

TEXTE

119/2022

Umweltprobenbank des Bundes

Bericht für das Jahr 2021

von:

Jan Koschorreck, Andrea Körner
UBA FG II 2.4 Binnengewässer

Till Weber, Maria Rüther
UBA FG II 1.2 Toxikologie, gesundheitsbezogene Umweltbeobachtung

Alexander Badry, Regine Nagorka, Jörg Wellnitz
UBA FG II 2.5 Labor für Wasseranalytik

Ulrike Pirntke
UBA FG II 2.3 Meeresschutz

Susanne Schmidt, Maren Ahting, Christiane Meier, Korinna Ziegler
UBA FG IV 1.2 Biozide

Gabriele Hoffmann
UBA FG III 1.4 Stoffbezogene Produktfragen

Henrik Krehenwinkel
Universität Trier

Martin Paulus, Julian Hans, Isabell Junk, Roland Klein, Diana Teubner
Universität Trier

Robin Schütz
Universität Duisburg-Essen

Bernd Göckener
Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie

Georg Dierkes, Kevin Jewell, Arne Wick
Bundesanstalt für Gewässerkunde

Herausgeber:
Umweltbundesamt

TEXTE 119/2022

Umweltprobenbank des Bundes

Bericht für das Jahr 2021

von

Jan Koschorreck, Andrea Körner
UBA FG II 2.4 Binnengewässer

Till Weber, Maria Rüter
UBA FG II 1.2 Toxikologie, gesundheitsbezogene
Umweltbeobachtung

Alexander Badry, Regine Nagorka, Jörg Wellmitz
UBA FG II 2.5 Labor für Wasseranalytik

Ulrike Pirntke
UBA FG II 2.3 Meeresschutz

Susanne Schmidt, Maren Ahting, Christiane Meier,
Korinna Ziegler
UBA FG IV 1.2 Biozide

Gabriele Hoffmann
UBA FG III 1.4 Stoffbezogene Produktfragen

Henrik Krehenwinkel
Universität Trier

Martin Paulus, Julian Hans, Isabell Junk, Roland Klein,
Diana Teubner
Universität Trier

Robin Schütz
Universität Duisburg-Essen

Bernd Göckener
Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte
Ökologie

Georg Dierkes, Kevin Jewell, Arne Wick
Bundesanstalt für Gewässerkunde

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

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

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

Abschlussdatum:

Dezember 2022

Redaktion:

Fachgebiet II 2.4
Jan Koschorreck

Publikationen als pdf:

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

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Januar 2023

Kurzbeschreibung: Umweltprobenbank des Bundes

Dieser Bericht fasst die wesentlichen Arbeiten der Umweltprobenbank des Bundes im Jahr 2021 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 2021.

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.....	10
Zusammenfassung.....	11
Summary	12
1. Human-Biomonitoring.....	13
1.1 Aktuelle Projekte zu bspw. Mykotoxinen und Pflanzenschutzmitteln	13
1.2 Human-Biomonitoring von CIT/MIT.....	14
1.3 Human-Biomonitoring von Geraniol.....	15
1.4 Human-Biomonitoring von Blei und Quecksilber	17
1.5 Human-Biomonitoring von Chlorpyrifos – Vergleich auf europäischer Ebene.....	20
2. Umweltbeobachtung.....	22
2.1 Probenahme.....	22
2.1.1 Biota Probenahme	22
2.2 Aktuelle chemische Untersuchungen	25
2.2.1 Divergierende Trends für Weichmacher im Innenraum und in Oberflächengewässern	26
2.3 Retrospektive Screening-Untersuchung auf Biozide in Schwebstoffen an urbanen Standorten	27
2.4 Non-Target Screening in Umweltproben.....	31
2.4.1 Non-Target Screening in Schwebstoff- und Biotaprobe.....	32
2.4.2 Non-Target Screening für die Umweltüberwachung der Zukunft.....	38
2.5 Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen.....	41
2.5.1 Summarische PFAS-Untersuchungen in Bodenproben	42
2.5.2 Umweltprobenbank Routineanalytik für PFAS	44
2.5.3 SumPFAS - Besorgniserregenden neuen per- und polyfluorierten Alkylverbindungen auf der Spur	48
2.5.4 Trifluoressigsäure in Baumblättern und -nadeln der Umweltprobenbank	51
2.6 Datenlieferung an die Meeresumweltdatenbank (MUDAB)	53
2.7 Nutzung mariner Proben der Umweltprobenbank für die Berichterstattung zur Umsetzung der EU Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (MSRL), Deskriptor 9 (Schadstoffbelastung)	53
3. Beobachtung der biologischen Vielfalt	55
3.1 TrendDNA – Etablierung neuer Routineverfahren für die Beobachtung der biologischen Vielfalt.....	56

3.1.1	Projekte mit terrestrischen Proben	56
3.1.2	DNA-Metabarcoding von Schwebstoffproben.....	62
3.1.3	Muscheln als Umwelt DNA-Sammler.....	67
3.1.4	Metabarcoding Blasentang assoziierter Tiere	70
3.2	ECOsoil 4.0	72
3.3	Evolutionäre Genomik der Aalmutter.....	72
3.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	73
4.	Webseite und Datenlieferungen	74
3.5	Inhalt und Pflege des öffentlichen Web Auftritts	74
3.6	Information Platform for Chemical Monitoring data (IPChem).....	75
3.7	HBM4EU – Koordinierung und Förderung des Human-Biomonitoring in Europa	76
3.8	Beschränkung der Stoffgruppe PFAS unter REACH.....	79
3.9	Burdon 2020 - Die Krankheitslast in Deutschland und seinen Regionen.....	80
3.10	LIFE APEX – ein europaweites Demonstrationsprojekt	80

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Die Konzentration von N-Methylmalonamsäure (NMMA) in 24h-Urinproben der Studierenden der Universität Münster. ...14
Abbildung 2	Konzentration von 8-Carboxygeraniol in 24h-Urinproben der Studierenden der Universität Münster.16
Abbildung 3	Konzentration von Blei in Vollblutproben der Studierenden der Universität Münster.18
Abbildung 4	Konzentration von Quecksilber in 24h-Urinproben der Studierenden der Universität Münster.19
Abbildung 5	Aalmutter (<i>Zoarces viviparus</i>) – der einzig lebendgebärende Fisch der deutschen Küstengewässer.....23
Abbildung 6	Blasentang (<i>Fucus vesiculosus</i>)23
Abbildung 7	Entwicklung des proportionalen Anteils taxonomischer Gruppen in Blasentangproben von Eckwarderhörne 1985 bis 2020.....24
Abbildung 8	Weichkörpergewicht Miesmuscheln 2000 bis 2021 Sylt-Römö-Watt.....24
Abbildung 9	Schalenlängen Miesmuscheln 2000 bis 2021 Darßer Ort (Ostsee).....25
Abbildung 10	Weichmacher in Umwelt- und Innenraumproben; Umwelt: Schwebstoffe der Umweltprobenbank und Hausstaub des deutschen Umweltsurvey (GERES)26
Abbildung 11	Übersicht über die gemessenen Konzentrationen ausgewählter Biozide in Schwebstoffen an sieben Probenahmestandorten der Umweltprobenbank30
Abbildung 12	Vergleich Screening und Target-Methode für PCBs per GC-MS in Schwebstoffen von Koblenz, Rhein33
Abbildung 13	Vergleich Screening und Target-Methode für Aliskiren per LC-MS in Schwebstoffen von Koblenz, Rhein33
Abbildung 14	Intensität des 6PPD-Chinons in Schwebstoffproben aus Rhein, Saar und Elbe34
Abbildung 15	Das Arzneimittel Aliskiren in Schwebstoffen des Rhein (Weil, Iffezheim, Koblenz, Bimmen)35
Abbildung 16	Mit LC-HRMS Verfahren ermittelte Intensitäten verschiedener Organophosphate in Schwebstoffen von 2018.....36
Abbildung 17	Intensitätsverlauf verschiedener Organophosphat-Flammschutzmittel in Schwebstoffen von 2006-2015 am Standort Barby (Elbe)37
Abbildung 18	Stoffrecherche in Non-Target Screening Daten40
Abbildung 19	Anzahl detektierter Signale in einer Wasserprobe.....41
Abbildung 20	Einzelstoff- und summarische (TOP Assay) PFAS Untersuchungen in Böden (Oberste Bodenschicht, Probenahmeflächen Solling, Harz und Leipzig)43

Abbildung 21	Brassenfilet, Target-Untersuchung der PFAS Einzelstoffe.....	45
Abbildung 22	Brassenfilet, dTOPA -Untersuchung der PFAS Belastung.....	46
Abbildung 23	Vergleich der Ergebnisse aus Einzelstoffanalytik und dTOP- Assay (jeweils Summen aller Perfluoralkylsäuren) in der Mischprobe mit ausgewählten Einzelfischen sowie deren Mittelwert.....	47
Abbildung 24:	Trend für einzelne PFAS sowie PFAS Summenparameter (dTOP) in Schwebstoffen	49
Abbildung 25	Zeitliche Entwicklung der Trifluoracetat-Gehalte in Blättern der Pyramidenpappel für untersuchte Probenahmegebiete	51
Abbildung 26	Zeitliche Entwicklung der Trifluoracetat-Gehalte in Blättern der Rotbuche für untersuchte Probenahmegebiete	52
Abbildung 27	Räuber-Beutebeziehung zwischen Wirtsorganismus und parasitoider Art	57
Abbildung 28	Entwicklung der Sequenzzahlen für eine invasive Milbenart in Buchenblättern.....	57
Abbildung 29	Exemplarisch dargestellte Homogenisierung der Arthropoden Lebensgemeinschaften in Bäumen	58
Abbildung 30	Nichtmetrische multidimensionale Skalierung der taxonomischen Zusammensetzung der Insektengemeinschaften in Baumproben	59
Abbildung 31	Nichtmetrische multidimensionale Skalierung der taxonomischen Zusammensetzung der Blatt assoziierten Pilze und Arthropoden.....	59
Abbildung 32	Zusammensetzung der mit Metabarcoding nachgewiesenen Taxa aus Regenwürmern sowie ihrem Kot.....	61
Abbildung 33	Anzahl der Arten, die aus einer Wurmprobe der Umweltprobenbank aus dem Saarland von 1993 aus Wurm- Körper und Wurm-Kot nachgewiesen werden können.....	62
Abbildung 34	Anzahl detektierter Fischarten im Rhein (Weil (W), Koblenz (K) und Bimmen (B)).....	64
Abbildung 35	Hauptkoordinatenanalyse der einzelnen Rheinstandorte für Fische	65
Abbildung 36	Hauptkoordinaten Analyse (Principle Coordinate Analysis, PCoA) für die Fischzönosen von Weil, Bimmen und Koblenz in den Jahren 2005, 2010 und 2016	65
Abbildung 37	Hauptkoordinaten Analyse der wirbellosen Lebensgemeinschaften am Rhein von 2005, 2020, 2016.....	66
Abbildung 38	Hauptkoordinaten Analyse der wirbellosen Lebensgemeinschaften am Rhein von 2005, 2020, 2016.....	66
Abbildung 39	Hauptkoordinatenanalyse für die jährliche und räumliche Verteilung wirbelloser Lebensgemeinschaften am Rhein.....	67

Abbildung 40:	Vergleiche der Umwelt DNA Daten der Wasser- und Muschelproben.....	68
Abbildung 41	Metabarcoding Daten zur taxonomischen Zusammensetzung von Plankton aus Miesmuschelproben	68
Abbildung 42	Zeitliche und räumliche Darstellung der Artenzahl des eukaryotischen Phytoplanktons von Eckwarderhörne und Sylt	69
Abbildung 43	Zeitliche Entwicklung dreier Seepocken Arten in Miesmuscheln der Insel Sylt	70
Abbildung 44	Metabarcoding Daten für Metazoen in Blasentang	71
Abbildung 45	Zeitliche und räumliche Vergleiche der Nachweise der Metazoen im Blasentang	71
Abbildung 46	Populationsgenetische Daten für Aalmutter der Nord- und Ostsee	73

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Übersicht der detektierten bioziden Wirkstoffe via Target-Analytik (T) oder Suspect Screening (S, identifiziert über eine BfG-interne Spektren-Datenbank) an verschiedenen Standorten.....	28
Tabelle 2	Seit 2021 hinzugekommene Analyse-Daten retrospektiver Untersuchungen für die Internet Recherche	74

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

Das im Jahr 2020 entwickelte Hygienekonzept zur Corona-konformen Probenahme kam in 2021 erfolgreich zur Anwendung

Probenahme und Archivbetrieb Humanproben, Fraunhofer IBMT, Routineanalytik, Institut und Poliklinik für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin (IPASUM), UBA HBM-Labor II 1.3

Nachdem pandemiebedingt in 2020 die Probenahmen in Halle/Saale, Greifswald und Ulm ausfallen mussten, konnten durch die Anwendung eines ausführlichen Hygienekonzeptes in 2021 alle vier Probenahmen ohne Probleme durchgeführt werden.

Die anhaltende Pandemiesituation stellt besondere Anforderungen an die Durchführung der Probenahmen. Das Schutz- und Hygienekonzept setzt die notwendigen AHAL-Regeln (Abstand, Hygiene, Alltagsmasken, Lüften) um und wurde durch Antigenschnelltests für alle Mitarbeitenden und Teilnehmenden erweitert. Somit konnte die maximale Minimierung eines Infektionsrisikos für alle Beteiligten ermöglicht werden.

Die neuen Abläufe fügen sich gut in die bereits vorhandenen Strukturen ein und ermöglichen die weitere Umsetzung für die anhaltende Pandemie.

Die Probenahme 2021 konnte sehr erfolgreich mit insgesamt 501 Teilnehmenden (125 aus Münster, 126 aus Halle/Saale, 130 aus Greifswald und 120 aus Ulm) abgeschlossen werden.

Die Routineanalytik der 24h-Urinproben wurde durch das UBA Labor, die Analytik der Blut- und Blutplasmaproben durch das IPASUM durchgeführt.

1.1 Aktuelle Projekte zu bspw. Mykotoxinen und Pflanzenschutzmitteln

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

Begleitforschungsprojekte durchgeführt durch ABF GmbH, Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA), Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), IPASUM

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 Mykotoxinen (Deoxynivalenol), Antioxidantien (Ethoxyquin), Industriechemikalien (Nonylphenol), Vulkanisationsbeschleuniger (2-MBT), UV-Filter (4-MBC) und Pflanzenschutzmitteln untersucht.

Auch in diesem Jahr ermöglicht die Nutzung neu entwickelter HBM-Methoden aus der Kooperation zwischen Bundesministerium für Umwelt (BMUV) und dem Verband der chemischen Industrie (VCI) die Generierung bisher einzigartiger Daten (bspw. zur Ethoxyquin-Belastung in Deutschland).

1.2 Human-Biomonitoring von CIT/MIT

Die allgemeine Verwendung von CIT/MIT in bspw. Körperpflege- und Reinigungsmitteln spiegelt sich in der Belastung der Studierenden wider.

