

TEXTE

01/2022

Umweltprobenbank des Bundes

Bericht für das Jahr 2020

von:

Jan Koschorreck, Maria Rüther, Alexander Badry, Nicole Bandow, Ina Fettig, Andrea Körner,
Anita Künitzer, Regine Nagorka, Jörg Wellnitz und Till Weber
Umweltbundesamt

Bernd Göckener, Burkhard Knopf
Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie

Georg Dierkes, Lise Boulard, Kevin Jewell, Thomas Ternes
Bundesanstalt für Gewässer

Maurits Halbach, Barbara Scholz-Böttcher
Universität Oldenburg

Charlotte Wesch, Roland Klein, Kathrin Tarricone, Diana Teubner, Martin Paulus
Universität Trier

Veronika Schacht, Theo Wernicke, Annika Jahnke
Umweltforschungszentrum Leipzig

Jennifer Strehse, Tobias Bünning, Edmund Maser
Universität Kiel

Herausgeber:
Umweltbundesamt

TEXTE 01/2022

Umweltprobenbank des Bundes

Bericht für das Jahr 2020

von

Jan Koschorreck, Maria Rüther, Alexander Badry, Nicole
Bandow, Ina Fettig, Andrea Körner, Anita Künitzer,
Regine Nagorka, Jörg Wellmitz und Till Weber
Umweltbundesamt

Bernd Göckener, Burkhard Knopf
Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte
Ökologie

Georg Dierkes, Lise Boulard, Kevin Jewell, Thomas Ternes
Bundesanstalt für Gewässer

Maurits Halbach, Barbara Scholz-Böttcher
Universität Oldenburg

Charlotte Wesch, Roland Klein, Kathrin Tarricone, Diana
Teubner, Martin Paulus
Universität Trier

Veronika Schacht, Theo Wernicke, Annika Jahnke
Umweltforschungszentrum Leipzig

Jennifer Strehse, Tobias Bünning, Edmund Maser
Universität Kiel

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 [/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

 [/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Abschlussdatum:

Juni 2021

Redaktion:

Fachgebiet II 2.4
Jan Koschorreck

Publikationen als pdf:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Februar 2022

Kurzbeschreibung: Umweltprobenbank des Bundes

Dieser Bericht fasst die wesentlichen Arbeiten der Umweltprobenbank des Bundes im Jahr 2020 zusammen.

Die Umweltprobenbank des Bundes unterstützt die Umsetzung des Vorsorgeprinzips mit einer wissenschaftlichen Infrastruktur, einer umfassende Datenbasis zur Bestimmung und Bewertung des Ist-Zustandes der Umwelt und einer langfristigen Beobachtung der in der Umwelt stattfindenden chemischen, physikalischen und biologischen Entwicklungsprozesse.

Dafür sammeln Fachleute Humanproben ausgewählter Standorte gemeinsam mit ökologisch repräsentativen Umweltproben, archivieren sie bei tiefkalten Temperaturen und führen Untersuchungen auf gesundheits- und umweltrelevante Stoffe durch. Auf diese Weise wird auch eine Kontrolle der Wirksamkeit umweltpolitischer Maßnahmen möglich, beispielsweise bei Beschränkungen der Verwendung von Stoffen.

Webseite: <https://www.umweltprobenbank.de>

Abstract: Environmental Specimen Bank

This report summarises the main work of the Federal Environmental Specimen Bank in 2020.

The Federal Environmental Specimen Bank supports the implementation of the precautionary principle with a scientific infrastructure, a comprehensive database for determining and assessing the current state of the environment and long-term monitoring of the chemical, physical and biological development processes taking place in the environment.

For this purpose, experts collect human samples from selected sites together with ecologically representative environmental samples, archive them at cryogenic temperatures and perform analyses for substances relevant to health and the environment. This also facilitates monitoring the effectiveness of environmental policy measures, such as restrictions on the use of substances.

Website: <https://www.umweltprobenbank.de/en>

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	8
Tabellenverzeichnis	9
Zusammenfassung.....	10
Summary	11
1 Human-Biomonitoring.....	12
1.1 Aktuelle Projekte zu bspw. Bisphenolen, PAK, Acrylamid, UV-Blockern, Weichmachern....	13
1.2 Human-Biomonitoring von Butylhydroxytoluol	13
1.3 Human-Biomonitoring von Lysmeral und 7-Hydroxycitronellal	15
1.4 Human-Biomonitoring von Dechloranen.....	17
1.5 Human-Biomonitoring per- und polyfluorierter Verbindungen	18
2 Umweltbeobachtung.....	21
2.1 Probenahme.....	21
2.2 Aktuelle chemische Untersuchungen	23
2.3 Non-Target Screening in Umweltproben.....	25
2.3.1 Non-Target Screening in Schwebstoff- und Biotaprobe.....	26
2.3.2 Non-Target Screening für die Umweltüberwachung der Zukunft.....	28
2.4 Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen.....	31
2.4.1 Summarische PFAS-Untersuchungen in Bodenproben	32
2.4.2 Umweltprobenbank Routineanalytik für PFAS	34
2.4.3 SumPFAS - Besorgniserregenden neuen per- und polyfluorierten Alkylverbindungen auf der Spur	36
2.5 Trends und Daten zur Verbreitung von Munitionsresten in der Meeresumwelt.....	39
2.6 Historische Plastikbelastung der Miesmuscheln von Nord- und Ostsee	41
2.7 Trends für den Duftstoff OTNE in deutschen Flussgebieten.....	44
2.8 LIFE APEX.....	47
2.9 Chemischer Fingerabdruck in Gewässern: Schwebstoffe und Muscheln als Alternativen für die Gewässerüberwachung mit Fischen.....	52
2.10 Vergleichende Untersuchungen der Belastung der Dreikant- und Quaggamuscheln mit Elementen	55
3 Webseite und Datenlieferungen	58
3.1 Relaunch des öffentlichen Webauftritts	58
3.2 Website der Umweltprobenbank	59
3.3 HBM4EU – Koordinierung und Förderung des Human-Biomonitorings in Europa.....	60

3.4	Information Platform for Chemical Monitoring data (IPCHEM)	63
3.5	Datenlieferung an die Meeresumweltdatenbank (MUDAB)	63
4	Quellenverzeichnis	65

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Die Konzentration von BHT-Säure in 24h-Urinproben der Studierenden der Universität Halle.	14
Abbildung 2	Konzentration von 7-Hydroxycitronellylsäure (7-HCA) in 24h-Urinproben der Studierenden der Universität Halle.	15
Abbildung 3	Die Konzentration von 4-tert-Butylbenzoesäure (TBBA) in 24h-Urinproben der Studierenden der Universität Halle.	16
Abbildung 4	Konzentration von Anti-DDC-CO und Syn-DDC-CO in ng/g l.w. (lipid weight / Fettgewicht). Dargestellt sind Median und 95. Perzentil.	18
Abbildung 5	PFOA Belastung der Studierenden in Münster.	19
Abbildung 6	PFOS Belastung der Studierenden in Münster.	20
Abbildung 7	Großflächiges Fichtensterben durch Borkenkäfer im Bereich Oberes Ilsetal.	22
Abbildung 8	Gewichtsentwicklung der Brassen.	23
Abbildung 9	Untersuchungen mit Umweltproben der Umweltprobenbank.	24
Abbildung 10	Vergleich Non-Target Screening und Target-Analytik.	27
Abbildung 11	Beispiel Stoffrecherche in Non-Target Screening Daten 1.	29
Abbildung 12	Beispiel Stoffrecherche in Non-Target Screening Daten 2.	30
Abbildung 13	Einzelstoff- und summarische (TOP Assay) PFAS Untersuchungen in Böden.	33
Abbildung 14	Einzelstoff und summarische PFAS Untersuchungen in Fischen.	34
Abbildung 15	Trends für ausgewählte PFAS aus TOP Assay und Einzelstoffanalytik.	35
Abbildung 16	Belastungen Einzelstoff- und summarische (TOP Assay) PFAS in Schwebstoffen.	37
Abbildung 17	PFAS Trends der Einzelstoff- und summarischen (TOP Assay) Belastungen in Schwebstoffen.	38
Abbildung 18	Sprengstofftypische Verbindungen (STV) und Nachweisgrenzen.	40
Abbildung 19	Übersicht über die Gesamtmikroplastikbelastung.	42
Abbildung 20	PVC und PET Jahresgehalte der Miesmuscheln.	43
Abbildung 21	Duftstoff OTNE in Schwebstoffproben.	45
Abbildung 22	Trend OTNE in Schwebstoffproben.	46
Abbildung 23	Ausgewählte Arzneimittelfunde in Lebern der Spitzenprädatoren.	47
Abbildung 24	LIFE APEX Zeitreihenuntersuchung.	48
Abbildung 25	Gleichgewichtsverhältnisse in Brassen für ausgewählte Stoffe, vorläufige Daten.	53
Abbildung 26	Gleichgewichtsverhältnisse in Dreikantmuscheln für ausgewählte Stoffe.	54
Abbildung 27	Metalle/Metalloide in Dreikant- und Quaggamuscheln.	56

Abbildung 28	Vergleich Routineelemente Dreikantmuscheln und Quaggamuscheln	57
--------------	---	----

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Vergleich unterschiedlicher Ansätze für das Schadstoff-Screening in Umweltproben	27
Tabelle 2	LIFE APEX Phase 3 Probenarten.....	49
Tabelle 3	Metall/Metalloid Konzentrationen in Dreikant- und Quaggamuscheln	55
Tabelle 4	Elemente in Dreikant- und Quaggamuscheln.....	56
Tabelle 5	Datenimport retrospektiver Untersuchungen	59

Zusammenfassung

Die Umweltprobenbank des Bundes ist Teil der langfristigen Umwelt- und Gesundheitsvorsorge in Deutschland. Sie liefert der Bundesregierung Erkenntnisse über die Belastung der Bevölkerung und der Umwelt durch Chemikalien. Die chemisch veränderungsfreie Lagerung repräsentativer Boden-, Pflanzen-, Tier- und Humanproben erlaubt schlüssige Zeitreihenuntersuchungen von Stoffen mit einem möglichen Risiko für Mensch und Umwelt. Damit stellt die Umweltprobenbank die Rechtsnormen des Bundes auf dem Gebiet des Natur- und Umweltschutzes auf ein nachvollziehbares wissenschaftliches Fundament. Das gilt insbesondere für die Festlegung von Grenz- und Vorsorgewerten, die Wirksamkeitskontrolle der Umweltschutz-, Naturschutz- und Sanierungsinstrumente des Bundes und die Prioritätensetzung bei Vorsorgemaßnahmen.

Eine Umweltprobenbank ist ein Archiv von Proben, mit denen die Qualität der Umwelt dokumentiert und bewertet werden kann. Diese Proben sollen für einen bestimmten Raum repräsentativ sein und sie müssen regelmäßig gewonnen werden, um Veränderungen der Stoffbelastung im Laufe der Zeit verfolgen zu können.

Ferner sollen die gesammelten Proben auch nach Jahren noch untersucht werden können - sei es, weil neue, bessere Methoden zur Verfügung stehen, sei es, weil andere, früher nicht analysierte Stoffe bedeutsam wurden. Daher müssen sie so aufbereitet und gelagert werden, dass sie sich langfristig nicht mehr verändern.

Für die Umweltprobenbank des Bundes werden typische Ökosysteme in ganz Deutschland, von Küstenregionen über Ballungsräume bis hin zu Gebirgsregionen, regelmäßig beprobt. Neben Vertretern unterschiedlicher Stufen der Nahrungskette, wie beispielsweise Alge - Muschel - Fisch - Möwe, werden auch Humanproben (Blut und Urin) von Studentinnen und Studenten an vier Standorten erfasst.

Alle Proben werden in einer „Eingangsuntersuchung“ auf eine Vielzahl Chemikalien, beispielsweise Schwermetalle, analysiert und anschließend tiefkalt eingelagert. Veränderungen der Proben sind damit nahezu ausgeschlossen und es können im so genannten retrospektiven Monitoring auch Jahre später noch Analysen durchgeführt werden.

Im Routineprogramm der Umweltprobenbank werden aber nicht nur Konzentrationen von bestimmten Stoffen gemessen. Vielmehr wird auch der Zustand der beprobten Organismen anhand biometrischer Parameter, beispielsweise Alter, Größe, Gewicht beurteilt.

Die Umweltprobenbank ist ein wichtiges Werkzeug der Umweltpolitik in Deutschland, da sie den aktuellen Zustand der Umwelt dokumentiert. Sie hält aber auch Proben der Vergangenheit bereit, um die Wirksamkeit gesetzlicher Maßnahmen zu prüfen und auf unvorhersehbare Fragestellungen vorbereitet zu sein.

Zu den neuen Herausforderungen und Chancen der Umweltprobenbank gehört das Non-Target Screening sowie genetische Methoden zur biologischen Vielfalt.

Webseite: <https://www.umweltprobenbank.de>

Summary

The Environmental Specimen Bank is part of the long-term environmental and health protection programme in Germany. It provides the Federal Government with information on the exposure of the population and the environment to chemicals. The chemically unaltered storage of representative soil, plant, animal and human samples allows conclusive time series analyses of substances with a possible risk for humans and the environment. In this way, the Environmental Specimen Bank places the legal norms of the Federal Government in the field of nature and environmental protection on a comprehensible scientific foundation. This applies in particular to the setting of limit values, the effectiveness control of the federal government's environmental protection, nature conservation and remediation instruments and the setting of priorities for precautionary measures.

Environmental specimen banks are archives of specimens with which the quality of the environment can be documented and evaluated. These samples should be representative for a specific area and must be collected regularly in order to monitor changes in the (pollutant) load over time.

Furthermore, the collected samples should be able to be analysed even years later - either because new, better methods are available, or because other substances that were previously not analysed have become significant. They must therefore be prepared and stored in such a way that they do not change in the long term.

For the German Environmental Specimen Bank, typical ecosystems throughout Germany, from coastal regions via conurbations to mountain regions, are regularly sampled. In addition to representatives of different levels of the food chain, such as algae - mussel - fish - seagull, human samples (blood and urine) from students at four locations are also collected.

All samples are analysed for a variety of substances (e.g. heavy metals) in an "initial analysis" and then stored at ultra-low temperatures. Changes in the samples are thus almost impossible and analyses can still be carried out years later in so-called retrospective monitoring.

However, the routine programme of the Environmental Specimen Bank does not only measure concentrations of certain substances. Additionally, the "fitness" of the sampled organisms is assessed on the basis of biometric factors such as age, height, weight and state of health.

The environmental specimen bank is an important tool for environmental policy in Germany, as it records the current state of the environment. However, it also holds samples from the past to test the effectiveness of regulatory measures and to be prepared for unforeseen issues.

New challenges and opportunities for the environmental sample bank include non-target screening and genetic methods for biodiversity.

Website: <https://www.umweltprobenbank.de/en>

1 Human-Biomonitoring

Auf den corona-bedingten Ausfall von drei Probenahmen folgt die Entwicklung eines Hygienekonzeptes für die weiteren Arbeiten 2021

Probenahme und Archivbetrieb Humanproben, Fraunhofer IBMT

Nachdem die Probenahme der Umweltprobenbank im Januar 2020 in Münster noch mit 109 Teilnehmenden stattfinden konnte, mussten aufgrund der Coronapandemie die Probenahme in Halle (geplant für den 18./19.03.) und auch die Probenahmen für Greifswald und Ulm abgesagt werden.

Die anhaltende Pandemiesituation stellt besondere Anforderungen an die zukünftige Durchführung der Probenahmen. Im weiteren Verlauf des Jahres wurde ein Schutz- und Hygienekonzept entwickelt, welches neben den zu dem Zeitpunkt gültigen Vorgaben und Empfehlungen der Landesregierungen, Fachgremien und Behörden, speziell des Robert-Koch-Instituts und der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, auch die allgemeinen AHAL-Regeln (Abstand, Hygiene, Alltagsmasken, Lüften) erfüllte.

Das Gesamtkonzept zielt auf die maximale Minimierung eines Infektionsrisikos für beteiligte Mitarbeiter*innen und Teilnehmende.

Vorbereitend zur ersten Probenahme im Januar 2021 wurden einzelne Teilaspekte des Schutz- und Hygienekonzepts z.B. Gefährdungsbeurteilung, Abstimmungen mit Kooperationspartnern, infrastrukturelle Anpassungen, Materialbeschaffung und die Umstrukturierung von Prozessabläufen bereits in 2020 umgesetzt.

Zur Umsetzung des Hygienekonzepts wurde darüber hinaus das Online-Akquise-Portal angepasst, um die Zielgruppe ausführlich über die Prozessänderungen zu informieren.

Aufgrund der Unwägbarkeit der Pandemiesituation wurde zur finalen Abstimmung der einzelnen Probenahmen mit den Kooperationspartnern vor Ort das Schutz- und Hygienekonzept wenige Wochen bis zu Tage vor der jeweiligen Probenahme an die epidemiologische Situation und assoziierte Verordnungen und Empfehlungen angepasst.

Das Hygienekonzept findet im Jahr 2021 Anwendung - und soweit erforderlich auch in den Folgejahren - und ermöglicht die Weiterführung der Aufgaben der Umweltprobenbank trotz Pandemie.

In 2021 wird das Hygienekonzept umgesetzt und wenn nötig an den aktuellen Pandemieverlauf angepasst.

Erstmals werden 2021 die in Münster genommenen 24h Urinproben auf ausgewählte Routineparameter durch das UBA Labor untersucht.

1.1 Aktuelle Projekte zu bspw. Bisphenolen, PAK, Acrylamid, UV-Blockern, Weichmachern

In aktuell laufenden Projekten entstehen viele neue Zeitreihen zur menschlichen Belastung mit unterschiedlichen Chemikalien

u.a. REFOPLAN FKZ 3720 62 272 0 ABF GmbH und Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA)

Eine Reihe laufender retrospektiver Untersuchungen befindet sich in der Phase der Messung bzw. der Datenauswertung und -bewertung. Unter anderem werden in Urinproben der Umweltprobenbank die Belastungen mit Duftstoffen (Geraniol), Weichmachern (Phthalate), Verbrennungsprodukten (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe; PAK), persistenten organischen Verunreinigungen (u.a. Dioxine und PCBs), technischen Lösungsmitteln (Pyrrolidone), Pflanzenschutzmittel (u.a. Pyrethroide, Glyphosat) und UV-Filterstoffen (u.a. Octocrylen) untersucht.

Ein neues REFOPLAN-Projekt hat fünf neue Zeitreihen zur Chemikalienbelastung zum Ziel:

Zum einen werden die bereits bis zum Probenahmejahr 2012 vorliegenden Daten zur Bisphenol A Belastung um aktuelle Datenpunkte erweitert und zum anderen um Daten zu den Ersatzstoffen Bisphenol S und F ergänzt.

Untersuchungen zur Belastung der Studierenden mit Benzo[a]pyren werden die aktuellen Auswertungen zur Belastung mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ergänzen.

Die Analyse der Proben der Studierenden auf die Belastung mit Mercaptursäuremetaboliten wird unter anderem den zeitlichen Verlauf der Acrylamidbelastung aufzeigen und mit den Untersuchungen auf den UV-Filter Uvinul A plus und den Weichmacher Diethylhexyladipat wird der Datensatz um zwei weitere Stoffe aus der BMU/VCI Kooperation ergänzt.

Erste Daten werden in 2021 erwartet, da die aktuellsten Datensätze zur Bisphenol-, Benzo[a]pyren- und Acrylamidbelastung noch für die Verwendung im EU Projekt HBM4EU vorgesehen sind.

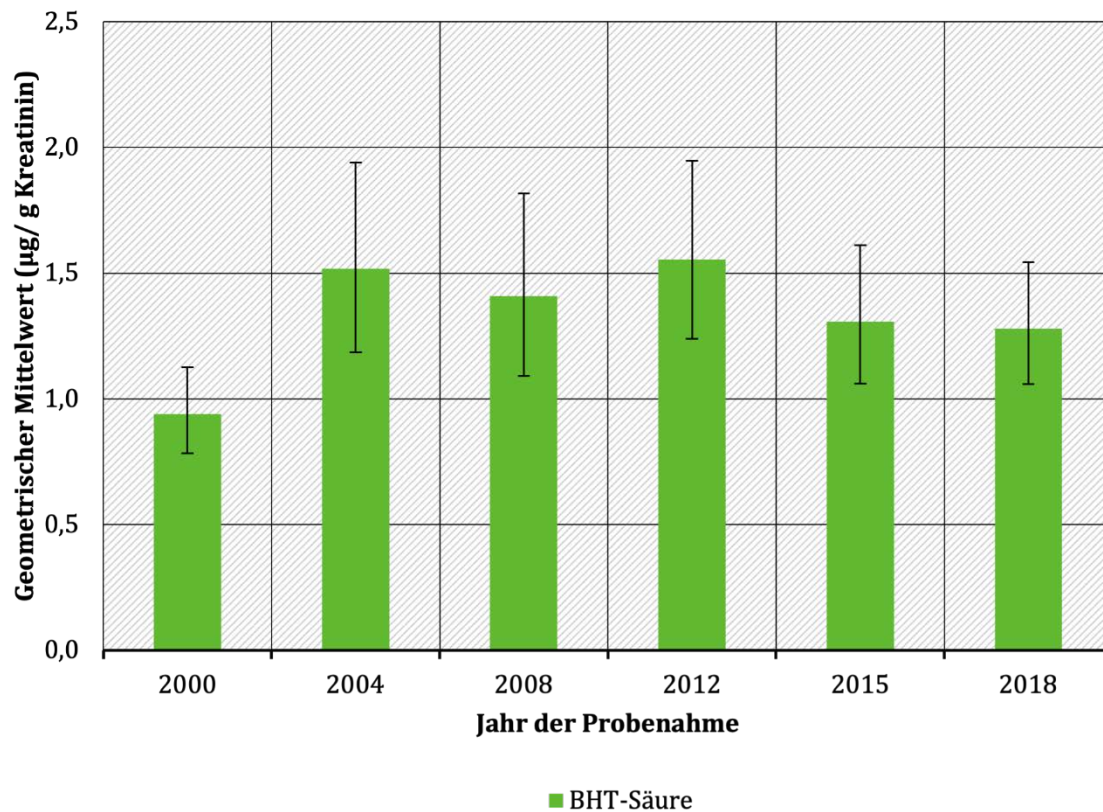
1.2 Human-Biomonitoring von Butylhydroxytoluol

Die allgemeine Verwendung von BHT in Lebensmitteln und Kosmetika spiegelt sich in der Belastung der Studierenden wider.

Begleitforschung Nr. 107078, Currenta GmbH & Co. OHG, SER-GS-Institut für Biomonitoring

Aufgrund des ubiquitären Einsatzes des Antioxidans 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol (Butylhydroxytoluol, BHT) in Lebensmitteln und Kosmetika ist eine Belastung der Bevölkerung wahrscheinlich. Im Rahmen der Kooperation zwischen Bundesministerium für Umwelt (BMU) und dem Verband der chemischen Industrie (VCI) zur Entwicklung neuer HBM Methoden wurde eine Methode zur Bestimmung von BHT-Säure (dem Hauptmetaboliten von BHT) entwickelt, die sensitiver als bisherige Methoden ist. Diese Methode wurde im Rahmen der hier dargestellten Untersuchungen nun zum ersten Mal in Proben der Umweltprobenbank angewandt. Insgesamt wurden 329 24h-Urinproben der Umweltprobenbank untersucht. Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse der BHT-Säure-Bestimmung bezogen auf Kreatinin.

Abbildung 1 Die Konzentration von BHT-Säure in 24h-Urinproben der Studierenden der Universität Halle.



Quelle: eigene Darstellung, UBA

In der mittleren BHT Belastung der Studierenden ist nach einem Anstieg zum Jahr 2004 über die Jahre kein Trend nachzuweisen, während in der Maximalbelastung eine leichte Steigung bis 2008 mit abschließend abfallenden Konzentrationen bis 2018 zu sehen ist (hier nicht gezeigt). Aufgrund des ubiquitären Einsatzes der Verbindung in Lebensmitteln und Produkten mit direktem Verbraucherkontakt ist die kontinuierliche Belastung nicht unerwartet. BHT selbst gilt als allgemein nicht toxisch, wodurch der häufige Einsatz dieser Verbindung begründet ist. Aufgrund des Fehlens aussagekräftiger Metabolismusstudien ist eine Aussage über die tägliche Aufnahme jedoch stark fehlerbehaftet, was eine direkte toxikologische Bewertung erschwert. Zukünftige Metabolismusstudien werden durchzuführen sein, um diese Frage beantworten zu können.

Verwertung

Christoph Schmidtkunz, Katja Küpper, Till Weber, Gabriele Leng, Marike Kolossa-Gehring, A biomonitoring study assessing the exposure of young German adults to butylated hydroxytoluene (BHT), International Journal of Hygiene and Environmental Health, Volume 228, 2020, 113541, ISSN 1438-4639, <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2020.113541>.

