tagungsband-Abstract zu einem Poster auf der „WASSER 2016“ in Bamberg, **2016**, 433-438.
- [2] C.K. Schmidt, H.-J. Brauch, *N,N*-Dimethylsulfamid as precursor for N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment, *Environmental Science & Technology*, **2008**, 42, 6340-6346.
- [3] O. Happel, S. Mertineit, H.-J. Brauch, H.-G. Wunderlich, E. Dölling, T. Grummt, M. Kramer, C.K. Schmidt, Bewertung von Transformationsprodukten bei der Trinkwasseraufbereitung. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben. *TZW-Schriftenreihe*, Band 60, **2013**, ISSN 1434-5765.

- [4] M. Scheurer, M. Godejohann, A. Wick, O. Happel, T. Ternes, H.-J. Brauch, W. Ruck, F.T. Lange, Structural elucidation of main ozonation products of the artificial sweeteners cyclamate and acesulfame, *Environmental Science and Pollution Research*, **2012**, 19, 1107-1118.
- [5] G.A. Zoumpouli, M. Scheurer, H.-J. Brauch, B. Kasprzyk-Hordern, J. Wenk, O. Happel, COMBI, continuous ozonation merged with biofiltration to study oxidative and microbial transformation of trace organic contaminants, *Environmental Science: Water Research and Technology*, **2019**, 5(3), 552-563.
- [6] E.M. Buchner, O. Happel, C.K. Schmidt, M. Scheurer, B. Schmutz, M. Kramer, M. Knauer, S. Gartscher, H. Hollert, Approach for analytical characterization and toxicological assessment of ozonation products in drinking water on the example of acesulfame, *Water Research*, **2019**, 135, 357-368.
- [7] U. Hübner, B. Seiwert, T. Reemtsma, M. Jekel, Ozonation products of carbamazepine and their removal from secondary effluents by soil aquifer treatment – Indications from column experiments, *Water Research*, **2014**, 49, 34-43.
- [8] M. Scheurer, K. Nödler, F. Freeling, J. Janda, O. Happel, M. Riegel, U. Müller, F.R. Storck, M. Fleig, F.T. Lange, A. Brunsch, H.-J. Brauch, Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle - Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply, *Water Research*, **2017**, 126, 460-471.
- [9] J.C. Boutonnet, P. Bingham, D. Calamari, Ch. de Rooij, J. Franklin, T. Kawano, J.-M. Libre, A. McCulloch, G. Malinverno, J.M. Odom, G.M. Rusch, K. Smythe, I. Sobolev, R. Thompson, J.M. Tiedje, Environmental risk assessment of trifluoroacetic acid, *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, **1999**, 5(1), 59-124.
- [10] WBA-BeReit – Wirkungsbezogene Analytik (WBA) als neuer Ansatz zur orientierenden Bewertung organischer Spurenstoffe in Rohwasserressourcen zur Trinkwassergewinnung und bei Aufbereitungsprozessen, DVGW-Forschungsvorhaben W201518, 07/2017 bis 06/2019.

## Kontaktadresse

Dr. Oliver Happel  
Abteilung Wasserchemische Forschung  
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser  
Karlsruher Straße 84 / 76139 Karlsruhe / Germany  
T +49 (0)721 9678-155 / F +49 (0)721 9678-104  
[oliver.happel@tzw.de](mailto:oliver.happel@tzw.de) / [www.tzw.de](http://www.tzw.de)



## Data-Mining von LC-HRMS-Daten zur Bewertung von Wasseraufbereitungsprozessen

Tobias Bader ([bader.t@lw-online.de](mailto:bader.t@lw-online.de))

Zweckverband Landeswasserversorgung, Langenau

### Zusammenfassung

Die Überwachung von Wasseraufbereitungsprozessen hinsichtlich des Verhaltens organischer Spurenstoffe wird bislang anhand relativ weniger bekannter Substanzen durchgeführt. Durch Kopplung von Flüssigkeitschromatographie mit hochauflösender Massenspektrometrie (LC-HRMS) lassen sich beim sogenannten Non-Target-Screening (NTS) auch unbekannte Spurenstoffe detektieren. Das NTS ist daher prädestiniert für eine weitgehende Überwachung von Aufbereitungsprozessen.

Die bei der automatisierten Datenauswertung verwendeten Algorithmen zeigen eine Anfälligkeit gegenüber falsch-positiv- bzw. falsch-negativ-Befunden. In dieser Arbeit wurden daher Strategien zur verlässlichen Auswertung von LC-HRMS-Daten entwickelt. Als Grundlage dienten Replikate, welche in einem kombinatorischen Validierungsansatz näher betrachtet wurden. Die rekursive Signalintegration führte zu einer verlässlicheren Signalklassifikation, die zur Bewertung von Prozessen herangezogen werden kann.

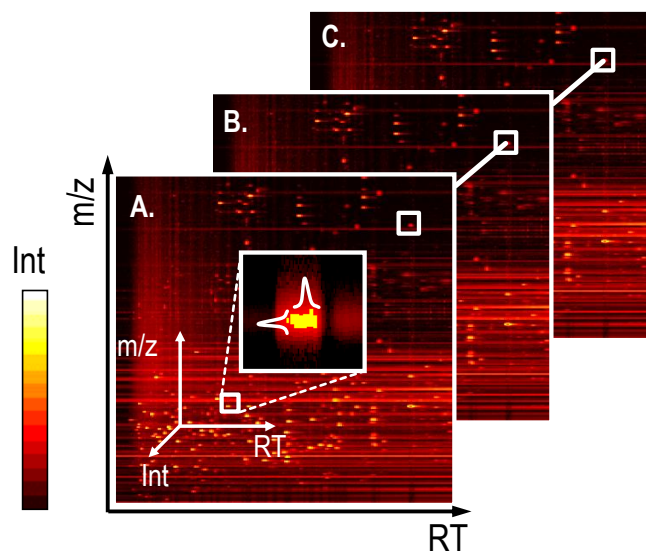
### Einleitung

Die Emission von anthropogenen Spurenstoffen in die aquatische Umwelt stellt Wasserversorger fortwährend vor neue Herausforderungen [1-3]. Mit organischen Spurenstoffen belastete Rohwässer erfordern komplexe Aufbereitungsverfahren zur Sicherung der Trinkwasserqualität. Sowohl die routinemäßige Überwachung dieser Rohwässer als auch das Verhalten organischer Spurenstoffe während verschiedener Aufbereitungsprozesse ist von großem Interesse, um etwaige Gefahren frühzeitig zu erkennen [4]. Herkömmlich verwendete Analysetechniken erlauben die Überwachung bekannter Substanzen im Spurenbereich, versagen jedoch meist beim Erkennen unbekannter Verbindungen. Im Hinblick auf die Überwachung von Aufbereitungsprozessen stellt dies eine große Einschränkung dar, da Transformationsprodukte oftmals nicht oder nur unzureichend charakterisiert bzw. bekannt sind und demnach nur sporadisch erfasst werden können [5, 6]. Mit dem Non-Target-Screening (NTS) lassen sich tausende Verbindungen in einer Analyse erfassen und neben bekannten auch unbekannte Spurenstoffe detektieren [7, 8]. Im Hinblick auf die Überwachung von Roh- und Prozesswässern bei der Wasseraufbereitung stellt dies einen entscheidenden Vorteil gegenüber etablierten analytischen Techniken dar. Während die LC-HRMS-Messtechnik in den letzten Jahren stark weiterentwickelt wurde, zeigen die Auswertalgorithmen jedoch noch Schwachstellen. Die vorliegende Arbeit befasst sich daher mit

Strategien zur verlässlichen Auswertung von LC-HRMS-Daten [9].

### Workflow

Aus den dreidimensionalen LC-HRMS-Daten (s. Abb. 1) werden mittels Peak-Finding-Algorithmen alle Signale (Features) extrahiert. Jedes Feature wird über das Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ), die Retentionszeit (RT) und die Intensität (Int) charakterisiert. Beim Peak-Alignment werden die Signale von mehreren Messungen (s. Abb. 1 Proben A, B und C) anhand von Masse- und Retentionszeit-Toleranzen zu einer Tabelle zusammengefasst. Hierdurch kann für jedes Feature der Intensitätsverlauf über mehrere Proben (z. B. Zeitreihen, Prozessketten etc.) betrachtet werden.

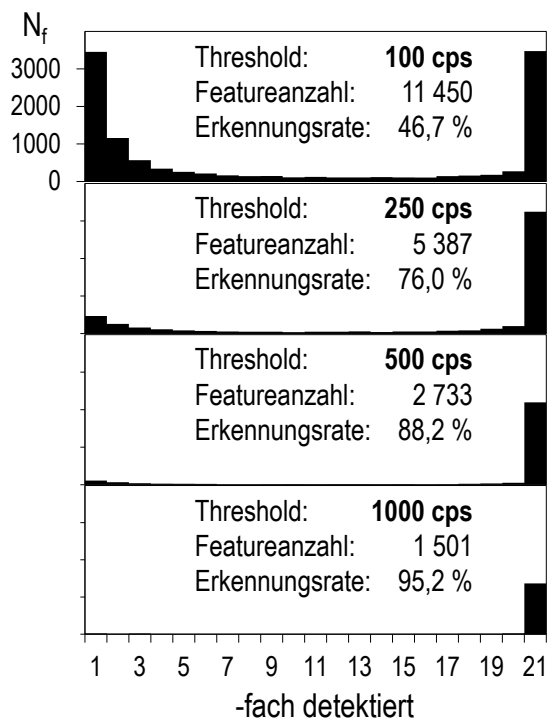


**Abb. 1.** Schematische Darstellung der dreidimensionalen LC-HRMS-Datenstruktur, Vergleich mehrerer Proben A, B und C nach Peak-Alignment.