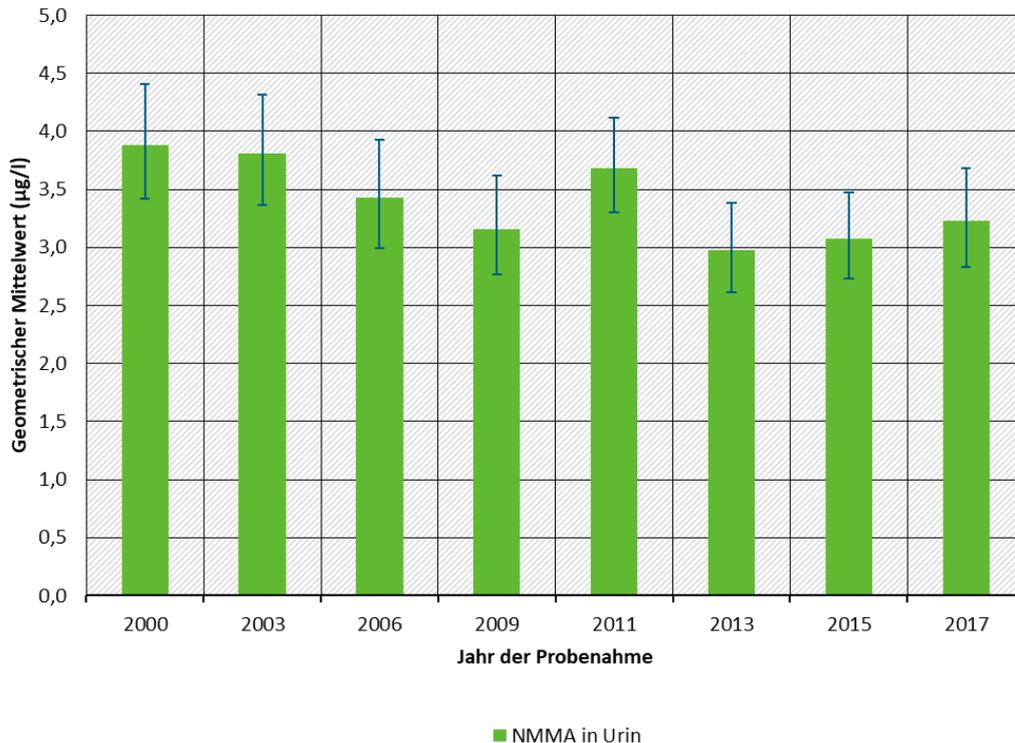
Begleitforschung Nr. 89439, Institut für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin der RWTH Aachen

5-chlor-2-methylisothiazolinon (CIT) und Methylisothiazolinon (MIT) werden aufgrund ihrer antimikrobiellen Wirkung als Konservierungsmittel in Körperpflege- und Reinigungsmitteln sowie in Industrieprodukten (z.B. Farben) eingesetzt. Eine Belastung der Allgemeinbevölkerung ist somit sehr wahrscheinlich. Besonders aufgrund ihres sensibilisierenden Potentials war es notwendig zu untersuchen ob bisherige Regulierungen der Verwendung der Substanzen eine Auswirkung auf die innere Belastung der Teilnehmenden haben.

Im Rahmen der BMUV/VCI Kooperation zur Entwicklung neuer HBM Methoden wurde eine Methode zur Bestimmung des gemeinsamen Metaboliten beider Verbindungen [N-Methylmalonamsäure (NMMA)] entwickelt und in Proben der UPB angewandt.

Insgesamt wurden 480 24h-Urinproben der UPB aus den Jahren 2000, 2003, 2006, 2009, 2011, 2013, 2015 und 2017 untersucht. Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse der NMMA Bestimmung:

Abbildung 1 Die Konzentration von N-Methylmalonamsäure (NMMA) in 24h-Urinproben der Studierenden der Universität Münster.



Quelle: eigene Darstellung, UBA

Während die gemessene Konzentration über die Jahre eine leichte Abnahme zeigen, weisen Berechnungen zur täglichen Aufnahme eher eine konstante Belastung bzw. sogar eine leicht steigende Exposition in den am höchsten belasteten Proben über die Jahre (95. Perzentil).

Da durch die Bestimmung von NMMA nicht zwischen der Exposition gegenüber CIT oder MIT unterschieden werden kann, wurde weiterführend eine Methode zur Bestimmung des Mercaptursäuremetaboliten „M-12“ entwickelt und zunächst nur in den Proben des Jahres 2013 angewandt. Zukünftige Untersuchungen müssen abgewartet werden, um mehr über die Ausgangssubstanz der gemessenen NMMA-Belastung aussagen zu können. Die Unterscheidung der Substanzen ist wichtig, da unterschiedliche Regulationen für MIT bzw. Mischungen aus CIT/MIT bestehen.

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

Verwertung

Thomas Schettgen, Jens Bertram, Till Weber, Thomas Kraus, Marike Kolossa-Gehring
Quantification of a mercapturate metabolite of the biocides methylisothiazolinone and chloromethylisothiazolinone (“M-12”) in human urine using online-SPE-LC/MS/MS, 2021
<https://doi.org/10.1039/d1ay00183c>

Thomas Schettgen, Maria Rütter, Till Weber, Thomas Kraus, Marike Kolossa-Gehring
N-methylmalonic acid (NMMA) as metabolite of methylisothiazolinone and methylchloroisothiazolinone in 24-h urine samples of the German Environmental Specimen Bank from 2000 to 2017 – exposure and time trends, 2020
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125743>

1.3 Human-Biomonitoring von Geraniol

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

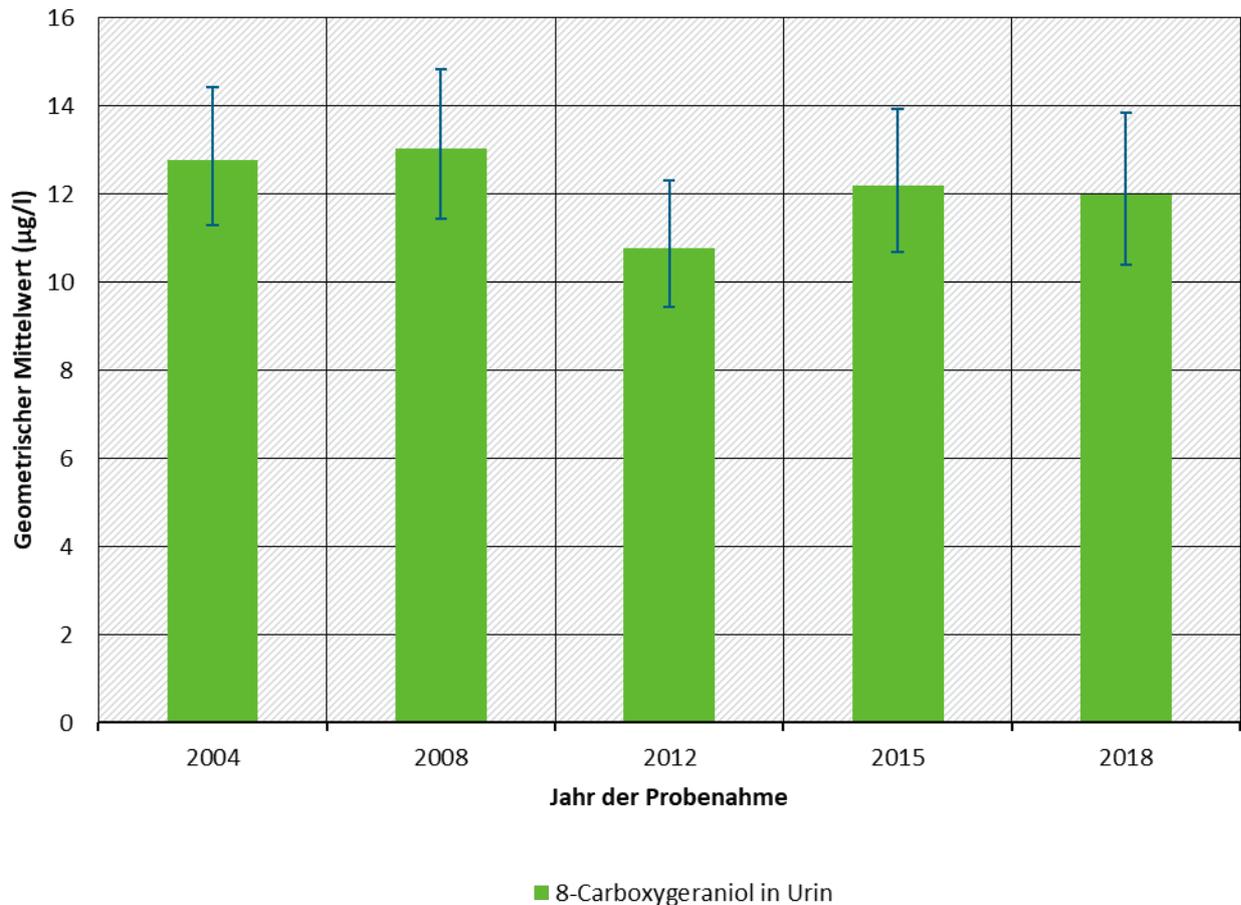
Begleitforschung Nr. 126968, ABF GmbH

Geraniol findet als Duftstoff in einer großen Anzahl an Pflegeprodukten, Kosmetika, Haushalts- und Reinigungsmitteln Anwendung. Geraniol ist als Kontaktallergen beschrieben und als hautsensibilisierend eingestuft. Aus diesem Grund muss die Verwendung von Geraniol auf der Verpackung gekennzeichnet werden. Die weit verbreitete Verwendung in Produkten des täglichen Gebrauchs führt sehr wahrscheinlich zu Belastung der Allgemeinbevölkerung.

Im Rahmen der BMUV/VCI Kooperation zur Entwicklung neuer HBM Methoden wurde eine Methode zur Bestimmung von 8-Carboxygeraniol und Hildebrandtsäure (den Hauptmetaboliten von Geraniol) entwickelt. Diese Methode wurde im Rahmen der Untersuchungen nun zum ersten Mal in Proben der Umweltprobenbank angewandt. Insgesamt wurden 250 24h-Urinproben der UPB aus den Jahren 2004, 2008, 2012, 2015 und 2018 untersucht.

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der 8-Carboxygeraniol-Bestimmung:

Abbildung 2 Konzentration von 8-Carboxygeraniol in 24h-Urinproben der Studierenden der Universität Münster.



Quelle: eigene Darstellung, UBA

8-Carboxygeraniol konnte in allen untersuchten Proben nachgewiesen werden.

Über den untersuchten Zeitraum zeigte sich eine eher gleichbleibende Belastung der Proben mit einer leichten Tendenz zu sinkenden Konzentrationen.

In frühen Messjahren konnte eine erhöhte Ausscheidung für weibliche Teilnehmende nachgewiesen werden. Dieser Unterschied war für die Jahre 2015 und 2018 jedoch nicht mehr nachweisbar.

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

Verwertung

Nikola Pluym, Markus Stöckelhuber, Till Weber, Gerhard Scherer, Max Scherer, Marike Kolossa-Gehring

Time trend of the exposure to geraniol in 24-h urine samples derived from the German Environmental Specimen Bank from 2004 to 2018, 2022

<https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2021.113880>

1.4 Human-Biomonitoring von Blei und Quecksilber

Das HBM von Blei und Quecksilber zeigen über mehrere Jahrzehnte die Wirksamkeit der Schutzmaßnahmen zur menschlichen Exposition

Routinemessungen der UPB: Universität Münster (bis 2011), IPASUM

Erarbeitung der Publikationen: Fraunhofer IBMT

Die Toxizität von Blei und Quecksilber ist schon seit vielen Jahren bekannt. Dennoch ist das Monitoring der Verbindungen in Mensch und Umwelt weiterhin von hoher Bedeutung. Beide Verbindungen wurden, neben insgesamt 16 weiteren Stoffen und Stoffgruppen, im Rahmen der europäischen Human-Biomonitoring Initiative (HBM4EU) als Stoffe mit höchster Priorität ausgewählt.

Unter anderem wurde dies als Anlass genommen die im Rahmen der Routinemessungen der UPB entstandenen Daten zur Blei- und Quecksilberbelastung der Studierenden ausführlich in Kombination mit den vorhandenen Fragebogendaten auszuwerten.

Mit einem Beobachtungszeitraum von mittlerweile mehr als 40 Jahren ist die UPB Zeitreihe zu Blei in Blut der Studierenden in Münster die längste laufende Messung der UPB.

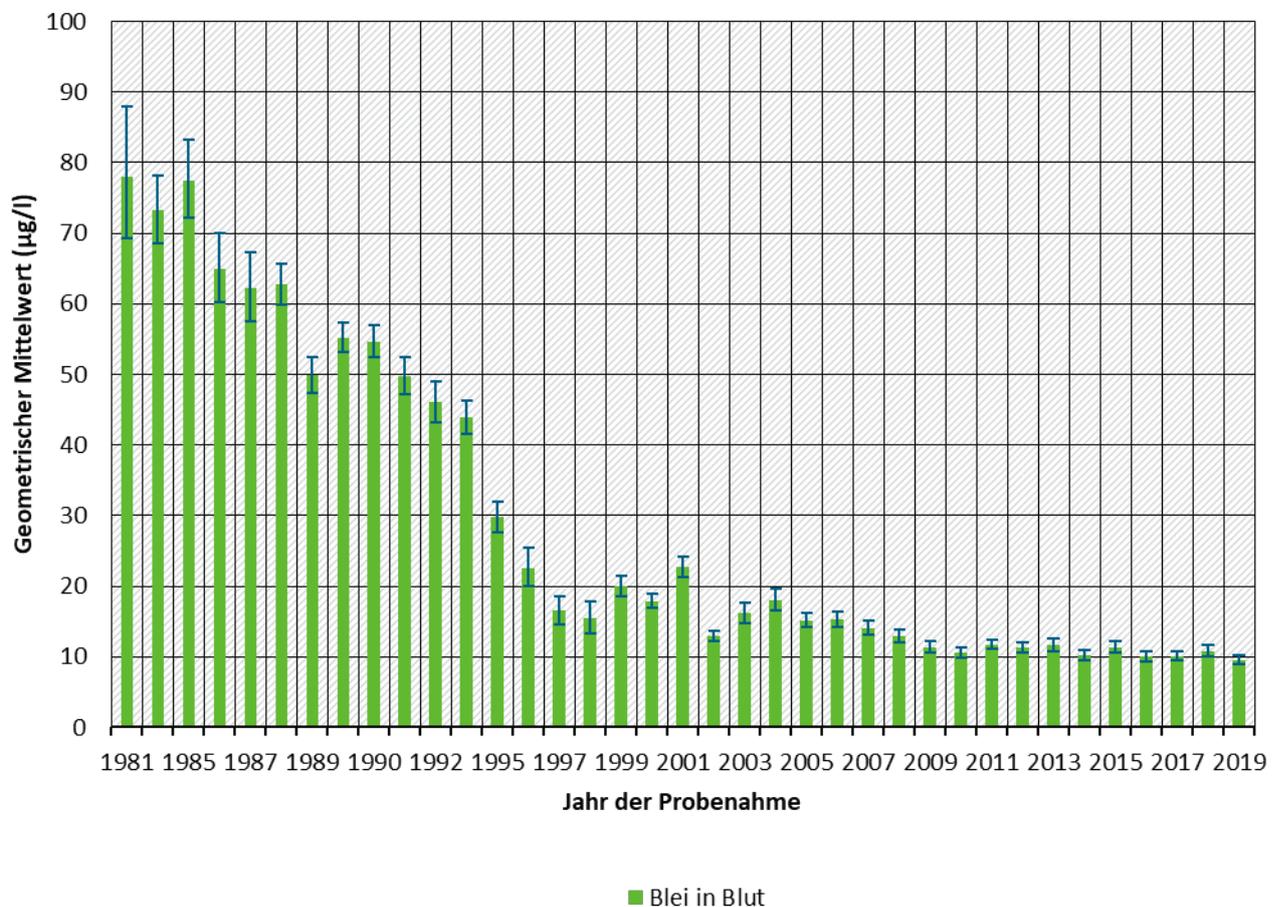
Wie Abbildung 3 zeigt, führten die Maßnahmen zur Verringerung der Bleiexposition des Menschen (bspw. Benzin-Bleigesetz und Erniedrigung der Bleiwerte in Trinkwasser) zwischen 1981 und 2010 zu einer Reduktion des Gehaltes von Blei in Blut der Studierenden in Münster um mehr als 85%. Die Standorte Halle/Saale, Greifswald und Ulm zeigten einen ähnlichen Trend.

Neben der Luftverschmutzung [gezeigt anhand von Daten des European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP)] konnten das Geschlecht, Zigaretten- und Alkoholkonsum und die Wohnsituation als Einflussfaktoren für die Bleibelastung bestätigt werden.

Die Reduktion der Belastung ist ein gutes Zeichen, jedoch kein Grund zur Entwarnung: da Blei auch in sehr geringen Konzentrationen negative Gesundheitseffekte hervorrufen kann, muss die Exposition der Menschen weiterhin beobachtet und wenn möglich weiter reduziert werden. Besonders bei Kindern und schwangeren Frauen ist ein Risiko aufgrund der fehlenden Grenzwerte zur Bleibelastung nicht auszuschließen.

Das nach 2010 anhaltende Plateau der Belastung ist ein Hinweis darauf, dass bisher implementierte Reduktionsmaßnahmen anscheinend ihren maximalen Effekt erzielt haben und weitere Möglichkeiten zur Reduktion der Blei Exposition gefunden werden müssen.

Abbildung 3 Konzentration von Blei in Vollblutproben der Studierenden der Universität Münster.