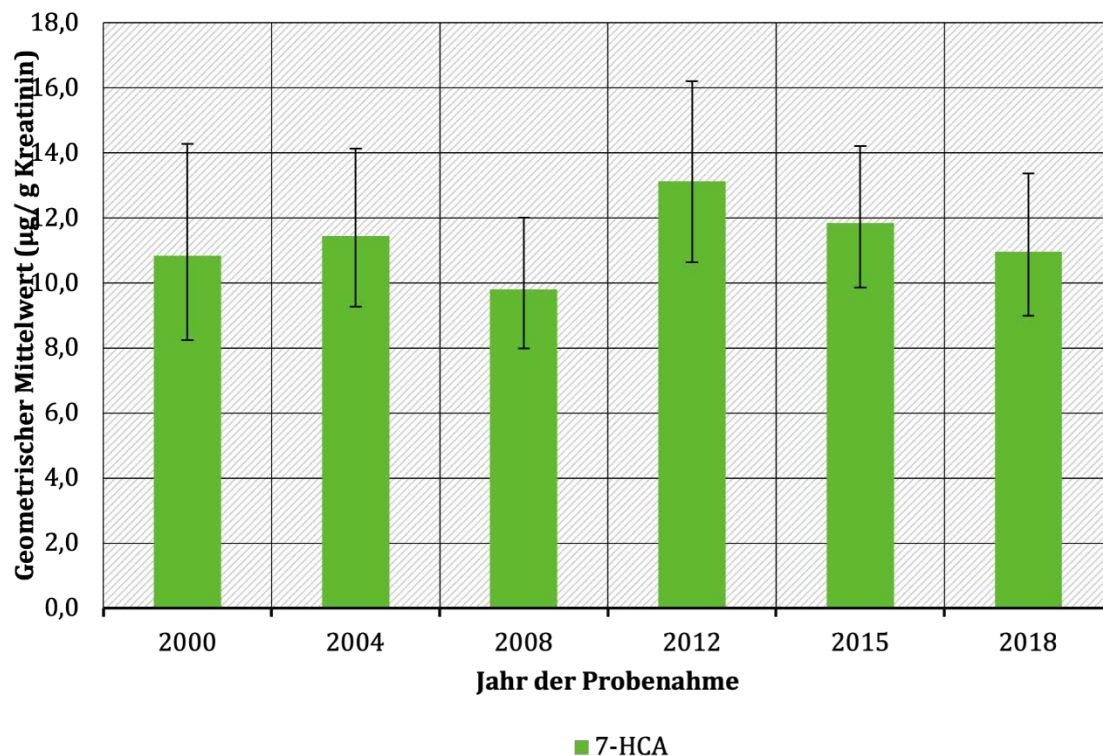
1.3 Human-Biomonitoring von Lysmeral und 7-Hydroxycitronellal

Duftstoffe werden in vielen Reinigungs- und Pflegeprodukten eingesetzt und führen so zur Exposition des Menschen

Umweltprobenbank Begleitforschung 2018, 107077, ABF GmbH

Lysmeral und 7-Hydroxycitronellal (7-HC) finden als Duftstoffe in einer großen Anzahl an Pflegeprodukten, Kosmetika, Haushalts- und Reinigungsmitteln Anwendung. Beide Stoffe sind als Kontaktallergen beschrieben und als hautsensibilisierend eingestuft. Aufgrund der großflächigen Verwendung in Produkten des täglichen Gebrauchs ist die Belastung der Allgemeinbevölkerung sehr wahrscheinlich.

Abbildung 2 Konzentration von 7-Hydroxycitronellylsäure (7-HCA) in 24h-Urinproben der Studierenden der Universität Halle.



Quelle: eigene Darstellung, UBA

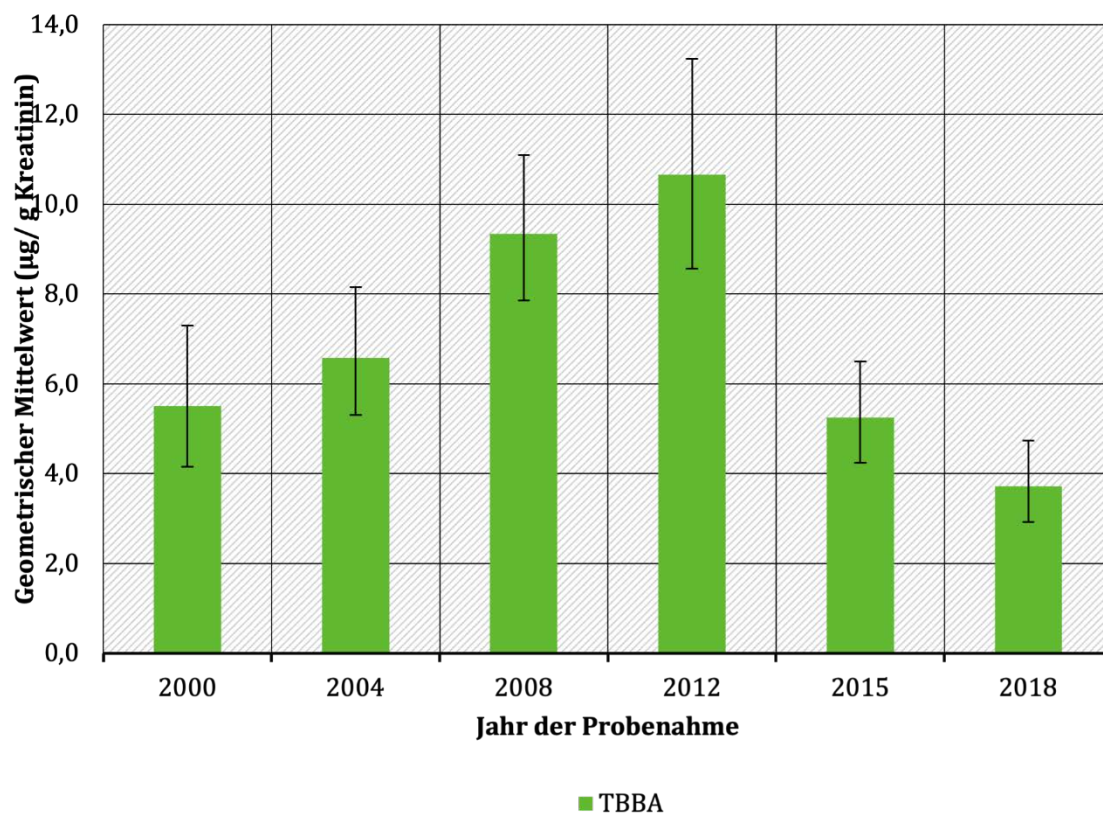
Im Rahmen der BMU/VCI Kooperation zur Entwicklung neuer HBM Methoden wurde eine Methode zur Bestimmung der Metabolite von Lysmeral (4-*tert*-Butylbenzoesäure (TBBA), Lysmerylsäure (cx-Lys), hydroxylierte Lysmerylsäure (cx-Lys-OH) und Lysmerol (Lys-OH)) und eine Methode zur Bestimmung von 7-Hydroxycitronellylsäure (7-HCA; der Hauptmetabolit von 7-HC) entwickelt. Diese Methoden wurde im Rahmen der Untersuchungen nun zum ersten Mal in UPB Proben angewandt. Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der 7-HCA-Säure-Bestimmung bezogen auf Kreatinin.

7-HCA konnte in allen untersuchten Proben nachgewiesen werden. Im Mittel lagen die 7-HCA Konzentrationen in Frauen höher (20,3 – 29,1 µg/g Kreatinin) verglichen zu den männlichen Probanden (6,80 – 12,0 µg/g Kreatinin)). Bis 2018 hielt sich jedoch die gemessene Konzentration relativ konstant, ohne dass sich ein klarer Trend der Belastung zeigt.

Die höchsten Konzentrationen wurden in allen Jahren in den weiblichen Teilnehmenden beobachtet. Die Beobachtungen hinsichtlich der geschlechterspezifischen Ergebnisse deckten sich auch bei weiterer Normierung auf das Urinvolumen (hier nicht gezeigt). Eine Bewertung der nachgewiesenen aktuellen, allgemeinen Belastung ist aufgrund der sensibilisierenden Wirkung der Substanz zurzeit nicht möglich.

Abbildung 3 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der Bestimmung des Lysmeral-Metaboliten TBBA bezogen auf Kreatinin.

Abbildung 3 Die Konzentration von 4-tert-Butylbenzoesäure (TBBA) in 24h-Urinproben der Studierenden der Universität Halle



Quelle: eigene Darstellung, UBA

TBBA war in 99% der untersuchten Proben nachweisbar. Im Vergleich zu 7-Hydroxycitronellal waren in der Lysmeralbelastung keine geschlechterspezifischen Unterschiede erkennbar. Nach einem Anstieg der Belastung von 2000 – 2012 wurde eine tendenzielle Abnahme des Metabolitelevels auf ein Niveau unterhalb von 5 µg/g Kreatinin beobachtet. Dieser Trend ist in den auf das 24h-Urinvolumen-normierten Daten ähnlich und zum Teil deutlicher ausgeprägt und v.a. für die drei Metaboliten TBBA, Lysmerol und cx-Lys-OH ersichtlich. Ob nun ein gleichbleibendes Plateau der Belastung erreicht ist bleibt abzuwarten und muss durch

zukünftige Untersuchungen bestätigt werden. Eine Bewertung der nachgewiesenen aktuellen, allgemeinen Belastung ist aufgrund der sensibilisierenden Wirkung der Substanz zurzeit nicht möglich.

Verwertung

Nikola Pluym, Wolf Petreanu, Till Weber, Gerhard Scherer, Max Scherer, Marike Kolossa-Gehring, Biomonitoring data on young adults from the Environmental Specimen Bank suggest a decrease in the exposure to the fragrance chemical 7-hydroxycitronellal in Germany from 2000 to 2018, International Journal of Hygiene and Environmental Health, Volume 227, 2020, 113508, ISSN 1438-4639, <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2020.113508>.

Max Scherer, Wolf Petreanu, Till Weber, Gerhard Scherer, Nikola Pluym, Marike Kolossa-Gehring, Human biomonitoring in urine samples from the Environmental Specimen Bank reveals a decreasing trend over time in the exposure to the fragrance chemical lysmeral from 2000 to 2018, Chemosphere, Volume 265, 2021, 128955, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128955>.

1.4 Human-Biomonitoring von Dechloranen

Flammschutzmittel werden in vielen Produkten, bspw. Elektrogeräten, eingesetzt

Umweltprobenbank Begleitforschung LGL Bayern

Dechlorane sind persistente Flammschutzmittel basierend auf der sog. Hexachloronorborenen Struktur und werden seit Dekaden unter anderem in Kabeln, Computern und Möbeln eingesetzt.

Die häufigsten Dechlorane sind Dechloran Plus® (DDC-CO, CAS-No: 13560-89-9), Dechloran 602 (DDC-DBF, CAS-No: 31107-44-5) und Dechloran 603 (DDC-Ant, CAS-No: 13560-92-4). Dechloran Plus® ist eine Mischung aus einem syn- und einem anti-Isomer (syn- und anti-DDC-CO).

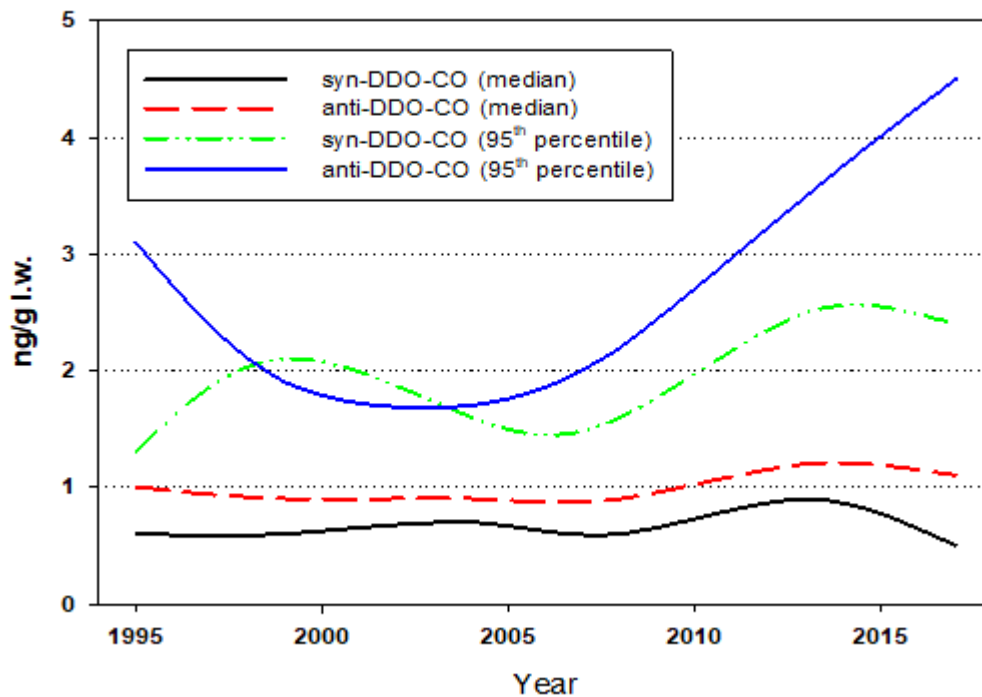
Aufgrund ihrer Persistenz und bioakkumulierenden Eigenschaften sind sie unter der Chemikalienregulation REACH als substances of very high concern eingestuft (SVHC). Auch von der europäischen Human Biomonitoring Initiative (HBM4EU) wurde Dechloran plus® als wichtige Substanz priorisiert.

Im Auftrag der Umweltprobenbank wurden 180 Blutplasma-Proben aus den Jahren 1995-2017 von Studierenden aus Halle/Saale auf die Dechloranbelastung untersucht. In 98 % der 180 Proben konnte syn-DDC-CO nachgewiesen werden (in 88% anti-DDC-CO; in 40% DDC-DBF und in 37% DDC-Ant).

Die Untersuchungen zeigen eine relativ konstante mittlere Belastung mit DDC-CO über die untersuchten Jahre. Die Darstellung des 95. Perzentils der untersuchten Teilnehmenden zeigt jedoch im direkten Vergleich für die aktuellsten Jahre einen Anstieg der Belastung. Weitere Untersuchungen müssen durchgeführt werden, um mögliche Quellen der DDC-CO Belastung aufzuzeigen und den weiteren Verlauf der Belastung zu überwachen.

Die gemessenen Konzentrationen sind vergleichbar mit Belastungsdaten aus Frankreich und Norwegen. Eine Bewertung der nachgewiesenen ubiquitären Belastung ist jedoch aufgrund der schlechten Datenlage zur Toxizität der Verbindungen aktuell nicht möglich.

Abbildung 4 Konzentration von Anti-DDC-CO und Syn-DDC-CO in ng/g l.w. (lipid weight / Fettgewicht). Dargestellt sind Median und 95. Perzentil



Quelle: Fromme et al. 2020

Verwertung:

Fromme H, Thomsen C, Aschenbrenner B, Haug LS, Weber T, Kolossa-Gehring M, et al. Time trend of exposure to dechloranes: Plasma samples of German young adults from the environmental specimen bank collected from 1995 to 2017. *Int J Hyg Environ Health*. 2020;229:113593.

1.5 Human-Biomonitoring per- und polyfluorierter Verbindungen

Der Hauptanteil der PFAS Belastung hat seit den späten 80er Jahren um 70-90% abgenommen

REFOPLAN 3717 62 201 0, Fraunhofer IME

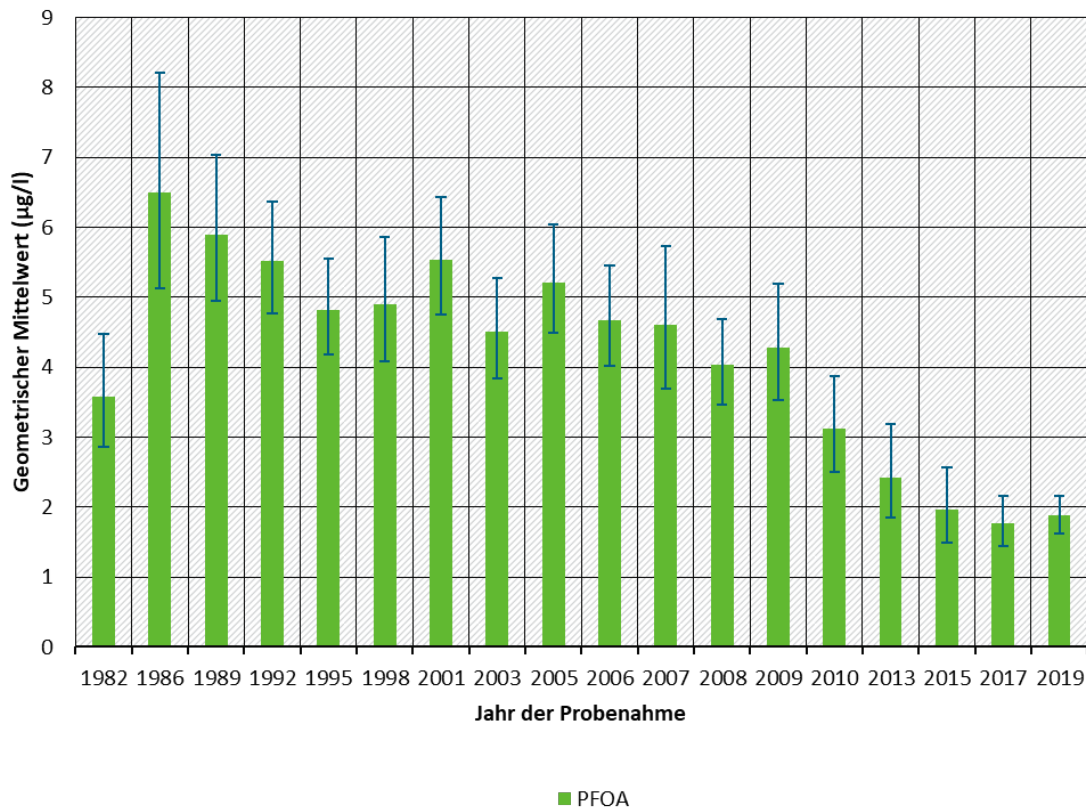
Nach Etablierung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von 37 Substanzen aus der Gruppe der PFAS, wurden Blutplasmaproben aus den Jahren 2009, 2013, 2015, 2017 und 2019 analysiert. Die Untersuchungen schließen an die im Jahre 2013 publizierten Daten der ersten PFAS Zeitreihe in Proben der Umweltprobenbank aus den Jahren 1982 – 2010 an (s. Schröter-Kermani et al. 2013).

Die Messungen zeigen, dass sich die Belastung der untersuchten Population weiterhin zum Hauptteil aus den Substanzen Perfluoroktansulfonsäure (PFOS), Perfluoroktansäure (PFOA) gefolgt von Perfluornonansäure (PFNA) und Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) zusammensetzt.

Seit dem Höchstwert der Belastung mit PFOS und PFOA im Jahr 1986 sank die Belastung mit PFOS um mehr als 90% und für PFOA um mehr als 70%.

Dieser Trend ist erfreulich, gibt jedoch keinen Grund zur Entwarnung. Die Analyse der Einzeldaten zeigt, dass weiterhin einige Proben Belastungen aufweisen, die über dem HBM-I Wert liegen. Somit können nach heutigem Kenntnisstand negative gesundheitliche Effekte nicht ausgeschlossen werden.

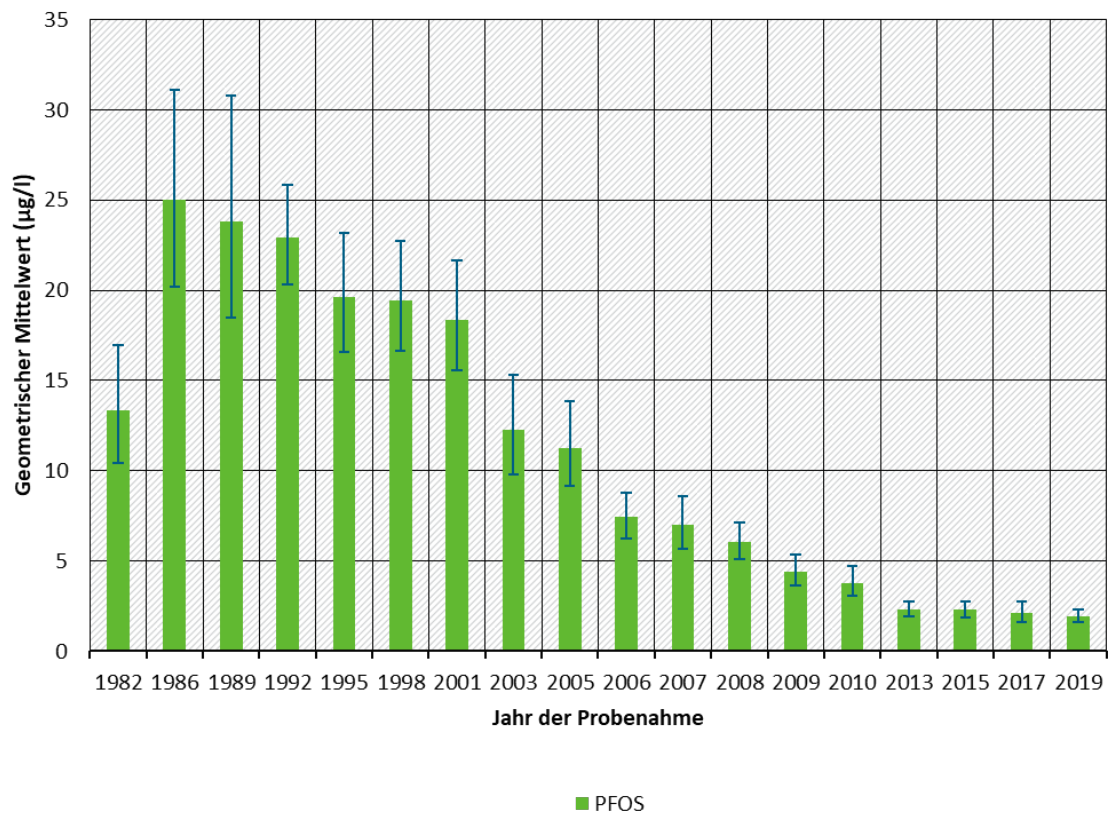
Abbildung 5 PFOA Belastung der Studierenden in Münster



Quelle: eigene Darstellung, UBA

Des Weiteren ist in der Gruppe der PFAS, die mehr als 4000 Verbindungen umfasst, die Problematik gleichzeitiger Mehrfachbelastungen von höchster Relevanz. Zukünftige Messungen müssen neben den in dieser Studie untersuchten Stoffen einen Fokus auf Alternativstoffe setzen, um die aktuelle Belastung des Menschen beurteilen zu können.

Abbildung 6 PFOS Belastung der Studierenden in Münster



Quelle: eigene Darstellung, UBA

Verwertung

Göckener B, Weber T, Rüdell H, Bücking M, Kolossa-Gehring M. Human biomonitoring of per- and polyfluoroalkyl substances in German blood plasma samples from 1982 to 2019. *Environ Int.* 2020;145:106123.113665, ISSN 1438-4639, <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2020.113665>.

2 Umweltbeobachtung

2.1 Probenahme

Trotz Corona-Pandemie konnten fast alle Probenahmen lückenlos fortgeführt werden.

**Umweltprobenbank-Projektgruppe Trier, Biota-Probenahme
Bundesanstalt für Gewässerkunde Schwebstoff-Probenahme**

Das Probenjahr 2020 begann pandemiebedingt unter schwierigen Bedingungen: ab März gab es für die Probenahmeteams strikte Einschränkungen. Die zunächst letzte Probenahme fand im Februar statt, das waren die Miesmuscheln von Eckwarderhörne. Üblicherweise folgt dann die Probenahme der einjährigen Kiefern und Fichtentriebe im Verdichtungsraum Leipzig sowie dem Saarländischen Verdichtungsraum und im Stechlin-Ruppiner Land. Sie mussten jedoch 2020 kurzfristig abgesagt werden. Mit einer auf einem strikten Hygienekonzept basierenden Ausnahmegenehmigung konnten die Probenahmen jedoch im Mai wieder aufgenommen werden. So gelang es im Laufe des Jahres fast alle Biota- und Schwebstoffproben richtlinienkonform zu sammeln. Auch die Probenaufbereitung und -archivierung lief unter erschwerten Bedingungen - letzten Endes aber erfolgreich.

Entwicklung der Situation der Fichten in den Probenahmegebieten

Ausgelöst durch Windwürfe, Borkenkäferbefall und extreme Trockenheit läuft ein vergleichsweise rasanter Wandel der Waldvegetation im Nationalpark Harz ab. Da auch die Entnahmestellen der Fichten von den Borkenkäferkalamitäten betroffen waren, wurde die Probenahmestrategie an die veränderte Ausgangslage durch Ausweitung der Entnahmestellen angepasst. Die vergrößerte Probenahmefläche umfasst aber weiterhin die bisher beprobten vier Höhenstufen zwischen 500 und 950 m und soll eine ausreichende Verfügbarkeit vitaler Fichten für eine dauerhafte Fortführung der Probenahme gewährleisten.

Abbildung 7 Großflächiges Fichtensterben durch Borkenkäfer im Bereich Oberes Ilsetal



Quelle: Umweltprobenbank Projektgruppe Trier

Die Entwicklung im Nationalpark Bayerischer Wald, der als ältester deutscher Nationalpark im Berichtsjahr seinen 50. Geburtstag feierte, kann als Beispiel dafür gelten, was auch im Nationalpark Harz nach einem starken Borkenkäferbefall zu erwarten ist: Die Fichtenwälder verschwinden nicht, sie bauen sich lediglich in naturnahe Wälder mit deutlich erhöhter Biodiversität um. Es ist davon auszugehen, dass die Probenart Fichte auch nach derart massiven und großflächigen Kalamitäten, die als Teil einer natürlichen Walsukzession anzusehen sind, dauerhaft verfügbar bleibt.