### Falsch-positiv- und falsch-negativ-Problematik

Basierend auf Wiederholmessungen (technische Replikate) konnte die Problematik von falsch-positiv- (Feature detektiert obwohl nicht vorhanden) sowie falsch-negativ-Befunden (Feature nicht detektiert obwohl vorhanden) beleuchtet werden. Hier wurde die gleiche Probe 21-fach analysiert. Im Idealfall würde jedes Feature in allen 21 Replikaten erfasst werden (Erkennungsrate 100 %). In Abb. 2 wurden verschiedene Thresholds (untere Signalgrenzen) herangezogen, um die gleichen Daten zu prozessieren. Während bei einem Threshold von 100 cps die Erkennungsrate unter 50 % liegt, steigt diese auf über 95 % bei einem Threshold von 1000 cps. Gleichwohl

nimmt jedoch die Anzahl der erfassten Features mit steigendem Threshold deutlich ab.

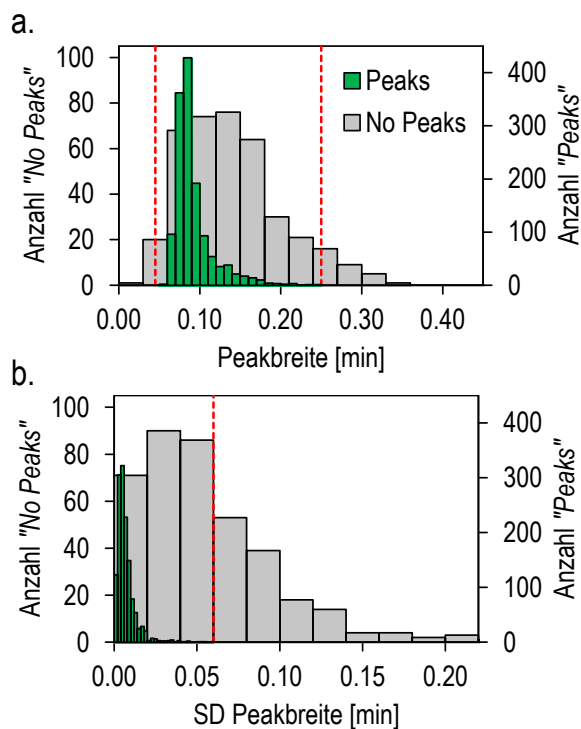


**Abb. 2.** Verteilung der Erkennungsrate über 21 Replikatmessungen bei verschiedenen Thresholds.

Die Wahrscheinlichkeit falsch-positiv-Befunde zu erzeugen nimmt mit steigendem Threshold ab, die Wahrscheinlichkeit falsch-negativ-Befunde zu erzeugen hingegen zu. Während sich falsch-positiv-Befunde im Nachgang durch weitere Filter wieder korrigieren lassen, sind falsch-negativ-Befunde irreversibel aus den Daten entfernt. Daher wurden die Kriterien beim Peak-Finding großzügig gewählt (hier: 100 cps) und wissentlich viele falsch-positiv-Befunde generiert, welche im Nachgang jedoch gefiltert werden.

### Filterkriterien: Auswahl, Parametrierung und Validierung

Zur Reduktion von falsch-positiv-Befunden wurde ein Filterkonzept entwickelt. Im ersten Schritt wurden knapp 3000 Features in einem Probenreplikat manuell betrachtet und in die Gruppen „Peaks“ bzw. „No Peaks“ eingeteilt (→ Trainingsdaten). Ausgehend von dieser Einteilung wurden für verschiedene Kenngrößen eines Peaks die Verteilungen in den Gruppen „Peaks“ und „No Peaks“ betrachtet, um darüber die Filter zu parametrieren. Aus den Verteilungen der Kenngrößen wurden die Grenzen (Min, Max und Standardabweichung) abgeleitet. Beispielhaft sind in Abb. 3 die Verteilungen für die Peakbreiten dargestellt. Des Weiteren wurde die Schwankung über das Triplikat in Form der Standardabweichung einbezogen. Erwartungsgemäß zeigt sich, dass die Schwankung bei echten Peaks sehr viel geringer ausfällt als beim Rauschen („No Peaks“) und dieses Kriterium daher einen effizienten Filter darstellt. In gleicher Weise wurden mehr als 20 Kenngrößen parametriert.



**Abb. 3:** Verteilung der a. Peakbreiten (bei 50 % der Peakhöhe) und b. Standardabweichungen (SD) der Peakbreiten für die Gruppen „Peaks“ und „No Peaks“. Nachdruck mit Genehmigung von [9]. Copyright 2017 American Chemical Society.

Die Validierung erfolgte in mehreren Stufen. Zum einen wurde ein Testdatensatz mit mehr als 38 000 Peaks erneut manuell klassifiziert und mit den Ergebnissen der Filtermethode verglichen. Die Kennzahlen Precision (> 98 %) und Recall (> 96%) sowie die falsch-positiv-Rate (< 5 %) unterstreichen die Güte des Modells.

Im zweiten Schritt wurden 411 Targets bei einer Konzentration von 0,1 µg/L betrachtet. Von den 411 Targets waren nach Durchlaufen des gesamten Workflows noch 406 vorhanden. Aufgrund dieser Daten kann die falsch-negativ-Rate als gering eingeschätzt werden.

### Signalklassifizierung mittels rekursiver Integration

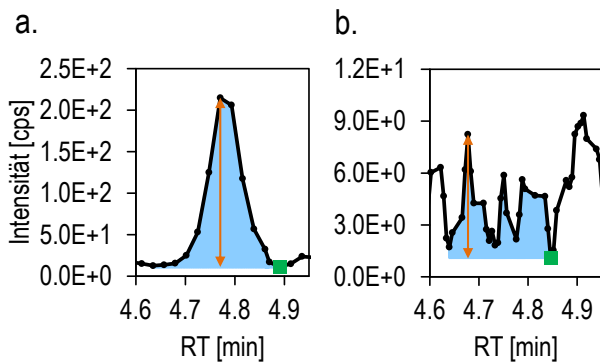
Zur Beschreibung von Prozessen werden die Features im Prozesszu- und ablauf verfolgt. Basierend auf der relativen Intensitätsänderung (fold change, fc) zwischen Zu- und Ablauf werden die Signale nach Tab. 1 eingeteilt. Der Einfluss von Matrixeffekten wird über dotierte isotope markierte Standards (IS) abgeschätzt. Liegen alle IS nach dem Prozessvergleich in der Kategorie Konstanz, spielen Matrixeffekte eine untergeordnete Rolle.

**Tab. 1:** Signalklassifikation basieren auf relativer Intensitätsänderung

Gruppe	Kriterium
(E) Elimination	$0,0 \leq f_c < 0,2$
(T) Teilelimination	$0,2 \leq f_c < 0,5$
(K) Konstanz	$0,5 \leq f_c \leq 2,0$
(Z) Zunahme	$2,0 < f_c \leq 5,0$
(N) Neubildung	$5,0 < f_c \leq \infty$

$$\text{fold change: } f_c = \frac{\text{Signalintensität}_{\text{Ablauf}}}{\text{Signalintensität}_{\text{Zulauf}}}$$

Um eine verlässlichere Klassifizierung zu erreichen, wurde ein zweiter Integrationsalgorithmus (*Summation*) etabliert. Die Besonderheit besteht darin, dass immer eine Integration erzwungen wird. Auch für nicht erfasste Features lässt sich eine Signalhöhe rekursiv aus dem Rauschen extrahieren (s. Abb. 4 b).



**Abb. 4:** Extrahiertes Ionenchromatogramm aus a.) Prozesszu- und b.) -ablauf, integriert mittels Summation-Algorithmus. Die Peakhöhe wird zwischen dem Datenpunkt mit minimaler (grünes Quadrat) und maximaler Intensität berechnet. Nachdruck mit Genehmigung von [9]. Copyright 2017 American Chemical Society.

Dies führt zu einer deutlich verlässlicheren Eingruppierung der Signale, vor allem in der Nähe des Thresholds, beispielhaft in Abb. 4 dargestellt.

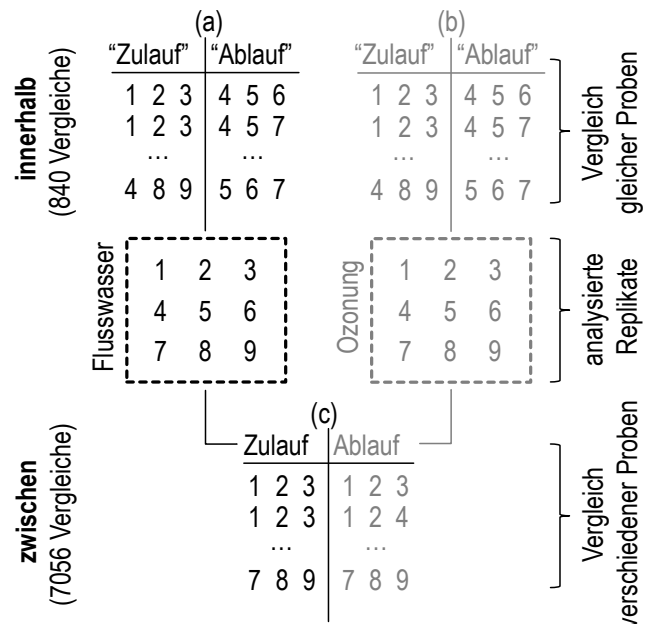
- a. Zulauf: 204 cps
- b. Ablauf: kein Peak erfasst
- Threshold: 200 cps

Die fehlende Signalhöhe im Ablauf könnte mit „0“ (optimistische Betrachtung) oder dem Threshold (pessimistische Betrachtung) ersetzt werden. Basierend auf dieser Festlegung würde das Signal entweder in die Gruppe Elimination (0 cps / 204 cps) oder in die Gruppe Konstanz (200 cps / 204 cps) eingeordnet werden. Durch die rekursive Methode wird die Rauschhöhe im gleichen Retentionszeitfenster (s. Abb. 4 b) herangezogen um die „richtige“ Klassifizierung - in diesem Falle: Elimination (7 cps / 204 cps) - vorzunehmen.

## Kombinatorischer Ansatz zur Beurteilung der Wiederholbarkeit

Um die Wiederholbarkeit des Verfahrens für die Prozessbeschreibung zu validieren, wurde eine kombinatorische Herangehensweise gewählt. Als Datengrundlage diente jeweils eine Neunfachmessung des Zu- und Ablaufs einer Ozonungsanlage (Wasserwerk Langenau, Donauwasseraufbereitung).