Quelle: eigene Darstellung, UBA

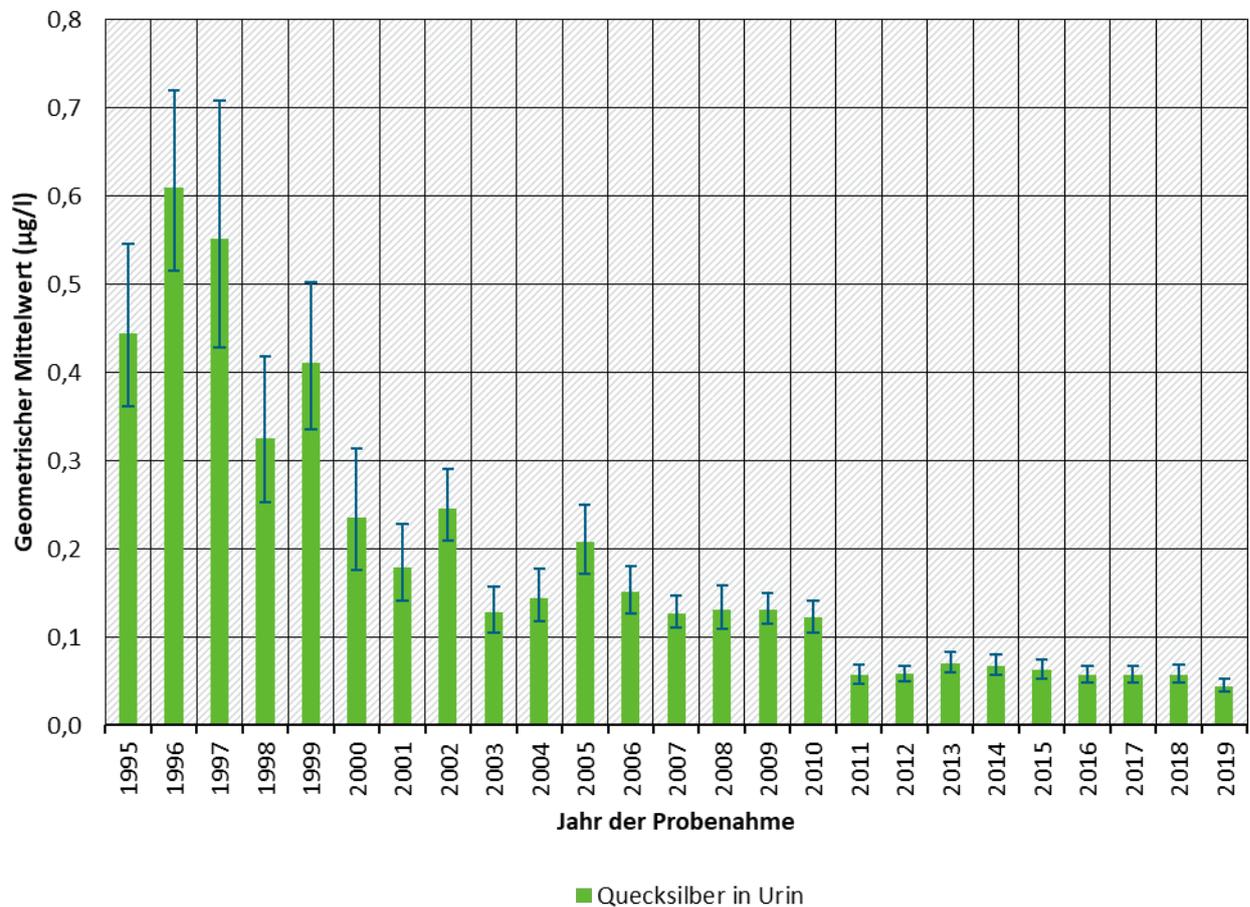
Auch für Quecksilber kann in den Proben der Münsteraner Studierenden eine Abnahme der Belastung um mehr als 85% gezeigt werden (Vergleich 1996 zu 2019; Abbildung 4). Haupteinflussfaktoren für die Quecksilberbelastung sind neben Amalgamfüllungen und Fisch und Seafood, auch das Alter und Geschlecht der Teilnehmenden und die Luftverschmutzung am Wohnort.

Die Reduktion der Konzentrationen von Quecksilber in Urin (welches den Biomarker für anorganisches Quecksilber darstellt) ist in erster Linie der reduzierten Verwendung von Amalgamfüllungen zuzuschreiben.

Auch hier zeigt sich, dass die Maßnahmen zur Verringerung der Verschmutzung und der Exposition durch Quecksilber zu einer starken Abnahme der Belastung mit anschließender Bildung eines Plateaus geführt haben.

Da Quecksilber, wie Blei auch, ein natürlich vorkommendes Element ist, ist eine gewisse Belastung nicht zu verhindern. Aufgrund der hohen toxischen Wirkung ist es jedoch erstrebenswert Maßnahmen zur weiteren Reduktion der Quecksilberbelastung zu implementieren. Weiteres Monitoring der Belastung wird die Effektivität dieser Maßnahmen überprüfen können.

Abbildung 4 Konzentration von Quecksilber in 24h-Urinproben der Studierenden der Universität Münster.



Quelle: eigene Darstellung, UBA

Verwertung

Dominik Lermen, Till Weber, Thomas Göen, Martina Bartel-Steinbach, Frederik Gwinner, Sabine C. Mueller, André Conrad, Maria Rüther, Hagen von Briesen, Marike Kolossa-Gehring

Long-term time trend of lead exposure in young German adults – Evaluation of more than 35 Years of data of the German Environmental Specimen Bank

<https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2020.113665>

Martina Bartel-Steinbach, Dominik Lermen, Frederik Gwinner, Moritz Schäfer, Thomas Göen, André Conrad, Till Weber, Hagen von Briesen, Marike Kolossa-Gehring

Long-term monitoring of mercury in young German adults: Time trend analyses from the German Environmental Specimen Bank, 1995–2018

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112592>

1.5 Human-Biomonitoring von Chlorpyrifos – Vergleich auf europäischer Ebene

Erste Auswertungen zu HBM-Daten auf europäischer Ebene integrieren UPB Messungen

EU Horizon 2020 Projekt: The European Human Biomonitoring Initiative HBM4EU

Die Europäische Human-Biomonitoring Initiative (HBM4EU) setzt sich zum Ziel den Einsatz von Human-Biomonitoring auf europäischer Ebene zu harmonisieren, um wissenschaftsbasiert Risikomanagement und Politikberatung zur Chemikalienregulierung voran zu bringen.

Im Rahmen der *aligned studies* von HBM4EU wurden Proben aktueller europäischer Studien (mit Proben aus den Jahren 2014-2021) mit einheitlich qualitätsgesicherten analytischen Methoden untersucht und vorhandene Fragebogendaten mittels definiertem Codebook harmonisiert.

Für die hier beschriebene Untersuchung auf das Pestizid Chlorpyrifos wurden insgesamt 180 Proben der Umweltprobenbank aus den Jahren 2015, 2018 und 2020 untersucht und die Einzeldaten zur Auswertung den Partnern aus HBM4EU zur Verfügung gestellt.

Die Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln basiert häufig auf der Abschätzung der Belastung durch eine Berechnung basierend auf Messungen von Pestizidrückständen in Lebensmitteln in Kombination mit Standardernährungsdaten. Ein Vergleich der bisherigen Ansätze mit den Messungen in Proben der *aligned studies* hilft die theoretischen Werte mit der Realbelastung zu korrelieren und inhaltlich zu stützen.

In der hier durchgeführten Datenanalyse wurden Modelldaten basierend auf Messungen zu Chlorpyrifos-Rückständen in Lebensmitteln, in Kombination mit Ernährungsdaten, den in HBM4EU gemessenen HBM-Daten, zusammen mit Literaturdaten, gegenübergestellt. Chlorpyrifos bietet sich als Beispielsubstanz an, da in den letzten Jahren aufgrund der Neubewertung durch die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) eine sukzessive Reduktion der Verwendung erfolgte die final in einem Verbot der Substanz in 2020 endete.

Beide Ansätze zeigen im Vergleich eine starke Reduktion der Belastung der Bevölkerung mit Chlorpyrifos über die Zeit.

Die Auswertung zeigte, dass die Belastung der teilnehmenden *aligned studies* aus Frankreich und Island geringer als in den deutschen Proben war, während Proben aus Israel, Portugal und der Schweiz höhere Belastungen aufwiesen. Ein besorgniserregendes Risiko durch die Belastung der UPB Proben konnte zwar nicht bestätigt, aber in dem nachgewiesenen Konzentrationsbereich auch nicht verneint werden.

Die gelieferten Daten sind Bestandteil des unter 1.1 aufgeführten Projektes zur Bestimmung von Pflanzenschutzmitteln in Proben der UPB. Eine ausführliche Aufbereitung der in HBM4EU integrierten aktuellsten Daten der Zeitreihe in Kombination mit den weiteren retrospektiven Messungen zur Generierung einer Zeitreihe wird für das nächste Jahr angestrebt.

Verwertung

Jose V. Tarazona, Maria del Carmen González-Caballero, Mercedes de Alba-Gonzalez, Susana Pedraza-Diaz, Ana Cañas, Noelia Dominguez-Moruco, Marta Esteban-López, Irene Cattaneo, Andromachi Katsonouri, Konstantinos C. Makris, Thorhallur I. Halldorsson, Kristin Olafsdottir, Jan-Paul Zock, Jonatan Dias, Annelies De Decker, Bert Morrens, Tamar Berman, Zohar Barnett-Itzhaki, Christian Lindh, Liese Gilles, Eva Govarts, Greet Schoeters, Till Weber, Marike Kolossa-Gehring, Tiina Santonen, Argelia Castaño

Improving the Risk Assessment of Pesticides through the Integration of Human Biomonitoring and Food Monitoring Data: A Case Study for Chlorpyrifos, 2022

<https://doi.org/10.3390/toxics10060313>

2. Umweltbeobachtung

2.1 Probenahme

Auch unter Corona Bedingungen verliefen die Probenahmen, -aufbereitung und -lagerung für den Umweltteil der Umweltprobenbank in der Regel erfolgreich

Universität Trier, Umweltprobenbank-Projektgruppe Trier, Biota-Probenahme

Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), Referat G4: Radiologie, Schwebstoff Probenahme

Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie, Abteilung Elementanalytik und Umweltprobenbank

Auch im zweiten Pandemiejahr verliefen die Probenahmen durch die zahlreichen, aber insbesondere verschiedenen Hygieneauflagen in den einzelnen Bundesländern unter schwierigen Voraussetzungen. Dennoch konnten im Berichtsjahr 2021 alle Routineprobenahmen mit wenigen Ausnahmen nach den geltenden Vorschriften durchgeführt werden.

2.1.1 Biota Probenahme

Äußere Einflüsse wie Klima und invasive Arten zeigen Auswirkungen auf die marinen Probenarten.

Umweltprobenbank-Projektgruppe Trier, Biota-Probenahme

Wachstum der Aalmuttern in den marinen Probenahmegebieten

Seit 1994 findet jährlich an den drei Probenahmeflächen in Nord- und Ostsee die routinemäßige Entnahme von Aalmuttern statt. Über diesen langen Zeitraum wurde festgestellt, dass die Gewichte der Fische vom Darßer Ort (Ostsee), vom Transekt Varel-Mellum (Niedersächsisches Wattenmeer) sowie vom Hauptprielsystem Meldorfer Bucht (Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer) aller Altersgruppen einen negativen Trend aufweisen, wobei diese Entwicklung bei älteren Individuen ausgeprägter ist als bei jüngeren. Auch bei den Längen sind rückläufige Tendenzen zu beobachten, allerdings nicht so deutlich wie bei den Gewichten.

Als Ursache für das verschlechterte Wachstum werden verringerte Sauerstoffgehalte der Gewässer in Verbindung mit erhöhten Wassertemperaturen angenommen. Der Einfluss von Schadstoffen scheint dabei keine Rolle zu spielen, da der Hepatosomatische Index der Fische, der als Indikator für schadstoffbedingte Lebervergrößerungen herangezogen werden kann, keine positiven Trends erkennen lässt.

Abbildung 5 Aalmutter (*Zoarces viviparus*) – der einzig lebendgebärende Fisch der deutschen Küstengewässer



Quelle: Umweltprobenbank Projektgruppe Trier

Blasentang erfolgreich beprobt

Nachdem der Blasentang über einen längeren Zeitraum aus konzeptionellen Gründen nicht beprobt wurde, erlangt er aktuell aufgrund seiner wichtigen Lebensraumfunktion für die Fauna im Meer eine besondere Bedeutung. Damit kann er neben seiner Eigenschaft als Akkumulationsindikator gegenwärtig helfen, wichtige Fragen der Biodiversitätsforschung in marinen Ökosystemen zu beantworten (siehe auch Kapitel 3.1.4).

Abbildung 6 Blasentang (*Fucus vesiculosus*)

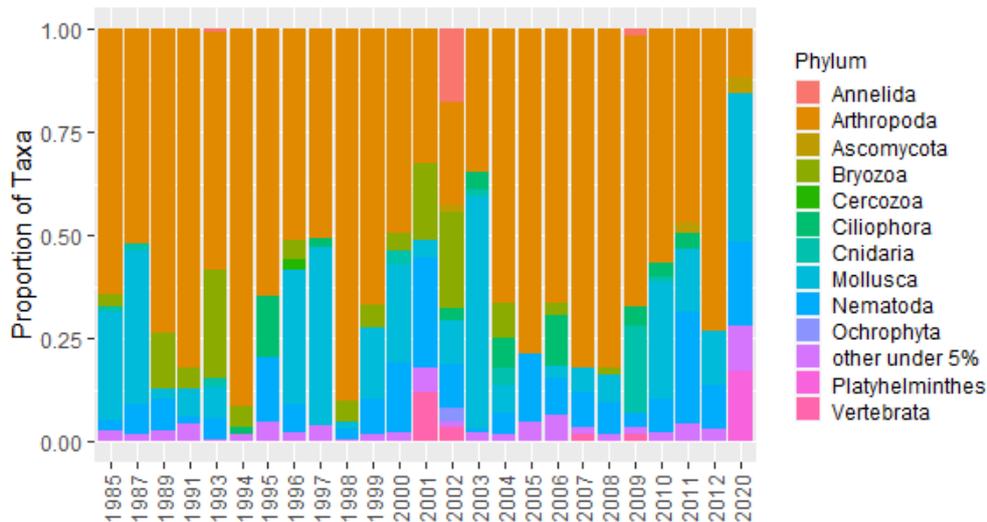


Quelle: Umweltprobenbank Projektgruppe Trier

In Pilotstudien an der Universität Trier wurde ein Protokoll entwickelt, mit dem die DNA der Fauna aus Tang-Mischproben der Umweltprobenbank isoliert und angereichert werden kann.

Die ersten Ergebnisse zeigen eine diverse Lebensgemeinschaft von mehr als 300 Arten verschiedener Tiergruppen, denen der Blasentang als Lebensraum dient.

Abbildung 7 Entwicklung des proportionalen Anteils taxonomischer Gruppen in Blasentangproben von Eckwarderhörne 1985 bis 2020



Quelle:

Umweltprobenbank Projektgruppe Trier

Darüber hinaus kann mit dem entwickelten Protokoll auch die bakterielle Gemeinschaft, die extreme Unterschiede zwischen den Probenahmeflächen an der Nord- und Ostsee aufweist, sehr gut untersucht werden.

Entwicklungen bei den Miesmuscheln

Auch die Miesmuschel wird seit Anfang der 90er Jahre in den drei marinen Probenahmegebieten der Umweltprobenbank gewonnen und untersucht.