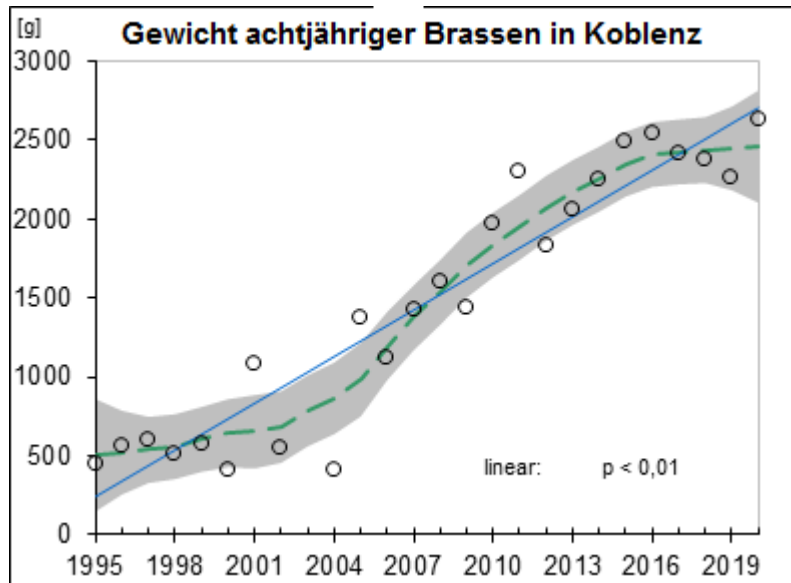
Gewichtszunahme der Brassen

Brassen zeigen in deutschen Fließgewässern zum Teil seit circa 30 Jahren ein stetig zunehmendes Wachstum. Ein möglicher Grund für die massive Größen- und vor allem die Gewichtszunahme könnte die seit Jahren beobachtete Abnahme der Abundanz (Häufigkeit) der Fische in Verbindung einer Abnahme der Nährstoffbelastung an einigen Probenahmeflächen sein (Teubner et al. 2019). Dabei ist nicht davon auszugehen, dass die Biomasse der Brassen insgesamt zunimmt, da nach den derzeit vorliegenden Erkenntnissen die Individuenzahlen eher rückläufig zu sein scheinen.

Insgesamt weisen die Ergebnisse auf deutlich verbesserte individuelle Wachstumsbedingungen hin, wobei die Ausprägung der phänotypischen Merkmale, bspw. Größe und Gewicht zunehmend gewässerspezifische Unterschiede zeigt. So zeigt eine Clusteranalyse, dass das Wachstum der Fische der unterschiedlichen Flussgebiete (Rhein/Saar gegenüber Elbe/Mulde) sich heute stärker unterscheidet, als es früher der Fall war.

Abbildung 8 Gewichtsentwicklung der Brassen

Koblenz, Rhein

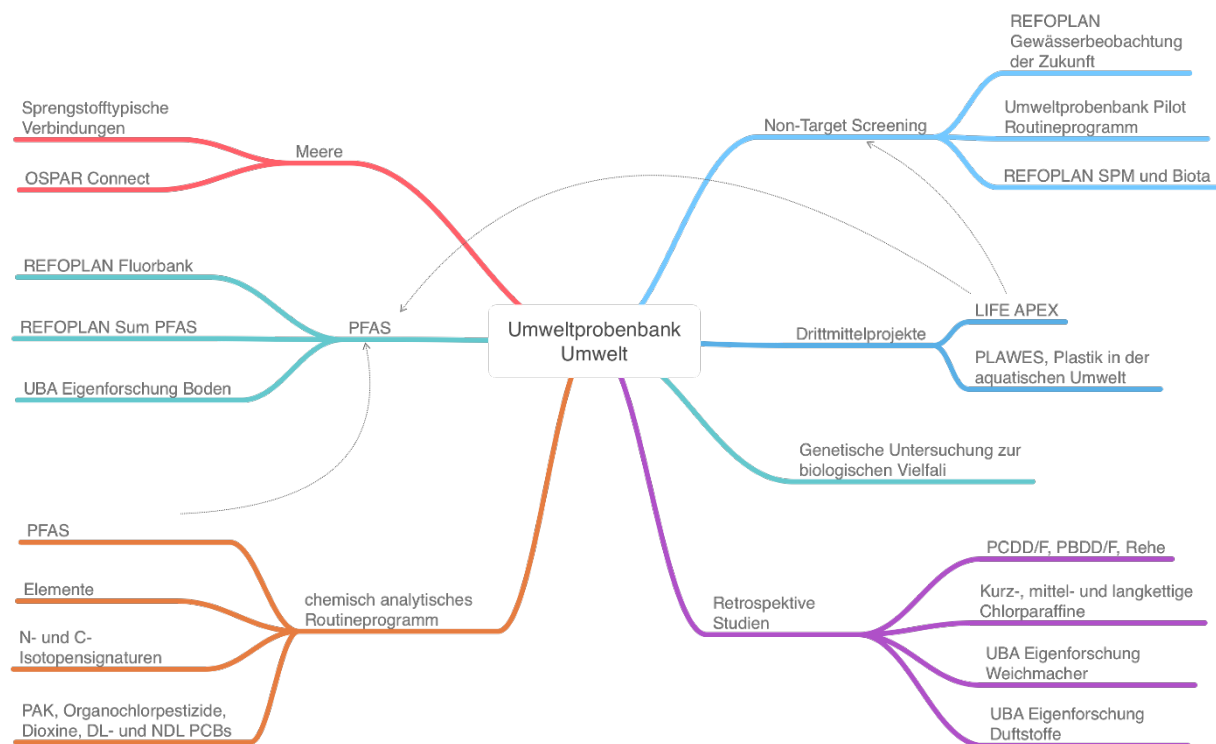


Quelle: Umweltprobenbank Projektgruppe Trier

2.2 Aktuelle chemische Untersuchungen

Im Routineprogramm untersuchen Fraunhofer IME und Eurofins Lab Service die jeweils neuen Umweltproben Jahr für Jahr auf ein festgelegtes Spektrum von Elementen, PAK sowie chlorierten, bromierten und fluorierten Verbindungen. Die Messwerte können auf der Internetseite der Umweltprobenbank recherchiert werden. Darüber hinaus werden aktuelle Fragestellungen aus dem Chemikalienmanagement mit Proben aus den tiefkalten Archiven untersucht. Fachleute können dann neu entwickelte Methoden einsetzen, die aus einer Zeit stammen, als diese Messverfahren noch nicht zur Verfügung standen oder das Umweltproblem noch gar nicht bekannt war. Aktuelle Beispiele sind Summenparameter für Per- und Polyfluorierte Alkylverbindungen oder Non-Target Screening Untersuchungen, mit denen viele Analyten gleichzeitig erfasst werden können. Aber auch klassische Untersuchungen nach ausgewählten Einzelstoffen mit gezielten Methoden werden uns erhalten bleiben. Beispiele aus dem Programm der Umweltprobenbank sind sprengstofftypische Verbindungen (Universität Kiel), kurz-, mittel- und langkettige Chlorparaffine (ACES Stockholm) und Bromdioxine (UfZ Leipzig). Für diese Analyten sind Methoden erforderlich, die gezielt auf einzelne Analyten zugeschnitten und häufig sehr empfindlich sind.

Abbildung 9 Untersuchungen mit Umweltproben der Umweltprobenbank



Quelle: Koschorreck, UBA

Umwelt DNA basierte Methoden

Neue genetische Methoden machen es möglich, die Artenvielfalt anhand von DNA Spuren in Umweltproben zu untersuchen. Die Umweltprobenbank kann dafür Proben zur Verfügung stellen, die bereits vor Jahrzehnten eingelagert wurden, als die Entwicklung der modernen Molekularbiologie noch in den Kinderschuhen steckte. Die Beobachtung der Artenvielfalt hat sich spätestens mit der Krefelder Studie zum Insektensterben in Deutschland zu einem Megathema im Umweltschutz entwickelt. Das Biodiversitäts-Monitoring ist Teil des aktuellen Koalitionsvertrags, auch das führt zu einem sehr großen Interesse an belastbaren flächenhaften und zeitlichen Daten zur Entwicklung der Artenvielfalt. In den letzten Jahren haben sich Umwelt DNA basierte Analysen zu effizienten Messverfahren in der Artenforschung entwickelt.

Die Umweltprobenbank prüft derzeit, inwieweit sich ihre Proben als Sammler für DNA-Fragmente in der Umwelt eignen und ob die DNA basierten Methoden ausreichend empfindlich sind, um mit Hilfe der Archivproben die Entwicklung der Artenvielfalt rekonstruieren zu können. Erste Versuche sind sehr vielversprechend: Die genetische Information bleibt durch die Langzeitlagerung bei ultratiefen Temperaturen unverändert und bestimmte Proben können als verlässliche DNA-Sammler für genetische Untersuchungen genutzt werden.

Die Verwendung der archivierten Proben der Umweltprobenbank kann die Forschung zur Artenvielfalt in Deutschland durch Zeitreihen-Untersuchungen unterstützen. Kein anderes Programm ist derzeit in der Lage, die Veränderungen der Artenvielfalt in den letzten Jahrzehnten rückwirkend und mit modernen DNA basierten Methoden zu beschreiben. Hier zählt sich die Lagerung der Proben auf Flüssigstickstoff bei ultratiefen Temperaturen (minus 150 °C) aus. Bei diesen Temperaturen werden die Nukleinsäuren der DNA und RNA auch über Jahrzehnte veränderungsfrei konserviert. Untersuchungen der Universität Trier sowie des Fraunhofer IME zeigen, dass archivierte Muscheln, Blätter und Schwebstoffe für die

Untersuchung aktueller Fragestellungen in der Biodiversitätsforschung genutzt werden können und es möglich machen, Veränderungen in der Artenvielfalt zu erkennen.

Darüber hinaus hat eine Machbarkeitsstudie des Karlsruher Instituts für Technologie gezeigt, dass Schwebstoffproben der Umweltprobenbank geeignet sind, Resistenzgene für Reserve- und herkömmliche Antibiotika nachzuweisen und die Belastung mit fakultativ pathogenen Erregern zu bewerten. In einem DfG Projekt beginnt die Universität Gießen jetzt zu ermitteln, zu welchen Umweltwirkungen die vermehrte Verwendung von Desinfektionsmitteln im Zuge der COVID-19 Maßnahmen geführt haben. Dafür werden die Fachleute archivierte Schwebstoff-Monatsproben der letzten anderthalb Jahre mit chemischen und molekularbiologischen Methoden untersuchen.

2021 beginnt das Projekt TrenDNA – Genetische Untersuchungen zur biologischen Vielfalt mit der Umweltprobenbank. Hier soll das Potenzial verschiedenen artiger genetischer Methoden für die Umweltprobenbank untersucht werden. Neben Umwelt DNA basierten Methoden kommen auch Verfahren zur Untersuchung der Populationsgenetik und des Mikrobioms zum Zuge. Die Projektleitung liegt bei der Universität Duisburg-Essen, Projektpartner sind die Universität Trier, das Senckenberg Institut Frankfurt sowie das Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie.

2.3 Non-Target Screening in Umweltproben

In den 1960er Jahren entstand mit den ersten rechtlichen Anforderungen an Schadstoffdaten ein Markt für Umweltanalytik. In den letzten 60 Jahren haben Umweltfachleute hypothesengetrieben und gezielt mit immer empfindlicheren Methoden nach neuen Schadstoffen in der Umwelt gefahndet. So war es zwar möglich, einzelne gefährliche Stoffe zu entdecken, beispielsweise bromierte Flammschutzmittel und chlorierte Substanzen. Jedoch wurden die Umweltbelastungen meist erst nach jahrzehntelanger Exposition sichtbar gemacht, als die Chemikalien schon zu einem festen Bestandteil der Umwelt geworden waren. In der heutigen Gesellschaft, in der Zehntausende synthetischer organischer Chemikalien verwendet werden und ständig neue Verbindungen dazu kommen, sind ergänzende Nachweismethoden erforderlich, die einen breiteren Überblick über die stofflichen Belastungen ermöglichen.

Es ist heute möglich mit Non-Target Screening Messungen und der Unterstützung durch die Chemieinformatik viele Problemstoffe rascher sichtbar zu machen und somit Beweise für notwendige Maßnahmen im Umweltschutz zu liefern, als es früher der Fall war. Bei der klassischen Target-Analytik sind die analytischen Methoden gezielt auf die vor der Analytik ausgewählten Zielsubstanzen ausgerichtet und die Probe wird nur auf diese Stoffe untersucht.

Weitere Stoffe, die in der Umweltprobe vorhanden sein können, bleiben unentdeckt. Im Non-Target Screening ermöglicht die Detektion über einen großen Massenbereich im Massenspektrometer das Erfassen fast aller über die Extraktion gelösten und chromatographisch trennbaren Stoffe. Ein solches Chromatogramm ermöglicht zum einen das Screening der Umweltprobe auf eine große Zahl bekannter Stoffe und zum anderen das Aufspüren von Stoffen, die bislang nicht als Umweltbelastungen bekannt sind.

Das Non-Target Screening gibt der Umweltprobenbank bessere Möglichkeiten, sichtbar zu machen, wie sich die Vielfalt der Umweltbelastung in den letzten Jahrzehnten verändert hat. Dafür stehen die qualitativ extrem hochwertigen Proben zur Verfügung. Non-Target-Screening mit Proben der Umweltprobenbank macht es möglich, die Stoffbelastung der letzten 40 Jahre in Meeren, Binnengewässern und terrestrischen Systemen zu digitalisieren und übergreifenden Auswertungen verfügbar zu machen. Den ersten Schritt dahin machen die Umweltuntersuchungen mit Proben der Binnengewässer.

2.3.1 Non-Target Screening in Schwebstoff- und Biotaprobren

Entwicklung und Validierung von Screening-Methoden für eine umfassende Schadstoffanalytik in biologischen Umweltproben mit Gewässerbezug und Schwebstoffproben aus der Umweltprobenbank des Bundes.

Georg Dierkes, Referat G2, Bundesanstalt für Gewässerkunde. REFOPLAN FKZ 3717222670

Die bisher untersuchten „Targetstoffe“ stellen nur einen kleinen Teil der Stoffvielfalt dar, die sich tatsächlich in biologischen Geweben und an Schwebstoffpartikeln anreichern. Screening-Methoden mittels hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) ermöglichen die Detektion tausender chemischer Substanzen in einer einzelnen Umweltprobe und können einen Teil dieser Lücke schließen. In Gegensatz zur klassischen Target-Analytik müssen die Zielsubstanzen vor der Messung nicht bekannt sein, sondern es werden alle extrahierbaren und detektierbaren Signale der in einer Probe enthaltenen Substanzen erfasst und aufgezeichnet. Die eigentliche Datenauswertung erfolgt durch Software-basierte Tools (Jewell et al. 2020). Hierdurch können retrospektiv neue Umweltkontaminanten identifiziert und anschließend sowohl Priorisierungen als auch örtliche und zeitliche Belastungen der Umweltproben mit diesen Stoffen bestimmt werden (Köppe et al. 2020).

Ziel des Projekts war die Entwicklung und Validierung von geeigneten Extraktions- und Probenvorbereitungsmethoden sowie die Erprobung von Screening-Ansätzen und Auswerteroutinen für die Gewässerbeobachtung.

Ergebnisse

Sowohl für Schwebstoffe als auch für biologische Matrices (Fischfilet, -leber und -blut) wurden Verfahren für die Extraktion und Aufreinigung der Proben entwickelt, die eine diskriminierungsfreie Analyse mittels LC-HRMS über einen breiten Polaritäts- und Massenbereich ermöglichen. Ein Vergleich mit quantifizierten Daten (Abbildung 10 Vergleich Non-Target Screening und Target-Analytik) zeigte für Schwebstoffe, dass die Methodik für den Nachweis von Spurenstoffen empfindlich genug ist und gut übereinstimmende Verläufe ergibt.

Durch die hohe Komplexität der biologischen Matrix war die Nachweisstärke in Biotaprobren häufig noch stark vermindert und nur sehr hoch konzentrierte Schadstoffe konnten sicher nachgewiesen werden. Durch eine Anpassung der Messmethodik konnte die Empfindlichkeit zwar gesteigert werden, es besteht allerdings noch weiterer Entwicklungs- und Optimierungsbedarf.

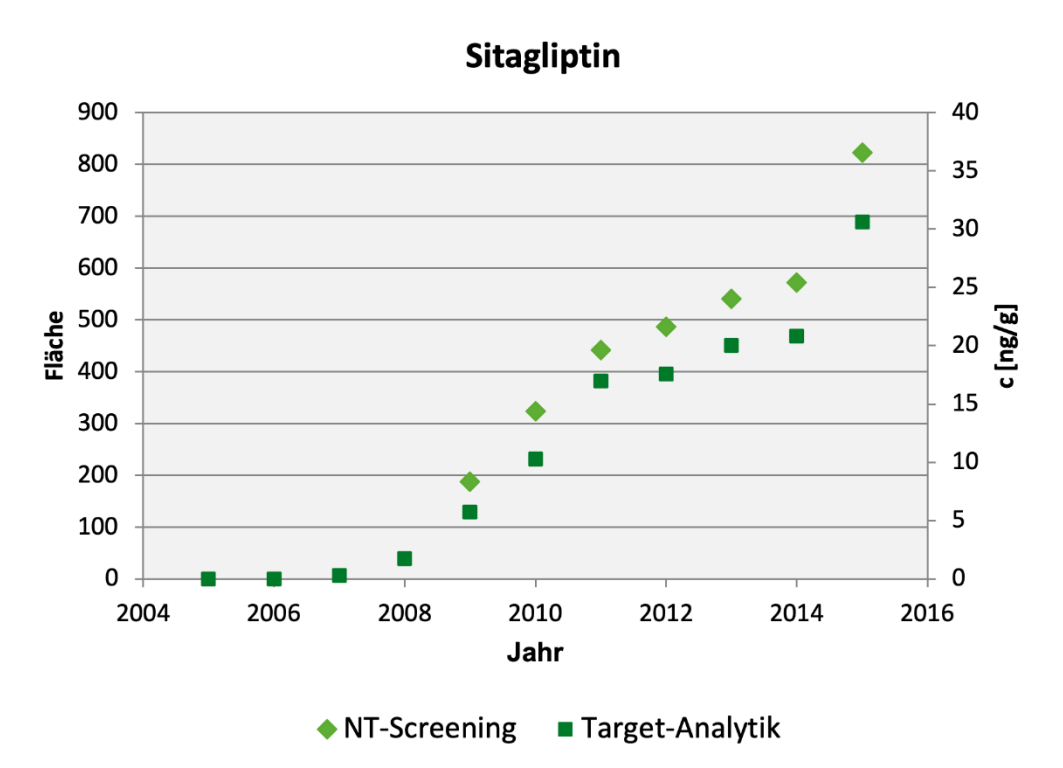
Je nach analytischer Fragestellung gibt es verschiedene Möglichkeiten ein Screening mit hochaufgelösten massenspektrometrischen Daten durchzuführen.

Drei verschiedene Screening-Ansätze wurden erprobt.

- ▶ Suspect-Screening: Retroperspektivische Suche nach einem bestimmten Stoff über eine gegebene Summenformel
- ▶ Data Base Assisted Screening: Systematische Filterung der Daten nach Substanzen aus einer Liste/Datenbank
- ▶ Non-Target Screening: Statistische Betrachtung der Daten nach zeitlichen oder räumlichen Trends von nicht identifizierten Massen

Abbildung 10 Vergleich Non-Target Screening und Target-Analytik

Sitagliptin in Schwebstoffen von Koblenz (Rhein)



Quelle: Georg Dierkes, BfG

Die drei verschiedenen Ansätze wurden erfolgreich für Schwebstoffproben angewendet. So konnte über ein Suspect-Screening der Konzentrationsverlauf des Biozids Propiconazol über die Jahre 2005-2018 verfolgt werden und über ein Data Base Assisted Screening 62 Substanzen aus einer Datenbank mit ca. 1 000 Einträgen in Schwebstoffen aus dem Rhein nachgewiesen werden. Durch ein Non-Target Screening wurden unbekannte Stoffe für eine weitere Identifizierung priorisiert. Tabelle 1 Vergleich unterschiedlicher Ansätze für das Schadstoff-Screening in Umweltproben fasst die Charakteristika und Herausforderungen der einzelnen Ansätze zusammen.

Tabelle 1 Vergleich unterschiedlicher Ansätze für das Schadstoff-Screening in Umweltproben

Methode	Analytauswahl	Identifizierungslevel	Sensitivität
Target-Analytik	manuell	hoch	hoch
Suspect-Screening	manuell	mittel	mittel
Data Base Assisted Screening	automatisch	hoch	niedrig

Methode	Analytauswahl	Identifizierungslevel	Sensitivität
Non-Target Screening	automatisch	-	mittel

Verwertung

Die Ergebnisse sollen in einem Übersichtsartikel (peer-reviewed) veröffentlicht werden.

Nächste Schritte

Die Arbeiten zur Methodenentwicklung und -optimierung werden in dem Projekt „Screening-Methoden als Routineparameter in Umweltproben der Umweltprobenbank“ fortgesetzt. Im Fokus steht die Etablierung der Methodik als Routineparameter und die damit verbundenen Ansprüche an die Standardisierung, Qualitätssicherung und Datenaufbereitung sowie -bereitstellung.

2.3.2 Non-Target Screening für die Umweltüberwachung der Zukunft

Die Entwicklung eines digitalen online-Portals ist eine entscheidende Voraussetzung, damit künftig Non-Target-Screening Daten im Gewässerschutz übergreifend, standardisiert und effizient genutzt werden können.

Kevin Jewell, Referat G2, Bundesanstalt für Gewässerkunde, REFOPLAN-Projekt FKZ 372022 2010.

Das Non-Target-Screening (NTS) bietet große Chancen für die chemische Gewässerüberwachung, vor allem zur Priorisierung von umwelt- und gesundheitsrelevanten Chemikalien, Auffindung bisher nicht bekannter Umweltkontaminanten und der Zuordnung ihrer Eintragsquellen. Ziel des REFOPLAN-Projektes ist die Entwicklung eines digitalen Archivs für die Zusammenführung von NTS-Gewässerdaten von Bund und Ländern, um punktuelle und übergreifende Datenauswertungen zu einem beliebigen Zeitpunkt zu ermöglichen. In dem online-Portal werden auch NTS-Messungen der Schwebstoffproben der Umweltprobenbank recherchierbar sein.

Das im Projekt zu erarbeitende Datenmanagement wird die sichere Speicherung der NTS-Daten unterschiedlicher Labore ermöglichen und verschiedene Anwendungen für die (statistische) Auswertung der Daten vorhalten. Dafür ist es erforderlich, Daten unterschiedlicher Regionen, Matrices, Probenahme-Zeitpunkte und Analysengeräte für aktuelle sowie retrospektive Analysen in ein einheitliches Format zu bringen und zu verschneiden.

Das Projekt unterstützt die laufenden Aktivitäten der Länder und des Bundes, Non-Target Screening Verfahren für die Gewässerbeobachtung weiter zu entwickeln und für die behördliche Gewässerbeobachtung zu prüfen. Es leistet damit einen Beitrag für die digitale Transformation im Gewässerschutz. Durch die Schwebstoffproben der Umweltprobenbank werden die NTS-Messungen in Wasserproben komplementiert und es ist somit möglich auch Spurenstoffe, die vorwiegend sorbiert vorliegen, in eine aggregierte Analyse aufzunehmen. Zusätzlich sind hier Aussagen rückwirkend bis zum Beginn der 2000er Jahre möglich.

Was wollen wir erreichen?

- ▶ Gemeinsame Nutzung von NTS-Gewässerdaten und Daten der Umweltprobenbank für die Unterstützung der Umwelt- und Stoffgesetze sowie für ein gewässerübergreifendes Frühwarnsystem
- ▶ Anschub für neue NTS Aktivitäten in Länderlaboren
- ▶ Vorzeigebispiel für die digitale Transformation der Umweltbeobachtung

Wer unterstützt das Projekt?

- ▶ Stakeholder-Kreis (strategische Beratung): VertreterInnen der Bundesländern sowie BAFU, UBA Wien
- ▶ Begleitkreis (Rat von Analytik-ExpertInnen für die Ausgestaltung des Projektes sowie Verknüpfungen mit vergleichbaren Projekten): Landeslabore, Forschungsinstitute, Universitäten
- ▶ Gruppe Qualitätssicherungs (gemeinsames Erarbeiten von Qualitätssicherungs-Kriterien und Datenaustausch für Überprüfung der Vergleichbarkeit von NTS-Daten): Forschung, IKSR-NTS-Projekt, Wasserversorgungsunternehmen

Ergebnisse

Das online-Portal wird momentan aufgebaut. Intern ist es bereits möglich in dem Online-Portal Dashboard in NTS-Messungen von Wasserproben unterschiedlicher Messstellen sowie von Schwebstoffproben der Umweltprobenbank interaktiv nach Schadstoffen zu suchen. Bei den Schwebstoffproben der Umweltprobenbank sind Trendauswertungen an den zwölf Messstellen über einen Zeitraum von bis zu 13 Jahren rückblickend möglich.