Zur Plausibilitätsprüfung wurden theoretische Prozesse innerhalb der Replikate von den gleichen Proben (s. Abb. 5 a und b) betrachtet. Insgesamt lassen sich 840 Prozessvergleiche (theoretische Prozesse) innerhalb einer Probe durchführen. Im Idealfall würden alle Features stets der Kategorie Konstanz zugeordnet werden. Beim realen Prozess der Ozonung wurden ebenfalls alle paarweisen Triplikatsvergleiche durchgeführt (Abb. 5 c). Für diesen Fall lassen sich 7056 mögliche Prozessvergleiche (realer Prozess) bilden.

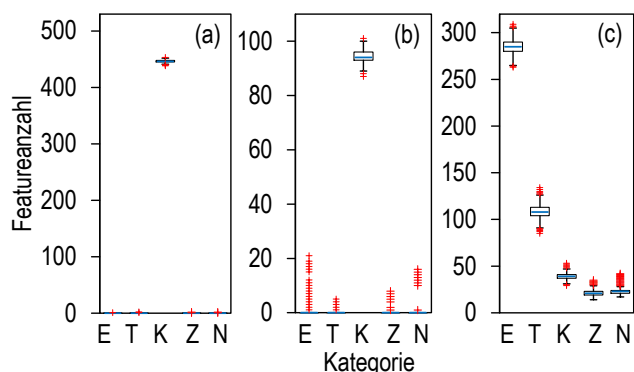


**Abb. 5:** Paarweiser Triplikatsvergleich von 9 Replikaten innerhalb einer Probe (a und b, theoretische Prozesse) sowie zwischen den Proben (c, realer Prozess). Nachdruck mit Genehmigung von [9]. Copyright 2017 American Chemical Society.

Für jeden Prozessvergleich wurde die Featureanzahl in den jeweiligen Gruppen betrachtet. In Abb. 6 sind die Daten als Boxplots dargestellt. Die Vergleiche innerhalb der Proben (Abb. 6 a und b) zeigen, dass fast alle Features über alle Prozessvergleiche stets erwartungsgemäß der Kategorie Konstanz zugeordnet wurden. Lediglich einige wenige Ausreißer (rote Pluszeichen) fallen teilweise in die verbleibenden Gruppen. Der Großteil dieser Ausreißer lässt sich auf reale - wenn auch nicht plausible - Unterschiede in den Replikaten zurückführen. Die Breite der Boxen zeigt außerdem, dass die Featureanzahl in der Gruppe Konstanz wiederholbar erreicht wird. Die höhere Boxbreite bei (b) lässt sich vermutlich auf geringere Signal-



intensitäten und damit höhere Unsicherheiten in der Ablaufprobe zurückführen. Bei der Betrachtung des realen Prozesses der Ozonung (Abb. 6 c) zeigt sich ein anderes Bild. Der Großteil der Features wird den Gruppen Elimination und Teilelimination zugeordnet, was die Effizienz des Prozesses verdeutlicht. Erneut zeigen die Boxbreiten eine ausreichende Wiederholbarkeit über alle 7056 Prozessvergleiche.



**Abb. 6:** Boxplots der Featureanzahlen, welche den jeweiligen Kategorien (E, T, K, Z, N) zugeordnet wurden; (a) und (b) jeweils 840 Vergleiche, (c) 7056 Prozessvergleiche. Nachdruck mit Genehmigung von [9]. Copyright 2017 American Chemical Society.

Für den Prozess der Ozonung wurden tendenziell mehr Transformationsprodukte (Kategorie N) erwartet. Oftmals sind die polaren Ozonungs-Transformationsprodukte schlechter oder nicht mittels Umkehrphasenchromatographie zu erfassen. In zukünftigen Arbeiten müssen daher Screening-Methoden für (hoch)polare Spurenstoffe, beispielsweise mit der *Hydrophilic interaction liquid chromatography* (HILIC) oder mittels *Mixed-mode chromatography* (MMC) entwickelt werden.

## Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurden ein Konzept und eine LC-HRMS-Datenprozessierungsstrategie zur Bewertung von Wasseraufbereitungsprozessen entwickelt. Dabei wurde eine Methode zur Filterung von falsch-positiv-Befunden entwickelt und validiert. Ein wichtiger Meilenstein war die Triplikat-Analyse und die damit verbundene Möglichkeit, auch die Signalschwankungen über Replikatmessungen als effiziente Filtermethode einzusetzen. Durch die entwickelten Herangehensweisen konnte die Datenqualität stark verbessert werden. Auf dieser Grundlage wurde ein Konzept zum verlässlicheren Probenvergleich erarbeitet. Ein Schlüsselpunkt war hierbei die rekursive Integration zur verlässlicheren Berechnung des *fold change*. Beim kombinatorischen Validierungskonzept konnte eine ausreichende Wiederholbarkeit festgestellt werden.

Das Non-Target-Screening eröffnet eine neue Dimension zur Überwachung von organischen Spurenstoffen bei der Wasseraufbereitung. Beispielsweise lassen sich Betriebsbedingungen auf einer deutlich umfassenderen Datengrundlage optimieren. Dieses umfassendere Bild wird auch dabei helfen, Wissens-

lücken zu reduzieren. Die Anwendung der entwickelten Methoden ist jedoch nicht nur auf Aufbereitungsprozesse beschränkt, sondern kann auf andere Felder übertragen werden.

*Mining of LC-HRMS data for the assessment of water treatment processes*, Dissertation von Tobias Bader, Betreuer: Prof. Dr. Klaus Kümmerer, Leuphana Universität Lüneburg, Fakultät Nachhaltigkeit, Dr. Wolfgang Schulz, Zweckverband Landeswasserversorgung, kostenloser Download unter <http://opus.uni-lueneburg.de/opus/volltexte/2018/14493/>

## Literatur

- [1] Schwarzenbach, R. P. et al., *Science* 2006, 313, 1072-1077.
- [2] Richardson, S. D., Ternes, T. A., *Anal. Chem.* 2014, 86, 2813-2848.
- [3] Howard, P. H., Muir, D. C. G., *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 2277-2285
- [4] Jekel, M. et al., *Chemosphere* 2015, 125, 155-167.
- [5] Petrie, B. et al., *Water Res.* 2015, 72, 3-27.
- [6] Menz, J. et al., *Environ. Int.* 2017, 98, 171-180.
- [7] Moschet, C. et al., *Anal. Chem.* 2013, 85, 10312-10320.
- [8] Schymanski, E. L. et al., *Anal. Bioanal. Chem.* 2015, 407, 6237-6255.
- [9] Bader, T. et al., *Anal. Chem.* 2017, 89, 13219-13226.

## Korrespondenzadresse

Dr. Tobias Bader  
Zweckverband Landeswasserversorgung  
Betriebs- und Forschungslabor  
Am Spitzigen Berg 1  
89129 Langenau  
E-Mail: [bader.t@lw-online.de](mailto:bader.t@lw-online.de)  
Tel. +49 (0) 7345 9638 2865

## Bericht aus dem Vorstand

Am 12.06.2019 tagte der Vorstand der Fachgruppe „Umweltchemie und Ökotoxikologie“ in der Geschäftsstelle in Frankfurt. Hierbei wurde sowohl über die Beteiligung / Unterstützung der SETAC GLB Tagung 2019 in Landau, als auch die formale Organisation von zukünftig gemeinsam stattfindenden Tagungen gesprochen. Es wurden verschiedene Konzepte mit einem Steuerexperten ausgearbeitet, welche als nächstes mit dem Vorstand der SETAC GLB diskutiert werden sollen. Eine gemeinsame Tagung im Bereich Umwelt, welche sowohl die Ökotoxikologie als auch die Umweltchemie umspannt, findet breite Unterstützung im FG Vorstand.

Gerhard Lammel stellte die Aktivitäten der EuChemS-Division Chemistry & Environment (DCE) vor, wo er die FG vertritt. Die Schwerpunkte seiner Arbeit sind die Organisation der ICCE Konferenzen und der Review von Artikeln für die Zeitschrift ESPR (Environmental Science and Pollution Research; Impact Factor 4,04), bei der die FG auch über Waiver verfügen kann.

Die Vergabe des Paul-Crutzen-Preises wurde entschieden und ein „Perspektiventag“ für Studierende und Promovierende am Umweltbundesamt in Dessau-Roßlau am 20. November 2019 geplant. Während dieses Tages können sich die Teilnehmenden über das Umweltbundesamt als Arbeitgeber informieren.

Zum Schluss möchte sich der Vorstand nochmals herzlich bei Susanne Kühner für die tolle Zusammenarbeit in den letzten Jahren bedanken und heißt Carina Kniep, welche die Aufgaben von Susanne Kühner in der GDCh-Geschäftsstelle übernimmt, herzlich willkommen.

## Abteilung Marine Bioanalytische Chemie des Institutsbereiches Biogeochemie im Küstenmeer, Helmholtz Zentrum Geesthacht

Aquatische und marine Ökosysteme sind einem andauernden Druck durch anthropogen verursachte Schadstoffeinträge ausgesetzt. Diese können über Flüsse, über die Atmosphäre aber auch über diffuse landseitige Eintragswege zunächst in die Küstenzone und dann weiter ins Meer gelangen.

Die Wissenschaftler des Institutsbereiches Biogeochemie im Küstenmeer untersuchen Herkunft, Umsatz und Verbleib von chemischen Substanzen im Übergangsbereich von Land und Meer. Der Fokus liegt dabei auf der Untersuchung des Wechselspiels von menschengemachten Einflüssen und natürlicher Variabilität im Stoffkreislauf der Küstenmeere. Hierzu stehen leistungsfähige, modernste analytische Verfahren sowie Laborinfrastruktur zu Verfügung, um Luft-, Wasser- und Sedimentproben sowie Biota aus dem küstennahen und marinen Bereich zu untersuchen.