Abbildung 8 Weichkörpergewicht Miesmuscheln 2000 bis 2021 Sylt-Römö-Watt



Quelle: Umweltbundesamt – UPB, 18.5.2022

Quelle: Umweltprobenbank Projektgruppe Trier

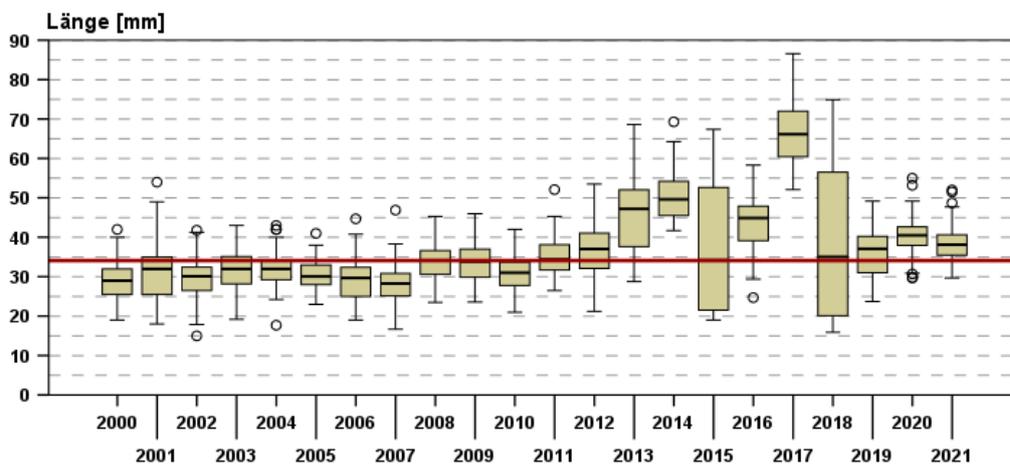
Bei den Muscheln der beiden Probenahmeflächen im Wattenmeer ist eine zeitliche Abnahme des Konditionsindizes zu beobachten. Dieser ergibt sich aus sinkenden Weichkörpergewichten bei

relativ gleichbleibenden (Schalen) Größen. Die Muscheln aus Sylt erreichen im Berichtsjahr bei den Weichkörpergewichten den absoluten Tiefstwert von 3,24 g gegenüber einem Höchstwert von 6,93 g im Jahr 2003. Gleichzeitig nimmt dagegen der Atemwassergehalt zu.

Als Ursache wird das Auftreten und der Konkurrenzdruck der invasiven Pazifischen Auster, die bereits 1991 erstmals auf Sylt entdeckt wurde, vermutet. Auch Joyce et al., (2021, Coexistence of the native mussel, *Mytilus edulis*, and the invasive *Pacific oyster*, *Crassostrea (Magallana) gigas*, does not affect their growth or mortality, but reduces condition of both species. *Hydrobiologia*, 848 (8), 859-1871) stellen fest, dass die Konkurrenz beider Muschelarten zwar nicht unbedingt ein verringertes Gesamtwachstum, aber geringere Konditionsindizes zur Folge haben können.

Die **Miesmuscheln der Ostsee** verweisen auf ein anderes Problem; hier liegt die UPB-Probenahme fläche in einer Zone, in der die beiden Arten *Mytilus edulis* (Gemeine Miesmuschel) und *Mytilus trossulus* (Pazifischen Miesmuschel) gemeinsam vorkommen und auch in geringer Weise hybridisieren. Vor allem in den Jahren 2012 bis 2019 zeigen die biometrischen Muschelparameter Länge, Breite, Höhe, Schalen- und Weichkörpergewicht starke Schwankungen.

Abbildung 9 Schalenlängen Miesmuscheln 2000 bis 2021 Darßer Ort (Ostsee)



Quelle: Umweltprobenbank Projektgruppe Trier

Es wird angenommen, dass sich die Umweltprobenbank-Jahresmischproben über die Zeitachse aus den beiden nah verwandten *Mytilus*-Arten zu unterschiedlichen sowie einem geringen Anteil von Hybriden zusammensetzen (Stuckas, H. et al., 2017: Combining hydrodynamic modelling with genetics: can passive larval drift shape the genetic structure of Baltic *Mytilus* populations? *Molecular Ecology* 26(10): 2765-2782). Da es während der Probenahme keine Möglichkeiten zur eindeutigen Unterscheidung der Taxa und ihrer Hybriden im Freiland anhand äußerer schalenmorphologischer Merkmale gibt, kann dieser Verdacht nur durch eine Genotypisierung anhand mehrerer diagnostischer Marker bestätigt werden.

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 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 für Proben einsetzen, die noch nicht zur Verfügung

standen, als die Proben gesammelt wurden, oder das Umweltproblem ignoriert wurde oder noch gar nicht bekannt war. Aktuelle Beispiele sind Summenparameter für Per- und Polyfluorierte Alkylverbindungen und 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 aktuellen Programm der Umweltprobenbank sind Biozide, UV Blocker, Weichmacher und Duftstoffe. Für diese Analyten sind Methoden erforderlich, die gezielt auf einzelne Analyten zugeschnitten und häufig sehr empfindlich sind.

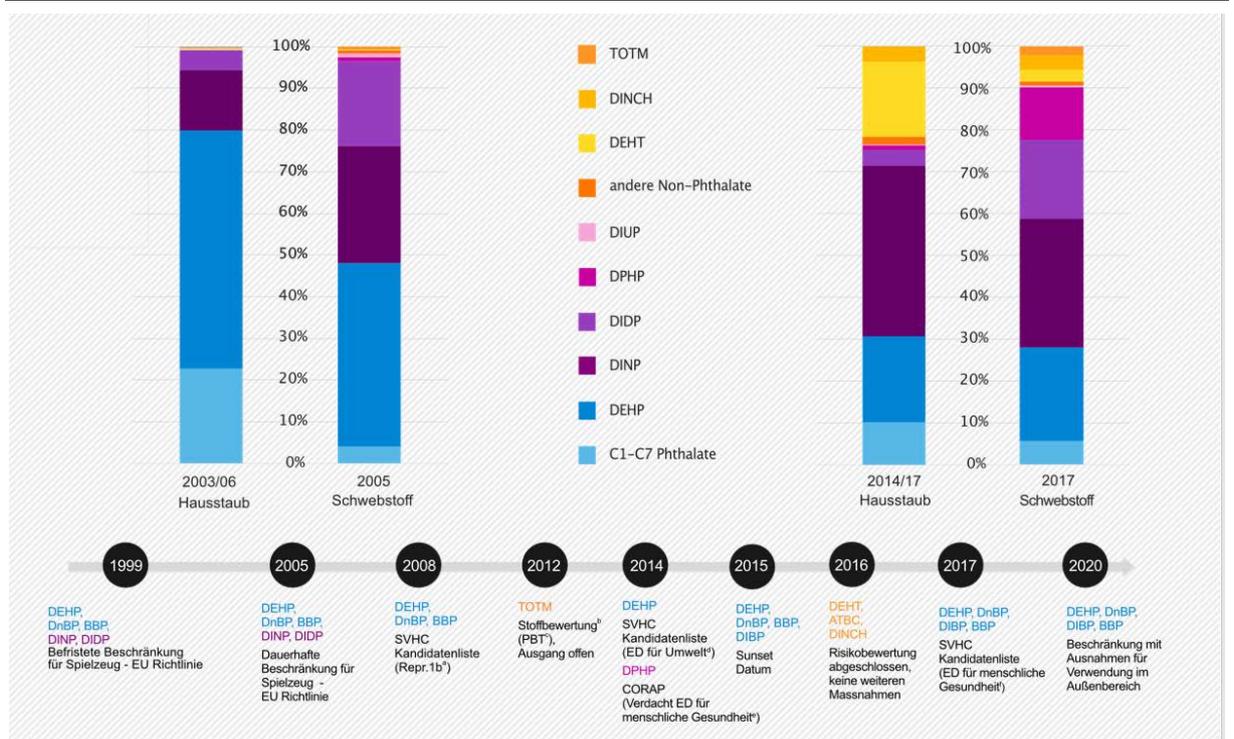
2.2.1 Divergierende Trends für Weichmacher im Innenraum und in Oberflächengewässern

Die Trends gefährliche Weichmacher in Innenräumen (Hausstaub) und Oberflächengewässern (Schwebstoff) sind unterschiedlich

UBA Labor für Wasseranalytik, Eigenforschung

Das europäische Chemikalienmanagement zielt darauf ab, die menschliche Gesundheit und die Umwelt vor alten und neuen Schadstoffen zu schützen. Als Reaktion auf die Regulierung von kurzkettigen Phthalat-Weichmachern mit besorgniserregenden Eigenschaften wie Di(2-ethylhexyl) phthalat (DEHP) hat sich der EU-Weichmachermarkt stark verändert. Wir haben Muster und Trends von 19 regulierten und neu aufkommenden Weichmachern in Hausstaub aus deutschen Haushalten und in Schwebstoffen aus großen deutschen Flüssen untersucht. Die Proben stammten aus den mittleren 2000er und späten 2010er Jahren aus zwei staatlichen Langzeitüberwachungsprogrammen in Deutschland.

Abbildung 10 Weichmacher in Umwelt- und Innenraumproben; Umwelt: Schwebstoffe der Umweltprobenbank und Hausstaub des deutschen Umweltsurvey (GERES)



Quelle: UBA

Während sich die Summe der jeweiligen Weichmachergehalte in den beiden Kompartimenten im Untersuchungszeitraum kaum veränderte, entwickelte sich ein signifikanter Rückgang der kurzkettigen (LMW) Phthalaten sowohl im Hausstaub (2003/06, 80 % der Weichmacherbelastung; 2014/17, 31 %) als auch im Schwebstoff (2005, 48 %; 2017, 28 %). Gleichzeitig kam es zu einer Substitution der kurzkettigen Verbindungen durch langkettige Phthalate mit hohem Molekulargewicht (HMW-Phthalate) sowie durch Non-Phthalate. Der Anteil der HMW-Phthalate erhöhte sich zwischen Mitte der 2000er und Ende der 2010er Jahre im Hausstaub von 19 % der Weichmacherbelastung auf 46 % und in Schwebstoffproben von 50 % auf 63 %. Diisononylphthalat (DINP) hat DEHP als dominanten Weichmacher in beiden Kompartimenten ersetzt. Daneben wurde in Schwebstoffproben für Di(2-propylheptyl) phthalat (DPHP) ein signifikanter Anstieg um das Zehnfache ($p < 0,05$) beobachtet (von 1 % auf 13 % der Weichmachergehalte), während die DPHP-Werte im Hausstaub niedrig blieben (2014/17, 1 %). Ende der 2010er Jahre war der prozentuale Anteil der Non-Phthalate im Hausstaub auf 23 % der Weichmacherkonzentration angewachsen, aber nur auf 9 % im Schwebstoff (Mitte der 2000er Jahre: Hausstaub, < 1 %; Schwebstoff, 1,5 %). In neueren Hausstaubproben wies das Non-Phthalat Di(2-ethylhexyl) terephthalat (DEHT) die dritthöchste Konzentration aller Weichmacher auf und trug 18 % zur Gesamtbelastung bei. In Schwebstoffproben war das sehr schwerflüchtige Tris(2-ethylhexyl) trimellitat (TOTM) eines der wichtigsten Non-Phthalate.

Anders als in Innenräumen war die Substitution von LMW-Phthalaten in der aquatischen Umwelt durch eine deutliche Verlagerung hin zu schwerflüchtigen Weichmachern mit potenziell gefährlichen Eigenschaften gekennzeichnet. DPHP und TOTM wurden in der europäischen Chemikalienverordnung als potenziell endokrin wirksame sowie persistente, bioakkumulierende und toxische Verbindungen eingestuft.

Verwertung

Die Ergebnisse wurden in einem Peer Review Journal veröffentlicht:
<https://enveurope.springeropen.com/articles/10.1186/s12302-022-00620-4>

Nächste Schritte

Untersuchung der Anreicherung der Weichmacher in Muscheln und Fischen

2.3 Retrospektive Screening-Untersuchung auf Biozide in Schwebstoffen an urbanen Standorten

Biozide Wirkstoffe wurden in einem Großteil der untersuchten Proben nachgewiesen, zehn Verbindungen fanden sich sogar in sämtlichen Proben wieder. Dies verdeutlicht die ubiquitäre Belastung von Schwebstoffen mit Bioziden, wobei aktuell keine Trends in den Zeitreihen erkennbar waren.

Referat G2, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Projektnummer: 156318

Ziel des Projektes war es, die wenigen bisher vorhandenen Daten bzgl. räumlicher und zeitlicher Trends der Biozid-Belastung von Schwebstoffen aus größeren deutschen Flüssen um weitere Standorte, Jahre und vor allem Substanzen zu erweitern. Dafür wurden sowohl ausgewählte Biozide quantitativ bestimmt (Target Analytik), als auch weitere priorisierte Biozide durch den Einsatz einer Screeningmethode auf deren Vorkommen überprüft. Um ein möglichst detailliertes Bild der Belastungssituation zu erhalten, wurden sieben verschiedene, möglichst urban geprägte

Standorte retrospektiv über einen Zeitraum der vergangenen 7-8 Jahre untersucht. Sowohl die Stoffauswahl für die quantitative Analyse als auch die stoffliche Eingrenzung des Suspect-Screenings basieren auf dem Bericht „Sind Biozideinträge in die Umwelt von besorgniserregendem Ausmaß? - Empfehlungen des Umweltbundesamtes für eine Vorgehensweise zur Untersuchung der Umweltbelastung durch Biozide“ und dem dazugehörigen Addendum (UBA-Texte 15/2017).

Ergebnisse

Tabelle 1 Übersicht der detektierten bioziden Wirkstoffe via Target-Analytik (T) oder Suspect Screening (S, identifiziert über eine BfG-interne Spektren-Datenbank) an verschiedenen Standorten

Substanz	CAS-Nr.	Ko (R)	Bi (R)	Re (S)	Ze (E)	De (Mu)	We (Sa)	Jo (D)
Propiconazol	60207-90-1	T	T	T	T	T	T	T
Tebuconazol	107534-96-3	T	T	T	T	T	T	T
Thiabendazol	148-79-8	T	T	T	T	T	T	T
Terbutryn	886-50-0	T	T	T	T	T	T	T
Cybutryn	28159-98-0	T	T	T	T	T	T	T
Deethylterbutryn	3025-65-6	T	T	T	T	T	T	T
Triclosan	3380-34-5	T	T	T	T	T	T	T
Methyltriclosan	4640-01-1	T	T	T	T	T	T	T
ADBAC (C12-C14)	85409-22-9	T	T	T	T	T	T	T
DDAC (C8-C10)	68424-95-3	T	T	T	T	T	T	T
Permethrin	52645-53-1	n.d.	T	T	T	n.d.	T	n.d.
d-Allethrin	231937-89-6	n.d.	n.d.	T	n.d.	T	n.d.	T
Deltamethrin	52918-63-5	n.d.	n.d.	T	T	n.d.	n.d.	n.d.
Bifenthrin	82657-04-3	n.d.	n.d.	n.d.	T	n.d.	n.d.	n.d.
Fenpropimorph	67564-91-4	n.d.	S	n.d.	S	n.d.	S	n.d.
OIT (Octylisothiazolinon)	26530-20-1	n.q.	n.q.	S	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.
2-Hydroxy-Terbutylazin	66753-07-9	n.d.	n.d.	S	S	n.d.	n.d.	n.d.

Standorte: Ko (R): Koblenz (Rhein); Bi (R): Bimmen (Rhein); Re (S): Rehlingen (Saar); Ze (E): Zehren (Elbe); De (Mu): Dessau (Mulde); We (Sa): Wettin (Saale), Jo (D): Jochenstein (Donau); (n.d.- nicht detektiert; n.q.- nicht quantifizierbar).

Quelle: UBA

Insgesamt wurden 17 der 25 untersuchten Wirkstoffe nachgewiesen mit Target-Screening Methoden, wobei zehn Verbindungen (vor allem Materialschutzmittel und Quartäre Ammoniumverbindungen-QAV) in sämtlichen Proben gefunden wurden. Zu der Gruppe der nachgewiesenen Materialschutzmittel gehören u.a. Tebuconazol, Propiconazol und Thiabendazol. Bei den als Biozide eingesetzten QAV handelt es sich um die Chloride von Alkyldimethylbenzylammonium (ADBAC) und Dialkyldiemethylammonium (DDAC), wobei die Alkylketten unterschiedlich lang sein können. Eingesetzt werden hier in der Regel technische

Gemische mit verschiedenen Kettenlängen über einen bestimmten Bereich (z.B. C10-C14). Diese werden in verschiedenen Bereichen, insbesondere auch zur Flächendesinfektion (Produktart 2) verwendet.

Die Studie lieferte Konzentrationen der Materialschutzmittel Propiconazol und Tebuconazol, der QAVs ADBAC C12-C14 und DDAC C8-C10 sowie von Permethrin in den Schwebstoffproben aller Probenahmestandorte für die Jahre 2013-2019. Für die einzelnen Probenahmestellen ist zudem tabellarisch aufgezeigt, welche der ausgewählten bioziden Wirkstoffe mindestens einmal mittels Target-Analytik und/oder Suspect Screening detektiert werden konnten. Die Belastung der Schwebstoffe mit QAVs lag im Bereich von 18 bis 5500 ng/g und damit deutlich höher als die Konzentrationen der Gruppe der Materialschutzmittel. Die Maximalkonzentration von 5500 ng/g erreichte das QAV DDAC-C10. Die höchste Gesamt-QAV-Belastung in den Schwebstoffproben wurde in Rehlingen (Saar) mit 8700 ng/g gemessen.