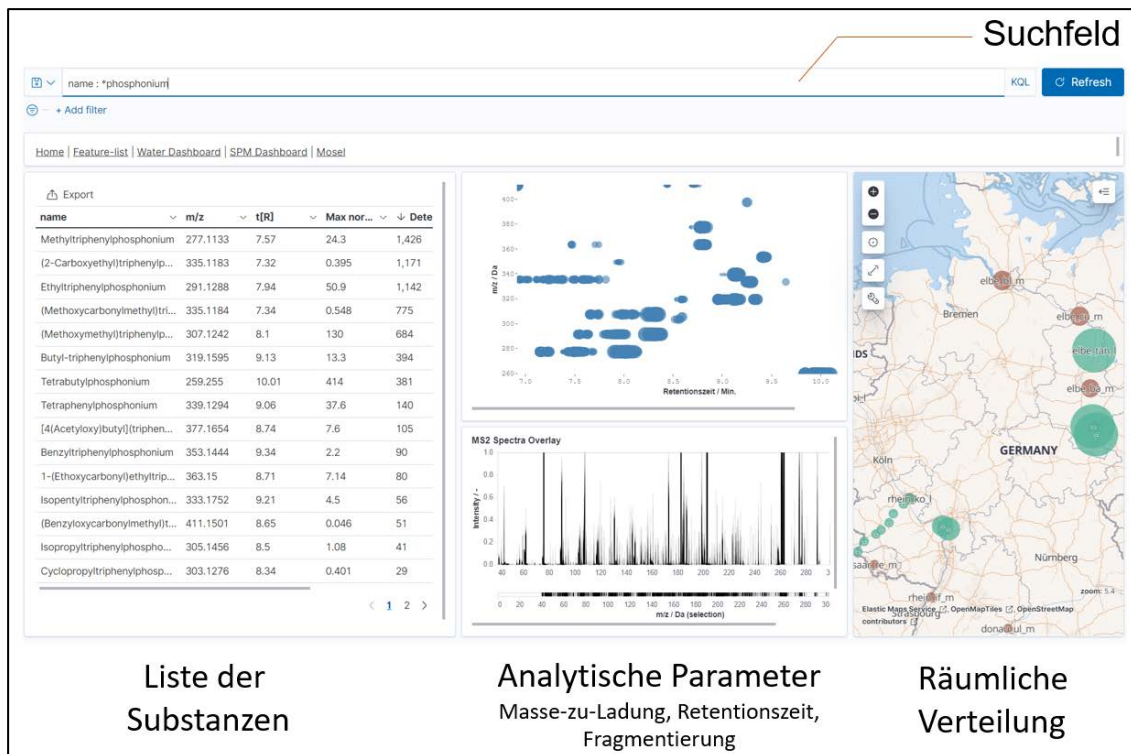
Alle bislang recherchierbaren NTS-Messungen wurden von der BfG durchgeführt und die Signale werden mit einer Substanzdatenbank (> 1 000 Substanzen) abgeglichen und den entsprechenden Substanzen zugeordnet. Mit einer bedienungsfreundlichen Recherche-Funktion können die NTS-Messungen dann online auf diese Substanzen durchsucht werden.

Wie kann später in den Daten recherchiert werden? Basierend auf praxisnahen Fragestellungen können die Daten durchsucht werden, z.B.:

- ▶ Welche Substanzen treten besonders häufig an der Elbe auf?
- ▶ Wie verändert sich die Intensität einer Substanz entlang eines Fluss Verlaufs?
- ▶ Kommt eine Substanz flächendeckend vor oder wo sind Hot-Spots?
- ▶ Welche Vertreter einer bestimmten Substanzklasse sollen in einem Monitoring-Programm aufgenommen werden = Welche Verbindungen aus einer bestimmten Substanzgruppe treten mit den höchsten Intensitäten auf?
- ▶ Welche Messstellen/Flüssen sind von besonderem Interesse für eine bestimmte Substanzgruppe?

Abbildung 11 Beispiel Stoffrecherche in Non-Target Screening Daten 1

Verteilung einer Substanzklasse (quartäre Phosphonium-Verbindungen) in analysierten Schwebstoffproben der Umweltprobenbank sowie in Wasserproben



Quelle: Kevin Jewell, BfG

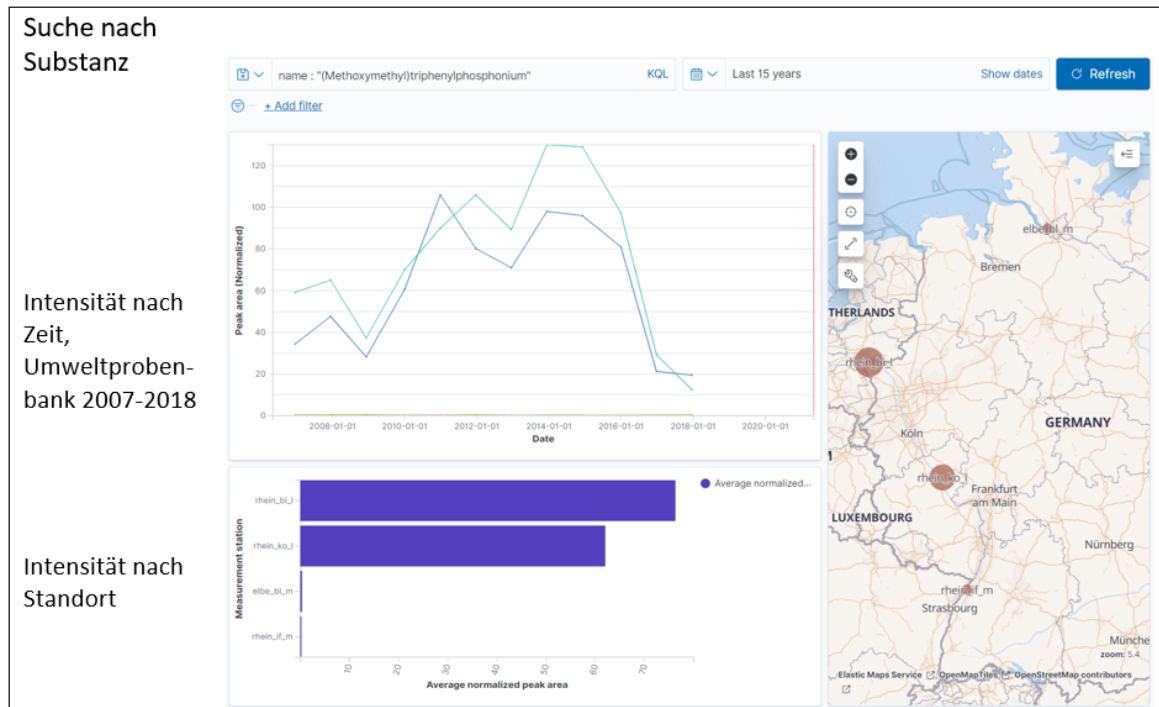
Verwertung

K. Jewell, G. Dierkes, B. Ehlig, F. Thron, K. Kramer, T. Scharrenbach, T. Ternes, I. Fettig, J. Koschorreck, C. Schulte, A. Wick „A Database Model for Aggregating Non-Target-Screening Data“ Vortrag beim Online Symposium: Monitoring Station of the Future 2021-04-12, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz

K. Jewell, F. Thron, B. Ehlig, K. Kramer, M. Schluesener, T. Scharrenbach, T. Ternes, I. Fettig, J. Koschorreck, C. Schulte, A. Wick „Ein Datenbankmodell für aggregierte Non-Target-Screening Ergebnisse“ Postervorstellung bei der Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, 2021-05-09

Abbildung 12 Beispiel Stoffrecherche in Non-Target Screening Daten 2

Auswahl einer Substanz und Aufzeichnung der zeitlichen und räumlichen Verteilung (Intensität) in Schwebstoffproben der Umweltprobenbank



Quelle: Kevin Jewell, BfG

2.4 Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften werden per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) in zahlreichen Industrieprozessen und Verbraucherprodukten eingesetzt. Bekannte Beispiele sind unter anderem die Galvanikindustrie, die wasser-, fett- und schmutzabweisende Oberflächenbehandlung von Textilien oder Papieren sowie der Einsatz in Hochleistungsfeuerlöschschäumen.

In der Umwelt hingegen sind PFAS aufgrund ihrer persistenten, bioakkumulierenden und oftmals auch toxischen Eigenschaften problematisch. Die Nutzung der beiden bekanntesten Vertreter der PFAS, Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroctansäure (PFOA), ist aus diesen Gründen auch verboten beziehungsweise gesetzlich stark eingeschränkt.

Eine weitere Besonderheit der PFAS ist die enorme Vielfalt an verschiedenen Einzelsubstanzen, die dieser Gruppe zugeordnet werden. Aktuell sind über 4700 Einzelsubstanzen bekannt (OECD 2018), von denen nur wenige einzelne Substanzen bewertet oder gar regulativ erfasst sind. Viele dieser Substanzen sind zudem sogenannte Vorläuferverbindungen. Dabei handelt es sich um eine Untergruppe der PFAS, die biotisch oder abiotisch in stabile PFAS (insbesondere Perfluorcarbon- (PFCA) und Perfluorsulfonsäuren (PFSA)) abgebaut werden können.

Die enorme Vielfalt stellt die chemische Analytik vor eine praktisch unlösbare Herausforderung, da klassische Methoden der Einzelstoffanalytik in der Regel nur einzelne bis wenige Dutzend Substanzen erfassen können. Eine Abdeckung aller 4700 bekannten PFAS ist somit mit klassischen Methoden nicht möglich. In diesem Zusammenhang spielt das Total-Oxidizable-Precursor-Assay (TOP-Assay) als Summenparameter eine zunehmend wichtige Rolle. Dabei werden die zuvor genannten Vorläufersubstanzen (Precursor) im Labor chemisch zu den Perfluorcarbonsäuren oxidiert. Diese bei der Oxidation gebildeten Perfluorcarbonsäuren können wiederum mit klassischen Methoden erfasst werden (Houtz und Sedlak 2012). Durch den Vergleich der Gehalte der Perfluorcarbonsäuren vor der Oxidation (klassische

Einzelstoffanalytik) mit den Gehalten nach der Oxidation (TOP-Assay) können somit wichtige Rückschlüsse auf die Präsenz unbekannter Vorläuferverbindungen der Perfluorcarbonsäuren gezogen werden. Das Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie untersucht aquatische Proben routinemäßig sowohl mit der klassischen Einzelstoffanalytik als auch mit dem TOP-Assay.

Das Berliner UBA Labor hat für die Bodenproben der Umweltprobenbank den TOP Assay etabliert und untersucht derzeit Böden unterschiedlicher Ökosystemtypen, Jahre und Profile.

In dem REFOPLAN Vorhaben Fluorbank untersucht das Umweltforschungszentrum (UfZ) Leipzig gemeinsam mit dem Technologiezentrum (TZW) Karlsruhe Umweltproben der Umweltprobenbank auf PFAS. Neben gezielten Nachweisverfahren für über 70 PFAS werden auch Non-Target Screening Verfahren eingesetzt, um nach bislang unbekannten problematischen PFAS zu suchen. In dem Projekt Fluorbank werden auch summarische Methoden eingesetzt, um eine Kompartiment-übergreifende Gesamtbilanz für die Belastung der Umweltprobenbank Proben mit PFAS ziehen zu können.

In dem EU Projekt LIFE APEX (LIFE17 ENV/SK/000355) untersuchen Fachleute die Belastung von Spitzenprädatoren und Fischen in Europa, um das Chemikalienmanagement zu verbessern. Zum Einsatz kommen gezielte Messungen und Non-Target Screening Methoden. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf PFAS. Die Fachleute werden erstmals einen systematischen Überblick über die Belastung von Ottern, Greifvögeln und Meeressäugern sowie Fischen, die unter anderem auch von der Umweltprobenbank stammen, erarbeiten und Maßnahmen zu ihrem Schutz vorschlagen.

2.4.1 Summarische PFAS-Untersuchungen in Bodenproben

Mit Bodenproben der Umweltprobenbank werden typische PFAS Belastungen in terrestrischen Ökosystemtypen ermittelt

Jörg Wellnitz, Labor für Wasseranalytik, Eigenforschung Umweltbundesamt

Bislang gibt es kein flächenrepräsentatives Bild der Belastung von Böden in Deutschland mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS). Für die Umweltprobenbank werden Bodenproben verschiedener Ökosystemtypen gesammelt, die eine Ermittlung typischer PFAS-Belastungen in verschiedenen Landnutzungsformen ermöglichen, bspw. mehr oder weniger anthropogen beeinflussten Ökosystemen.

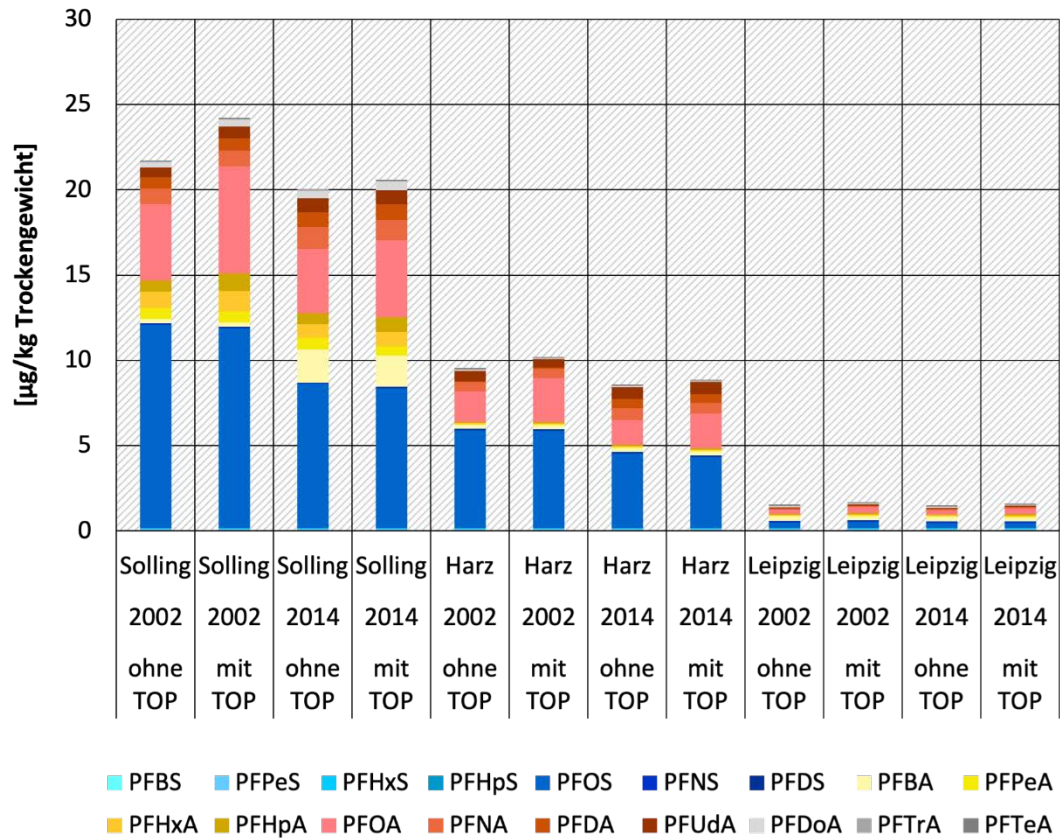
Eine der Schwierigkeiten bei der Untersuchung von PFAS in Umweltproben ist, dass nur ein Teil der Substanzen sicher mit standardisierten Methoden gemessen werden kann. 2019 hat das Labor für Wasseranalytik des Umweltbundesamtes begonnen, Bodenproben der Umweltprobenbank mit dem Total Oxidisable Precursor Ansatz (TOP-Assay) zu messen. Ziel ist es, komplexe PFAS (sogenannte Vorläuferverbindungen) chemisch aufzuschließen und in perfluorierte Verbindungen umzuwandeln, die gut messbar sind.

Erste Ergebnisse zeigen, dass die obersten Bodenschichten aus Wald- oder naturnahen Probenahmeflächen höher mit PFAS belastet sind als solche aus städtischen Gebieten oder Ballungsräumen. Dies deutet darauf hin, dass der Eintrag über den Luftpfad eine wichtige Rolle spielt. Dagegen sind nur relativ geringe Unterschiede zwischen den Probenahmejahren 2002 und 2014 feststellbar. Die Anwendung des TOP-Assay bewirkt eine Erhöhung der Summe der messbaren PFAS um bis zu etwa 20%, was darauf schließen lässt, dass Vorläuferverbindungen

üblicherweise keinen sehr großen Anteil an der PFAS-Belastung in Böden ausmachen (Abbildung 13 Einzelstoff- und summarische (TOP Assay) PFAS Untersuchungen in Böden).

Abbildung 13 Einzelstoff- und summarische (TOP Assay) PFAS Untersuchungen in Böden

Oberste Bodenschicht, Probenahme­flächen Solling, Harz und Leipzig



Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorpentansulfonsäure (PFPeS), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS), Perfluoroctansulfonsäure (PFOS), Perfluornonansulfonsäure (PFNS), Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorpentansäure (PFPeA), Perfluorheptansäure (PFHpA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluoroctansäure (PFOA), Perfluornonansäure (PFNA), Perfluordecansäure (PFDA), Perfluorundecansäure (PFUdA), Perfluordodecansäure (PFDoA), Perfluortridecansäure (PFTrA), Perfluortetradecansäure (PFTeA)

Quelle: Jörg Wellnitz, UBA

Verwertung:

Es ist geplant, die Messungen 2021 abzuschließen und die Daten zu veröffentlichen.

Nächste Schritte:

Das UBA-Labor plant neben einem räumlichen Vergleich von Bodenproben aus verschiedenen Ökosystemtypen auch die Untersuchung von PFAS-Zeitreihen sowie stichprobenhaft auch von Tiefenprofilen.

2.4.2 Umweltprobenbank Routineanalytik für PFAS

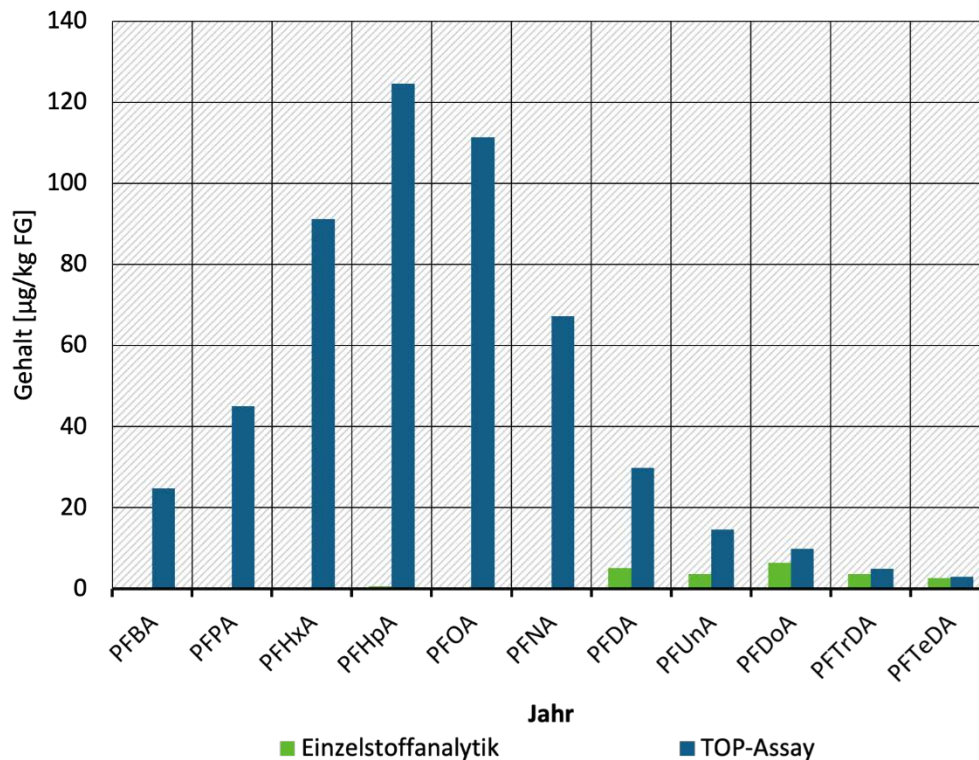
Der Vergleich der klassischen Einzelstoffanalytik mit dem TOP-Assay als Summenparameter für PFAS zeigt erneut, dass die Gesamt-PFAS-Belastung in den deutschen Flüssen mittels der klassischen Methoden stark unterschätzt werden.

**Bernd Göckener, Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie.
Jahresvertrag, Projektnummer 107369**

Wie bereits in den Vorjahren zeigen auch die aktuellen PFAS-Analysen erhebliche Unterschiede zwischen der klassischen Einzelstoffanalytik und dem Total-Oxidizable-Precursor (TOP) Assay. Die Gehalte, die mittels des TOP-Assays ermittelt wurden, fallen dabei in fast allen Proben deutlich höher aus als in der Einzelstoffanalytik. Dies weist auf die starke Präsenz der Vorläuferverbindungen in den deutschen Flüssen hin und zeigt folglich, dass die Gesamtbelastung der Proben mittels der Einzelstoffanalytik deutlich unterschätzt wird. Abbildung 13 Einzelstoff- und summarische (TOP Assay) PFAS Untersuchungen in Böden zeigt beispielhaft einen Vergleich der Gehalte an Perfluorcarbonsäuren (PFCA), die in Brassenleber aus der Elbe (bei Prossen 2018) ermittelt wurden. Dabei sind einerseits die Ergebnisse der klassischen Einzelstoffanalytik (grün) und andererseits die Ergebnisse des TOP-Assays als Summenparameter (blau) dargestellt.

Abbildung 14 Einzelstoff und summarische PFAS Untersuchungen in Fischen

Brassenleber, Prossen (2018)



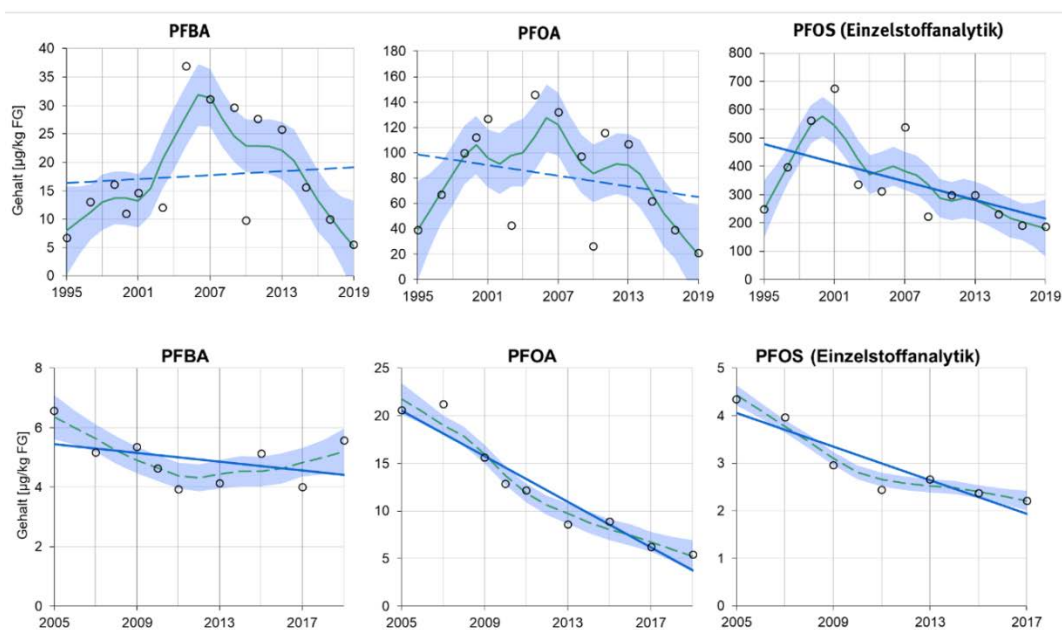
Quelle: Göckener, Fraunhofer IME

Während die Einzelstoffanalytik lediglich geringe Mengen an langkettigen PFCA (Kettenlängen C10 bis C14) aufzeigt, sind mittels des TOP-Assays deutlich höhere Gehalte aller erfassten PFCA (Kettenlängen C4 bis C14) zu erkennen. Diese Differenz weist auf erhebliche Gehalte an Vorläuferverbindungen der entsprechenden PFCA in der Probe hin, die mittels der Einzelstoffanalytik nicht erfasst werden können. Die Identität dieser Vorläuferverbindungen ist weiterhin weitestgehend unbekannt.

Der aktuelle Probensatz umfasst unter anderem eine Zeitreihe von Brassenleber- und Schwebstoffproben aus dem Rhein bei Bimmen. Mit diesen Zeitreihen kann untersucht werden, wie sich die Umweltbelastung durch bekannte und unbekannte PFAS über Jahre hinweg entwickelt hat. zeigt beispielhaft für Brassenleber aus dem Rhein bei Bimmen die zeitlichen Trends für Perfluorbutansäure (PFBA, Kettenlänge C4) als Vertreter der kurzkettigen PFCA und Perfluoroctansäure (PFOA, Kettenlänge C8) als Vertreter der längerkettigen PFCA nach der Oxidation mittels des TOP-Assays. Die gezeigten Trends spiegeln folglich den Verlauf der Vorläuferverbindungen von PFBA und PFOA dar, die mittels der Einzelstoffanalytik nicht ermittelt werden können. Zusätzlich sind die Gehalte von PFOS (Einzelstoffanalytik) als klassische Leitsubstanz der PFAS-Gruppe dargestellt. Die Trends zeigen einen Anstieg der PFCA-Gehalte im TOP-Assay bzw. einen Anstieg ihrer Vorläufersubstanzen in den Jahren von 1995 bis etwa 2005. In den Jahren von 2005 bis 2019 fallen die Gehalte wieder auf deutlich niedrigere Level. Vergleichbare Trends können auch für die anderen PFCA bzw. ihre Vorläufersubstanzen beobachtet werden. Für die Leitsubstanz PFOS hingegen wird das Maximum bereits im Jahr 2001 erreicht bevor die Gehalte in der Brassenleber bis 2019 wieder abfallen.

Abbildung 15 Trends für ausgewählte PFAS aus TOP Assay und Einzelstoffanalytik

Brassenleber (Reihe oben) und Schwebstoffe (Reihe unten), Bimmen (2018)



Quelle: Göckener et al., 2021

Analog zu den Zeitreihen für die Brassenleber Abb. 15 die zeitlichen Trends für Schwebstoffe aus dem Rhein bei Bimmen seit 2005. Für PFOA nach dem TOP-Assay bzw. für Vorläufersubstanzen von PFOA ist ein stetig sinkender Trend in der Belastung der Schwebstoffe zu erkennen. Gleiches gilt für die Leitsubstanz PFOS, die mittels Einzelstoffanalytik ermittelt

wurde. PFBA als Vertreter der kurzkettigen PFAS zeigt in den Jahren von 2005 bis etwa 2011 ebenfalls sinkende Trends nach dem TOP-Assay. In den Jahren zwischen 2011 und 2019 scheint es aber einen leicht ansteigenden Trend der Gehalte zu geben. Dies könnte auf eine Umstellung der industriellen Produktion hin zu Vorläufersubstanzen der kurzkettigen PFCA hindeuten und muss in den nächsten Jahren weiter beobachtet werden.