Der Forschungsfokus der Abteilung Marine Bioanalytische Chemie liegt vor allem im Bereich der Untersuchung zum Vorkommen, Transport und Verbleib von anorganischen Schadstoffen, die vor allem in dichtbesiedelten Einzugsgebieten eine dauerhafte Belastung für viele Küsten- und Marine Ökosysteme darstellen. Dazu tragen insbesondere ihre inhärente Toxizität, ihre Persistenz und Nichtabbaubarkeit sowie die große Anzahl an möglichen Quellen bei. Sich verändernde Produktionsprozesse sowie veränderte Produktportfolios führen aktuell dazu, dass neben den „traditionellen“ anorganischen Kontaminanten wie Cr, Cd oder Pb auch andere Schwermetalle wie seltene Erden (REEs) oder Elemente der Platingruppe (PGEs) und ihre Verbindungen (Spezies) vermehrt in die Umwelt eingetragen werden. Insbesondere die Bioakkumulation von Schwermetallen in marinen Organismen sowie ihre Anreicherung in Organismen höherer trophischer Ebenen wirft unterschiedliche Fragen bezüglich möglicher Effekte auf die betroffenen Ökosysteme, Lebensmittelsicherheit bzw. die Gesundheit der in den betroffenen Bereichen lebenden Menschen auf. Daneben liegt ein weiterer Fokus auf der Untersuchung von neuen Schadstoffklassen wie Mikroplastik und Nanomaterialien.

Die Ergebnisse fließen in das marine Geoportal coastMap ein, welches Daten zu den physikalischen, biogeochemischen und biologischen Eigenschaften des Meeresbodens in der Deutschen Bucht bündelt und eine frei zugängliche, wissenschaftliche Grundlage für eine Bewertung des Umweltzustandes und möglicher Veränderungen bietet.

### Geräte und Methoden

Die apparative Ausstattung umfasst unterschiedlichste ICP-MS Systeme (ICP-MS/MS, MC ICP-MS) für die Multielementanalytik und Untersuchung nichttraditioneller stabiler Isotopen-

## Kurz vorgestellt

systeme, sowie entsprechende Interfacesysteme für die Speziationsanalytik auf der Basis von Kopplungen mit LC, GC und CE bzw. für die Bildgebung und Analyse von Kleinstproben mittels Laser Ablation. Für molekulspezifische Untersuchungen stehen GC-MS, LC-MS/MS sowie MALDI-MS/MS zur Verfügung. Zusätzlich betreibt die Abteilung zwei Reinräume für die anorganische Ultrapurenanalyse sowie Feldstationen in Cuxhaven und Helgoland. Das Helmholtz Zentrum Geesthacht unterhält mit der Ludwig Prandtl ein eigenes kleines Forschungsschiff, mit dem regelmäßig Probenahmekampagnen z.B. im Bereich der Elbe, in verschiedenen Ästuaren oder im küstennahen Bereich der Nordsee durchgeführt werden.

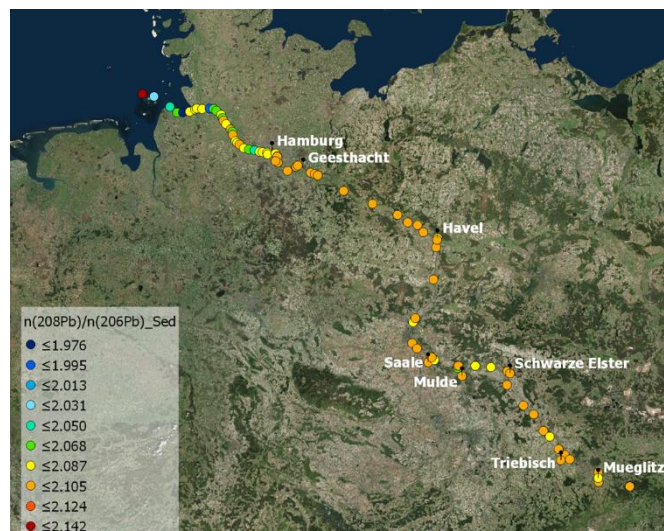


**Abb.1:** Multi Collector ICP-MS Labor am Helmholtz Zentrum Geesthacht zur Nutzung nichttraditioneller stabiler Isotopensysteme für die Untersuchung von Vorkommen, Transport und Verbleib von anorganischen Schadstoffen (©HZG)

Ausgewählte aktuelle Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkte

- Nutzung und kontinuierliche Weiterentwicklung von Multi-elementenfingerprinting Methoden und Verfahren zur Nutzung nichttraditioneller stabiler Isotopensysteme für die Untersuchung von Vorkommen, Transport und Verbleib von Schadstoffen in komplexen Matrices zur Charakterisierung von Umweltkompartimenten und Flusseinzugsgebieten bzw. zur Nachverfolgung chemischer Elemente und Modellierung von Elementflüssen von ihrem Ursprung bis zur Senke in Meeres-, Küsten- und Flussmündungs-Ökosystemen.
- Untersuchungen zum Auftreten und Verhalten von neuen Elementspezies in der aquatischen Umwelt (z.B. Kontrastmittel, Nanomaterialien) und kontinuierliche Weiterentwicklung der benötigten Methoden zur Elementspeziesanalyse.
- Methodische Entwicklungen und deren Anwendung zur Untersuchung von Mikroplastik in aquatischen Systemen als neue Schadstoffklasse in der aquatischen und marinen Umwelt und deren mögliche Rolle als Vektor für den Transport und die Anreicherung von Schadstoffen.

- Untersuchung von stofflichen Freisetzungen durch Offshorekonstruktionen im Rahmen des durch das BSH geförderte Projekt „OffChEm“. Ziel ist es zu untersuchen, ob es durch den fortschreitenden Ausbau von Offshore Windfarmen in der Nordsee und die dort eingesetzten Korrosionsschutzmaßnahmen mögliche stoffliche Einflüsse auf die sie umgebende nähere Meeresumwelt ergeben.



**Abb. 2:** Blei-Isotopenverhältnisse in Sedimenten der Elbe entlang eines Beprobungstransektes von der Deutsch-Tschechischen Grenze bis zur Nordsee (©HZG)

### Ausbildung

In Kooperation mit verschiedenen Hochschulen führt die Abteilung Marine Bioanalytische Chemie wissenschaftliche Qualifizierungsarbeiten durch, die in die aktuellen Forschungsarbeiten eingebettet sind. So wurden in den letzten Jahren verschiedenste Promotionsarbeiten sowie Master, Bachelor und Diplomarbeiten betreut und erfolgreich abgeschlossen.

### Kontakt

Dr. Daniel Pröfrock  
HZG Helmholtz Zentrum Geesthacht  
Zentrum für Material- und Küstenforschung  
Institut für Küstenforschung/Biogeochemie im Küstenmeer  
Abteilung Marine Bioanalytische Chemie  
Max-Planck Straße 1  
D-21502 Geesthacht Germany  
Phone: +49(4152)87-2846  
Fax: +49(4152)87-1875  
e-Mail: daniel.proefrock@hzg.de

### Homepage:

[https://www.hzg.de/institutes\\_platforms/coastal\\_research/biogeochemistry\\_in\\_coastal\\_seas/marine\\_bioanalytical\\_chemistry/index.php.de](https://www.hzg.de/institutes_platforms/coastal_research/biogeochemistry_in_coastal_seas/marine_bioanalytical_chemistry/index.php.de)  
[https://www.hzg.de/institutes\\_platforms/coastmap/index.php.de](https://www.hzg.de/institutes_platforms/coastmap/index.php.de)



## Professur für Instrumentelle Analytik, Fachbereich Chemie, Hochschule Niederrhein

### Ausrichtung und Forschungsschwerpunkte

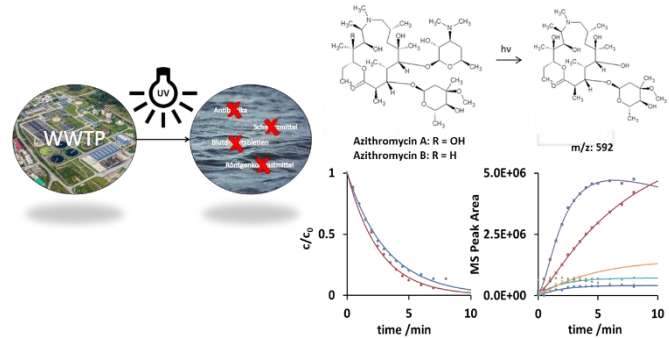
Prof. Jäger lehrt und forscht seit 2013 im Fachbereich Chemie der Hochschule Niederrhein am Standort Krefeld auf dem Gebiet Instrumentelle Analytik. Massenspektrometrie in Verbindung mit chromatographischen Verfahren wenden Prof. Jäger und sein Arbeitskreis auf die Untersuchung von Pharmazeutika in der aquatischen Umwelt und die Verhinderung ihres Eintritts in die Ökosysteme mittels Advanced Oxidation Processes an. Zum Nachweis von Bioziden in und an Agrarprodukten entwickeln sie Surface Enhanced Raman Spectroscopy-Methoden. Magnetische Resonanz- und Schwingungsspektroskopie mit Kompakt-Spektrometern setzen sie als Tools der Prozessanalytik (PAT) an chemischen und biotechnologischen Green Chemistry Prozessen ein. Instrumentelle und digitale Automation stehen gleichermaßen im Fokus. Im Arbeitskreis forschen ein Postdoc, kooperativ Promovierende, Master- und Bachelorstudierende. Prof. Jäger arbeitete 12 Jahre in der veterinär- und humanpharmazeutischen sowie in der Lebensmittelindustrie u.a. für N.V. Organon, Merck Sharp & Dohme und DSM in Deutschland, den Niederlanden und der Schweiz.

### Ausstattung Analytik

Das Labor für organische und Spurenanalytik besitzt ein Q-TOF-MS, eine lineare Iontrap und ein Quadrupol-MS. Diese werden an GC- und HPLC-Systeme gekoppelt. Für spektroskopische Untersuchungen stehen zwei <sup>1</sup>H-NMR mit 45 und 80 MHz und ein <sup>19</sup>F-NMR Spektrometer mit 45 MHz Feldstärke, ein NIR, ein FT-mid-IR mit Mikroskop, ein FT-Raman-Spektrometer und ein handheld Raman-Instrument zur Verfügung. Ein X-Band ESR-Spektrometer ermöglicht Untersuchungen von Radikalen. Mobile landgestützte vor-Ort-Analytik mit Gassensoren, UV/ Vis- und NIR-Minispektrometern erlaubt der Niederrhein-Rover.