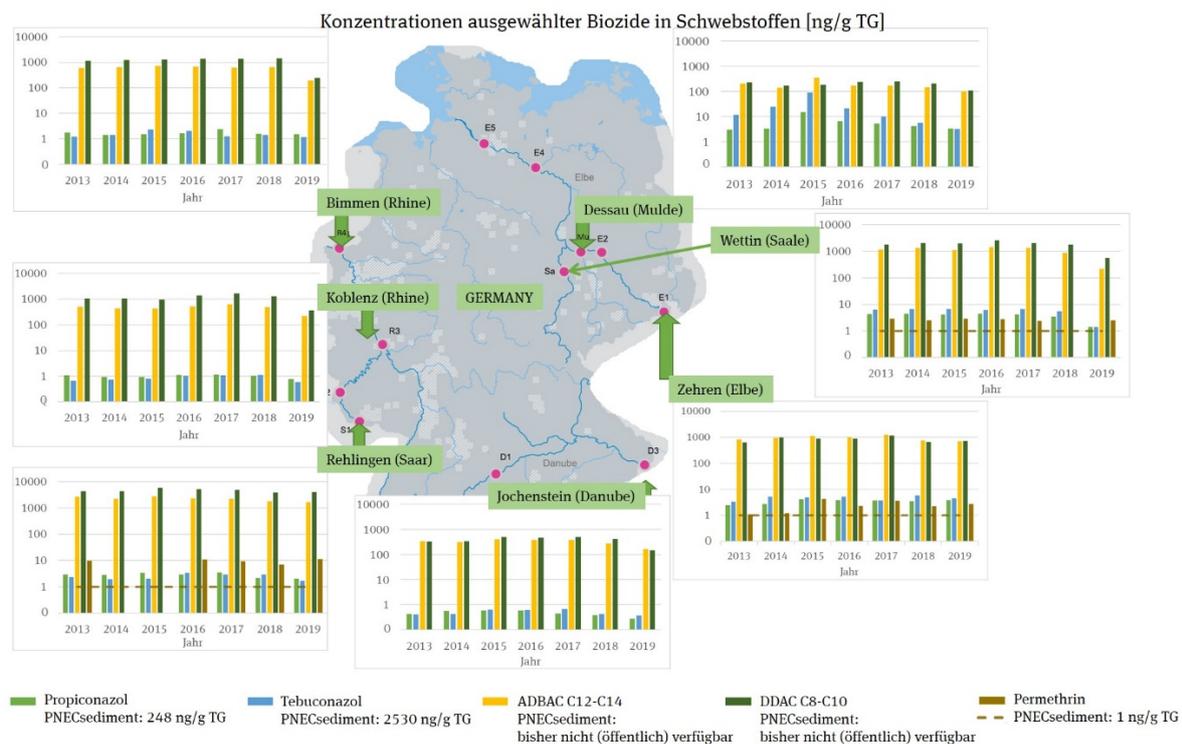
Die untersuchten Pyrethroide, die in Holzschutzmitteln (Produktart 8) und/oder Insektiziden (Produktart 18) Anwendung finden, wurden in sieben Schwebstoffproben oberhalb der Bestimmungsgrenze bzw. in 25 Proben oberhalb der Nachweisgrenze nachgewiesen. Der höchste Wert wurde für Permethrin mit insgesamt 11,2 ng/g (5,3 ng/g cis-Permethrin und 5,9 ng/g trans-Permethrin) im Jahr 2019 in der Saar bei Rehlingen gefunden. Generell konnte in der Stoffgruppe der Pyrethroide nur für Permethrin und den Standort Rehlingen ein zeitlicher Verlauf abgebildet werden. Dabei zeigte sich eine vergleichsweise konstante Gesamtbelastung zwischen 6,9 und 11,2 ng/g. Die Konzentrationen überschreiten somit durchgehend deutlich die PNEC für das Kompartiment Sediment von 1,0 ng/g.

Das Materialschutzmittel OIT (Octylisothiazolinon) wurde mit Target-Analytik Methoden an allen Standorten nachgewiesen, doch die Qualitätskriterien für die LC-MS/MS-Methode wurden nicht erfüllt, daher ist es in der Tabelle 1 als ‚n.q.‘ (nicht quantifizierbar) angegeben. Im Suspect-Screening wurde es lediglich am Standort Rehlingen eindeutig identifiziert, denn die Empfindlichkeit der eingesetzten Screening-Methode ist bislang deutlich geringer als die der LC-MS/MS Methode für die ausgewählten Biozide. Es ist auch nicht klar, ob die eingesetzte Methode für alle Substanzen aus der Liste geeignet war. So können unpolare Stoffe bei der Probenextraktion oder -aufarbeitung verloren gehen oder eine Messung im ESI+ Modus ist auf Grund der Molekülstruktur nicht zielführend. Ein Nicht-Nachweis im Screening bedeutet folglich nicht, dass die Substanzen nicht in den Proben vorhanden waren.

Die Ergebnisse verdeutlichen die ubiquitäre Belastung von Schwebstoffen mit Bioziden. Die Betrachtung der Konzentrationsentwicklung über die Jahre 2011 bis 2020 ergab zumeist keine eindeutigen Trends. Die für mehrere Wirkstoffe in den letzten Jahren in Kraft getretenen Beschränkungen und Verbote (z.B. Cybutryn, Triclosan) wirkten sich nicht signifikant auf die Schwebstoffbelastungen aus. Dies könnte zum einen auf eine verzögerte Freisetzung aus älteren Anwendungen zurückzuführen sein. Zum anderen deutet die teilweise recht hohe Variabilität der Konzentrationen zwischen den Standorten und den Jahren darauf hin, dass aufgrund der teilweise sehr spezifischen Anwendung und der witterungsabhängigen Einträge (z.B. bei Anwendungen im Materialschutz) vergleichsweise kurzzeitige Schwankungen auftreten, die längerfristige Konzentrationsentwicklungen überlagern. Auch hinsichtlich der untersuchten Probenahmeflächen konnte keine eindeutige Zuordnung der Belastungen zu bestimmten Quellen/Anwendungsgebieten erfolgen. Der Standort Jochenstein an der Donau wies für alle Substanzen die geringsten Belastungen auf. Hier ist der Einfluss durch urbane oder landwirtschaftliche Einträge im Einzugsgebiet vergleichsweise gering. Im Gegensatz dazu gehörten die Belastungen am Standort Rehlingen in der Saar meist zu den höchsten, was im Fall der QAV vermutlich auf einen hohen Abwasseranteil zurückzuführen ist.

Es zeigten sich für die verschiedenen Biozide durchaus deutlich unterschiedliche räumliche Verteilungen, die allerdings auch durch zeitliche Schwankungen überlagert wurden. Für eine zuverlässige Erfassung der langfristigen Entwicklung der Belastungssituation wäre daher ein breitangelegtes kontinuierliches Monitoring dieser Substanzen über die nächsten Jahre an verschiedenen Standorten notwendig.

Abbildung 11 Übersicht über die gemessenen Konzentrationen ausgewählter Biozide in Schwebstoffen an sieben Probenahmestandorten der Umweltprobenbank



Quelle: UBA

Für Permethrin wurden bis zu sechsfache Überschreitungen der Umweltkonzentration festgestellt, die als sicher für den Schutz der Ökosysteme gilt (Predicted No Effects Concentration, PNEC). Trotz einer insgesamt geringen Detektionsrate zeigt dies die Relevanz dieser Substanz und vermutlich der gesamten Stoffklasse der Pyrethroide für das Schwebstoffmonitoring in Gewässern. Für diese Stoffgruppe besteht weiterhin zur flächendeckenden Erfassung der Konzentrationen und besseren Abschätzung des Risikos für sedimentlebende Organismen ein dringender Bedarf an der Entwicklung empfindlicherer Analysemethoden.

Verwertung

Die Ergebnisse wurden in Form eines Posters auf der ‚SETAC Europe 32nd Annual Meeting‘ 2022 vorgestellt. Zudem ist geplant die Messdaten in die NORMAN-Datenbank (www.norman-network.com) und die UBA-interne Biozidmonitoring-Datenbank einzuspeisen, welche sich aktuell im Aufbau befindet. Weiterhin ist geplant, die Ergebnisse auf der UBA-Homepage (Daten zur Umwelt) darzustellen.

Literatur

UBA-TEXTE 15/2017: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/sind-biozideintraege-in-die-umwelt-von>

Definition der 22 Produktarten siehe Anhang V der Biozidverordnung EU 528/2012, <https://echa.europa.eu/de/regulations/biocidal-products-regulation/product-types>

Nächste Schritte

In der Zukunft wäre eine Fortführung der Zeitreihenuntersuchungen mit Fokus auf Standorte mit stärkerem Abwassereinfluss sinnvoll.

Im Rahmen des Wirkstoffgenehmigungsverfahrens nach Biozidverordnung (EU) Nr. 528/2012 sollten die Messergebnisse für die Wiedergenehmigung des Pyrethroids Permethrin mitberücksichtigt werden.

Seit Januar 2022 gilt die Verordnung über die Meldung und die Abgabe von Biozid-Produkten sowie zur Durchführung der Verordnung (EU) Nr. 528/2012 (Biozidrechts Durchführungsverordnung -ChemBiozidDV). Gegebenenfalls wäre ein Abgleich der gemessenen Konzentrationen mit den erhobenen Absatzdaten interessant, um zu überprüfen, ob eine Korrelation zwischen Absatz und Umweltkonzentrationen erkennbar ist.

2.4 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.

2.4.1 Non-Target Screening in Schwebstoff- und Biotaprobe

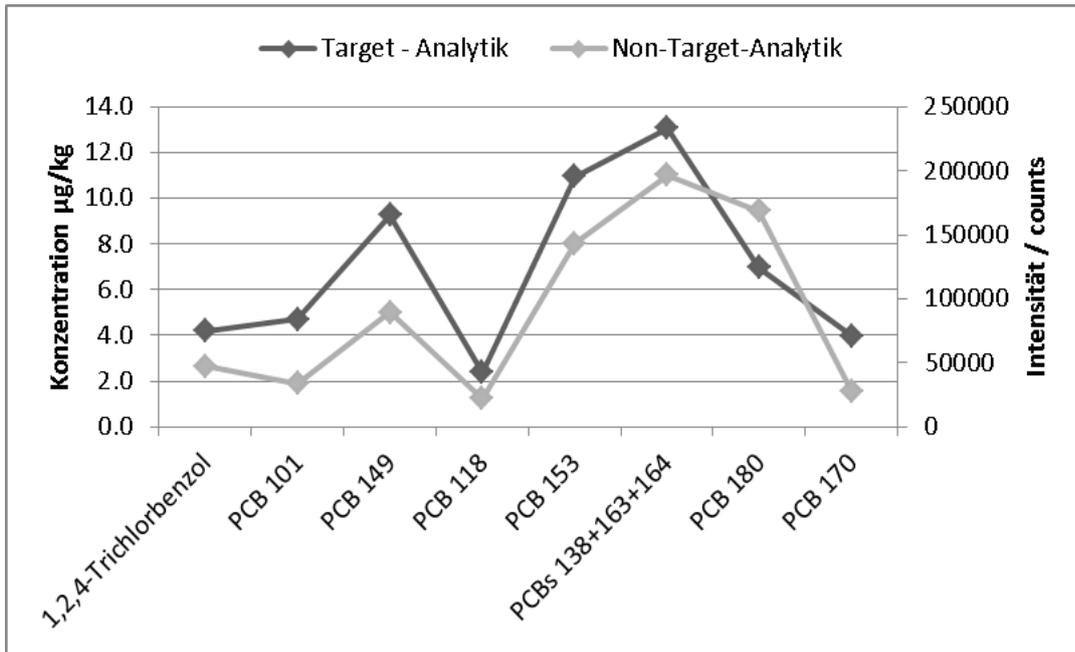
Entwicklung und Validierung von Screening-Methoden für eine umfassende Schadstoffanalytik in biologischen Umweltproben mit Gewässerbezug und Schwebstoffproben aus der Umweltprobenbank des Bundes.

Referat G2, Bundesanstalt für Gewässerkunde. REFOPLAN FKZ 3717222670

Die bisher mit gezielten und hochsensitiven analytischen Methoden untersuchten klassischen chlorierten, bromierten und fluorierten Analyten stellen nur einen kleinen Teil der Stoffvielfalt in biologischen Geweben und Schwebstoffpartikeln dar. Screening-Methoden mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie (in Kombination mit chromatographischer Trennung) sind vielversprechende Ansätze, um die Lücke zwischen gemessenen Stoffen und der Gesamtbelastung zumindest teilweise zu schließen. Im Gegensatz zur klassischen Target-Analytik müssen die Zielsubstanzen vor der Messung nicht bekannt sein, sondern es werden beim Screening alle extrahierbaren und detektierbaren Signale der in einer Probe enthaltenen Substanzen erfasst und aufgezeichnet. Hierdurch können neue Umweltkontaminanten identifiziert und anschließend sowohl priorisiert als auch räumliche und zeitliche Belastungen der Umweltproben mit diesen Stoffen charakterisiert werden. Dies ist nicht nur in aktuellen Proben, sondern auch retrospektiv mit Archivproben der Umweltprobenbank aus den letzten Jahrzehnten möglich. Somit können die Messdaten als eine Art zusätzliches digitales Probenarchiv angesehen werden.

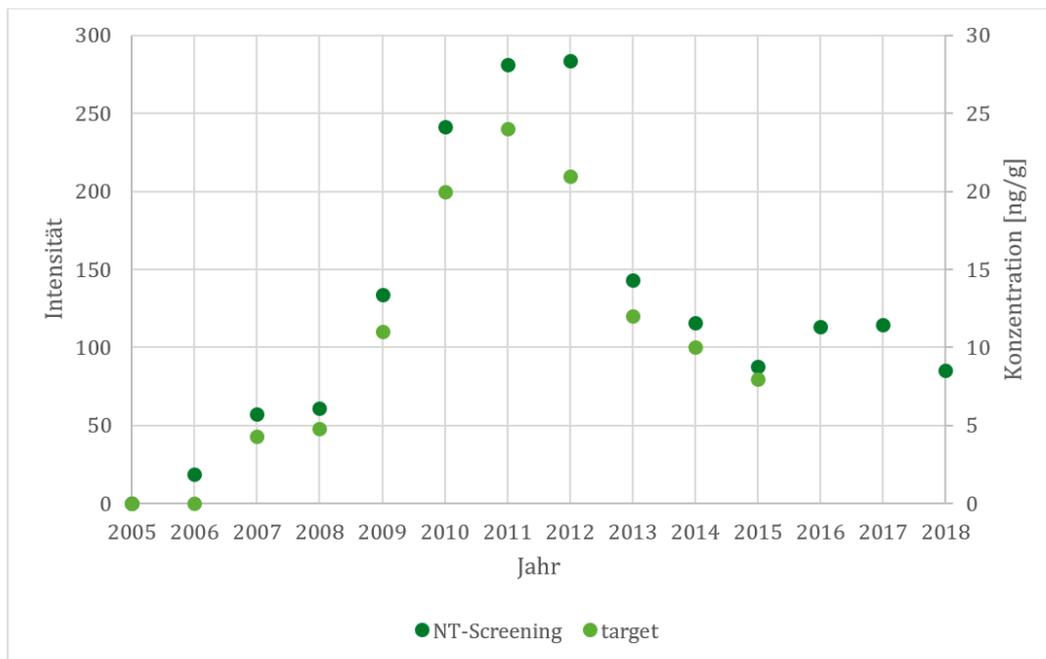
Gegenwärtig werden in der BfG Routine Analysen- und Auswerteprotokolle für das Screening in Schwebstoffen und Biotaprobe entwickelt. Anhand von Probenserien aus dem Archiv der Umweltprobenbank wurden unterschiedliche Screeningansätze für verschiedene Fragestellungen getestet. Zunächst wurden Extraktionsmethoden für Schwebstoffe und Biotaprobe entwickelt. Um einen möglichst breiten Polaritätsbereich abdecken zu können, wurde für die Detektion der unpolaren Stoffe die Gaschromatographie (GC) und für die eher polaren Stoffe die Flüssigchromatographie (LC) eingesetzt.