Verwertung

Die Ergebnisse dieses Projekts wurden kürzlich in der Fachzeitschrift Science of the Total Environment (peer-reviewed) veröffentlicht:

Göckener, B.; Fliedner, A.; Rüdell, H.; Fettig, I.; Koschorreck, J. Exploring unknown per- and polyfluoroalkyl substances in the German environment – The total oxidizable precursor assay as helpful tool in research and regulation. Science of The Total Environment 2021;782:146825

Nächste Schritte

Die bisherigen PFAS-Analysen werden im Jahr 2021 fortgesetzt. Nachdem für die Schwebstoffproben bisher immer Ganzjahresproben analysiert wurden, soll nun anhand von Monatsproben untersucht werden, wie sich die PFAS-Belastung in einem Fluss über ein Jahr hinweg entwickelt. Die Untersuchungen der Fischproben sollen nun auch durch Proben einzelner Fische ergänzt werden, um zu untersuchen, wie stark die Schwankungen zwischen den Individuen auftreten. In einer Masterarbeit soll zudem die Identität der unbekannten.

2.4.3 SumPFAS - Besorgniserregenden neuen per- und polyfluorierten Alkylverbindungen auf der Spur

Die Untersuchungen von PFAS in Schwebstoff-Zeitreihen der Umweltprobenbank zeigen abnehmende Trends sowohl für bekannte als auch unbekannte PFAS in den meisten untersuchten Flussgebieten.

Bernd Göckener, Heinz Rüdell, Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie, REFOPLAN FKZ 3720 65 402 0.

Im SumPFAS-Projekt soll die räumliche Verteilung bekannter und unbekannter PFAS in deutschen Flüssen mithilfe von Schwebstoffproben der Bundesländer untersucht werden. Mithilfe der Schwebstoffproben der Umweltprobenbank sollen zudem zeitliche Trends in den großen Flussgebieten abgeleitet werden.

Ergebnisse

Im SumPFAS-Projekt soll die räumliche Verteilung bekannter und unbekannter PFAS in deutschen Flüssen mithilfe von Schwebstoffproben der Bundesländer untersucht werden. Mithilfe der Schwebstoffproben der Umweltprobenbank sollen zudem zeitliche Trends in den großen Flussgebieten abgeleitet werden.

Ergebnisse

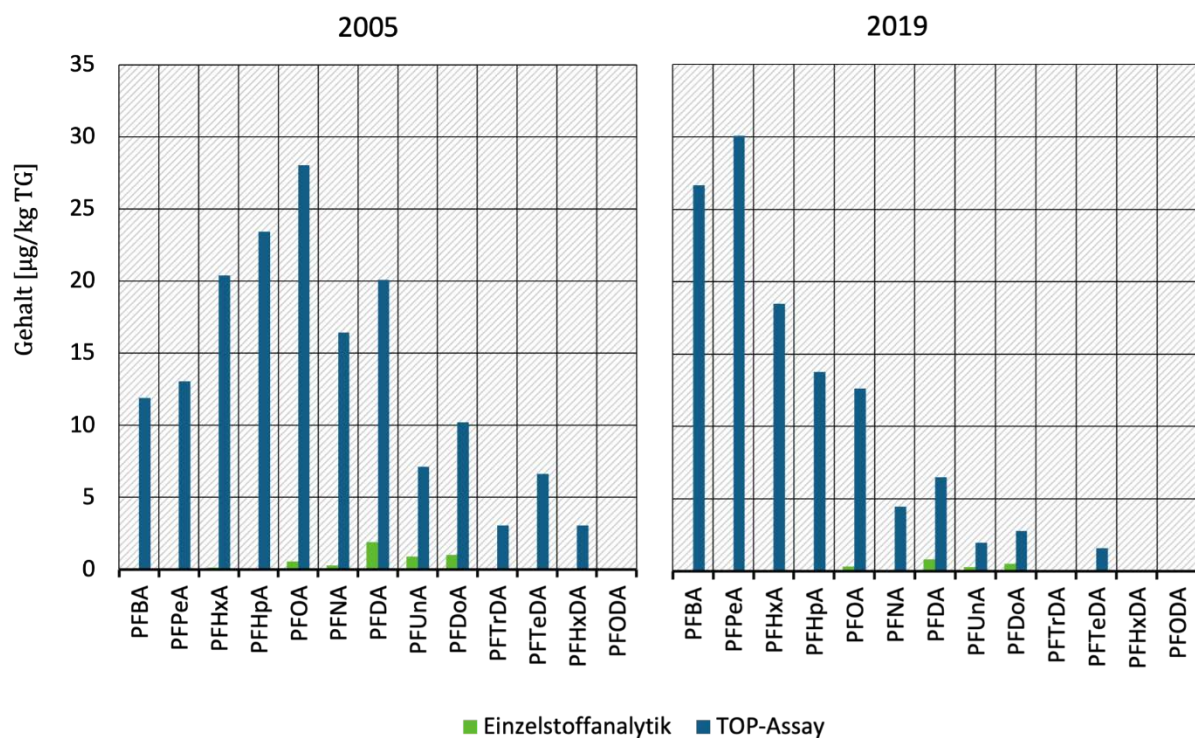
Die Untersuchungen der Schwebstoffproben der Umweltprobenbank zeigen sinkende Trends in der Belastung deutscher Flüsse. Dieser Trend gilt sowohl für bekannte PFAS, die mittels Einzelstoffanalytik bestimmt wurden, als auch für unbekannte PFAS, die mittels TOP-Assay erfasst wurden. Gleichzeitig kann beobachtet werden, dass die Anteile kurzkettiger PFAS (bzw.

ihrer Vorläufer) sowie die Anteile unbekannter PFAS relativ zur Gesamt-PFAS-Belastung in den letzten Jahren in vielen Flüssen steigen.

Im Folgenden werden beispielhaft die Ergebnisse aus der Mulde bei Dessau erläutert. Abbildung 16 zeigt musterhaft die Kettenlängenverteilung aller PFCA im Vergleich der Jahre 2005 und 2019. Dargestellt sind sowohl Gehalte, die mittels Einzelstoffanalytik ermittelt wurden, als auch Gehalte nach der Oxidation mittels TOP-Assay. In beiden Jahren ist deutlich zu erkennen, dass mittels der Einzelstoffanalytik nur geringe Mengen an langkettigen PFCA quantifiziert werden konnten. Das TOP-Assay zeigt jedoch die Präsenz von erheblichen Mengen an Vorläufersubstanzen der PFCA in beiden Proben. Diese werden mittels der Einzelstoffanalytik praktisch nicht erfasst und werden somit mit klassischen analytischen Methoden auch nicht zur Gesamtbelastung einer Probe mit PFAS hinzugezählt. In der Probe aus dem Jahr 2005 erhöhte sich die PFCA-Summe durch das TOP-Assay etwa um den Faktor 34, 2019 sogar um den Faktor 57.

Abbildung 16 Belastungen Einzelstoff- und summarische (TOP Assay) PFAS in Schwebstoffen

Dessau, Mulde. Proben von 2005, links und von 2019, rechts.



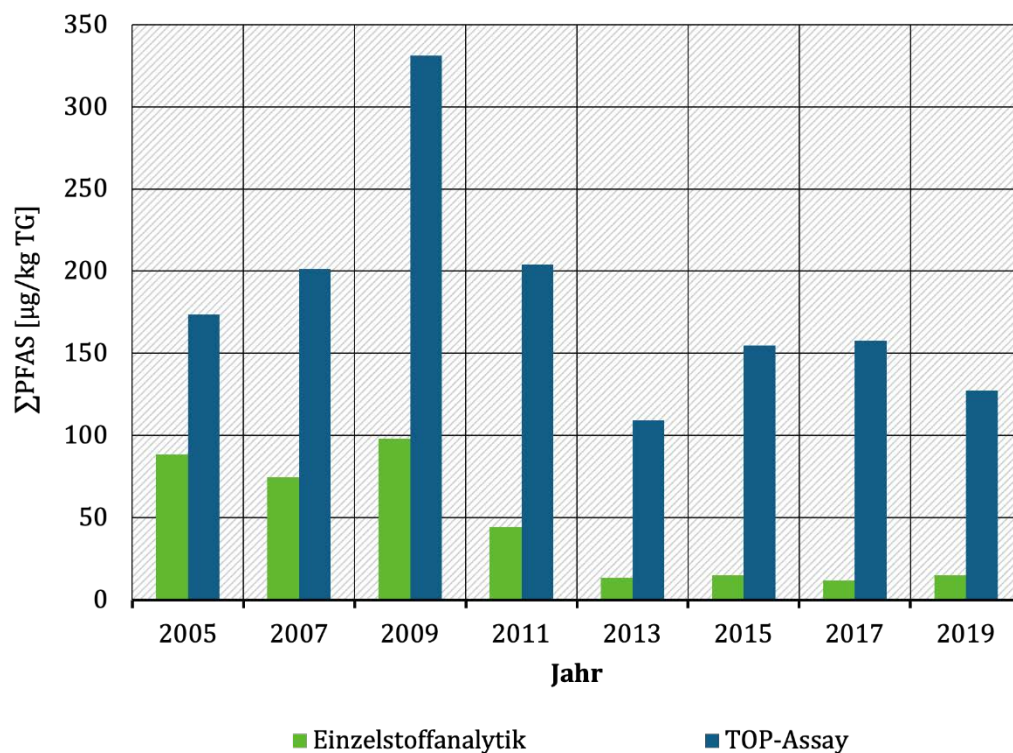
Quelle: Bernd Göckener, Fraunhofer IME

Nach der Oxidation mittels TOP-Assay zeigt sich in beiden dargestellten Proben ein breites Spektrum an PFCA unterschiedlichster Kettenlängen. Während das Kettenlängen-Spektrum im Jahr 2005 noch durch die Kettenlängen C7 (PFHpA) und C8 (PFOA) dominiert wurde, liegt der Fokus in der aktuellen Probe aus 2019 deutlich versetzt im kurzkettigeren Bereich. Dies lässt auf Umstellungen in der PFAS-Produktion bzw. Nutzung hinzu Vorläufersubstanzen mit kürzeren Kettenlängen in den letzten Jahren schließen. Vergleichbare Trends sind auch in anderen Flüssen zu beobachten.

Während in den meisten anderen Flüssen über die Jahre hinweg sinkende Trends in der Gesamtbelastung zu erkennen sind, zeigt sich in der Mulde kein eindeutiger Trend in den Jahren 2005 bis 2019. Abbildung 17 zeigt die Summen aller PFAS, die a) mittels Einzelstoffanalytik (N = 41 Analyten) und b) mittels TOP-Assay (N = 22 Analyten) bestimmt wurden. Die Grafik zeigt, dass die maximalen Gehalte an PFAS sowohl mittels Einzelstoffanalytik (98 µg/kg TG) als auch mittels TOP-Assay [331 µg/kg TG] im Jahr 2009 auftraten. In den Folgejahren fielen die Gehalte mit beiden Methoden deutlich niedriger aus. Abbildung 17 zeigt zudem, dass die Gehalte, die mittels Einzelstoffanalytik bestimmt wurden, im zeitlichen Verlauf schneller sinken als die Gehalte aus dem TOP-Assay. Dieser Trend beschreibt somit, dass der relative Anteil an unbekannten PFAS (Differenz zwischen TOP-Assay und Einzelstoffanalytik) im Laufe der Jahre steigt.

Abbildung 17 PFAS Trends der Einzelstoff- und summarischen (TOP Assay) Belastungen in Schwebstoffen

Dessau, Mulde



Quelle: Göckener, Fraunhofer IME

Dieser Trend ist wahrscheinlich auf den zunehmenden behördlichen Druck in Form von Regulationen und Verboten einzelner PFAS zurückzuführen, der wiederum dazu führt, dass Hersteller und Nutzer von PFAS-Produkten auf Alternativprodukte ausweichen. Die Identität dieser Alternativprodukte ist zum jetzigen Zeitpunkt noch vollkommen unbekannt. Da diese aber offenbar weiterhin auf hochstabilen perfluorierten Alkylketten basieren, ist der Nutzen für die Gesundheit von Umwelt und Mensch jedoch hochgradig diskutabel.

Verwertung

Eine Publikation zu den zeitlichen Trends in Schwebstoffen der Umweltprobenbank ist aktuell in Arbeit und soll noch 2021 veröffentlicht werden. Nach Abschluss der Untersuchungen der

Schwebstoffproben aus den Bundesländern ist eine weitere Publikation zu diesem Datensatz geplant.

Nächste Schritte

Nach Abschluss der Zeitreihenuntersuchungen werden im Jahr 2021 die Schwebstoffproben der Bundesländer untersucht, um so die räumliche Verteilung in deutschen Flüssen feinmaschig aufzuklären.

2.5 Trends und Daten zur Verbreitung von Munitionsresten in der Meeresumwelt

In 30jährigen Miesmuschel Zeitreihen der Nord- und Ostsee sind sprengstofftypische Verbindungen in Proben der letzten Jahre nachweisbar

**Jennifer Strehse, Tobias Bünning, Edmund Maser, Institut für Toxikologie und Pharmakologie für Naturwissenschaftler des Universitätsklinikums Schleswig-Holstein.
REFOPLAN FKZ 3719 25 299 0,**

Seit dem Ersten Weltkrieg gelangten geschätzt 1,6 Millionen Tonnen Kriegsmunition in die deutsche Nord- und Ostsee (Böttcher, 2011). Das Verklappen von Munitionsresten erfolgte entlang der deutschen Küstenlinien in offiziellen Versenkungsgebieten. Munition im Meer wird heutzutage immer öfter zu einem Problem, da hierdurch On- und Offshore Aktivitäten, wie z.B. das Bauen von Windparks und das Verlegen von Kabeltrassen und Pipelines, erheblich behindert werden können. Kürzlich entdeckt und potenziell schwerwiegend ist die Tatsache, dass die Metallhüllen der versenkten Munitionsgüter nach mehr als 70 Jahren auf dem Meeresboden korrodieren, die toxischen Munitionsreste austreten und sich in der Meeresumwelt verteilen

Trinitrotoluol (TNT) gehört zu den am häufigsten verwendeten Sprengstoffen weltweit. TNT und dessen Umbauprodukte wirken toxisch auf Wasserorganismen, aber auch auf den Menschen. Es konnten bereits unterschiedliche toxische Auswirkungen auf verschiedenste Wasserorganismen wie beispielsweise Seeigel (*Arbacia punctulata*), Schwebegarnelen (*Mysidopsis bahia*), Miesmuscheln (*Mytilus galloprovincialis*) sowie verschiedene Sorten Fisch nachgewiesen werden. Eine Anreicherung in der Nahrungskette durch Bioakkumulation wäre auch für den Menschen gefährlich, da TNT sowohl akut als auch chronisch toxisch wirkt (Bolt et al., 2006; Sabbioni and Rumler, 2007). Für die Bewertung des Gefahrenpotentials von TNT sind auch dessen Hauptbauprodukte 4- und 2-Aminodinitrotoluol (4- und 2-ADNT) zu berücksichtigen. Diese sind kaum weniger giftig als TNT selbst und wirken mutagen.

Ziel der Untersuchung

Das Institut für Toxikologie und Pharmakologie für Naturwissenschaftler des Universitätsklinikums Schleswig-Holstein (UKSH) in Kiel untersucht Meeresproben (u.a. Muscheln und Fische, aber auch marine Säuger) sowie Sediment auf verschiedene Sprengstofftypische Verbindungen (STV) und führt eine toxikologische Bewertung durch.

Dazu gehören auch Zeitreihenuntersuchungen der Miesmuschelproben der Umweltprobenbank des Bundes. Die Muscheln entstammen jährlichen Proben aus zwei Regionen der Nordsee und einer Ostseeregion. Die Sammlungen in den Nordseeregionen (Eckwarderhörne und Königshafen) werden seit Mitte der achtziger Jahre durchgeführt. Muscheln aus der

Ostseeregion Darßer Ort werden seit 1992 beprobt. Für die Zeitreihenuntersuchung wurden alle in der Umweltprobenbank vorhandenen Jahrgänge bis 2018 auf Sprengstofftypische Verbindungen (STV) untersucht. Des Weiteren wurden Aalmutterleberproben der Umweltprobenbank aus den Jahren 2005 und 2019 ebenfalls auf STV untersucht. Die Proben stammen von den Sammelstellen Darßer Ort sowie den beiden Nordsee Regionen Meldorfer Bucht und Varel Mellum.

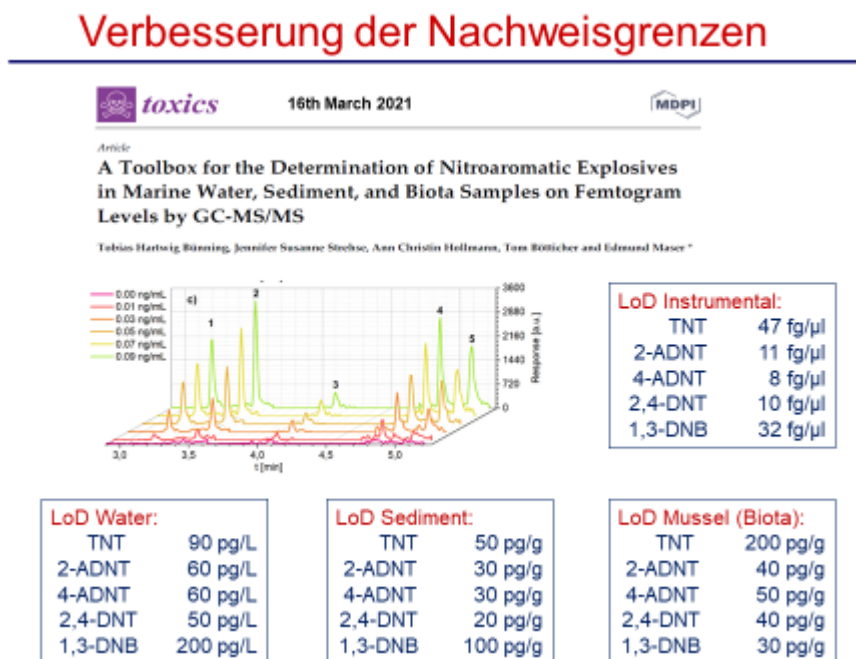
Ergebnisse

Das Optimieren der Probenaufarbeitung (Lyophilisierung, Vakuumextraktion) sowie die signifikanten Verbesserung von Geräteparametern der GC-MS/MS Analytik ((Optimierung der Probenauftragung und Säulentemperatur), konnte die Nachweisgrenzen für Sprengstofftypische Verbindungen in Muschelproben um den Faktor 1000 auf einen Bereich von 0,03 bis 0,2 ng/g Trockengewicht (Bünning et al. Toxics 2021) senken.

Die Kieler Fachleute haben die kompletten Miesmuschel-Zeitreihen der Umweltprobenbank, die bis in die 1980er Jahre zurückgehen, auf STV-Belastungen untersucht.

Abbildung 18 Sprengstofftypische Verbindungen (STV) und Nachweisgrenzen

Nachweisgrenzen für STV in Wasser, Biota und Sedimenten



Quelle: Bünning et al., 2021

Die Ergebnisse sind durchaus beachtenswert: In den Proben der letzten Jahre sind die bereits erwähnten TNT Metabolite 2- und 4-ADNT sowie auch 1,3 Dinitrobenzol (1,3-DNB) in den Muscheln beider Meere nachweisbar (Eckwarderhörne ab 2012, Darßer Ort ab 2015 und Königshafen ab 2013). Die Werte liegen jedoch bislang unterhalb der Quantifizierungsgrenzen von 0,1 ng – 0,7 ng STV pro g Muschelgewebe (Trockengewicht).

Wir interpretieren diese Ergebnisse dahin, dass auf eine Durchrostung der Metallhüllen der Munitionsreste sowie durch Sprengungen immer mehr STV in die Meeresumwelt gelangen und seit den letzten 10 Jahren auch die Miesmuscheln in den Probenahmegebieten der Umweltprobenbank an der Nord- und Ostseeküste belasten. Die bisher durchgeführten Analysen

an Miesmuscheln und Aalmuttern der Umweltprobenbank lassen zurzeit keine ökotoxikologisch wesentliche Belastung mit STV erkennen.

Verwertung

Es ist eine englischsprachige Veröffentlichung zu den Ergebnissen der Analyse der Umweltprobenbank Zeitreihen als „Early Warning“ für den Anstieg der sprengstofftypischen Verbindungen in der Meeresumwelt geplant.

Die Ergebnisse wurden bereits auf Workshops des Expertenkreises Munition im Meer und der Facharbeitsgruppe Schadstoffe und biologische Effekte der Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Nord- und Ostsee (BLANO) vorgetragen und auf Bundestagsanhörungen zur Thematik vorgestellt. Weitere Vorstellungen u.a. auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) am 7/8. September 2021, sowie auf dem Meeresumweltsymposium sind geplant. Die Ergebnisse bilden für das Bundesumweltministerium eine Grundlage für Beseitigungsmaßnahmen von Munitionsaltlasten im Meer. Die Miesmuscheln-Zeitreihen sollen im Rahmen eines Indikators zu STV fortgeführt werden

Nächste Schritte

Es sollen weitere Möglichkeiten der Methodenoptimierung untersucht werden. Dies umfasst die Aufarbeitung der Proben und Anpassungen der Messprogramme für das Massenspektrometer und den vorgeschalteten Gaschromatographen sowie zusätzliche umfangreiche Änderungen und Umbauten am Gaschromatographen und Massenspektrometer.

Ferner wird versucht, über die Probennahmen der Umweltprobenbank im Sommer 2021 vom Standort Darßer Ort gezielt Gallen der Aalmuttern zu erhalten und auf STV zu untersuchen, da in der Galle voraussichtlich keine störenden Fette wie in den Leberproben die Analytik behindern.

2.6 Historische Plastikbelastung der Miesmuscheln von Nord- und Ostsee

Wie hat sich die Belastung der Miesmuscheln an den deutschen Küsten in den letzten 30 Jahren entwickelt?

M. Halbach, B. Scholz-Böttcher, Universität Oldenburg. Mikroplastikkontamination im Modellsystem Weser – Nationalpark Wattenmeer: ein ökosystemübergreifender Ansatz (FONA - PLAWES),

Mikroplastik lässt sich infolge der anhaltenden intensiven Nutzung von Kunststoffen seit den 1950er Jahren und der Langlebigkeit der Materialien ubiquitär in allen Umweltkompartimenten nachweisen. Inzwischen nehmen Medien und die Öffentlichkeit das Thema häufig als zentrales Umweltproblem im Meeresschutz wahr. Politik und Behörden reagieren mit umfangreichen Förderprogrammen zu der heutigen Verteilung von Plastikpartikeln in Ökosystemen und ihren Wirkungen. Dagegen gibt es kaum Daten, wie sich die Plastikbelastung der Umwelt in den letzten Jahrzehnten entwickelt hat.

Die Universität Bayreuth und das AWI haben mit Beteiligung des UBA einen Projektantrag zu Plastik in Binnengewässern und Küstengebieten eingereicht, der unter der Forschung für Nachhaltige Entwicklung (FONA) im Themengebiet Plastik durch das BMBF gefördert wurde. Eine Zeitreihenuntersuchung der Miesmuscheln soll helfen, die Belastung der Küstenregion durch Mikroplastik rückblickend zu bewerten.

Seit den 1980er Jahren werden Miesmuscheln in den Norddeutschen Wattenmeeren sowie seit den 1990er Jahren auch im Nationalpark Vorpommersche Boddenlandschaft nach standardisierten Verfahren gesammelt und bei tiefkalten Temperaturen konserviert. Im gleichen Zeitraum hat sich einerseits der Verbrauch von Verpackungskunststoffen, die als Quelle der Plastikbelastung der Küstengewässer in Frage kommen, verdoppelt. Andererseits haben Änderungen im Abfallmanagement dafür gesorgt, dass sich die Plastikbelastung im Küstenraum durch das Verbot offener Deponiehaltung verringert hat.

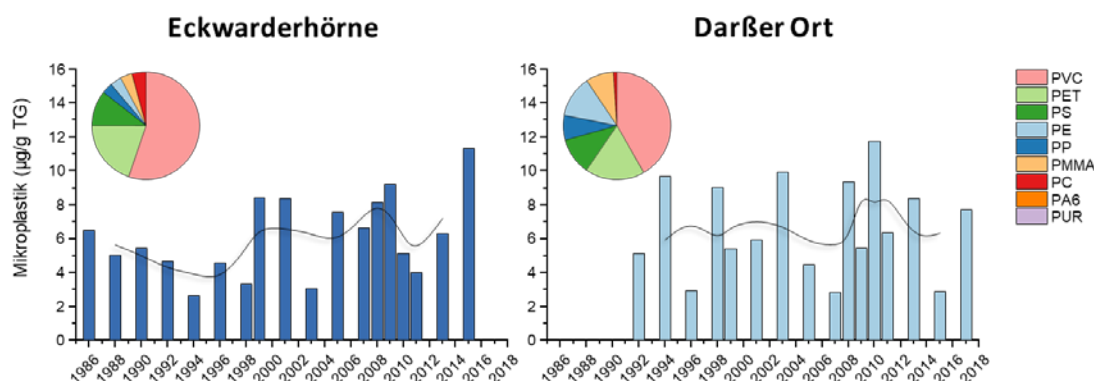
Fachleute der Universität Oldenburg untersuchen die Muschelproben massenquantitativ durch die Pyrolyse- Gaschromatographie-Massenspektrometrie. Hierbei ist es möglich in dem fein vermahlenden Probematerial verschiedene Polymerarten simultan im Spurenbereich zu identifizieren und zu quantifizieren. Die Angabe einer Kunststoffart erfolgt hierbei jeweils als reines Referenzpolymer, das z.B. Co-Polymere (den entsprechenden Anteil) und Polymere mit gleichen Struktureinheiten einschließt.