### Pharmazeutika in der aquatischen Umwelt und ihr ökotoxikologisches Potential

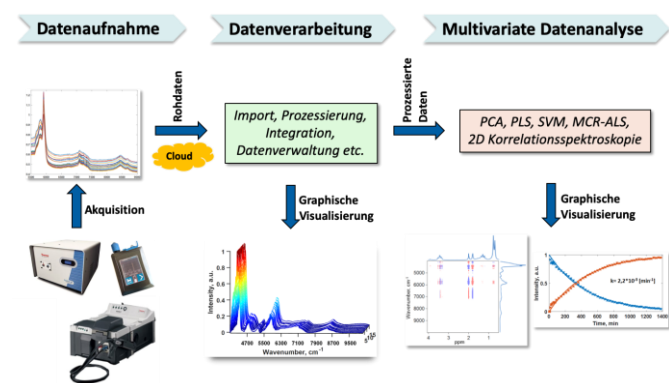
Pharmazeutika finden sich heute ubiquitär in der aquatischen Umwelt. Ihr Vorkommen führt zu weltweiten Umwelt- und Gesundheitsgefahren, wie multiresistenten Keimen und Fischverweiblichung. Da konventionelle Klärwerke die Wirkstoffe häufig nicht vollständig eliminieren, werden sie zu einer der Haupteintragsquellen. Advanced Oxidation Processes, ihre technische Umsetzung, die Untersuchung der Abbauege und der intermediären Produkte sowie die ökotoxikologische Einschätzung der Degradationsprodukte wurden mit HPLC-MSn-Methoden in Kombination mit chemometrischen Verfahren untersucht. Dabei wurden Photodegradationsprodukte strukturell aufgeklärt und kinetisch beschrieben. Neben softwaregestützten Verfahren wie QSAR wurde die Ökotoxizität mittels Minimaler Hemmkonzentration und IC50-Bestimmung abgeschätzt.



**Abb. 1.** UV-Bestrahlung als Beispiel für eine potentielle 4. Reinigungsstufe in einem Klärwerk auf AOP-Basis: Beginn der Degradation von Azithromycin unter UV-Bestrahlung und die mittels Folgereaktionskinetik beschriebenen Degradationskurven von Wirkstoff und Photointermediaten.

### Mikro Prozess Analytik

Process Analytical Technologies verbinden fundamentale Forschung und industrielle Anwendung, indem sie auf Prozessverständnis und -optimierung und gleichzeitig auf Effizienz und Nachhaltigkeit zielen. Real-time near-line Prozessmonitoring mit spektroskopischen Verfahren kombiniert mit Chemometrie liefert hierbei durch die simultane Beobachtung aller Reaktanden, Produkte und Nebenprodukte die für die Prozesssteuerung notwendigen Daten. Der Einsatz von <sup>1</sup>H-NMR, NIR und Ramanspektroskopie mit Kompakt-Spektrometern und Mikro-Reaktions-Plattformen erlaubte die Verfolgung einer biokatalysierten Reaktion. Mittels Multivariate Curve Resolution konnten Konzentrations-Zeit-Diagramme in Echtzeit erstellt und ausgewertet werden. Hetero-Kovarianzspektroskopie half durch Spektrentransformation bei der individuellen Signalzuordnung.



**Abb. 2.** Schema der Prozessanalytik von spektroskopischem real-time Monitoring bis Reaktionsfortschrittsanalyse, die für die Reaktionssteuerung verwendet werden kann.

### Lehre

Instrumentelle Analytik ist obligatorischer Bestandteil der Studiengänge B.Sc. und B.Eng., M.Sc. und optional M.Eng. Hier werden qualitative und quantitative Analytik, Chromatographie, Spektroskopie, Element- und Molekülanalytik, Spuren-, Einzel- und Summenanalytik gelehrt und in Laborversuchen praktiziert. Prof. Jäger vertieft die Kenntnisse in Wasseranalytik und Strukturaufklärung. Als Schwerpunkt



können Instrumentelle Analytik und Labormanagement im Masterstudiengang weiter intensiviert werden. Prof. Jäger lehrt hier moderne NMR-Spektroskopie und hochauflösende Massenspektrometrie. Er vermittelt ausführlich Methoden der Umweltanalytik, die Bewertung der Ergebnisse, die Charakteristika der Umweltkompartimente und deren Chemie. Prozessanalytische Technologien werden als Wahlfach angeboten. Ihre Abschlussarbeiten fertigen Studierende in Prof. Jägers Labor und in vielen Unternehmen im In- und Ausland an. Über die fachbezogene Lehre hinaus bietet Prof. Jäger für Masterstudierende und designierte Labor- und Teamleiter in der Industrie den Kurs Labormanagement an, in dem situationsbezogenen Führungskompetenzen in Theorie, Beispielen und Rollenspielen erworben werden können.

### *Arbeit in Gremien*

Prof. Jäger ist Mitglied der Fachgruppe Analytische Chemie und des Arbeitskreises Prozessanalytik. Seit 2018 ist er Dekan seines Fachbereiches.

### *Weitere Informationen*

<https://www.hs-niederrhein.de/chemie/>

### *Kontaktadresse*

Instrumentelle Analytik, Fachbereich Chemie  
Prof. Dr. Martin Jäger  
Hochschule Niederrhein  
Frankenring 20  
47798 Krefeld  
Telefon: +49 (0)2151 822-4188 (Büro)  
E-Mail: [martin.jaeger@hs-niederrhein.de](mailto:martin.jaeger@hs-niederrhein.de)



AK Jäger an der Hochschule Niederrhein



## Arbeitsgruppe „Funktionelle Aquatische Ökotoxikologie“ am iES Landau, Institut für Umweltwissenschaften im Fachbereich 7:

### Natur- und Umweltwissenschaften der Universität Koblenz-Landau

#### **Forschungsausrichtung**

Seit Anfang 2018 beschäftigt sich eine neue Arbeitsgruppe am iES Landau, Institut für Umweltwissenschaften mit dem Einfluss chemischer Stressoren auf aquatische Ökosysteme. Ein Arbeitsschwerpunkt dieser Gruppe, unter der Leitung von Juniorprofessor Mirco Bundschuh, liegt auf der Untersuchung von Auswirkungen auf Ökosystemfunktionen. Hierbei wird auf diverse Testsysteme, vom Becherglas bis zum Freiland, zurückgegriffen. Als Modellsystem wird häufig der Abbau allochthonen organischen Materials (v.a. Falllaub) genutzt, welcher durch die Interaktion von laubassozierten Bakterien und Pilzen sowie dem Fraß detritivorer (In)Vertebraten realisiert wird. Mit diesem System werden z.B. antibakteriell und antimykotisch wirkende Substanzen auf ihren möglichen Einfluss auf die mikrobiellen Gemeinschaften sowohl in ihrer Struktur als auch ihrer Funktion untersucht. Hierbei schließt die Funktion nicht nur den Abbau des organischen Materials ein, sondern berücksichtigt zusätzlich eine mögliche Veränderung der Nahrungsqualität für höhere trophische Ebenen (bottom-up Effekte), also die detritivoren Invertebraten wie beispielsweise Bachflohkrebse oder Köcherfliegenlarven. Durch eine Charakterisierung physiologischer Parameter, wie der Fettsäurezusammensetzung, werden erste Schritte zu einer Abschätzung von Konsequenzen auf Sekundärkonsumenten gegangen. In einem kürzlich begonnenen, DFG-finanzierten Projekt (BIO2FUN) wird darüber hinaus untersucht, inwiefern sich laubassozierte mikrobielle Gemeinschaften an Stressoren adaptieren können und so eine veränderte Stressreaktion im Vergleich zu relativ unbeeinflussten Gemeinschaften aufweisen. Diese Untersuchungen werden durch die Erfassung der Aktivität relevanter Enzyme ergänzt, um ein Verständnis zugrundeliegender Prozesse zu erarbeiten. Stimuliert von den Erkenntnissen in diesem heterotrophen Modellsystem konnten in den letzten Jahren auch erste Erkenntnisse in autotrophen Nahrungsnetzen gewonnen werden. In diesem Kontext wurden Veränderungen in Biofilmen und deren Implikationen auf Ökosystemfunktionen (Photosynthese) sowie der nächsthöheren trophischen Ebene, der Weidegänger, untersucht.

Eine weitere Ökosystemfunktion, in welcher mikrobielle Organismen eine zentrale Rolle spielen können, ist die Selbstreinigungskapazität aquatischer Systeme. Diesem Themenkomplex widmet sich ein durch INTERREG finanziertes Projekt mit einem Fokus auf Kleingewässer unter Berücksichtigung von Extremwetterereignissen. Das finale Ziel liegt in der Erarbeitung von Handlungsempfehlungen zur Optimierung der Wasserqualität.

Ein zweiter Arbeitsschwerpunkt der Arbeitsgruppe liegt auf der Betrachtung partikulärer Stressoren. Schon vor einigen Jahren konnten Arbeiten unter Beteiligung von Mirco Bundschuh die Auswirkungen von Nanopartikeln auf aquatische Invertebraten belegen. Gerade die Konsequenzen verschiedener Umweltparameter (beispielsweise UV-Strahlung und natürliches organisches Material) auf die Ökotoxizität von Nanopartikeln sind von hohem Interesse. Auch die Implikationen von Nanopartikeln auf die Toxizität weiterer chemischer Stressoren wie Pestiziden oder Metallen wurden untersucht. Letzterer Aspekt wird durch eine mit einem DAAD-Stipendium geförderte Promotion aktuell weiter vertieft. Hierbei wird hauptsächlich die Bedeutung der Dauer der Interaktion von Metallionen und Nanopartikeln für die Toxizität der Metalle adressiert. Durch eine Kollaboration mit der Swedish University of Agricultural Sciences sowie die Unterstützung einer mittels DBU-Stipendium geförderten Promotion wird die Arbeitsgruppe in den kommenden Jahren weiterhin den Verbleib von Mikroplastikpartikeln sowie deren Einfluss auf aquatische Organismen und Lebensgemeinschaften untersuchen. Hierbei stehen unter anderem die Landau Stream Mesocosm Facility (<http://uni-ko-ld.de/hy>) und die Landau Laboratory Stream Microcosm Facility (<http://uni-ko-ld.de/f7>) der Arbeitsgruppe des Kollegen Prof. Dr. Ralf Schulz zur Verfügung.