Abbildung 12 Vergleich Screening und Target-Methode für PCBs per GC-MS in Schwebstoffen von Koblenz, Rhein



Quelle: BfG

Abbildung 13 Vergleich Screening und Target-Methode für Aliskiren per LC-MS in Schwebstoffen von Koblenz, Rhein



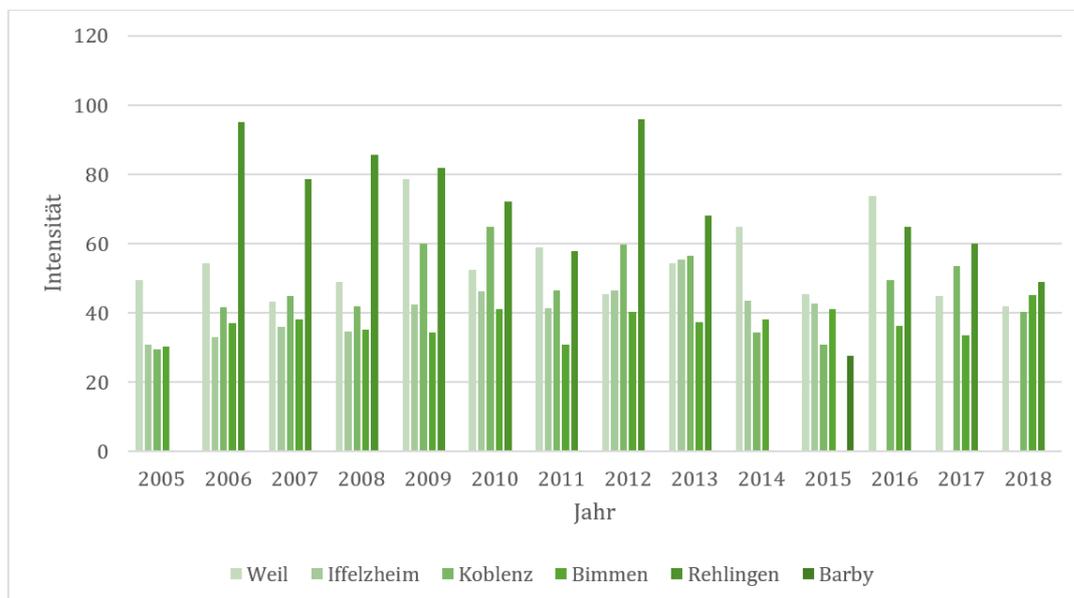
Quelle: BfG

Die Detektion erfolgte in beiden Fällen mittels hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS). Eine Validierung der Methoden erfolgte durch den Vergleich mit Target-Daten für ausgewählte Stoffe. Es ergaben sich sehr gute Übereinstimmungen bezüglich der Trendverläufe.

Die neuentwickelten Methoden wurden auf einen großen Probensatz von Schwebstoffen der Umweltprobenbank des Bundes angewendet. Der Probensatz deckte die Flussgebiete Rhein, Saar, Elbe und Donau seit 2005 ab. Die generierten Analysendaten wurden mit drei verschiedenen Screening-Ansätze ausgewertet:

- ▶ Mit dem manuellen Suspect Screening wurden die Messungen über eine bekannte Summenformel nach einem bestimmten Stoff retrospektiv durchsucht (Suspect-Screening). Die manuelle Auswertung ermöglicht es, auch kleine Peaks zu erfassen. Allerdings erfordert dies, wie auch eine Identifizierung über Stabilisotopenpeaks, das MS-MS-Spektrum und die Plausibilisierung über die Retentionszeit sowie Erfahrung und Expertenwissen. Das Suspect-Screening ermöglicht ein schnelles Reagieren auf neu entdeckte Schadstoffe und liefert ohne zusätzlichen Messaufwand und langwierige Beschaffung von Referenzstandards eine Übersicht über Zeit- und Flächentrends dieser Substanzen. Ein gutes Beispiel ist das N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediaminchinon (6PPD-Chinon), das Ende 2020 als für Forellen stark toxische Substanz aus Reifen beschrieben wurde. Das 6-PPD-Chinon konnte in Schwebstoffproben aus Rhein und Saar in allen untersuchten Jahren nachgewiesen werden.

Abbildung 14 Intensität des 6PPD-Chinons in Schwebstoffproben aus Rhein, Saar und Elbe

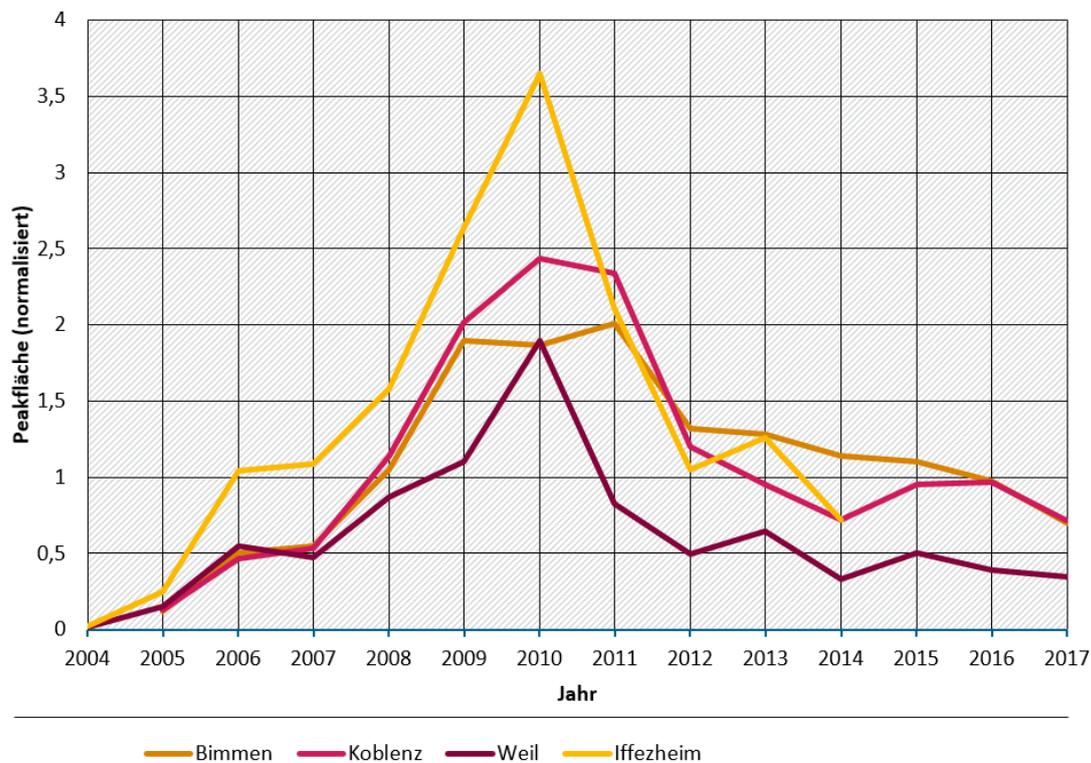


Quelle: BfG

Neben einzelnen ausgewählten Verbindungen kann ein Suspect-Screening auch für die Überblicksanalyse einer ganzen Stoffgruppe angewendet werden, bspw. für fluorhaltige Arzneimittelwirkstoffe, Pestizide und Biozide. Sieben von 130 marktfähigen Substanzen waren in den Schwebstoffmessungen nachweisbar. Mit der DBAS-Datenbank wurden das Fungizid Epoxiconazol sowie die Arzneimittelwirkstoffe Citalopram, Flecainid, Fluoxetin und Sitagliptin im Bereich von 5-35 ng/g im Schwebstoff erkannt. Über die online Datenbank Massbank ([MassBank | MassBank Europe Mass Spectral DataBase](#)) wurden darüber hinaus Melperon und Flusilazol identifiziert. Die Screening-Methode kann also die mengenmäßig bedeutendsten Verbindungen erfassen, für sehr geringe Kontaminationen (in der Regel <1 ng/g) sind die Methoden bislang noch nicht ausreichend empfindlich.

- ▶ Die Peakfindung und -identifizierung erfolgt im Data Base Assisted Screening vollautomatisiert. Durch die in der DBAS Datenbank hinterlegten Identifizierungsmerkmale (exakte Masse des Quasi-Moleküls und dominanten Addukten, Retentionszeit, MS²-Spektrum) können die vorab ausgewählten und eingemessenen Substanzen eindeutig identifiziert werden. Allerdings ist die Sensitivität der Methode im Vergleich zu dem manuellen Screening bedingt durch den Auswertalgorithmus etwas erniedrigt. In der ständig wachsenden Spektrendatenbank sind derzeit ca. 1088 Einzelsubstanzen eingepflegt. In den Schwebstoffen der 13 Standorte wurden bislang insgesamt 318 verschiedene Verbindungen gefunden, wobei die Gesamtanzahl an Detektionen 18582 betrug. Die Daten wurden in die im Projekt „Non-Target Screening für die Umweltüberwachung der Zukunft“ (FKZ: 3720 22 201 0) entwickelte Datenbank eingetragen und können dort abgerufen werden (www.ntsportal.bafg.de).

Abbildung 15 Das Arzneimittel Aliskiren in Schwebstoffen des Rhein (Weil, Iffezheim, Koblenz, Bimmen)



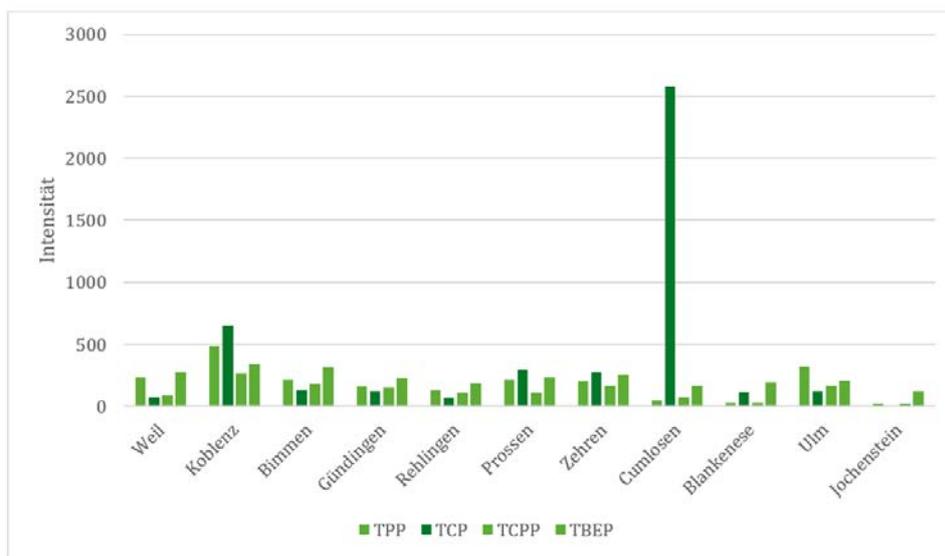
Quelle: UBA

Ein Anwendungsfall des Data Base Assisted Screenings ist zum Beispiel die Suche nach standortspezifischen Auffälligkeiten im Schadstoffmuster. Beispielsweise fällt die stark erhöhte Belastung des giftigen Triskresylphosphat (Isomerenmischung) in Schwebstoffen aus Cumlosen auf. Die Zeitreihen benachbarter Elbestandorte und Zuflüsse bestätigen den Fund.

- ▶ Reine Non-Target Untersuchungen können gänzlich unbekanntes Verbindungen und unerwartete Belastungen erkennen. Die Messungen basieren auf einer automatisierten Isolierung von Massenspuren, in denen ggfs. vorhandene Peaks detektiert und diese mit formgleichen und zur selben Zeit eluierenden Messsignalen zu Gruppen zusammengefasst werden. Im ersten Schritt wurden die Chromatogramme in ihre einzelnen Massenspuren

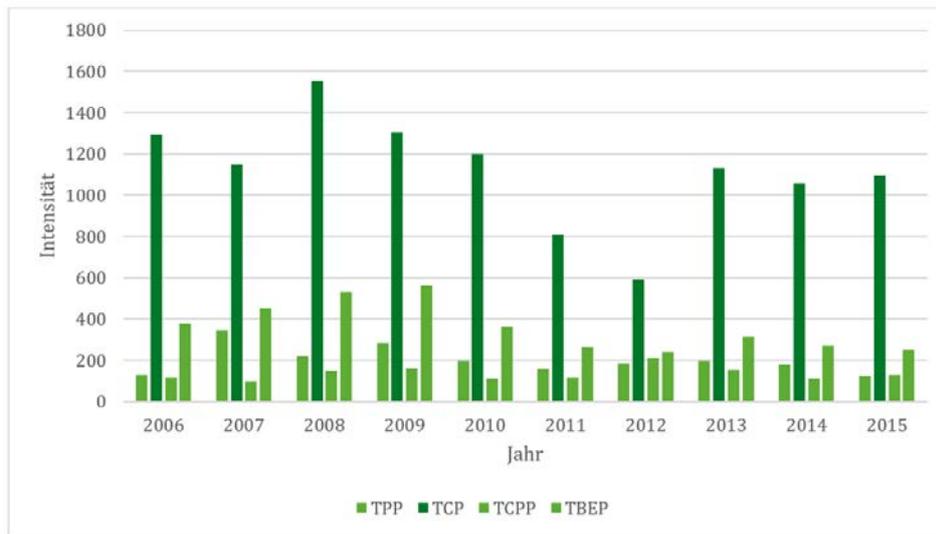
(0,02 amu Schritte) zerlegt, anschließend nach Peaks durchsucht und zuletzt formgleiche und zur selben Retentionszeit detektierten Peaks in Gruppen zusammengefasst (Komponentisierung). Am Ende ergeben sich so für die Schwebstoffproben lange Listen mit mehreren tausend Komponenten. Die weitere Auswertung dieser Listen hängt von der zu beantwortenden Fragestellung ab. So wurden bspw. in den Daten nach Signalen gesucht, deren Messintensität im Zeitraum 2014-2018 stark angestiegen ist. Von einer Liste mit 30 Komponenten mit den größten Intensitätszunahmen konnten zwei der Massensignale über die Datenbank identifiziert werden. Es handelt sich um den Arzneimittelwirkstoff Sitagliptin und das Kation Dimethyldioctylammonium. Diese Liste kann als Grundlage für eine Priorisierung zur Identifizierung von unbekanntem Signalen dienen.

Abbildung 16 Mit LC-HRMS Verfahren ermittelte Intensitäten verschiedener Organophosphate in Schwebstoffen von 2018



Quelle: BfG

Abbildung 17 Intensitätsverlauf verschiedener Organophosphat-Flammschutzmittel in Schwebstoffen von 2006-2015 am Standort Barby (Elbe)



Quelle: BfG

- Eine weitere Möglichkeit der Datenauswertung ist die Suche nach Massensignalen mit ähnlichen zeitlichen oder räumlichen Intensitätsverläufen. Hierzu können die Daten einer bekannten Substanz mit sämtlichen in einer Probenserie gefundenen Massensignalen abgeglichen werden und so z. B. unbekannte Transformationsprodukte oder anderweitig mit der bekannten Substanz assoziierte Substanzen identifiziert werden. Zur Veranschaulichung der Vorgehensweise wurde der zeitliche Verlauf der Intensität des Peaks von Didecyldimethylammonium in Rheinschwebstoffproben (Weil) mit dem zeitlichen Verlauf (2005-2018) sämtlicher gefundener Massensignale abgeglichen. Neben anderen quartären Ammoniumverbindungen wie Dioctyldimethylammonium oder Cetylpyridinium wurden mehrere potentielle Transformationsprodukte vom Didecyldimethylammonium detektiert.

Biotaprobieren

Biotaprobieren stellen eine äußerst komplex zusammengesetzte Matrix da, und stellt hohe Ansprüche an die Analysenmethoden. Messsignale natürlicher Bestandteile wie Proteinen oder Lipiden müssen von anthropogenen Belastungen getrennt werden. Eine Möglichkeit der Elimination natürlicher Signale aus den ermittelten Substanzlisten ist die Analyse von Referenzproben aus einem unbelasteten Gebiet. Als Beispiel wurden Brassen aus dem Stechlinsee als unbelastete Referenz für die Analyse von Brassen aus dem vergleichsweise sehr stark mit Abwasser belasteten Teltow Kanal verwendet. Zunächst wurde die Leistungsfähigkeit der Screeningmethoden durch die Analyse dotierter Proben ermittelt. Hierbei zeigte sich, dass die Methode bei Konzentrationen von 50 ng/g gute Ergebnisse lieferte. Bei niedrigeren, umweltrelevanteren Konzentrationen von 5 ng/g stößt die Methode bislang an ihre Grenzen. Der Anteil der erfassten Substanzen sinkt und es wurden deutlich weniger MS²-Spektren aufgenommen. Derzeit werden die Methoden optimiert, um die Fisch- und Muschelproben der Umweltprobenbank in das NTS Routineprogramm aufzunehmen.