Ergebnisse

Die Zeitreihenanalyse wurde mit Miesmuschelproben an den zwei Küstenstandorten Eckwarderhörne (Jadebusen, Nordsee) (1986-2015) und Darßer Ort (Darß, Ostsee) (1992-2015) durchgeführt.

Abbildung 19 Übersicht über die Gesamtmikroplastikbelastung

Summe aller quantifizierten Einzelpolymere in Miesmuscheln



Balken = kumulierte Polymergehalte für eine Jahresprobe in µg/g Trockengewicht; Schwarze Linie = gleitender Mittelwert über drei untersuchte Jahre; Kreisdigramme = gemittelte relative Zusammensetzung der untersuchten Polymere (legende) über den gesamten Untersuchungszeitraum.

Quelle: Halbach, Universität Oldenburg

Die Untersuchung schloss neun besonders häufig in der Umwelt anzutreffende Kunststoffarten ein. In allen Miesmuschelproben der vergangenen 30 Jahre wurde Mikroplastik (MP) nachgewiesen.

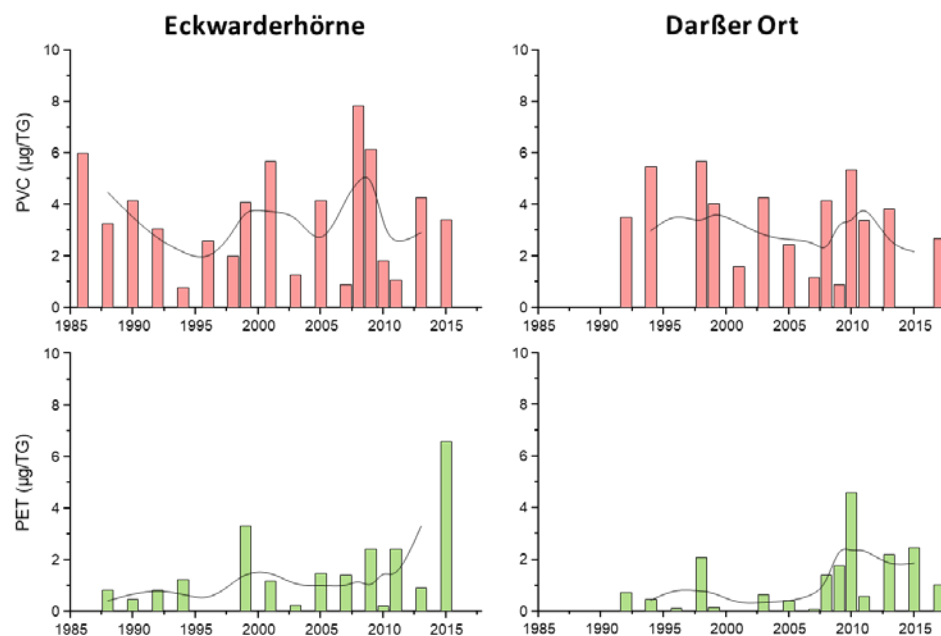
Hierbei ließen sich acht der neun untersuchten Kunststoffarten identifizieren und quantifizieren. Ihre aufsummierten Gehalte sind als Gesamt-MP berechnet in Mikrogramm pro Gramm Muscheltrockenmasse und in Abbildung 19 Übersicht über die Gesamtmikroplastikbelastung als Funktion der Zeit aufgetragen, um den Verlaufstrend über die untersuchten Jahre wiederzugeben. Die Gehalte an Gesamt-MP bewegen sich hierbei zwischen 2 und 12 µg/g Muscheltrockenmasse (Schalen-frei, Trockengewicht), was einer Belastung << 20 ppm entspricht.

Am Standort Eckwarderhörne ist im beobachteten Zeitraum ein gradueller, aber erkennbarer Anstieg von den 80/90er Jahren hin zu den 2000/2010er Jahren festzustellen. Dies trifft auf den Standort Darßer Ort nicht zu. Hier werden mit Beginn der Untersuchung durchgehend MP Gehalte gefunden, die den erhöhten Gehalten des Nordseestandortes der 2000er Jahre gleichen bzw. sogar leicht darüber liegen. Es ist auffällig, dass sowohl in Eckwarderhörne als auch am Darßer Ort PVC und PET die am häufigsten angetroffenen Kunststoffe sind. Gegenüber dem Vergleichsstandort am Jadebusen enthalten Miesmuschel am Darßer Ort deutlich größere Anteile an PE und PP.

PVC und PET repräsentieren Polymere, deren spezifische Dichte deutlich über der des Meerwassers liegt. Ihre durchgehend hohen Gehalte weisen auf eine mögliche Anreicherung dieser Polymere im benthischen Lebensraum und damit eine erhöhte Aufnahme durch die Miesmuschel hin. PVC ist an beiden Standorten mit einem gleichbleibenden Durchschnittsgehalt aber variierenden Gehalten über einen Zeitraum von 30 Jahren nachgewiesen (Abbildung 20 PVC und PET Jahresgehalte der Miesmuscheln).

Abbildung 20 PVC und PET Jahresgehalte der Miesmuscheln

PVC (oben) und PET (unten) in Miesmuscheln der Nord- und Ostsee



Balken = gemittelte Polymergehalte für eine Jahresprobe; Schwarze Linie = gleitender Mittelwert über drei untersuchte Jahre

Quelle: Halbach, Universität Oldenburg

Das weist auf einen gleichbleibenden Eintrag und eine entsprechende Belastung der marinen Umwelt mit PVC hin. Demgegenüber spiegeln die gemessenen PET Gehalte an beiden Standorten in den letzten Jahren einen leichten Anstieg wider. Dieser Anstieg könnte auf einen überregionalen Anstieg der PET Produktion, dessen Nutzung und unsachgemäße Entsorgung an der Küste/im Meer zurückzuführen sein.

Nächste Schritte: Die zeitliche Dynamik der MP-Gehalte sowie auch die Trends der einzelnen Polymere haben ein hohes Interpretationspotential. So können sowohl regionale als auch überregionale Nutzungsprofile von Kunststoffen und deren Veränderungen auf die in Miesmuscheln nachgewiesenen Arten und Mengen Einfluss genommen haben. Eine

weiterführende Quellenanalyse der beobachteten Polymermustern insbesondere auch im Kontext zu aktuellen Daten aus der direkten Umgebung der Miesmuscheln (Wassersäule und Sediment) befinden sich in Bearbeitung. Sie sollen Aufschluss darüber geben inwieweit sich Miesmuscheln Belastungsindikatoren ihrer Umwelt heranziehen lassen und eignen.

2.7 Trends für den Duftstoff OTNE in deutschen Flussgebieten

Steigt die Belastung der Oberflächengewässer durch den Duftstoff OTNE?

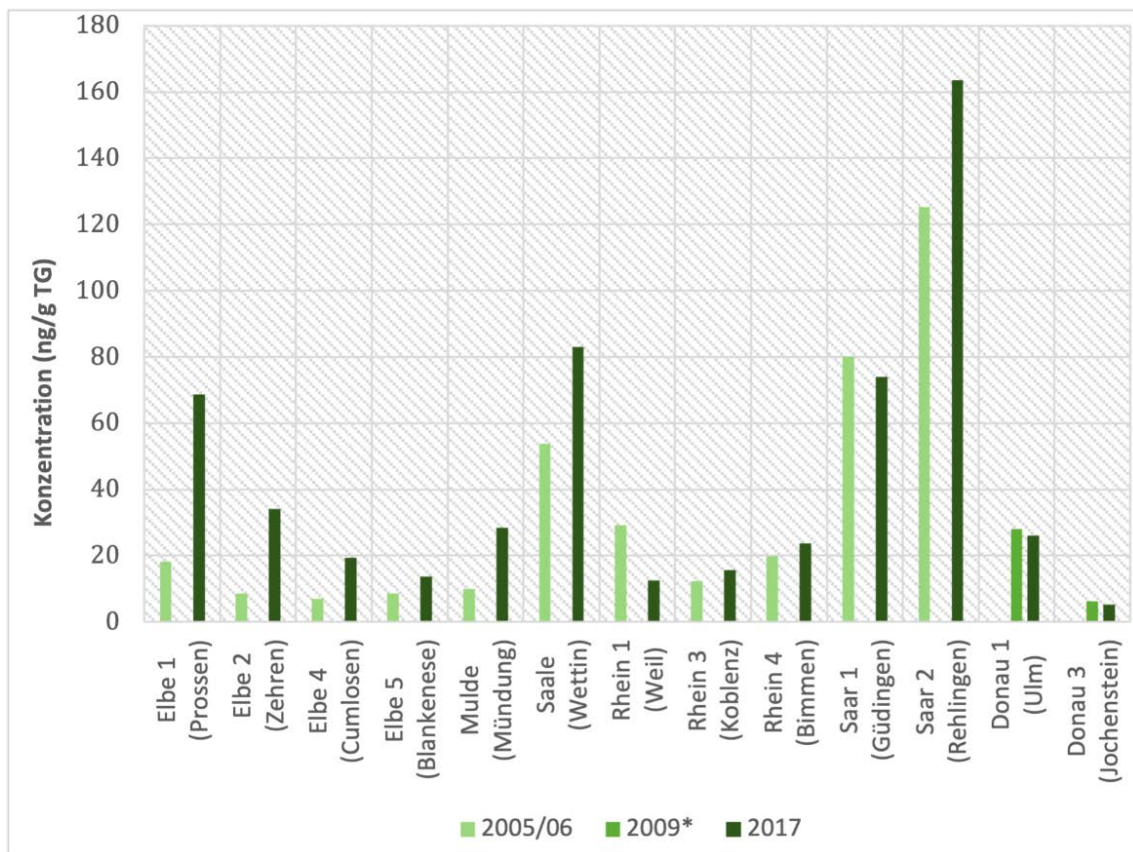
Regine Nagorka, Labor für Wasseranalytik. Eigenforschung Umweltbundesamt

Der Duftstoff Tetramethyl acetyloctahydronaphthalene (OTNE) hat eine moschus-ähnliche Struktur und wird als Ersatz für problematische Moschusduftstoffe eingesetzt. Die Verwendung von Duftstoffen in Gebrauchsgegenständen, zu Marketingzwecken oder als Raumbeduftung hat in den letzten Jahren zugenommen. Über kommunale Abwässer ist ein Eintrag in die Umwelt zu erwarten. Im Rahmen dieser Untersuchung sollte festgestellt werden, ob die Konzentration von OTNE in Oberflächengewässern ansteigt. Dafür wurden Schwebstoffproben der Umweltprobenbank untersucht. Die untersuchten Schwebstoffe stammen von 13 Probenahmestellen an Rhein, Elbe, Donau sowie Nebenflüssen und gehen zurück bis 2005.

Die räumliche Verteilung der Belastung mit OTNE zeigte 2005/06 deutliche Unterschiede innerhalb der untersuchten Flussgebiete (Abbildung 21). In der Saar wurde die höchste Konzentration festgestellt (S2, km 54: 125 ng/g Trockengewicht (TG)), dagegen lag an drei der vier Elbestandorte die Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze. Für die erstmals in 2009 untersuchten Donaustandorte ergaben sich Gehalte bis 28 ng/g TG (D1, km 2593).

2017 war die Belastung an zehn der dreizehn Standorte im Vergleich zu 2005/06 bzw. 2009 zum Teil deutlich angestiegen, dies betraf alle Standorte an der Elbe sowie an den Elbenebenflüssen Saale und Mulde. Nur an drei Standorten war die OTNE-Konzentration rückläufig (R1, S1, D1). Der höchste Gehalt wurde abermals in der Saar ermittelt (S2, km 54: 163 ng/g TG).

Abbildung 21 Duftstoff OTNE in Schwebstoffproben



Schraffierte Balken: Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 9,1 ng/g TG

Quelle: Nagorka, UBA

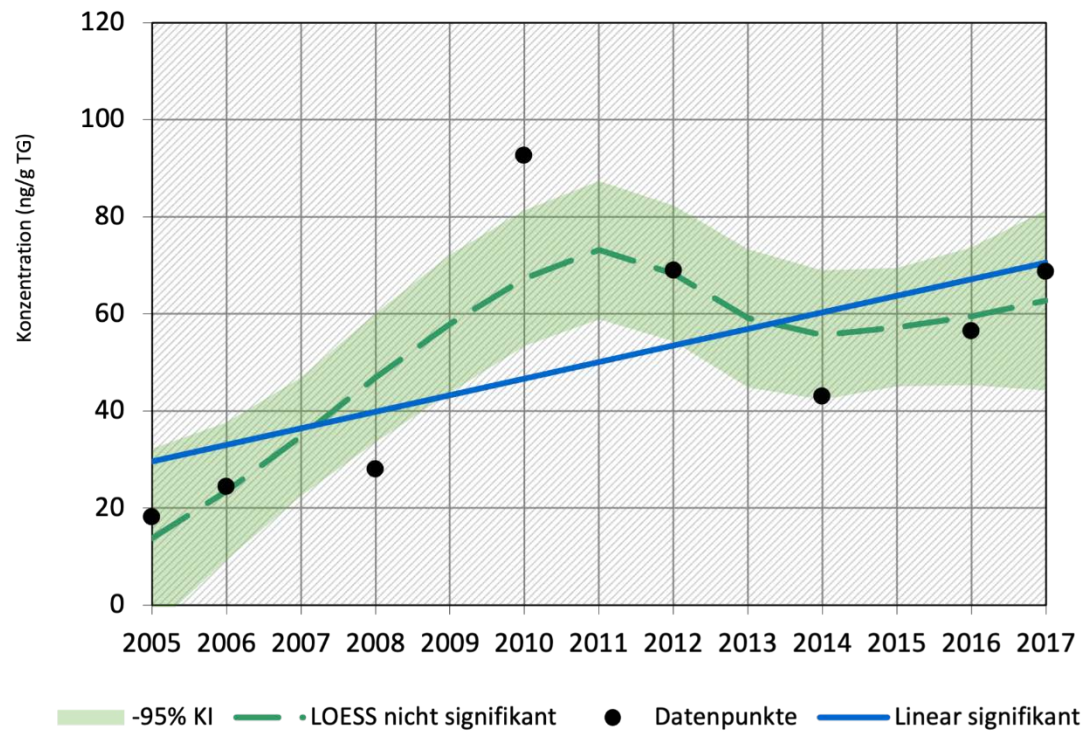
Zeittrend-Untersuchungen an acht ausgewählten Standorten ergaben, dass die Konzentrationszunahmen an den Elbestandorten signifikant sind (beispielhaft E1, Abbildung 22). Für Standorte am Rhein und an der Saar waren die festgestellten Veränderungen nicht signifikant.

Die Ergebnisse indizieren insgesamt einen steigenden Einsatz von OTNE in Europa und korrespondieren mit aktuellen Befunden des Landesamtes für Umwelt und Verbraucherschutz NRW. Für OTNE wurden in trinkwasserrelevanten Oberflächengewässern von den untersuchten 11 Duftstoffen neben HHCB die höchsten Messwerte gefunden:

(https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/analytik/pdf/echo/ECHO_Duftstoffe_2020.pdf).

Abbildung 22 Trend OTNE in Schwebstoffproben

Prossen (Elbe)



Quelle: Nagorka, UBA

Verwertung: Die Veröffentlichung der Daten in einem peer review Journal ist geplant.

2.8 LIFE APEX

Systematische Verwertung der Proben von Spitzenprädatoren und ihren Beuteorganismen für das Chemikalienmanagement.

Alexander Badry, UBA. LIFE Förderprogramm, LIFE17 ENV/SK/000355

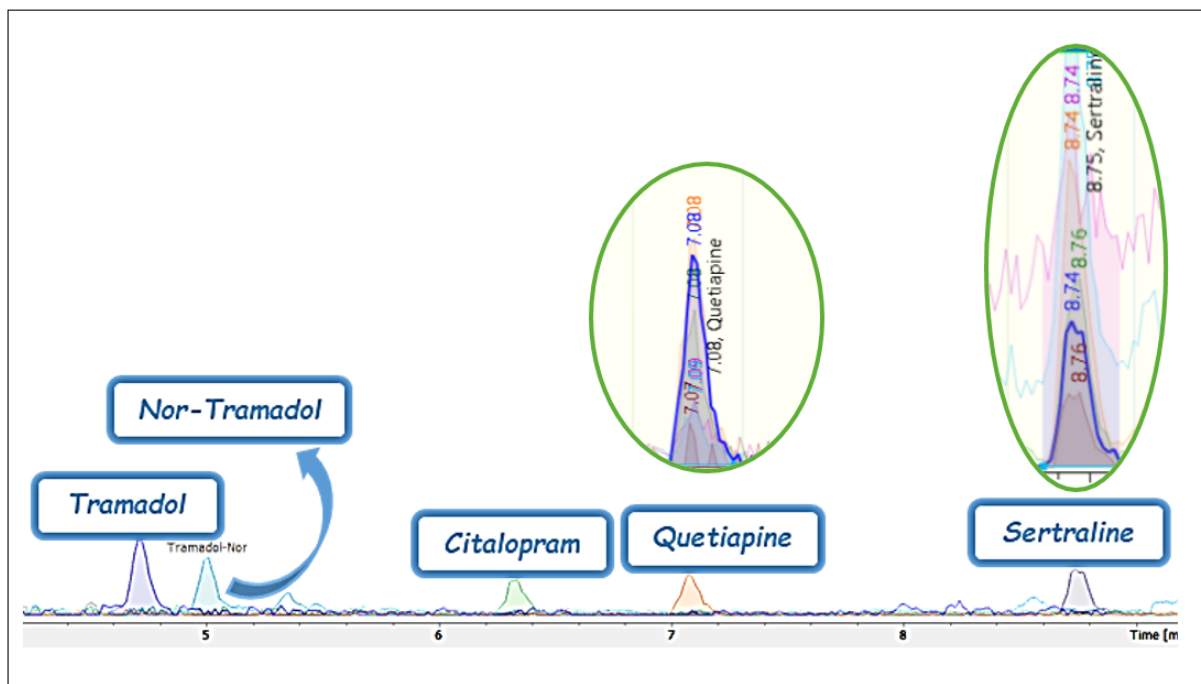
Aktuelle Projektinformationen gibt es auf der [Life APEX Webseite](#), dem aktuellen [Newsletter](#), dem [Life APEX Twitter Account](#) sowie dem neuen [Projektvideo](#)

Das Drittmittelprojekt Life APEX (Systematic use of contaminant data from apex predators and their prey in chemicals management) untersucht Spitzenprädatoren und ihre Beutetiere mit neuen analytischen Methoden auf tausende Chemikalien, um die Bewertung häufig auftretender Belastungen und ihrer Mischungen im UBA zu priorisieren.

Die Life APEX Projekt Partner sind Environment Institute (SK), Universität Athen (GR), Universität Florenz (IT), UK Centre for Ecology & Hydrology (UK), Naturalis (NL), Fraunhofer IME (DE) und UBA. Das 2018 gestartete Projekt hat ein Fördervolumen von 3,5 M€ und eine Laufzeit von vier Jahren. Im UBA arbeiten die für die Umwelt- und Stoffgesetze verantwortlichen Fachbereiche gemeinsam an der Umsetzung des Projektes.

Beraten wird das Projekt durch den Life APEX Begleitkreis bestehend aus Mitgliedern der Europäischen Chemikalien Agentur (ECHA), der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA), dem Dutch Institute for Public Health and the Environment (RIVM), dem Norwegischen Institut für Wasserforschung (NIVA) sowie Mitgliedern von NGOs (Ökoinstitut Freiburg) und Unternehmen (Verband der Europäischen Chemischen Industrie, Cefic).

Abbildung 23 Ausgewählte Arzneimittelfunde in Lebern der Spitzenprädatoren



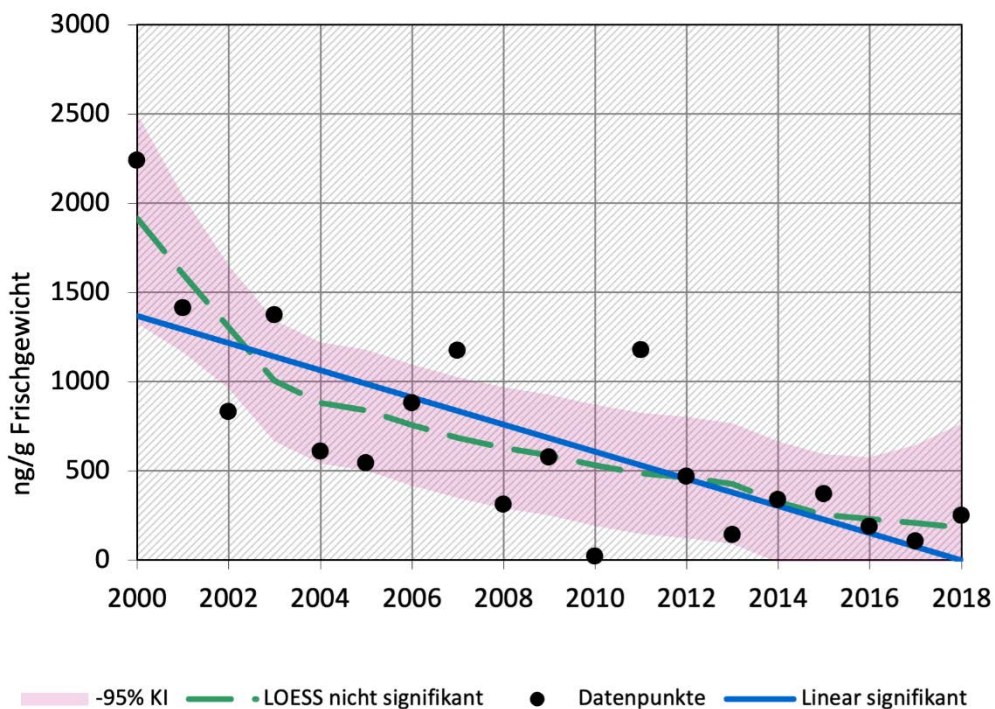
Quelle: LIFE APEX

Alle Proben werden zentral registriert, gefriergetrocknet und an die beteiligten analytischen Labore verteilt: Die Universität Athen untersucht die Proben mit einem wide-scope target screening auf etwa 2 400, vorwiegend polare Stoffe. Die Chromatogramme dieser Messungen werden zugleich in ein digitales Messdatenarchiv (digital sample freezing platform, DSFP) hochgeladen, ein Suspect-Screening mit Stoffinformationen der Europäischen Chemikalienagentur durchgeführt und die Daten für eine Non Target Analyse bereitgehalten. Die DSFP steht jederzeit für retrospektive Analysen von Stoffen bereit, die eine potenzielle Gefährdung für die Umwelt darstellen könnten. Neben der Analyse von möglichen neuen Problemstoffen werden bekannte Umweltkontaminanten wie bspw. Polychlorierte Biphenyle, Hexachlorbenzol und polybromierte Flammschutzmittel an der Universität Florenz mit klassischer Target-Analytik gemessen.

Für viele dieser Stoffe existieren bereits Umweltqualitätsnormen (Richtlinie 2008/105/EG), die für Fische als Nahrung zum Schutz der Spitzenprädatoren abgeleitet werden. Zusammen mit der Quecksilber-Analytik bei Fraunhofer IME ermöglichen die Life APEX Daten einen Überblick über die Schadstoffbelastung der Spitzenprädatoren.

Abbildung 24 LIFE APEX Zeitreihenuntersuchung

Perfluorooctansulfonsäure in Seehunden



Proben AG Wildtiertoxikologie, TiHO Hannover

Quelle: LIFE APEX, Universität Athen

In dem ersten Projektteil erfolgte ein chemisches Screening in fünf Probenarten (Küstenfisch, Süßwasserfisch, Fischotter, Seehund, Mäusebussarde) aus jeweils fünf Regionen in vier Ländern (Schweden, Deutschland, Vereinigtes Königreich, Niederlande). Das sind beispielsweise aus Deutschland Mäusebussarde des Leibniz Instituts für Zoo und Wildtierforschung (IZW), Fischotter und Seehunde der Tierärztlichen Hochschule in Hannover (TiHO) sowie Aalmutter und Brassen der Umweltprobenbank.

Die Ergebnisse zeigen neben der Belastung von altbekannten Schadstoffen wie beispielsweise Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und Pentabromdiphenylether (PentaBDE), auch neue Funde

von Organophosphat Flammenschutzmitteln, verschiedenen Pflanzenschutzmitteln, bspw. Aldicarb und Arzneimitteln, bspw. die Metabolite von Tramadol, Lidocain und Setralin.

Im zweiten Teil des LIFE APEX Projektes untersuchten die Fachleute Trends für Brassen der Umweltprobenbank, Otter aus dem Vereinigten Königreich (Centre for Ecology and Hydrology, CEH) sowie Seehunde der deutschen Nordseeküste (TiHO).

Dabei zeigte sich beispielsweise für Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen, dass die Belastung der Seehunde der deutschen Nordsee mit Perfluorooctansulfonsäure sowie der waliser Otter mit Perfluorooctansulfonamid (PFOSA) signifikant abnimmt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Beschränkungen von PFOS in den frühen 2000er Jahren auch zu einer Abnahme in Spitzenprädatoren geführt hat. Für andere PFAS konnten jedoch keine Abnahmen festgestellt werden.