Regionale, nationale, europäische und weltweite Kollaborationen erlauben weitere spannende Themenfelder zu entdecken und zu bearbeiten, welche neben der Bewertung von Bioziden aus Fassadenfarben, Versalzung von Gewässern neuerdings auch die Implikationen von Massenvorkommen von Cyanobakterien einschließen. Ein weiterer Arbeitsschwerpunkt, die Untersuchung von Effekten auf Stoffkreisläufe über Ökosystemgrenzen hinweg, entwickelt sich im Zuge des DFG-Graduiertenkollegs „SYSTEMLINK“, welches im Oktober 2019 beginnen wird.

Neuigkeiten zur Arbeitsgruppe sowie Publikationen werden regelmäßig auf dem „EcotoxBlog“ (<http://uni-ko-ld.de/9a>) vorgestellt. Dieser Blog wird von allen ökotoxikologisch engagierten Arbeitsgruppen in Landau betrieben. Fühlen Sie sich hiermit herzlich eingeladen diesen Blog zu besuchen oder zu abonnieren.

Die Lehrtätigkeiten umfassen neben der Grundlagenveranstaltung „Aquatic Ecotoxicology“ im Masterstudiengang „Ecotoxicology“, verschiedene Angebote im Bachelor „Umweltwissenschaften“ sowie dem Master „Environmental Sciences“. Darüber hinaus werden manche dieser Veranstaltungen im Rahmen der naturwissenschaftlichen Onlinestudiengänge der Universität angeboten. Additiv ist ein Kurs zu Publikationen und wissenschaftlichem Schreiben für Doktoranden sowie Post-Doktoranden, welcher vom Internationalen Promotionszentrum (IPZ) der Universität Koblenz-Landau im Wintersemester organisiert wird, in Vorbereitung.

Juniorprofessor Bundschuh ist weiterhin seit 2006 aktives Mitglied der Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Europe, seit einigen Jahren auch als Vorstandsmitglied und agiert seit mehr als drei Jahren als Schatzmeister. Neben seiner Tätigkeit im VDI Richtlinienausschuss im Bereich der Wasserqualität ist Bundschuh Editor bei den Fachzeitschriften „Environmental Toxicology and Chemistry“ (ETC) und „Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology“ (BECT) sowie Mitglied des Editorial Boards von „Scientific Reports“.

#### **Kontakt:**

Jun.-Prof. Dr. Mirco Bundschuh  
Universität Koblenz-Landau, Campus Landau  
Fachbereich 7: Natur- und Umweltwissenschaften  
iES Landau  
Funktionelle Aquatische Ökotoxikologie  
Fortstraße 7  
76829 Landau  
Tel.: 06341-280-31328  
E-Mail: [bundschuh@uni-landau.de](mailto:bundschuh@uni-landau.de)

## Veranstaltungsankündigungen



### #EnvChem2019: Advances in Environmental Chemistry, 15.10.2019, London

#EnvChem2019 aims to provide a forum for early career and established researchers and environmental practitioners working in environmental chemistry and engineering to share their latest research findings.

The meeting will include presentations from keynote speakers coupled with the opportunity to share your research either as a platform or poster presentation

The themes of the meeting include:

- Environmental Processes and Chemical Fate;
- Environmental Analysis and Investigation;
- Emerging Contaminants;
- Toxicology and Risk Assessment;
- Environmental Management and Sustainability.

Homepage:

<http://www.rsc.org/events/detail/39094/envchem2019-advances-in-environmental-chemistry>



### 16<sup>th</sup> International Symposium on Persistent Toxic Substances, 25.-29.10.2019, Hoboken, New York

The International Symposium on Persistent Toxic Substances (ISPTS) is the premier event for scientists and experts to discuss the latest research progress and developments in the areas of persistent and emerging contaminants. The 16th ISPTS will be held at Stevens Institute of Technology from October 25 - 29, 2019.

Scientific themes:

- 1) Sources, fate and transport of PTS
- 2) Emerging contaminants of concern
- 3) Toxicology and ecotoxicology of PTS
- 4) Analytical and bioanalytical methods
- 5) Risk assessment of PTS
- 6) Mitigation and remediation of PTS, emerging and other contaminants
- 7) Special session on PFAS

Homepage: <https://web.stevens.edu/ispts/>

## 5. Perspektiventag der GDCh-Fachgruppe „Umweltchemie & Ökotoxikologie“ im Umweltbundesamt



**Datum:** 20. November 2019

**Uhrzeit:** 9.00 – 16.00 Uhr

**Ort:** Umweltbundesamt, Wörlitzer Platz 1, 06844 Dessau-Roßlau, Raum 0.164

Wer das Umweltbundesamt (UBA) als Arbeitgeber gerne näher kennen lernen möchte, hat dazu am 20. November 2019 die Gelegenheit. Die GDCh-Fachgruppe „Umweltchemie & Ökotoxikologie“ veranstaltet ihren 5. Perspektiventag (früher: Doktorandentag) im Umweltbundesamt. Der Tag bietet jungen Leuten, wie z.B. Studierenden oder Promovierenden, die Möglichkeit, mehr über das UBA als potentiellen Arbeitgeber zu erfahren und erste Kontakte zu knüpfen. Neben allgemeinen Informationen zur Arbeit des UBA wird die Regulation von Chemikalien in Fachvorträgen von unterschiedlichen Seiten beleuchtet. Zudem gibt es eine Führung über die architektonischen und technischen Besonderheiten des Dienstsitzes.

### Programm:

9:00	Begrüßung und Vorstellungsrunde
9:15	Die Arbeit des Umweltbundesamts
9:45	<b>Stoffbezogene Regulierung:</b> Einführung in die Regulatorische Ökotoxikologie
10:30	Kaffeepause
11:00	<b>Medienbezogene Regulierung:</b> Wasserrahmenrichtlinie
12:00	<b>Produktbezogene Regulierung:</b> Flammschutzmittel in Elektroaltgeräten
12:30	Mittagspause
13:30	Architektur- und Technik-Führung durch das Haus
15:00	Wissenschaftliches Arbeiten im Umweltbundesamt
15:30	Wege ins Umweltbundesamt
16:00	Verabschiedung

**Anmeldung:** Die Anzahl der Teilnehmenden ist auf 20 Personen begrenzt, Anmeldungen sind bis zum 31. Oktober 2019 bei [stefanie.wieck@uba.de](mailto:stefanie.wieck@uba.de) möglich. Bitte geben Sie bei der Anmeldung Ihren Studiengang oder Ihre Arbeitsgruppe/Institution an.

**Reisekosten:** Die Fachgruppe gewährt Fachgruppen-Mitgliedern einen Reisekostenzuschuss (Zugfahrt 2. Klasse [wenn möglich Superspar-/Sparpreise], Zuschuss zu einer Übernachtung vor dem Perspektiventag in Höhe von max. 50 € bei einer Anreisedauer mit ÖPNV über 1 Stunde). Dafür schicken Sie bitte den ausgefüllten Reisekostenantrag, der bei der Veranstaltung verteilt wird, und die Originalbelege nach dem Perspektiventag an die Geschäftsstelle der GDCh (z.Hd. Dr. Carina S. Kniep). Tagegeld kann im Rahmen dieser Veranstaltung nicht gezahlt werden.



**Übernachtung:** Eine besondere Übernachtungsmöglichkeit in Dessau, insbesondere im Bauhausjahr 2019, ist das Ateliergebäude des Bauhauses. Hier kann man ab 40€ pro Nacht direkt im Weltkulturerbe schlafen. Das Bauhaus ist fußläufig (ca. 1 km) vom UBA und Hauptbahnhof gelegen.

<https://www.bauhaus-dessau.de/de/service/uebernachten-im-bauhaus.html>.

Eine weitere günstige Übernachtungsgelegenheit ist die Jugendherberge Dessau. Die Jugendherberge ist ca. 2 km Fußweg vom UBA und dem Hauptbahnhof entfernt.

<https://www.jugendherberge.de/jugendherbergen/dessau-701/portraet/>

Wir freuen uns auf zahlreiche Anmeldungen und ein spannendes Treffen mit Ihnen!

Markus Telscher & Stefanie Wieck (für den Fachgruppen-Vorstand)

**PS:** Noch kein Mitglied der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie & Ökotoxikologie? Einfach auf der Homepage ([www.gdch.de](http://www.gdch.de)) registrieren und für 30 € (Jahresbeitrag für Studierende) Mitglied in der Gesellschaft werden. Die Mitgliedschaft in der Fachgruppe ist für Studierende kostenlos und kann direkt bei der Registrierung mit ausgewählt werden.



## 22<sup>nd</sup> Conference on Atmospheric Chemistry, 12.-16.01.2020, Boston, MA, USA

The 22nd Conference on Atmospheric Chemistry is sponsored by the American Meteorological Society and organized by the AMS Committee on Atmospheric Chemistry.

Topics:

- ACMAP: Atmospheric Chemistry Modeling and Analysis Program;
- Greenhouse Gases;
- Air Quality Impacts from Energy Production and Generation;
- Air Quality Forecasting of Pollution Episodes;
- Regional Air Quality;
- Quantification and Attribution of Trends in Tropospheric Ozone;
- Atmospheric Halogen Chemistry and its Impacts;
- Boundary Layer Processes and Biogeochemistry in Amazonia;

- Highlighting the Work of the Pan-American Node of the WMO Sand and Dust Storm Warning Advisory and Assessment System.