Metabolitendatenbank

Nach der Aufnahme in den Organismus unterliegen die meisten Xenobiotika einem metabolischem Um- bzw. Abbau. Daher ist für das Schadstoff-Screening in Biota die Verwendung

einer Metabolitendatenbank empfehlenswert. Allerdings stehen für die wenigsten Schadstoffe umfangreiche Metabolisierungsdaten und Referenzstandards zur Verfügung. Daher wurde zum Aufbau einer Metabolitendatenbank ein Protokoll für die Durchführung von in-vitro Metabolismusversuchen etabliert. Bei diesem Ansatz werden ausgewählte Schadstoffe mit einem Fischleberextrakt inkubiert und die Hauptmetaboliten in eine Datenbank aufgenommen. Venlafaxin, Diclofenac, Carbamazepin, Diphenhydramin, Lidocain, Ethyltriphenylphosphin, Butyltriphenylphosphin, Didodecyldimethylammonium und Bumetrizol wurden mittels S9-Leberfraktion von Forellen umgesetzt und die Metaboliten mittels LC-HRMS analysiert. Die Ergebnisse dienen für den Aufbau einer Metabolitendatenbank, die zukünftig erweitert werden soll.

2.4.2 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.

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, Matrizes, 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
- ▶ Vorzeigebeispiel für die digitale Transformation der Umweltbeobachtung

Wer unterstützt das Projekt?

- ▶ Stakeholder-Kreis (strategische Beratung): VertreterInnen der Bundesländer sowie BAFU, UBA Wien
- ▶ Begleitkreis (Rat von Analytik-ExpertInnen für die Ausgestaltung des Projektes sowie Verknüpfungen mit vergleichbaren Projekten): Landeslabore, Forschungsinstitute, Universitäten
- ▶ Gruppe Qualitätssicherung (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. Extern ist dies nach Account-Erstellung mit eingeschränktem Zugang der Daten möglich. 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. Aktuell sind 2 417 Proben in dem NTS-Portal recherchierbar. Mit einer bedienungsfreundlichen Recherche-Funktion können die NTS-Messungen dann online auf diese Substanzen durchsucht werden. Externe Daten werden gerade dafür benutzt, um an der Vergleichbarkeit der Daten von unterschiedlichen Laboren zu arbeiten.

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

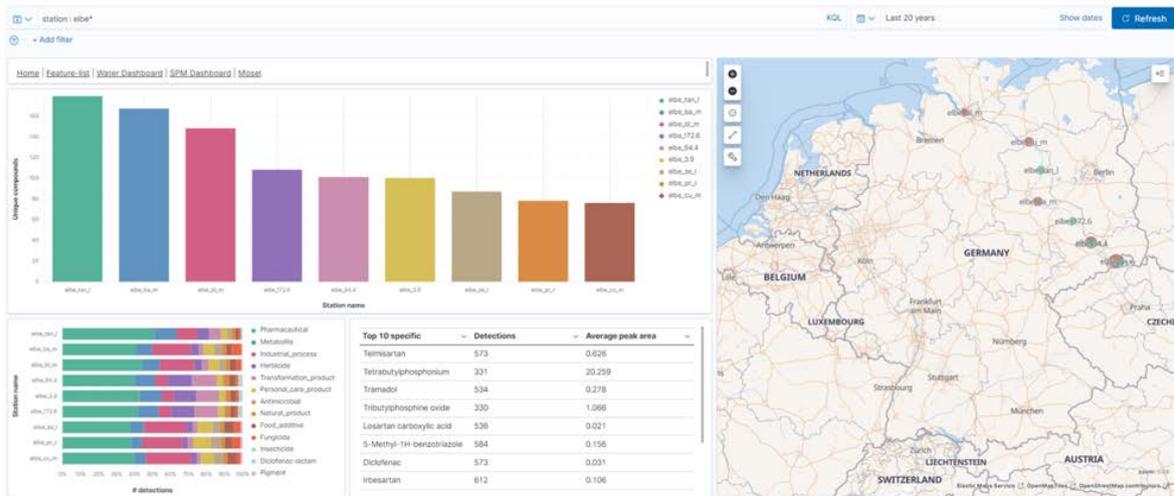
- ▶ Welche Substanzen treten besonders häufig an der Elbe auf?
- ▶ Wie verändert sich die Intensität einer Substanz entlang eines Fluss Verlaufs?
- ▶ Kommt eine Substanz flächendeckend vor oder wo sind Hot-Spots?
- ▶ Welche Vertreter einer bestimmten Substanzklasse sollen in einem Monitoring-Programm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

Es besteht bereits ein enger Austausch mit dem BMBF Projekt K2I (Künstliche und kollektive Intelligenz zum Spurenstoff-Tracking in Oberflächenwasser für eine nachhaltige Trinkwassergewinnung) und dem EU-NTS-Projekt der Internationalen Rheinkommission (IKSR). Alle drei Projekte sind ähnlich ausgerichtet, haben aber ihre eigenen Schwerpunkte. Sie ergänzen sich somit und sind als gewünscht breite Suche nach kreativen Lösungen auf dem Weg zu einem „intelligenten Spurenstoff-Portal“ zu verstehen. Besonders fokussiert werden NTS-Daten und deren Auswertung/Identifizierung/Quellenzuordnung betrachtet, aber auch Target-Daten sind Gegenstand der Betrachtung und können für die NTS-Identifizierung wichtige Metadaten sein. NTS-Daten sollen als Frühwarnsystem und als Schnittstelle zu Umwelt- und

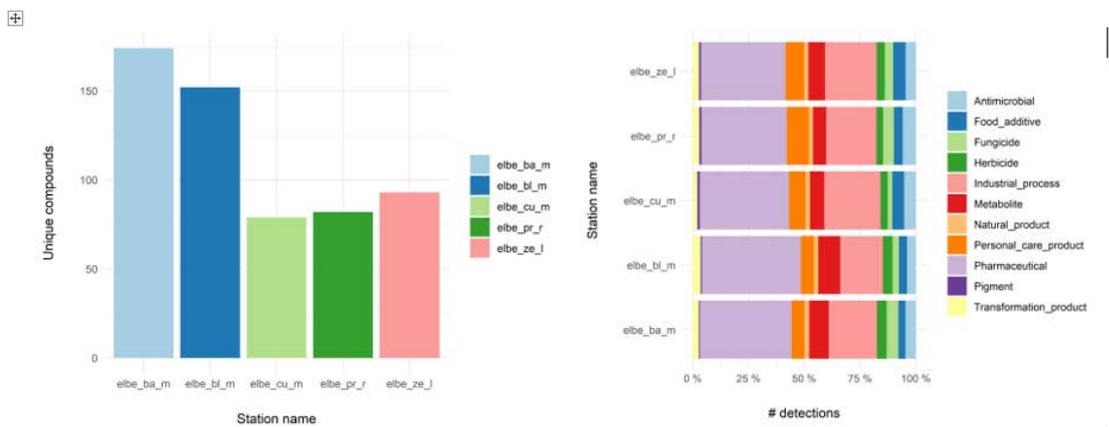
Stoffgesetze genutzt werden. Nach der Detektion und Identifizierung der Stoffe ist eine Bewertung der Stoffe und der Mischungen notwendig.

Für eine gewässerübergreifende Umweltbeobachtung müssen NTS-Daten zusammengelegt werden. Je mehr Daten wir haben, desto leistungsfähiger und belastbarer werden auch statistische Auswertungen. Gerade für KI-Methoden werden sehr viele Daten benötigt, um die Methoden zu trainieren und zu validieren. Durch die Zusammenarbeit von unterschiedlichen NTS-Projekten können wir solch eine größere Datengrundlage schaffen.

Abbildung 18 Stoffrecherche in Non-Target Screening Daten

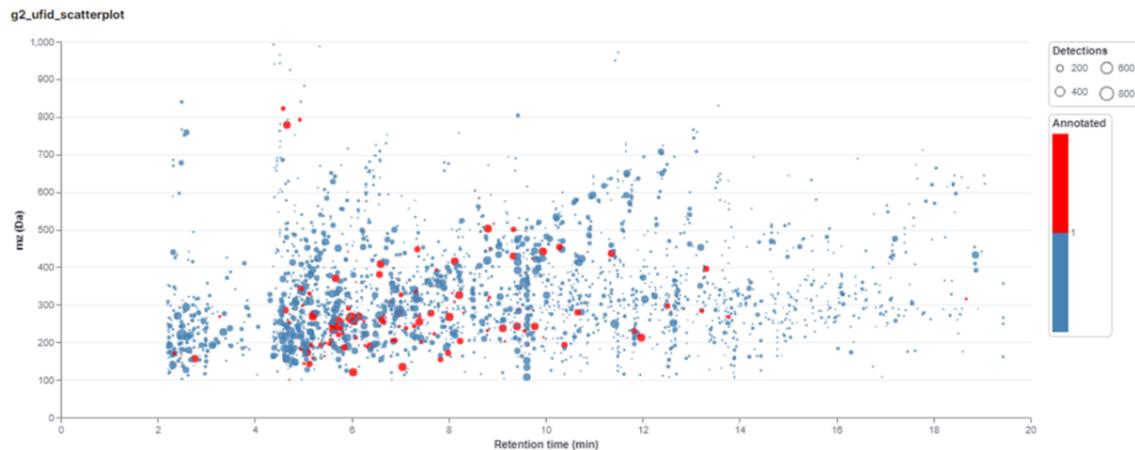


Quelle: BfG



Quelle: BfG

Abbildung 19 Anzahl detektierter Signale in einer Wasserprobe



Detektierte Signale in einer Wasserprobe aus Koblenz (Gesamt: 2369, LC-HRMS, positive Ionisierung, blau: unbekannte Signale, rot: über die BfG-Substanzdatenbank identifizierte Substanzen).

Quelle: 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

Nächste Schritte

Die nächste Projektphase soll vergleichende Auswertungen von NTS-Messungen unterschiedlicher Labore (andere Messgeräte, andere analytische Methode) erarbeiten. Dabei wird zunächst ebenfalls mit bereits identifizierten Substanzen gearbeitet, um die Plausibilitätsprüfung und Validität der Vergleiche effizient durchzuführen. Danach wird sich das Projekt mit der Auswertung der unbekannt, „Non-Target Signale“ beschäftigen. Es wird weiter an den Qualitätsanforderungen der Daten und Fragen zur Methodenharmonisierung gearbeitet. Daraus ergeben sich auch die Grenzen einer gemeinsamen Auswertung, wenn z.B. nicht alle Qualitätsanforderungen an Messung und Daten eingehalten werden können. Die Daten können dann trotzdem ausgewertet werden, werden aber dann entsprechend gekennzeichnet.

Fortführung des fachlichen Austausches mit den anderen NTS-Projekten, der QS-Gruppe und dem Stakeholder- und Begleitkreis. Zusammenarbeit mit dem UBA internen KI-Labor: Wie können uns machine learning Methoden helfen die NTS-Daten effektiver und effizienter auszuwerten?

2.5 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 unbekanntem 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.

2.5.1 Summarische PFAS-Untersuchungen in Bodenproben

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

UBA Labor für Wasseranalytik, Eigenforschung Umweltbundesamt

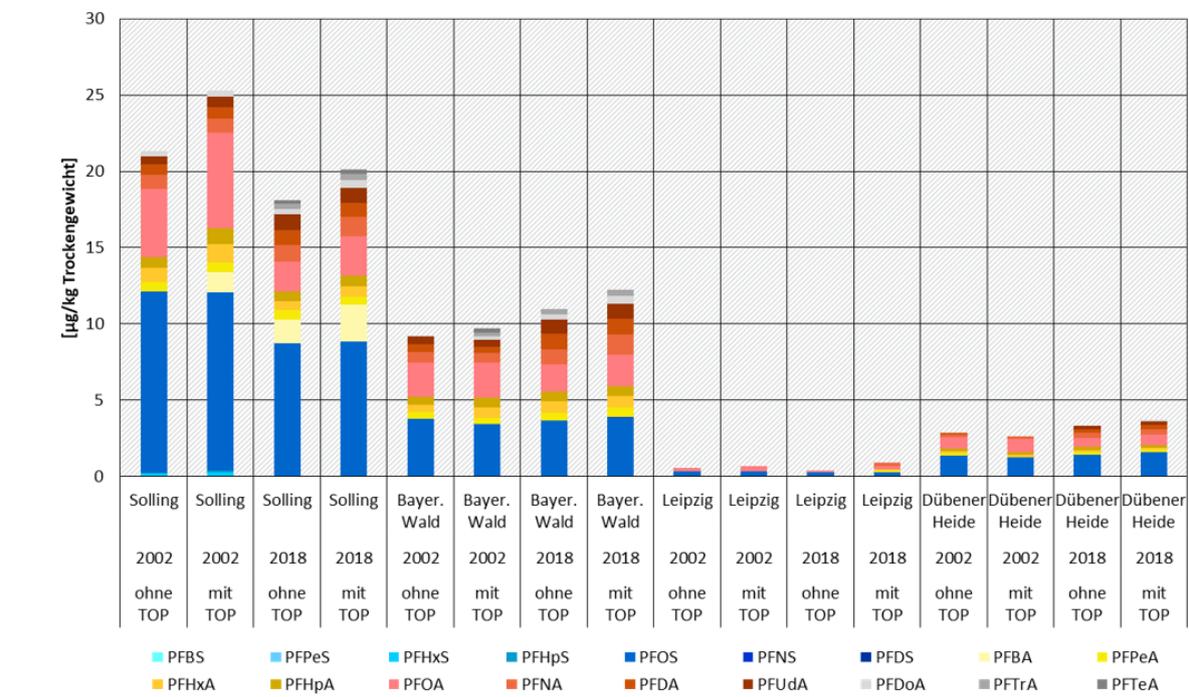
Bislang gibt es kein flächenrepräsentatives Bild der Belastung von Böden in Deutschland mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS). Für die Umweltprobenbank werden Bodenproben verschiedener Ökosystemtypen gesammelt, die eine Ermittlung typischer PFAS-Hintergrundbelastungen in der Umwelt ermöglichen.

Eine der Schwierigkeiten bei der Untersuchung von PFAS in Umweltproben ist, dass nur ein Teil der Substanzen sicher mit standardisierten Methoden gemessen werden kann. Das Labor für Wasseranalytik des Umweltbundesamtes hat daher Bodenproben der Umweltprobenbank mit

einer summarischen Methode analysiert, dem Total Oxidisable Precursor Ansatz (TOP-Assay). Das Verfahren ermöglicht es, komplexe PFAS (sogenannte Vorläuferverbindungen) chemisch aufzuschließen und in perfluorierte Verbindungen umzuwandeln, die gut messbar sind.

Die Ergebnisse zeigen, dass die obersten Bodenschichten aus Wald- oder naturnahen Probenahme­flächen, bspw. Solling, Bayerischer Wald höher mit PFAS belastet sind als solche aus städtischen Böden oder Ballungsräumen bspw. Leipzig, Dübener Heide. Das deutet darauf hin, dass der Eintrag über den Luftpfad eine wichtige Rolle spielt. Dagegen sind keine statistisch eindeutigen Zu- oder Abnahmen im Zeitraum von 2002 bis 2018 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 20 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), Perfluoronansulfonsäure (PFNS), Perfluordekansulfonsäure (PFDS), Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorpentansäure (PFPeA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorheptansäure (PFHpA), Perfluoroctansäure (PFOA), Perfluoronansäure (PFNA), Perfluordecansäure (PFDA), Perfluorundecansäure (PFUdA), Perfluordodecansäure (PFDoA), Perfluortridecansäure (PFTrA), Perfluortetradecansäure (PFTeA)

Quelle: UBA

Neben einem räumlichen Vergleich von Bodenproben aus verschiedenen Ökosystemtypen und den PFAS-Zeitreihen, hat das UBA-Labor stichprobenhaft auch Tiefenprofile untersucht. Dabei zeigt sich, dass die Gehalte in tieferen Bodenschichten deutlich abnehmen.