Im dritten Teil des Projektes werden die Untersuchungen der ersten Phase mit Proben weiterer Sammlungen aus ganz Europa repliziert. Hierzu wurden Umweltprobenbanken, wissenschaftliche Sammlungen, sowie Naturkundemuseen kontaktiert. Die Generaldirektion Meere (DG JRC) zeigte starkes Interesse an der Untersuchung mariner Säuger der beprobten Meere. Da keine marine Säugetierart ubiquitär in Europa verbreitet ist, werden in LIFE APEX Delphine und Schweinswale komplementär zu Seehunden analysiert. Insgesamt konnten 20 Proben von marinen Säugetieren, Greifvögeln und Fischotter aus verschiedenen Regionen Europas gesammelt werden:

Tabelle 2 LIFE APEX Phase 3 Probenarten

Marine Säuger	Semi-aquatische Säuger	Terrestrische Vögel
Seehunde: DE, BE, PL, UK, NO Schweinswale: UA, UK, NO Delphine: ES, UK, IT	Fischotter: IT, FR, AT, UK, DK, CZ, HU	Bussarde: SK, EL, DE, ES, PT, FI, FR, IT, SE, SI

Eine weitere Untersuchung im LIFE APEX Projekt beschäftigt sich mit der Verwendung von Daten der Umweltbeobachtung zur Bewertung der Wirksamkeit von Risikomanagementmaßnahmen im Chemikalienmanagement. Dazu wurden drei Studien mit Greifvögeln durchgeführt: Zum einen wurden 64 Leberproben von Mäusebussarden aus den Niederlanden und Großbritannien an die Universität Florenz geschickt, wo sie auf PCBs, PDBEs und Dechloran Plus (DP) analysiert werden. Eine zweite Studie beschäftigt sich mit der Wirksamkeit der freiwilligen Beschränkung für antikoagulante Rodentizide der zweiten Generation (SGAR) in Großbritannien. In der dritten Studie wird Quecksilber untersucht, das neben nationalen Regelungen zum Schutz von Mensch und Umwelt auch durch die internationale Minamata-Konvention reguliert ist.

Die Ergebnisse werden auch verwendet, um die Aussagekraft von Individual- und Poolproben für räumlich-zeitliche Schadstoffmuster zu bewerten. Diese Informationen sind essenziell für zukünftige Studiendesigns, da Poolproben eine kosteneffektive Überwachungsmöglichkeit von Risikomanagementmaßnahmen darstellen. Langzeituntersuchung organischer Umweltschadstoffe in Rehlebern

Wie verändert sich die Belastung von Rehlebern mit klassischen und neuartigen Umweltchemikalien in verschiedenen terrestrischen Ökosystemen?

Veronika Schacht, Annika Jahnke, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ Leipzig ERC Starting Grant CHEMO-RISK (Grant # 715173, PI: Annika Jahnke),

VerbraucherInnen nehmen über kontaminierte Lebensmittel mehr persistente organische Schadstoffe auf, als über andere Expositionspfade. Das gilt auch für polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine/Furane (PCDD/F), die trotz jahrzehntelanger Anstrengungen im Chemikalienmanagement immer noch eine Gefährdung für die menschlichen Gesundheit darstellen können. Darüber hinaus können PCDD/F auch die Struktur und Funktion von Ökosystemen gefährden, sie verbreiten sich ubiquitär in der Umwelt und reichern sich entlang der Nahrungsketten bis zu den Spitzenprädatoren an.

In Lebern von landlebenden Tieren wie Gamsen, Schafen und Rehen haben Fachleute in Monitoringprogrammen und anlassbezogenen Fallstudien teilweise über hohe Konzentrationen für PCDD/Fs berichtet - sowie auch für polychlorierte Biphenyle (PCB) und polybromierte Diphenylether (PBDE) (Bruns-Weller et al., 2010; Schroeter-Kermani et al., 2011; Klein et al., 2016). Die Befunde stammten nicht aus Hotspots, sondern von unterschiedlichen Standorten in ganz Deutschland und lagen häufig oberhalb der Richtwerte der EU-Lebensmittelverordnung für Leber landlebender Tiere, inkl. Wild (Verordnung (EG) Nr. 1831/2003 der Kommission).

Behörden im Umwelt- und Verbraucherschutz haben daher ein gemeinsames Interesse an Trenddaten, welche die Entwicklungen der heutigen Belastung erklären können und Vorhersagen in die Zukunft ermöglichen. Die Programme der Lebensmittelüberwachung sind in der Regel nicht für die Trendbewertung geeignet, da es keine georeferenzierten Informationen zur Probenahme gibt. Dagegen sammeln Fachleute die Rehproben der Umweltprobenbank seit über 30 Jahren gezielt für historische Vergleiche: Tiere einer Altersklasse werden Jahr für Jahr in denselben Revieren beprobt, die Mischproben sind aus einer für die Schadstoffuntersuchung repräsentativen Stückzahl zusammengesetzt, auch gibt es biometrische Daten für die beprobten Tiere.

Fachleute im UFZ haben jetzt damit begonnen, die Rehleberproben der Umweltprobenbank, die seit den 1980er Jahren gesammelt werden, auf ein umfassendes Spektrum organischer Verbindungen zu untersuchen. Dafür wurden Rehlebern der letzten drei Jahrzehnte von drei Standorten ausgewählt: Der NP Berchtesgaden gilt als Referenzstandort für die Hintergrundbelastung durch anthropogen eingetragene Stoffe. Hinzu kommen Proben aus den beiden Ballungsgebieten der Umweltprobenbank: Der Verdichtungsraum Halle-Leipzig kann u.a. Informationen über die Umweltveränderungen in Folge der Transformation der ostdeutschen Industriegebiete liefern. Ebenso interessant sind Belastungstrends und -muster für den Saarländischen Verdichtungsraum, einem Schwerindustriegebiet im Wandel.

Die Studie hat folgende Ziele:

- Ermittlung von Trends der Konzentrationen von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB-Konzentrationen in Rehlebern sowie Vergleiche mit Trenddaten der atmosphärischen Belastung (Körner et al, 2005): Ein Schwerpunkt der analytischen Strategie ist die Bestimmung der Belastungstrends und -muster von Dioxinen und dioxinähnlichen PCBs für terrestrische Tiere mit Relevanz für die menschliche Ernährung. Im Zuge der Lebensmittelsicherheit sowie für Umweltüberwachungsprogramme für persistente

organische Schadstoffe in Lebensmitteln werden Schadstoffkonzentrationen gemessen. Sie lassen jedoch keine sicheren Rückschlüsse auf mögliche Trends in den Konzentrationen von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB zu. Daher ist es zurzeit nicht bekannt, ob der atmosphärische Rückgang der PCDD/F Konzentrationen der letzten Jahrzehnte (Körner et al, 2005) sich in der Belastung der terrestrischen Lebewesen spiegelt.

- Charakterisierung der Trends für Mischungen klassischer Schadstoffe sowie neuer möglicher Problemstoffe in Rehlebern und Ableitung von Langzeittrends

PCDD/F wurden nicht für bestimmte Zwecke/Verwendungen hergestellt werden, sondern sie entstehen unerwünscht bei Verbrennungsprozessen in Anwesenheit organischen Kohlenstoffs sowie Chlor entstehen. Sie können daher nicht für die Abschätzung der Veränderung der Umweltexposition durch andere chlorierte oder bromierte Chemikalien, beispielsweise Chlorpestizide oder Flammenschutzmittel herangezogen werden, die von Unternehmen gezielt hergestellt werden oder wurden. Daher ist die Identifizierung und wenn möglich (aufgrund verfügbarer Kalibrierstandards) die Quantifizierung einer umfassenderen und authentischen Schadstoffmischung und ihres zeitlichen Verlaufs wünschenswert. In die Studie werden einerseits Targetuntersuchungen für bekannte chlorierte und bromierte Analyten eingebunden. Andererseits sollen „Suspect Screening“-Verfahren weitere Erkenntnisse zu den Stoffmustern in den Rehlebern liefern.

Für die Untersuchungen werden moderne Target- und Suspect Screening Methoden eingesetzt:

- Aufgrund der zu erwartenden Spurenkonzentrationen wird die PCDD/F-Fraktion im multiple reaction (MRM) mode auf einer GC-MS/MS analysiert. Die GC-Mischfraktion wird auf einer GC-Orbitrap in Full-Scan-Modus analysiert. Dies ermöglicht einerseits die Quantifizierung von Zielanalyten (z.B. 110 Verbindungen, die in der Kalibrierkurve vorhanden sind, u.a. PCB, PBDE, Organochlorpestizide, Pyrethroide, PAK, Chlorbenzole), andererseits das Screening für weitere Schadstoffe, die in den Proben vermutet werden wie polybromierte Dibenzo-p-Dioxine/Furane (PBDD/F) und Schadstoffmetabolite.
- PBDD/F sind von besonderem Interesse, da es im Vergleich zu den klassisch untersuchten chlorierten Dioxinen für Bromdioxine kaum Daten zu Konzentrationsniveaus und -mustern für terrestrische Biota gibt, trotz vergleichbarer physikalisch-chemischer und toxikologischer Eigenschaften (Peters et al., 2017) zu PCDD/F. Daher sind die Messdaten wichtig für die Charakterisierung der Gesamtbelastung terrestrischer Ökosysteme und mit Blick auf die hohe Toxizität der Dioxine und Bromdioxine auch aussagekräftig für Fragen der Lebensmittelsicherheit.

Verwertung

Konferenzbeitrag: Veronika J. Schacht, Jan Koschorreck, Heinz Rüdél, Annika Jahnke. SETAC North America 2020: Identification of Relevant Anthropogenic Contaminant Mixtures in Terrestrial Biota Samples Characterized by Their Contamination Profile.

Veronika J. Schacht, Jan Koschorreck, Heinz Rüdél, Annika Jahnke. Manuscript

Nächste Schritte

Abschluss der Messungen, Qualitätssicherung, Quantifizierung, Einreichung und Veröffentlichung

Diskussion der Daten mit BMU, BfR, BVL mit Blick auf die stoffliche Belastung der terrestrischen Nahrungskette

2.9 Chemischer Fingerabdruck in Gewässern: Schwebstoffe und Muscheln als Alternativen für die Gewässerüberwachung mit Fischen

Passive Beprobung von Schwebstoffen liefert für persistente hydrophobe organische Umweltchemikalien eine konservative Näherung der Belastung in Brassen.

Theo Wernicke, Annika Jahnke. Projekt: UFZ PhD College Proxies of the Eco-Exposome, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ Leipzig

Die Umweltbelastung vieler Schadstoffe zieht sich durch alle Ebenen der aquatischen Nahrungsnetze sowie die umgebenden Medien Wasser, Schwebstoffe und Sedimente. Insbesondere persistente, lipophile Verbindungen gefährden Fische und andere Sekundärkonsumenten in den Nahrungsnetzen. Sie können sich darüber hinaus auch über Nahrungsnetze hinweg anreichern und zur Gesamtbelastung menschlicher Konsumenten und weiterer Spitzenprädatoren beitragen. Die Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG sowie 2008/105/EG, geändert durch 2013/39/EG) sieht daher vor, dass die EU-Länder eine Auswahl von Umweltqualitätsnormen zum Erreichen des guten chemischen Zustands mit Fischen überwachen.

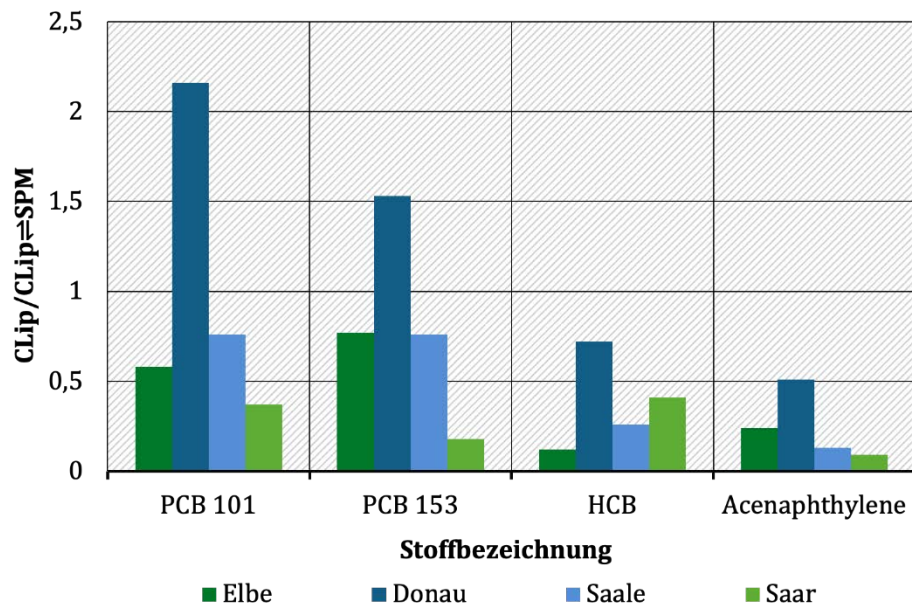
Das stellt die Behörden mit Blick auf eine repräsentative und einheitliche Probenahme vor logistische, finanzielle und ethische Herausforderungen. Forschungslabore haben daher in verschiedenen Studien getestet, inwieweit Passivsammler in der Wasserphase diese Aufgabe erfüllen können. Fachleute des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung (UFZ) haben jetzt die Verwendung alternativer Proben aus dem Lebensraum der Fische geprüft, nämlich Schwebstoffe und wirbellose Tiere (Dreikantmuscheln). Das ist insbesondere mit Blick auf Schwebstoffe interessant, die in Deutschland für die langfristige Trendermittlung der Wasserrahmenrichtlinie genutzt werden. Beispielsweise könnten Schwebstoffdaten genutzt werden, um zu entscheiden, ob in einem zweiten Schritt Messungen in Fischproben erforderlich sind. Dafür muss allerdings zuvor die Hypothese bestätigt werden, dass es einen signifikanten Zusammenhang zwischen den Schadstoffmustern und -niveaus in Schwebstoffen, Muscheln und Fischen gibt.

Dafür hat das UFZ die Muskulatur von Brassen (*Abramis brama*), Weichkörper der Dreikantmuschel (*Dreissena polymorpha*) und Schwebstoffe (engl. suspended particulate matter, SPM) der Umweltprobenbank des Bundes aus vier Bundeswasserstrassen untersucht. Kooperationen in der Feldarbeit zwischen den Fachleuten des UFZ und der Umweltprobenbankgruppe in Trier haben das Vorhaben unterstützt. Es ist bekannt, dass die Probenahmestellen der Umweltprobenbank unterschiedliche Stoffmuster aufweisen, darunter stark belastete, industriell geprägte Einzugsgebiete in West- (Saar, Kontamination mit PCB und PAK) und Ostdeutschland (Saale, Kontamination mit Organochlorpestiziden) und die zwei größeren Gewässer Elbe und Donau, die eher diffus belastet sind. Die Proben wurden auf eine Auswahl organischer Verbindungen, sowie auf die Lipidgehalte (Biota) untersucht. Zur Vorbereitung der chemischen Analyse kamen klassische Gesamtextraktionsverfahren basierend auf verschiedenen Lösungsmitteln für Biota zum Einsatz. In einer begleitenden fugazitätsbasierten Extraktion wurden die organischen Kontaminanten außerdem mit Dünnschicht-Gleichgewichtspassivsammlern (silikonbeschichtete Glasgefäße) aus den Schwebstoffen beprobt, um Informationen über die chemische Aktivität der Stoffe zu erhalten, welche für die Bioakkumulation entscheidend ist. Alle Extrakte wurden mittels GC-MS/MS auf 46 Zielanalyte untersucht, u.a. umweltrelevante PCBs, PAKs und Organochlorpestizide.

Die Normalisierung der Schadstoffkonzentrationen in den Muschel- und Fischproben auf die jeweiligen Lipidgehalte ermöglicht es, die Schadstoffkonzentrationen in den Fischen und Muscheln (C_{Lip}) der untersuchten Gewässer direkt zu vergleichen. Aus den Schadstoffkonzentrationen des Silikons im Gleichgewicht mit den Schwebstoffen können mit Hilfe von Lipid-Silikon-Verteilungskoeffizienten aus der Literatur potentielle Schadstoffkonzentrationen in Lipiden berechnet werden ($C_{\text{Lip} \rightleftharpoons \text{SPM}}$). Ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Brassen bzw. Zebrauscheln und Schwebstoffen liegt bei $C_{\text{Lip}} / C_{\text{Lip} \rightleftharpoons \text{SPM}} = 1$ vor.

Abbildung 25 Gleichgewichtsverhältnisse in Brassen für ausgewählte Stoffe, vorläufige Daten

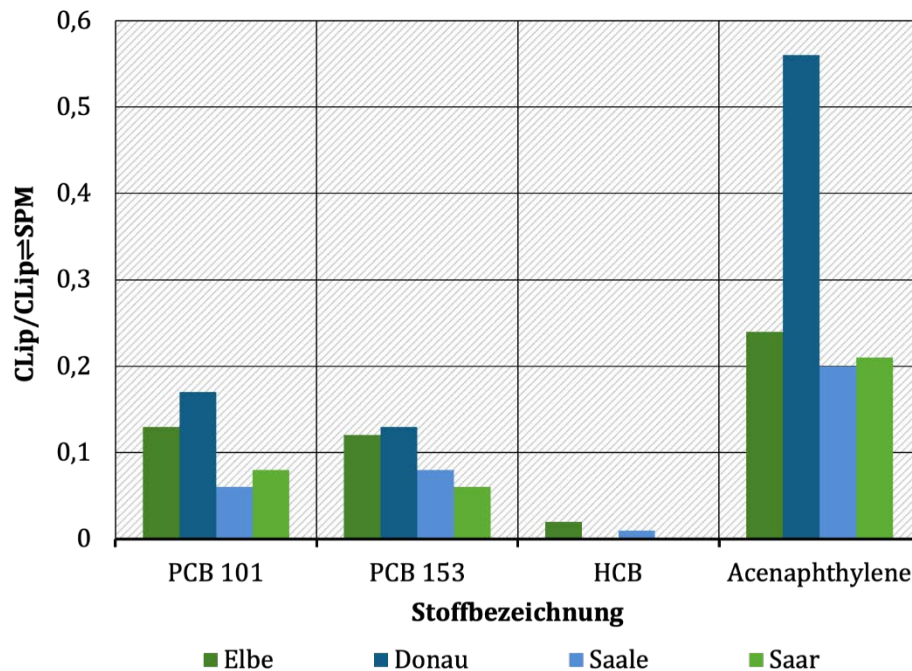
Gleichgewicht erreicht bei $C_{\text{Lip}}/C_{\text{Lip} \rightleftharpoons \text{SPM}} = 1$



Quelle: Wernicke, UFZ

Abbildung 26 Gleichgewichtsverhältnisse in Dreikantmuscheln für ausgewählte Stoffe

Gleichgewicht erreicht bei $CLip/CLip \rightleftharpoons SPM = 1$



Quelle: Wernicke, Ufz

Die vorläufigen Ergebnisse deuten an, dass die aus Schwebstoffen mit Passivsammlern extrahierten Konzentrationen ($C_{Lip \rightleftharpoons SPM}$) generell eine konservative Abschätzung für die interne Exposition von Brassen geben, da die lipid-normalisierten Konzentrationen in Brassen zumeist unter dem errechneten Gleichgewichtszustand der Passivsammler mit Schwebstoffen liegen. Allerdings gibt es Hinweise, dass vor allem das zunehmende Alter von Brassen ein wichtiger Faktor im Erreichen und möglichen Überschreiten des Gleichgewichts ist. So wurden in relativ alten Tieren aus der Donau Überschreitungen des thermodynamischen Gleichgewichts vor allem für stark lipophile PCBs festgestellt, die eine Indikation von Biomagnifikation, einer Anreicherung über die Nahrungskette, geben könnten.

Muscheln weisen aufgrund ihrer niedrigen trophischen Position (Primärkonsumenten) keine nennenswerte Anreicherung gegenüber der Basis des Nahrungsnetzes (Algen) auf; anders als beispielsweise bei Fischen. Schwebstoffe sind daher eine geeignete Alternative für lineare Bioakkumulationsprozesse, wie sie bei Muscheln auftreten. Diese preliminären Daten werden derzeit durch weitere Experimente und Messungen ergänzt, um einen robusten Datensatz zu generieren und finale Aussagen treffen zu können.

Verwertung

Konferenzbeitrag: Theo Wernicke, Sebastian Abel, Beate I. Escher, Jan Koschorreck, Heinz Rüdél, Annika Jahnke. SETAC North America 2020: Chemical fingerprints in fish: Suspended particulate matter and invertebrates as estimates for the internal exposure.

Theo Wernicke, Sebastian Abel, Beate I. Escher, Jan Koschorreck, Heinz Rüdél, Annika Jahnke. Equilibrium Sampling of Suspended Particulate Matter as a Universal Proxy for Fish and Mussels. Manuscript

Nächste Schritte

Abschluss der Messungen, Qualitätssicherung, Quantifizierung, Einreichung und Veröffentlichung

2.10 Vergleichende Untersuchungen der Belastung der Dreikant- und Quaggamuscheln mit Elementen

Wie vergleichbar sind die Konzentrationen der routinemäßig untersuchten Metalle und Metalloide in Dreikantmuscheln und Quaggamuscheln, einer neuen invasiven Art?

Burkhard Knopf, Umweltprobenbank Jahresvertrag, Projektnummer 107369, Fraunhofer IME

Aufgrund der zunehmenden Populationsdichte der invasiven Quaggamuschel an den Probenahmeflächen der Umweltprobenbank und im Bodensee (Besiedlungsgewässer der Expositionsplatten) und der Verdrängung der Dreikantmuschel wurde im Jahr 2017 begonnen, die Quaggamuschel als potenzielle Ersatzart der Dreikantmuschel an ausgewählten Probenahmeflächen parallel zu beproben. Für vergleichende Untersuchungen des Akkumulationsverhaltens beider Arten wurden die Probenahmeflächen Koblenz (Rhein), Cumlosen (Elbe) sowie Jochenstein (Donau) ausgewählt. Eine erste Untersuchung hat nun die Belastung der beiden Muschelarten mit Metallen und Metalloiden ermittelt.

Ergebnisse

Tabelle 3 zeigt die Spanne der Elementkonzentrationen in den Dreikantmuscheln (Daten aller verfügbarer Jahre) im Vergleich zu den Daten der Quaggamuscheln in Koblenz (Rhein). Gleiches zeigt Tabelle 4 für Jochenstein (Donau). Abweichungen von mehr als +/- 20% sind fett geschrieben, da diese als eindeutiger Unterschied gewertet werden können (kleinere Unterschiede erscheinen aufgrund der Messunsicherheiten nicht relevant). Die beiden Abbildungen 27 und 28 illustrieren die Ergebnisse für die beiden Messtellen.