Homepage:

<https://annual.ametsoc.org/index.cfm/2020/programs/conferences-and-symposia/22nd-conference-on-atmospheric-chemistry/>

## Kurznachrichten



### UBA-Broschüre: Kunststoffe in der Umwelt

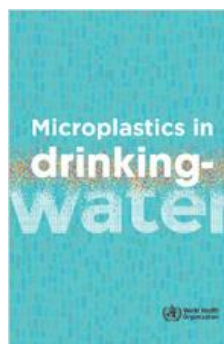
Kunststoffe sind wichtige Werkstoffe, und der Bedarf und Verbrauch steigen seit Jahren stark an. Gelangen die Kunststoffe in die Umwelt, können sie Ökosysteme und Lebewesen massiv beeinträchtigen. Inzwischen finden sie sich in Meeren, Flüssen, Seen und

Böden. Eine Hauptursache weltweit ist ein unzureichendes Abfall- und Abwassermanagement, aber es gibt noch viele weitere Quellen wie Reifenabrieb, in der Landwirtschaft eingesetzte Folien oder Plastikpartikel in Kosmetika und Reinigungsmitteln. Auch durch Littering landet immer mehr Plastik in der Umwelt. Dieses Papier zeigt – bezogen auf Deutschland –, wo wir stehen, was wir tun müssen, welcher Forschungsbedarf besteht und welche Maßnahmen wir jetzt schon umsetzen können, um das Problem in den Griff zu bekommen.

Erscheinungsdatum: Juni 2019, 60 Seiten

Download:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/kunststoffe-in-der-umwelt>



### WHO-Studie zu Mikroplastik in Trinkwasser

Studies reporting the presence of microplastics in treated tap and bottled water have raised questions and concerns about the impact that microplastics in drinking-water might have on human health. This report critically examines the evidence

related to the occurrence of microplastics in the water cycle (including both tap and bottled drinking-water and its sources), the potential health impacts from microplastic exposure and the removal of microplastics during wastewater and drinking-water treatment. Recommendations are made with respect to monitoring and management of microplastics and plastics in



the environment, and to better assess human health risks and inform appropriate management actions, a number of key knowledge gaps are identified.

Download:

[https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/micropastics-in-drinking-water/en/](https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/micropastics-in-drinking-water/en/)



## Studie zum Abbauverhalten von verschiedenen Kunststofftypen

There is clear evidence that discarded single-use carrier bags are accumulating in the environment. As a result, various plastic formulations have been developed which state they deteriorate faster and/or have fewer impacts on the environment because their persistence is shorter. This study examined biodegradable, oxo-biodegradable, compostable, and high-density polyethylene (i.e., a conventional plastic carrier bag) materials over a 3 year period. These materials were exposed in three natural environments; open-air, buried in soil, and submersed in seawater, as well as in controlled laboratory conditions. In the marine environment, the compostable bag completely disappeared within 3 months. However, the same compostable bag type was still present in the soil environment after 27 months but could no longer hold weight without tearing. After 9 months exposure in the open-air, all bag materials had disintegrated into fragments. Collectively, our results showed that none of the bags could be relied upon to show any substantial deterioration over a 3 year period in all of the environments. It is therefore not clear that the oxo-biodegradable or biodegradable formulations provide sufficiently advanced rates of deterioration to be advantageous in the context of reducing marine litter, compared to conventional bags.

Imogen E. Napper and Richard C. Thompson, "Environmental Deterioration of Biodegradable, Oxo-biodegradable, Compostable, and Conventional Plastic Carrier Bags in the Sea, Soil, and Open-Air Over a 3-Year Period", *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 9, 4775-4783

Publication Date: April 28, 2019

<https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06984>



## BfR: Neue gesundheitsbezogene Richtwerte für die Industriechemikalien PFOS und PFOA

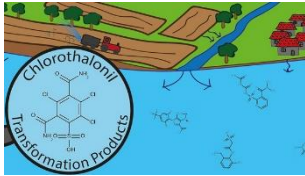
### Zusammenfassung (gekürzt).

Die EFSA hat neue, deutlich niedrigere tolerierbare wöchentliche Aufnahmemengen (tolerable weekly intakes (TWI)) abgeleitet. Für PFOS sind diese nun dreizehn Nanogramm (ng) pro Kilogramm (kg) Körpergewicht pro Woche, für PFOA sechs ng pro kg Körpergewicht pro Woche. Die Werte geben die wöchentlichen Dosen an, die bei einer lebenslangen Aufnahme keine gesundheitlichen Beeinträchtigungen beim Menschen erwarten lassen. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) empfiehlt, diese TWI-Werte zu verwenden, um das gesundheitliche Risiko einer Aufnahme von PFOS und PFOA mit Lebensmitteln zu bewerten. Allerdings sieht das BfR in der aktuellen Ableitung wissenschaftliche Unsicherheiten und weiteren Forschungsbedarf. Auch die EFSA beschreibt wissenschaftliche Unsicherheiten. Im Rahmen einer bereits laufenden Bewertung weiterer Verbindungen dieser Stoffgruppe wird die EFSA daher PFOS und PFOA erneut begutachten.

Die neuen TWI-Werte werden durch die Aufnahme von PFOS und PFOA über Lebensmittel bei Teilen der Bevölkerung überschritten. Sowohl die von der EFSA für die Expositionsschätzung verwendeten als auch die dem BfR vorliegenden Gehaltsdaten aus Deutschland sind jedoch mit großen Unsicherheiten behaftet. Zudem bedeuten kurzfristig erhöhte Aufnahmen an PFOS und PFOA, die für eine gewisse Zeit im Bereich der TWI-Werte liegen, nicht unbedingt, dass deren Konzentration im Blut gesundheitsgefährdend ist. Vermutlich aussagekräftiger ist die Bewertung auf Basis der im Blut gemessenen PFOS/PFOA-Gehalte. Diese weisen in Deutschland auf einen abnehmenden Trend seit 2009 hin. Untersuchungen in einer städtischen Region in Deutschland im Jahr 2016 zeigen, dass diejenigen Blutgehalte, die die Basis für die neu abgeleiteten TWI-Werte für PFOS und PFOA bilden, in der untersuchten Gruppe nicht überschritten werden. Das BfR empfiehlt Maßnahmen zur weiteren Minimierung der Exposition von Verbraucherinnen und Verbrauchern gegenüber PFOS und PFOA durch Lebensmittel. Grundsätzlich wird empfohlen, auch Trinkwasser als Expositionsquelle zu berücksichtigen. Aus Sicht des BfR besteht Forschungsbedarf insbesondere zur Frage der Evidenz einer Kausalität und klinischen Relevanz der für die TWI-Ableitung zugrunde gelegten Ergebnisse aus epidemiologischen Studien. Weiterhin besteht Bedarf zur Verbesserung der Datenlage zur Schätzung der äußeren und inneren Exposition gegenüber PFOS und PFOA für Verbraucher und Verbraucherinnen in Deutschland. In Anbetracht dieser Ergebnisse zur Exposition über Lebensmittel kann das BfR seine Aussage aus dem Jahr 2008, dass ein gesundheitliches Risiko für Verbraucherinnen und Verbraucher durch die derzeitige Exposition gegenüber PFOS und PFOA

über Lebensmittel unwahrscheinlich ist, nicht uneingeschränkt aufrechterhalten.

Stellungnahme Nr. 032/2019 des BfR vom 21. August 2019



## Abbauprodukte von Pestiziden belasten Schweizer Grundwasser

Im Schweizer Grundwasser finden sich zahlreiche Abbauprodukte von Pestiziden. Das hat ein aufwendiges Screening der Eawag und der ETH Zürich im Zuge des Nationalen Grundwassermonitoringprogramms zutage gefördert.

Die auch Transformationsprodukte oder Metaboliten genannten Stoffe stammen vorwiegend von Pestiziden aus der Landwirtschaft. 13 Stoffe wurden dabei erstmals im Grundwasser festgestellt, 15 traten in Konzentrationen über 100 ng/L auf. Das ist der Anforderungswert für Pestizide aus der Gewässerschutzverordnung. Ins Visier der Forschenden geraten sind insbesondere Metaboliten von Chlorothalonil, einem Mittel, das gegen Pilzbefall im Getreide-, Gemüse-, Wein- und Zierpflanzenbau eingesetzt wird. Ein Chlorothalonil-Metabolit wurde in sämtlichen 31 Proben gefunden, teils in Konzentrationen bis zu 25mal über dem Anforderungswert für Pestizide im Grundwasser in der Gewässerschutzverordnung und für Trinkwasser im Lebensmittelrecht.

Publikation: New relevant pesticide transformation products in groundwater detected using target and suspect screening for agricultural and urban micropollutants with LC-HRMS. Karin Kiefer, Adrian Müller, Heinz Singer, Juliane Hollender; doi: [10.1016/j.watres.2019.114972](https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114972), EAWAG News vom 15.08.2019

## LAWA-Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel – Berichtszeitraum 2013 bis 2016

**Kurzfassung.** Der vorliegende „Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel“ der LAWA, der nach 1997, 2004, 2011 und 2015 zum fünften Mal erscheint, gibt einen Überblick über die Belastung des Grundwassers in der Bundesrepublik Deutschland mit Pflanzenschutzmitteln (PSM) im Zeitraum 2013 bis 2016. [...]

Zur Beschreibung der Gesamtsituation konnten PSM-Messergebnisse von insgesamt 14.461 Messstellen herangezogen

werden. An 18,8 % dieser Messstellen wurden im aktuellen Berichtszeitraum 2013 bis 2016 PSM-Wirkstoffe oder relevante Metaboliten im Grundwasser nachgewiesen. Konzentrationen oberhalb des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung von 0,1 µg/l für mindestens einen Einzelstoff konnten an 3,8 % der Messstellen festgestellt werden.

Bei der Gegenüberstellung der nunmehr vorliegenden sechs Betrachtungszeiträume wird deutlich, dass sich die Gesamtsituation hinsichtlich der Belastung des Grundwassers mit PSM-Wirkstoffen und relevanten Metaboliten über die vergangenen Jahre deutlich verbessert hat. Wurden im Zeitraum 1990 bis 1995 noch an 9,7 % der untersuchten Messstellen PSM-Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/l festgestellt, waren dies im aktuellen Zeitraum noch 3,8 %. Diese Verbesserung ist hauptsächlich auf den Rückgang der Funde des seit langem nicht mehr zugelassenen Wirkstoffs Atrazin und dessen Hauptabbauprodukt Desethylatrazin zurückzuführen. Dennoch werden beide Stoffe nach wie vor mit Abstand am häufigsten im Grundwasser nachgewiesen.