Tabelle 3 Metall/Metalloid Konzentrationen in Dreikant- und Quaggamuscheln

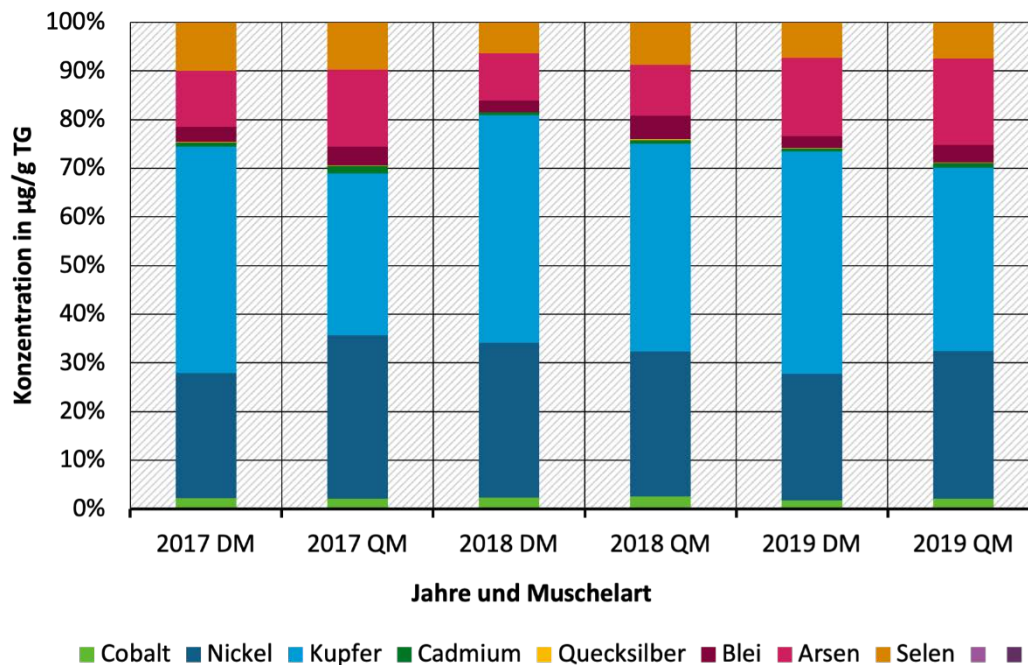
Koblenz (Rhein), (µg/kg TG)

Probenart und Probenahmejahr/e	Cobalt	Nickel	Kupfer	Cadmium	Quecksilber	Blei	Arsen	Selen
Dreikantmuscheln 1999 - 2019	Min: 0,642 Max: 2,73	Min: 7,65 Max: 27,1	Min: 15,9 Max: 33,8	Min: 0,243 Max: 1,83	Min: 0,027 Max: 0,147	Min: 0,659 Max: 6,36	Min: 3,73 Max: 6,10	Min: 1,46 Max: 4,91
Quaggamuscheln 2017	0,844	13,8	13,6	0,634	0,053	1,58	6,48	4,01
Quaggamuscheln 2018	1,28	14,5	20,9	0,361	0,062	2,40	5,08	4,27
Quaggamuscheln 2019	0,664	9,77	12,1	0,296	0,041	1,17	5,71	2,38

Fett: Quaggamuschelkonzentration außerhalb des Wertebereichs der Dreikantmuscheln

Abbildung 27 Metalle/Metalloide in Dreikant- und Quaggamuscheln

Probenahmegebiet Koblenz, Jahre 2017, 2018 und 2019



DM = Dreikantmuschel; QM = Quaggamuschel

Quelle: Knopf, Fraunhofer IME

Tabelle 4 Elemente in Dreikant- und Quaggamuscheln

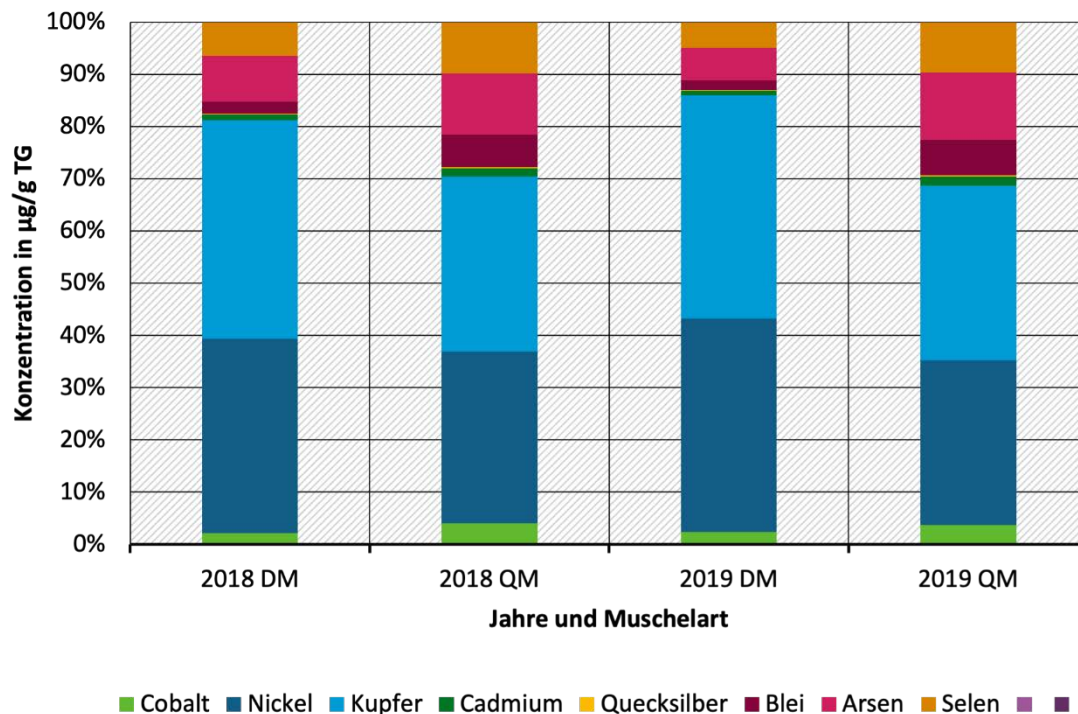
Jochenstein (Donau), (µg/kg TG)

Probenart und Probenahmejahr/e	Cobalt	Nickel	Kupfer	Cadmium	Queck-silber	Blei	Arsen	Selen
Dreikantmuscheln 2004 - 2019	Min: 1,38 Max: 3,40	Min: 23,9 Max: 54,2	Min: 18,0 Max: 78,3	Min: 0,776 Max: 1,69	Min: 0,070 Max: 0,125	Min: 1,49 Max: 4,08	Min: 5,03 Max: 7,46	Min: 3,46 Max: 6,12
Quaggamuscheln 2018	2,71	21,9	22,4	1,04	0,132	4,13	7,89	6,52
Quaggamuscheln 2019	2,29	19,5	20,6	1,12	0,101	4,23	7,89	6,00

Fett: Quaggamuschel-Konzentration außerhalb des Wertebereichs der Dreikantmuscheln

Abbildung 28 Vergleich Routineelemente Dreikantmuscheln und Quaggamuscheln

Probenahmegebiet Jochenstein, Jahre 2018 und 2019



DM = Dreikantmuschel; QM = Quaggamuschel

Quelle: Burkhard Knopf, Fraunhofer IME

Mit wenigen Ausnahmen liegen die Messwerte der Elemente in Quaggamuscheln im Bereich der Werte, die auch in Dreikantmuscheln der gleichen Standorte gemessen werden.

Im direkten Vergleich der Niveaus der beiden Muschelarten zeigen sich in Quaggamuscheln übergreifend höhere Belastungen für Cadmium, Blei und Arsen. Für Kupfer zeigt sich ein anderes Bild, es werden meistens geringere Gehalte in Quaggamuscheln als in Dreikantmuscheln gefunden.

Die artspezifischen Unterschiede der Belastung mit Quecksilber bewegen sich lediglich in den Muscheln aus Jochenstein (Donau) oberhalb des hier gesetzten Schwellenwertes von 20%, nicht jedoch in den Proben von Cumlosen (Elbe) und Koblenz (Rhein). Dagegen zeigt sich für Blei ein anderes Bild: Hier liegen die Unterschiede in Muscheln von Koblenz und Jochenstein deutlich oberhalb von 20%, für die Tiere von Cumlosen ist dieser Wert deutlich niedriger (Jahr 2018: +22%, Jahr 2019: +7,7%).

Verwertung und nächste Schritte

In den nächsten zwei Jahren sind weitere Messungen geplant, um mit einer größeren Datenbasis entscheiden zu können, in wie weit Quaggamuscheln als direkte Ersatzprobenart für Dreikantmuscheln geeignet sind.

3 Webseite und Datenlieferungen

3.1 Relaunch des öffentlichen Webauftritts

Relaunch des öffentlichen Webauftritts in neuem Design und mit erweiterten Funktionalitäten

UMPLIS 89111, innoQ Deutschland GmbH

Die in 2019 begonnenen Arbeiten zur Neugestaltung des öffentlichen Webauftritts wurden in 2020 fortgesetzt. Der Relaunch der Webseite erfolgte im August 2020. Wesentliche Neuerungen sind:

- ▶ Das neue Design orientiert sich am Corporate Design des UBA;
- ▶ das neue Design ist responsiv, so dass sich die Webseite ab sofort auch auf Tablets und Smartphones bedienen lässt;
- ▶ die Homepage ist neu strukturiert und bietet drei Themenblöcke für den direkten Einstieg in das Angebot: Zur Datenrecherche, zu den Steckbrief-Beschreibungen der untersuchten Probenarten, den Ökosystemen und Probenahmegebieten sowie den analysierten Parametern und ein „Meldungskarussell“, welches auf Neuigkeiten und weiterführende Informationen hinweist;
- ▶ die Probenahmegebiete werden jetzt in einer interaktiven Karte dargestellt und können auch über die Karte ausgewählt werden;
- ▶ die Datenrecherche ist neugestaltet: Es sind nun gemischte Recherchen zu Biometrie und chemischen Belastungen möglich und es werden zusätzliche Optionen zur Datensuche und zur Ergebnisanzeige angeboten. Die Auswahl der Probenahmegebiete ist jetzt zusätzlich auch über eine interaktive Karte möglich;
- ▶ die Recherche-Ergebnisse werden in einem gemeinsamen Block tabellarisch und in einem Diagramm dargestellt. Ergänzend zu den Diagrammen werden die Ergebnisse auch in einer Karte visualisiert;
- ▶ für den Download der Diagramme stehen erweiterte Möglichkeiten zur Verfügung: Neben unterschiedlichen Grafiktypen können auch unterschiedliche Maße und Seitenausrichtungen gewählt werden.

Verwertung

Information der Öffentlichkeit zu Themen, Ergebnissen und Daten der Umweltprobenbank

Nächste Schritte

Optimierung der Datenrecherche und des barrierefreien Zugangs zum Angebot.

3.2 Website der Umweltprobenbank

Inhalte und Pflege des öffentlichen Webauftritts

Umweltbundesamt

Seit 2000 veröffentlicht das UBA Ergebnisse der Umweltprobenbank auf einer eigenen Portalseite (<https://www.umweltprobenbank.de/>). Neben grundlegenden Informationen zur Umweltprobenbank und seinen Untersuchungsparametern ist eine online Datenrecherche der chemisch-analytischen und biometrischen Untersuchungsergebnisse möglich.

Das Webangebot wird fortlaufend nach Vorliegen neuer Ergebnisse aktualisiert. Dazu gehören:

- ▶ Neue Veröffentlichungen der UPB und Aktualisierungen der Standardarbeitsanweisungen werden auf der Webseite angekündigt und zur Verfügung gestellt. In 2020 wurden 12 Publikationen mit Umweltprobenbankergebnissen in Fachzeitschriften veröffentlicht (<https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/publications?&category=&sort=date&year=2020>).
- ▶ Unter dem Menüpunkt „Ergebnisse>>Ausgewählte Ergebnisse“ informieren kurze Bewertungsbeispiele aus dem Human-Biomonitoring und Umweltbeobachtungsprogramm der Umweltprobenbank über die Ergebnisse der Untersuchungen. Nach Vorliegen neuer Daten werden diese aktualisiert und neue Beschreibungen aufgenommen. Alle ausgewählten Ergebnisbeschreibungen führen auch in die zugehörigen Datenrecherche-Ergebnisse.
- ▶ Die neuen Daten der jährlich durchgeführten Routineanalysen und die Messdaten aus den retrospektiven Untersuchungen von Forschungsvorhaben werden in die Webseite integriert und für die Datenrecherche zugänglich gemacht. Wurden neue Substanzen untersucht, werden diese in neuen Steckbriefen beschrieben. In die Ergebnisdarstellungen werden – so weit möglich - Bewertungskriterien eingearbeitet. Die nachstehende Tabelle gibt einen Überblick über die in 2020 veröffentlichten Messdaten aus retrospektiven Untersuchungen.

Tabelle 5 Datenimport retrospektiver Untersuchungen

Retrospektive Untersuchung	Messinstitut
Human-Biomonitoring von 7-Hydroxycitronellal und Lysmeral;	ABF Analytisch-Biologisches Forschungslabor München GmbH
Bestimmung des Metaboliten N-Methylmalonamsäure	Uniklinik RWTH Aachen
Human-Biomonitoring von 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol (BHT); Bestimmung des Metaboliten 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure in 24-h Sammelurin	Currenta GmbH & Co. OHG
Bestimmung von Per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS) in Blutplasma (Zeitreihenverlängerung)	Fraunhofer IME
Bestimmung von Per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS, top assay) in Biota, Schwebstoffen und Boden (Zeitreihenverlängerung)	Fraunhofer IME

Retrospektive Untersuchung	Messinstitut
Untersuchung von zyklischen flüchtigen Methylsiloxanen in Fischproben	Fraunhofer IME
Bestimmung von Stablen Isotopen in Biota	Universität La Rochelle

Eine Übersicht der Meldungen des Jahres 2020 ist unter <https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/news?year=2020> verfügbar. Über die fachlichen Aktualisierungen hinaus, wurden in 2020 einhergehend mit dem Relaunch der Webseite alle Steckbriefe und Hauptmenü-Seiten mit großformatigen thematischen Fotos neu hinterlegt.

Verwertung

Information der Öffentlichkeit zu Themen, Ergebnissen und Daten der Umweltprobenbank

Nächste Schritte

Laufende Aktualisierung der Inhalte

3.3 HBM4EU – Koordinierung und Förderung des Human-Biomonitorings in Europa

Datenbereitstellung für die europaweit harmonisierte Auswertung von Human-Biomonitoringdaten

UBA, Co-finanziert unter Horizont Europa 2020

Die Umweltprobenbank ist als nationales Untersuchungsprogramm an der HBM4EU-Initiative beteiligt. In 2020 wurden für verschiedene HBM4EU-Arbeitspakete und Forschungsfragen Individualdaten der untersuchten Studierenden bereitgestellt.

Datenabgabe für "Aligned Studies" (WP8-Task 8.1)

In den sogenannten „Aligned Studies“ werden bestehende HBM-Studien aufeinander abgestimmt und dann in einer gemeinsamen HBM4EU-Erhebung zusammengeführt, um aktuelle Expositionsdaten von EU-Bürgern zu sammeln. Die gemeinsame HBM4EU-Erhebung richtet sich an 3 Altersgruppen: Kinder (6-11 Jahre), Jugendliche (12-19 Jahre) und Erwachsene (20-39 Jahre). Je nach Altersgruppe wird die interne Exposition gegenüber Phthalaten und dem Ersatzstoff Hexamoll® DINCH, bromierten und phosphororganischen Flammschutzmitteln, per-/polyfluorierten Verbindungen (PFAS), Cadmium (Cd), Bisphenolen, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), Arsenspezies, Pestiziden, Mykotoxinen, Acrylamid oder UV-Filtern (Benzophenonen) bewertet (Quelle: <https://www.hbm4eu.eu/policy-briefs-and-reports/>).

Die Umweltprobenbank hat sich mit ihren Individualdaten zu Cadmium und PAK in der Altersgruppe der Erwachsenen beteiligt. Für die gemeinsame Auswertung wurden die Analyse-Daten der Jahre 2014 bis 2019 bereitgestellt. Darüber hinaus wurden die Daten zu Wohnumfeld, Ernährung, Lebensgewohnheiten und Gesundheit des nachträglich harmonisierten Fragebogens geliefert.

Datenabgabe für “Cadmium exposure among European residents and its geographical variability” (WP10 – Task 10.4)

Ziel der Untersuchungen ist, die Cadmium-Exposition der letzten 10 Jahre in Europa zu bewerten, wobei verschiedene Bevölkerungsgruppen berücksichtigt und die Exposition zwischen verschiedenen Ländern und/oder Regionen verglichen werden soll. Die Höhe der Exposition wird im Hinblick auf die HBM-Richtwerte für verschiedene Bevölkerungsgruppen (Kinder, Erwachsene) bewertet. Zusätzlich zur aktuellen Expositionsabschätzung werden die zeitlichen Trends in Europa bewertet, sofern ausreichend Daten bereitgestellt werden. Folgende Forschungsfragen sollen beantwortet werden:

- ▶ Wie hoch ist die aktuelle Cadmium-Belastung der europäischen Bevölkerung?
- ▶ Liegen die Gesamtexpositionswerte (in verschiedenen Bevölkerungsgruppen) über gesundheitsrelevanten Beurteilungswerten (Human-Biomonitoring-Richtwerte, tolerierbare Tagesdosis)?
- ▶ Gibt es einen signifikanten Zeittrend der Cadmium-Werte in den vorhandenen Bevölkerungsstudien?
- ▶ Unterscheidet sich die Cadmium-Exposition signifikant zwischen Ländern/Regionen?
- ▶ Unterscheidet sich die Exposition signifikant zwischen Bevölkerungsgruppen (Kinder, Jugendliche, Erwachsene, ältere Menschen, berufliche Exposition)?

Die Umweltprobenbank hat für diese Auswertung die Individualdaten der Cadmium-Belastung in 24-h Sammelurin der Jahre 2008, 2010, 2012, 2014, 2016 und 2018 zur Verfügung gestellt. Neben den Analysendaten wurden spezifische Daten zu Lebens- und Ernährungsgewohnheiten angefragt und bereitgestellt.

Datenabgabe für “Estimating internal Hg levels by using non-invasive matrices and factors affecting the predictive potential” (WP10 – Task 10.4)

Die derzeit verfügbaren europäischen Daten beinhalten Messungen von Gesamt-Hg in verschiedenen Matrices (Blut, Haar und/oder Urin) in einer Vielzahl von Altersgruppen.

Das Ziel dieses Forschungsprotokolls ist es, die Szenarien (Populationen, Expositions-niveaus, Expositionsbedingungen und externe Variablen wie Ernährung, Lebensstil usw.) zu identifizieren, in denen nicht-invasive Matrices zur Vorhersage interner Quecksilberwerte verwendet werden könnten, indem statistische Modelle für diesen Zweck entwickelt werden. Zusätzlich sollen Umrechnungsfaktoren (Verhältnisse) zwischen Matrices in Bezug auf spezifische Situationen oder Populationen identifiziert und definiert werden.

Folgende politische Fragen sollen beantwortet werden:

- ▶ Welche Biomonitoring- und Expositionsdaten zu Quecksilber (und seinen Spezies), die für die europäische Bevölkerung relevant sind, sind derzeit verfügbar und welche neuen Daten werden benötigt, um politikbezogene Fragen zu beantworten?
- ▶ Wie können harmonisierte, validierte und vergleichbare Informationen gesammelt werden, um aktuelle politische Maßnahmen zu unterstützen und zu bewerten?

(Quelle: https://www.hbm4eu.eu/wp-content/uploads/2019/03/HBM4EU_D4.9_Scoping_Documents_HBM4EU_priority_substances_v1.0-Mercury.pdf)

Die Umweltprobenbank hat für diese Auswertungen ihre Quecksilber-Daten in Vollblut und 24-h Sammelurin der Probenahmejahre 2001 bis 2010 sowie umfangreiche Fragebogendaten bereitgestellt.

Datenabgabe für “Spatial and temporal trends in Hg exposure estimation across Europe” (WP10 – Task 10.4)

Das Ziel dieser Auswertung ist es, die räumliche Exposition gegenüber Quecksilber (Hg) in Europa der Jahre 2013-2020 zu bewerten. Zusätzlich zu den aktuellen räumlichen Trends werden die zeitlichen Trends der Hg-Exposition in Europa in den Ländern/Regionen ausgewertet, für die ausreichende Daten vorliegen (mindestens 3 Zeitpunkte für eine bestimmte Studienpopulation in einem bestimmten Land/einer bestimmten Region). Die Forschungsfragen, die behandelt werden sollen, sind:

- ▶ Wie ist die geografische Verteilung der aktuellen (2013-2020) Exposition und wie verhält sie sich zu den verschiedenen Expositionsquellen (Ernährung, Zahnamalgam, Umwelt/kontaminierte Standorte)?
- ▶ Spiegeln die zeitlichen Trends die Umsetzung der länderspezifischen Empfehlungen wider?
- ▶ Welches sind die potenziellen Faktoren, die zur Anfälligkeit und Gefährdung für gesundheitsschädliche Wirkungen aufgrund von Quecksilberexposition beitragen könnten?

(Quelle: https://www.hbm4eu.eu/wp-content/uploads/2019/03/HBM4EU_D4.9_Scoping_Documents_HBM4EU_priority_substances_v1.0-Mercury.pdf)

Die Umweltprobenbank hat für die Forschungsfragen entsprechend der jeweiligen Forschungsprotokolle ihre Quecksilber-Individualdaten in 24-h Sammelurin und Vollblut zusammen mit spezifischen Fragebogendaten zu Ernährung und Lebensgewohnheiten bereitgestellt:

- ▶ Für die Expositionsauswertung: Daten der Jahre 2001-2010 in 24-h Sammelurin und Vollblut;
- ▶ für die Auswertung der geografischen Verteilung: Daten der Jahre 2013-2019 in 24-h Sammelurin;
- ▶ für die zeitliche Trendbetrachtung: Daten der Jahre 1995-2019 in 24-h Sammelurin und Vollblut.

Datenabgaben zu den Substanzen der Priorität 1 und 2

Daten der Jahre 2007-2018 wurden im standardisierten, harmonisierten HBM4EU-Datenformat für die nachstehenden Stoffe und Metabolite bereitgestellt:

- ▶ DINCH- und DPHP-Metabolite, Quecksilber, Arsen, Glyphosat und AMPA, Pyrrolidon-Metabolite sowie Benzophenone analysiert in 24-h Sammelurin
- ▶ Blei und Quecksilber analysiert in Vollblut

Verwertung

Beitrag zur Bestandsaufnahme und Auswertung der Schadstoffbelastung der Bevölkerung in der Europäischen Union.

Website der HBM4EU Initiative: <https://www.hbm4eu.eu/>

Nächste Schritte

Datenbereitstellung für weitere HBM4EU-Forschungsfragen

3.4 Information Platform for Chemical Monitoring data (IPCHeM)

Datenbereitstellung für IPCHeM

Umweltbundesamt

Seit 2015 stellt die Umweltprobenbank ihre gesamten öffentlich zugänglichen Umwelt- und Humandaten IPCHeM zur Verfügung. Die zugehörigen Metadaten und Daten sind unter dem Acronym „ESB-UBA“ zu finden. 2020 wurde IPCHeM eine Datenaktualisierung bereitgestellt.

<https://ipchem.jrc.ec.europa.eu/RDSIdiscovery/ipchem/index.html#showmetadata/ESB-UBA>).

Die HBM4EU-Initiative „Koordinierung und Förderung des Humanbiomonitorings in Europa“ ist mit den im Projekt erhobenen Meta-Daten ebenfalls in IPCHeM vertreten. Die Umweltprobenbank, als beteiligtes Untersuchungsprogramm der HBM4EU-Initiative, hat ihr Human-Untersuchungsprogramm und die projektrelevanten Daten inklusive Zusatzinformationen aus den Fragebögen beschrieben. Diese Metadaten sind als Teil des HBM4EU-Projekts gekennzeichnet und seit Herbst 2018 unter dem Acronym „ESB“ in IPCHeM unter <https://ipchem.jrc.ec.europa.eu/RDSIdiscovery/ipchem/index.html#showmetadata/ESB> verfügbar. Die Metadaten werden laufend aktualisiert.

In beiden Metadaten-Profilen „ESB“ und „ESB-UBA“ wird jeweils auf das andere Profil hingewiesen. Eine Übersicht aller verfügbaren Datensammlungen in HBM4EU findet sich hier: https://ipchem.jrc.ec.europa.eu/hbm4eu_overview.html

Ursprünglich war in HBM4EU die Sammlung und Darstellung der nationalen Analyse-Daten in IPCHeM vorgesehen. Aus Gründen des Datenschutzes konnte dies jedoch nicht umgesetzt werden. Die Analyse-Daten sind nun neben der Darstellung auf [umweltprobenbank.de](https://www.hbm4eu.eu/eu-hbm-dashboard/) auf der HBM4EU Seite unter <https://www.hbm4eu.eu/eu-hbm-dashboard/> zu sehen.

Verwertung

Verbreitung der Untersuchungsergebnisse der Umweltprobenbank auf der Webseite <https://ipchem.jrc.ec.europa.eu/>

Nächste Schritte

Aktualisierung der Datenlieferung in 2021

3.5 Datenlieferung an die Meeresumweltdatenbank (MUDAB)

Jährliche Berichterstattung für das Bund/Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee (BLMP)

UBA Datenlieferung

Die Umweltprobenbank ist als Messlabor im Bund/Länder-Messprogramm Meeresumwelt beteiligt. Die jährliche Datenlieferung erfolgt an die Meeresumweltdatenbank (MUDAB), die die zentrale Datenbank des Bund/Länder-Messprogramms für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee (BLMP) ist.

Für das Berichtsjahr 2019 wurden die aggregierten Proben- und Analyse-Daten aus dem marinen Bereich - Silbermöwe, Aalmutter und Miesmuschel - für die MUDAB-Datenschnittstelle aufbereitet und geliefert.

Verwertung

In der MUDAB werden von diversen Institutionen in der Regel einmal jährlich geprüfte Messdaten zu den Messprogrammen von OSPAR und HELCOM abgelegt und dann an den ICES (Kopenhagen) übertragen. Die Messdaten unterstützen die Berichterstattung zur Umsetzung der Meeresstrategierahmenrichtlinie. Die Europäische Umweltagentur hat über den ICES direkten Zugang zu den relevanten Daten der MUDAB.

Nächste Schritte

Routinemäßige Datenlieferung für das Berichtsjahr 2020

4 Quellenverzeichnis

Bolt, H.M., Degen, G.H., Dorn, S.B., Plottner, S. and Harth, V. 2006. Genotoxicity and potential carcinogenicity of 2,4,6-TNT trinitrotoluene: structural and toxicological considerations. *Rev Environ Health* 21(4), 217-228.

Böttcher, C., Knobloch, T., Rühl, N.P., Sternheim, J., Wichert, U., Wöhler, J. 2011 Munitionsbelastung der deutschen Meeresgewässer-Bestandsaufnahme und Empfehlungen.

Bünning, T.H., Strehse, J.S., Hollmann, A.C., Böttcher, T. and Maser, E. 2021. A Toolbox for the Determination of Nitroaromatic Explosives in Marine Water, Sediment, and Biota Samples on Femtogram Levels by GC-MS/MS. *Toxics* 9(3), 60.

Sabbioni, G. and Rumler, R. 2007. Biomonitoring of workers cleaning up ammunition waste sites. *Biomarkers* 12(6), 559-573.

OECD, 2018. Toward a New Comprehensive Global Database of per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs): Summary Report on Updating the OECD 2007 list of per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs). ENV/JM/MONO(2018)7. OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management No. 39, Organization for Economic Cooperation and Development - Environment Directorate, Paris, France, 2018.

Houtz, E.F., Sedlak, D.L., 2012. Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environ Sci Technol* 46, 9342–9349. <https://doi.org/10.1021/es302274g>.

Jewell KS, Kunkel U, Ehlig B, Thron F, Schlüsener M, Dietrich C, Wick A, Ternes TA, 2020. Comparing mass, retention time and tandem mass spectra as criteria for the automated screening of small molecules in aqueous environmental samples analyzed by liquid chromatography/quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom.* 4(1):e8541. doi: 10.1002/rcm.8541

Köppe T, Jewell KS, Dietrich C, Wick A, Ternes TA, 2020. Application of a non-target workflow for the identification of specific contaminants using the example of the Nidda river basin. *Water Res.* 178:115703. doi: 10.1016/j.watres.2020.115703. Epub 2020 Apr 2