Auch die ebenfalls nicht mehr zugelassenen Wirkstoffe Bromacil, Diuron, Simazin, Ethidimuron und die Abbauprodukte 1,2-Dichlorpropan und Desisopropylatrazin sowie die im aktuellen Berichtszeitraum zugelassenen Wirkstoffe Bentazon und Mecoprop zählen zu den am häufigsten nachgewiesenen Stoffen. Zu den 20 am häufigsten gefundenen Einzelsubstanzen gehören analog zum vorhergehenden Bericht neun Wirkstoffe, die im Berichtszeitraum Bestandteil von zugelassenen Pflanzenschutzmitteln sind.

Im Vergleich zu den PSM-Wirkstoffen und relevanten Metaboliten weisen die „nicht relevanten Metaboliten“ eine deutlich höhere Fundhäufigkeit und zum Teil deutlich höhere Konzentrationen im Grundwasser auf. Im aktuellen Berichtszeitraum 2013 bis 2016 wurden mit 57,5 % an mehr als der Hälfte der untersuchten Messstellen nicht relevante Metaboliten nachgewiesen. Gemessen an dem jeweiligen Gesundheitlichen Orientierungswert in Höhe von 3 bzw. 1 µg/l wurden die beiden nicht relevanten Metaboliten Desphenylchloridazon (Metabolit von Chloridazon) und N,N-Dimethylsulfamid (Metabolit von Tolyfluanid) am häufigsten im Grundwasser gefunden. Darüber hinaus weisen vor allem nicht relevante Metaboliten der Wirkstoffe Metazachlor, S-Metolachlor, Chlorthalonil und Dimethachlor aufgrund ihrer relativ hohen Fundhäufigkeit eine Bedeutung für das Grundwasser auf.

Für Atrazin und Desethylatrazin zeigen die anhand konsistenter Messstellen ermittelten Tendenzen über die letzten vier Betrachtungszeiträume (2001 bis 2016) einen deutlichen Rückgang hinsichtlich der Funde im Grundwasser. Die Wirkstoffe Diuron und Isoproturon zeigen ebenfalls eine abnehmende Tendenz. Für Bentazon und Terbutylazin kann die Belastung des Grundwassers über die vier Betrachtungszeiträume als konstant bezeichnet werden. Für Mecoprop und Glyphosat zeigt sich eine leichte Zunahme der Fundhäufigkeit. Bei den

Wirkstoffen Chloridazon, Metazachlor und Metolachlor lässt sich aufgrund der geringen Fundraten keine Tendenz ablesen. Hinsichtlich der nicht relevanten Metaboliten weisen beim Vergleich der letzten beiden Zeiträume (2009 bis 2012, 2013 bis 2016) Metazachlorsulfonsäure, Metazachlorsäure und Metolachlorsulfonsäure eine zunehmende, Metolachlorsäure dagegen eine abnehmende Tendenz auf. Die nicht relevanten Metaboliten Desphenylchloridazon, N,N-Dimethylsulfamid und AMPA liegen etwa auf konstantem Niveau.

Sowohl die nach wie vor hohen Fundraten für nicht mehr zugelassene Pflanzenschutzmittel sowie insbesondere die erhöhten Nachweise für im Berichtszeitraum zugelassene PSM-Wirkstoffe bzw. deren Metaboliten geben Anlass, in den Anstrengungen zum Grundwasserschutz nicht nachzulassen, um eine Verbesserung der Grundwasserqualität in bereits belasteten Gebieten zu erreichen sowie einer Verschlechterung in unbelasteten Regionen vorzubeugen

Beschlossen auf der 157. LAWA-Vollversammlung am 03./04.04.2019 in Gotha

Download: [https://www.lawa.de/documents/lawa-bericht-zur-gw-beschaffenheit--psm\\_2\\_1558355266.pdf](https://www.lawa.de/documents/lawa-bericht-zur-gw-beschaffenheit--psm_2_1558355266.pdf)

---

## LfU Bericht: Per- und polyfluorierte Chemikalien in Bayern - Untersuchungen 2006 – 2018

Seit den 50er Jahren werden per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) hergestellt und aufgrund ihrer wasser-, schmutz- und ölabweisenden Eigenschaften in zahlreichen Industrie- und Konsumprodukten eingesetzt. Nach aktuellen Schätzungen werden mehr als 4.700 verschiedene PFC-Verbindungen auf dem Weltmarkt angeboten. Die Langlebigkeit und hohe Mobilität dieser Substanzen haben dazu geführt, dass sie mittlerweile weltweit und in den verschiedensten Umweltmatrices nachgewiesen werden können.

PFC können auf unterschiedliche Weise in die Umwelt gelangen. Um die Belastungen einzelner Bereiche mit PFC zu ermitteln und die möglichen Eintragswege abzuklären, wurde am Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) schon im August 2006 mit einer Reihe von aufeinander abgestimmten Messprogrammen begonnen. Untersucht wurden dabei die bayerischen Oberflächengewässer, Grundwässer, Klärschlammproben, Abwässer und Böden. Auch in aquatischen und terrestrischen Biotaprobenn wurde die PFC-Konzentration bestimmt. Der vorliegende Bericht (2. Auflage 2019, 151 Seiten) fasst die seit 2006 am LfU gewonnenen Daten zum Vorkommen und Erkenntnisse zum Verhalten dieser Schadstoffe in der Umwelt zusammen.

## Nachtrag

Nachtrag zum Beitrag von T. Frische et al.: „Risk Profiler“ im Einsatz – ein Vergleich der Umweltrisikoprofile von Insektiziden“, Mitt. Umweltchem. Ökotox 2019, 2, S.47-50

Wir hatten in unserem Beitrag mit dem Werkzeug „Risk Profiler“ eine Methode zur automatisierten und standardisierten Erzeugung von Risikoprofilen für Pflanzenschutzmittel in konkreten Verwendungen vorgestellt und dessen Anwendung auch im Kontext des Verfahrens zur vergleichenden Bewertung und Substitution von PSM nach Artikel 50 der PSM-Verordnung 1107/2009/EG diskutiert. Hierzu möchten wir als ergänzende Information beisteuern, dass die Anwendung von Risikoprofilen in diesem Verfahren auch schon in einem vom UBA finanzierten Forschungsvorhaben erörtert wurde, wobei dort allerdings ein anderer Ansatz zur Generierung der Profile verfolgt wurde. Das Projekt mit der Bezeichnung „Establishment of a concept for comparative risk assessment of plant protection products with special focus on the risks to the environment“ wurde von 2012-2015 von einem Konsortium unter Federführung einer Arbeitsgruppe aus dem UFZ Leipzig durchgeführt. Im Bericht wird ein Ansatz vorgestellt, die vergleichende Bewertung unter Verwendung von Endpunkten vorzunehmen, die gegenwärtig in der Umweltrisikobewertung von Pflanzenschutzmitteln verwendet werden. Es werden darüber hinaus Kriterien vorgeschlagen, mittels derer ein signifikanter Unterschied von Umweltrisiken festgestellt und folglich die Substitution eines zu prüfenden Pflanzenschutzmittels durch eine weniger kritische Alternative begründet werden kann. Der Projektbericht wurde 2017 veröffentlicht und ist über die Website des Umweltbundesamts abrufbar:

R. Altenburger, U. Gündel, S. Rotter, C. Vogts, M. Faust, T. Backhaus (2017): Establishment of a concept for comparative risk assessment of plant protection products with special focus on the risks to the environment. UBA Texte 47 /2017, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, ISSN 1862-4804.

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/establishment-of-a-concept-for-comparative-risk>

T. Frische  
Fachgebiet IV 1.3-1: Ökotoxikologie und Umweltrisiken  
Pflanzenschutzmittel  
Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
[tobias.frische@uba.de](mailto:tobias.frische@uba.de)

## Unsere neuen Mitglieder

Neuaufnahmen in die Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie vom 17.05. – 25.08.2019

Bock, Stephanie, FG-Eintritt: 09.07.2019

Fox, Jonathan, FG-Eintritt 08.08.2019

Gianolio, Eleonora (Dr.), FG-Eintritt 14.06.2019

Gock, Vinusuya, FG-Eintritt 26.06.2019

Haupt, Viola, FG-Eintritt 12.08.2019

Jouini, Oumeima, FG-Eintritt 01.07.2019

Le Anh Nguyen, Tran, FG-Eintritt 24.06.2019

Löffler, Paul, FG-Eintritt 06.06.2019

Munzert, Viola, FG-Eintritt 12.07.2019

Onaa, Chukwuemeka, FG-Eintritt 19.07.2019

Pakusch, Florian, FG-Eintritt 06.06.2019

Schmid, Cora, FG-Eintritt 13.06.2019

Stoppel, Yasemin, FG-Eintritt 27.07.2019

Trentin, Ivan (Dr.), FG-Eintritt 22.08.2019

## Geburtstage

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

### Geburtstagsliste Oktober bis Dezember 2019

#### 60 Jährige

Dr. Karin Widmann, Geburtstag: 02.10.1959

Dr. Ulrich Bornewaser, Geburtstag: 21.10.1959

Dr. Heinz Günter Korber, Geburtstag: 15.11.1959

Dr. Michael Jordan, Geburtstag: 01.12.1959

Dr. Eckard Jantzen, Geburtstag: 02.12.1959

Dr. Michael Joisten, Geburtstag: 03.12.1959

Dr. Klaus Schneider, Geburtstag: 27.12.1959

#### 65 Jährige

Dr. Guido Schleifer, Geburtstag: 14.10.1954

Dr. Richard Öhlinger, Geburtstag: 24.12.1954

Heinz Walter Hein, (Dipl. Chem.), Geburtstag: 27.12.1954

#### 70 Jährige

Dr. Hansjörg Herden, Geburtstag: 15.10.1949

Dr. Rolf Keck, Geburtstag: 05.12.1949

Dr. Bernd Loewer, Geburtstag: 29.12.1949

#### 75 Jährige

Dr. Rainer Langenstraßen, Geburtstag: 23.10.1944

Prof. Dr. Reinhard Zellner, Geburtstag: 06.11.1944

Dr. Rainer Wetzel, Geburtstag: 11.11.1944

Dr. Werner Lilienblum, Geburtstag: 12.11.1944

Dr. Rosemarie Pöthig, Geburtstag: 15.11.1944

Dr. Michael Matthias Schaal, Geburtstag: 16.12.1944

#### 85 Jährige

Prof. Dr. Herbert Spindler, Geburtstag: 12.10.1934