Verwertung

Es ist geplant, die Daten zu veröffentlichen.

Nächste Schritte

Statistische Auswertung und Veröffentlichung

2.5.2 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**

In der Routineanalytik für die Proben der Umweltprobenbank werden sowohl die klassische Einzelstoffanalytik als auch eine modifizierte Version des TOP-Assays angewendet. Bei dem sogenannten direkten TOP-Assay (dTOP) können potentiell auch nicht-extrahierbare Vorläufersubstanzen bestimmt werden.

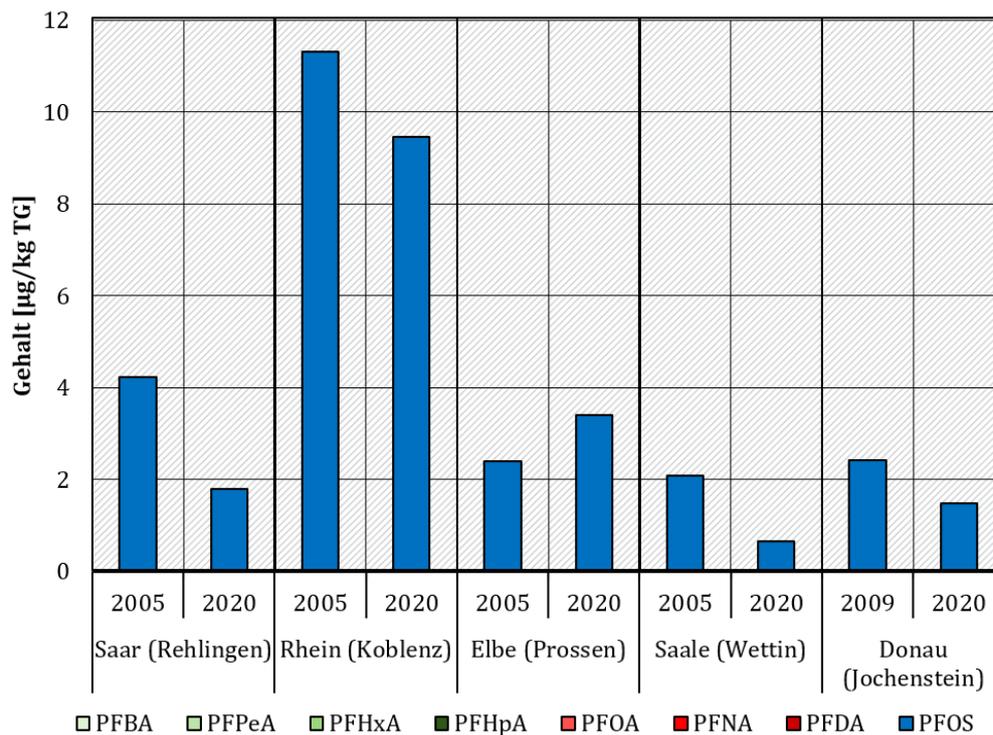
Die Untersuchungen der verschiedenen Probenarten der Umweltprobenbank zeigen – wie bereits in den Vorjahren – zum einen die ubiquitäre Verteilung der PFAS in der deutschen Umwelt. Zum anderen unterstreicht der Vergleich der Ergebnisse aus der klassischen Einzelstoffanalytik mit den Daten aus dem dTOP-Assay abermals, dass die klassische Einzelstoffanalytik einen teils erheblichen Teil der PFAS-Gesamtbelastung übersieht. Dies ist daran zu erkennen, dass die Gehalte der Perfluoralkylsäuren nach dem dTOP-Assay deutlich höher ausfallen als bei der Einzelstoffanalytik. Somit müssen entsprechend hohe Mengen an Vorläufersubstanzen vorhanden sein. Diese Differenz kann mit der Einzelstoffanalytik von Vorläufersubstanzen nicht erklärt werden, sodass es sich um unbekannte beziehungsweise aktuell nicht identifizierte Vorläufersubstanzen handelt. Diese deutlichen Differenzen wurden insbesondere in Fischmuskulatur- und Fischleberproben beobachtet.

Die in den Vorjahren bereits zu beobachtenden abnehmenden Trends der Belastungen bekannter und unbekannter PFAS setzten sich an den meisten Probenahmestellen an Rhein, Elbe, Donau und Zuflüssen fort.

Historische Vergleiche für Fische

Zusätzlich zu der Untersuchung aktueller Fischproben wurden auch ältere Brassenfilets aus dem Jahr 2005 (bzw. 2009 für den Standort Jochenstein an der Donau) untersucht. Dies erlaubt parallel zu den Trenddaten für die abiotischen Schwebstoffe des SumPFAS-Projektes den Vergleich, wie sich die Belastung bekannter und unbekannter PFAS über einen längeren Zeitraum in lebenden Organismen entwickelt hat.

Abbildung 21 Brassenfilet, Target-Untersuchung der PFAS Einzelstoffe



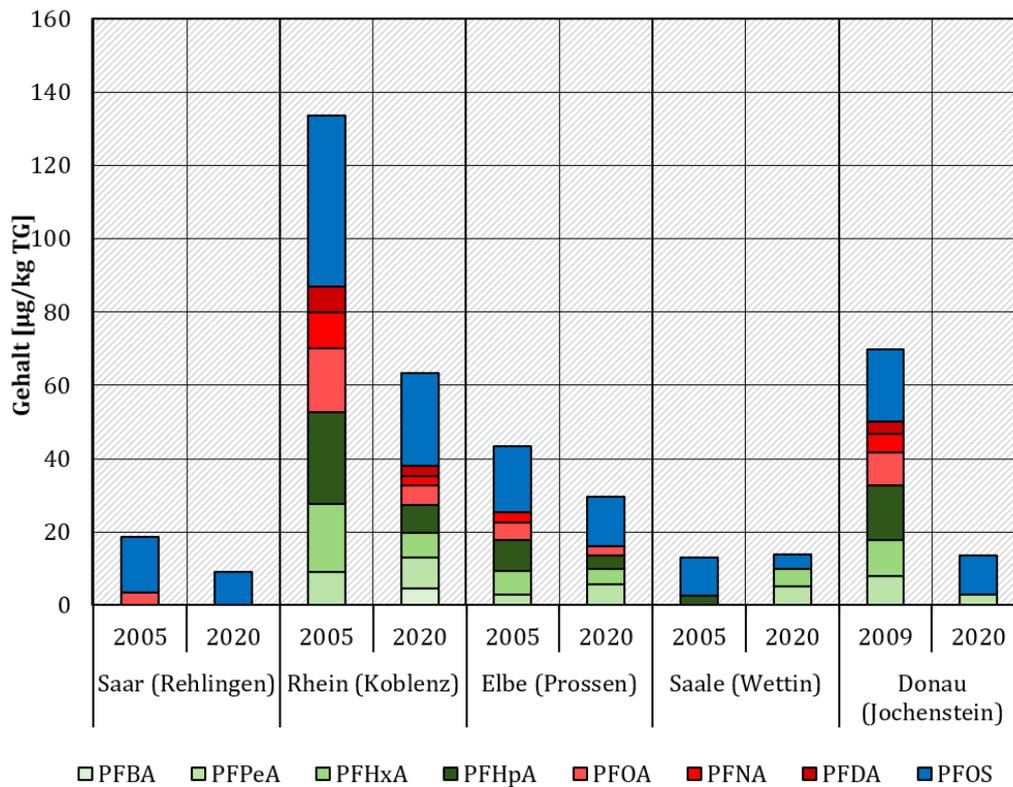
Quelle: Fraunhofer IME

In der Target-Analytik konnte lediglich PFOS oberhalb der Bestimmungsgrenze ermittelt werden. Mit Ausnahme für die Probenahme­fläche Prossen an der Elbe, wo ein leichter Anstieg der PFOS-Gehalte beobachtet wurde, zeigte sich an allen anderen untersuchten Probenahme­flächen ein Absinken der PFOS-Gehalte.

Mit dem dTOP-Assay konnten zusätzlich zu PFOS noch weitere Perfluorcarbonsäuren als Reaktionsprodukte gemessen werden, die auf das Vorkommen unbekannter PFAS hinweisen. Für diese unbekannt­en PFAS wurde ebenfalls ein sinkender Trend an den Probenahme­flächen beobachtet. Die einzige Ausnahme stellte die Brassenfilet-Probe aus der Saale bei Wettin da, wo die Summe der gemessenen PFAS zwischen 2005 und 2020 etwa konstant blieb, sich jedoch quantitativ hin zu unbekannt­en Vorläuferverbindungen von kurzkettigen Perfluorcarbonsäuren verschob.

In Ergänzung zum SumPFAS-Projekt deuten die Daten auf den Rückgang der Umweltbelastung mit bekannten und unbekannt­en PFAS nicht nur in den abiotischen Schwebstoffen, sondern auch in lebenden Organismen hin. Dies ist insbesondere im Hinblick auf den Verzehr von Fischen als Lebensmittel ein positiver Hinweis auf einen möglichen Rückgang der PFAS im Menschen und der Umwelt.

Abbildung 22 Brassenfilet, dTOPA -Untersuchung der PFAS Belastung

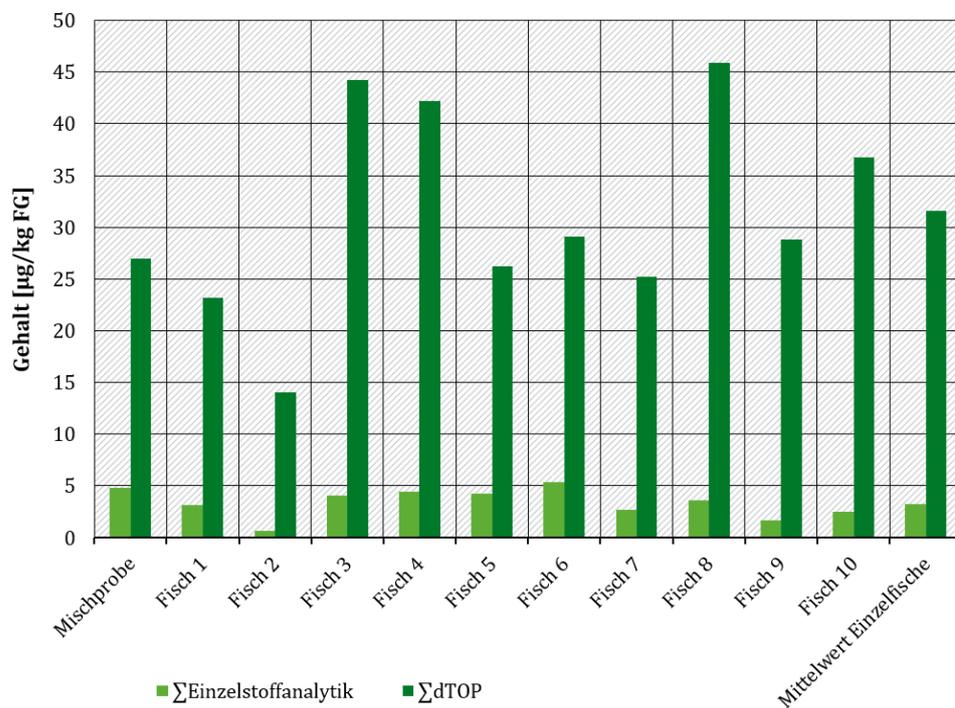


Quelle: Fraunhofer IME

Wie groß ist die Variabilität der dTop Assay Daten einzelner Fische?

Zusätzlich zu der üblichen Analytik der Brassen Mischproben wurden im Analysenjahr 2021 auch Einzelfische aus dem Rhein bei Bimmen untersucht, um die Variabilität der Individuen einzuschätzen. Das ermöglichte den Vergleich der Daten der Einzelstoffanalytik und des dTOP-Assay für die übliche Mischprobe sowie zehn ausgewählte Einzelproben und dem Mittelwert der zehn Einzelproben. Die Ergebnisse liegen für beide Methoden in einer jeweils ähnlichen Größenordnung. Die relativen Standardabweichungen zwischen den Einzelproben liegen bei 41% (Einzelstoffanalytik) beziehungsweise 31% (dTOP-Assay).

Abbildung 23 Vergleich der Ergebnisse aus Einzelstoffanalytik und dTOP-Assay (jeweils Summen aller Perfluoralkylsäuren) in der Mischprobe mit ausgewählten Einzelfischen sowie deren Mittelwert



Quelle: Fraunhofer IME

dTOP Daten für Rehleber, Boden und Silbermöwen

dTOP Untersuchungen für Rehleberproben (2019 und 2020) ergänzten 2021 das bislang vorwiegend aquatische Ergebnispektrum. Somit liegen Vergleichsuntersuchungen zwischen Einzelstoffanalytik und dTOP-Assay nun für die folgenden Probenarten der Umweltprobenbank vor: Fischmuskulatur (Brassen, Barbe, Aalmutter), Fischleber (Brasse, Barbe), Schwebstoffe, Muscheln (Dreikantmuschel, Quaggamuschel), Silbermöwenei, Boden und Rehleber.

In den Rehleberproben konnte mittels der Einzelstoffanalytik nur PFOS als bekanntester Vertreter der PFAS in geringen Konzentrationen von maximal 1,3 µg/kg nachgewiesen werden. Das dTOP-Assay zeigte signifikante Mengen unbekannter Vorläufersubstanzen lediglich in Proben von drei Probenahmegebieten (Warndt 2020, Bornhöveder Seengebiet 2019, Bayerischer Wald 2019). In den übrigen Proben fanden sich keine deutlichen Hinweise auf PFAS Vorläufersubstanzen.

Der Vergleich der beiden analytischen Methoden für Silbermöweneiprobe zeigte in den Untersuchungen der vorangegangenen Messungen nur geringe Differenzen zwischen Einzelstoffanalytik und dTOP-Assay. Dies ließ darauf schließen, dass sich in den Eiprobe keine oder nur geringe Mengen an Vorläufersubstanzen befanden.

In den Silbermöweneiprobe aus dem Jahr 2021 konnte dieser Eindruck für die einzige Ostseeprobe (Heuwiese) erneut bestätigt werden. In den Silbermöweneiprobe der Nordsee (Trischen und Mellum) konnten 2021 erstmals detektierbare Differenzen zwischen dem dTOPA Ansatz und den Target Untersuchungen erkannt werden, die auf das Vorhandensein (unbekannter) Vorläuferverbindungen schließen lassen.

Die Daten aus dem vierjährigen Projekt zur Routineanalytik von PFAS zeigen die weite Verteilung der Substanzgruppe in der deutschen Umwelt. Zudem wurden in diesem Projekt erstmals dTOP-Analysen als PFAS-Summenparameter für Proben der Umweltprobenbank eingesetzt. Diese zeigten insbesondere in den limnischen Proben erhebliche Anteile an unbekanntem PFAS an der PFAS-Gesamtbelastung, die mit den klassischen Analytik-Ansätzen übersehen werden. Verschiedene Zeitreihen, die im Rahmen des Projekts untersucht wurden, zeigen in der Regel abnehmende Trends in der PFAS-Belastung. Im Hinblick auf die Substitution bekannter PFAS durch neue Vertreter der Gruppe, müssen die Zeitreihen jedoch auch zukünftig weitergeführt werden.

Verwertung

Die Ergebnisse dieses Projekts wurden bereits 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

Literatur

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>.

Nächste Schritte

Die Routineanalytik der PFAS soll in den nächsten Jahren fortgesetzt und erweitert werden. Dazu sollen einerseits Bestimmungsgrenzen gesenkt werden, andererseits sollen Suspect-Screening-Ansätze etabliert werden, um auch solche PFAS identifizieren zu können, die derzeit noch nicht im Fokus stehen. Neben den künftig zu generierenden Daten können auch die bisher aufgenommenen Fullscan-Datensätze (digital sample freezing) retrospektiv untersucht werden. Mit diesen gespeicherten Daten können schnell erste Hinweise für die Präsenz neuer Verbindungen in der Umwelt erlangt werden, sobald diese neu in den Fokus rücken.

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

Trenduntersuchungen bekannten und unbekannter PFAS in Schwebstoffen der Umweltprobenbank zeigen Abnahmen, die hauptsächlich durch die Abnahme langkettiger Vertreter erklärt werden können.

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

Hintergrund

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.

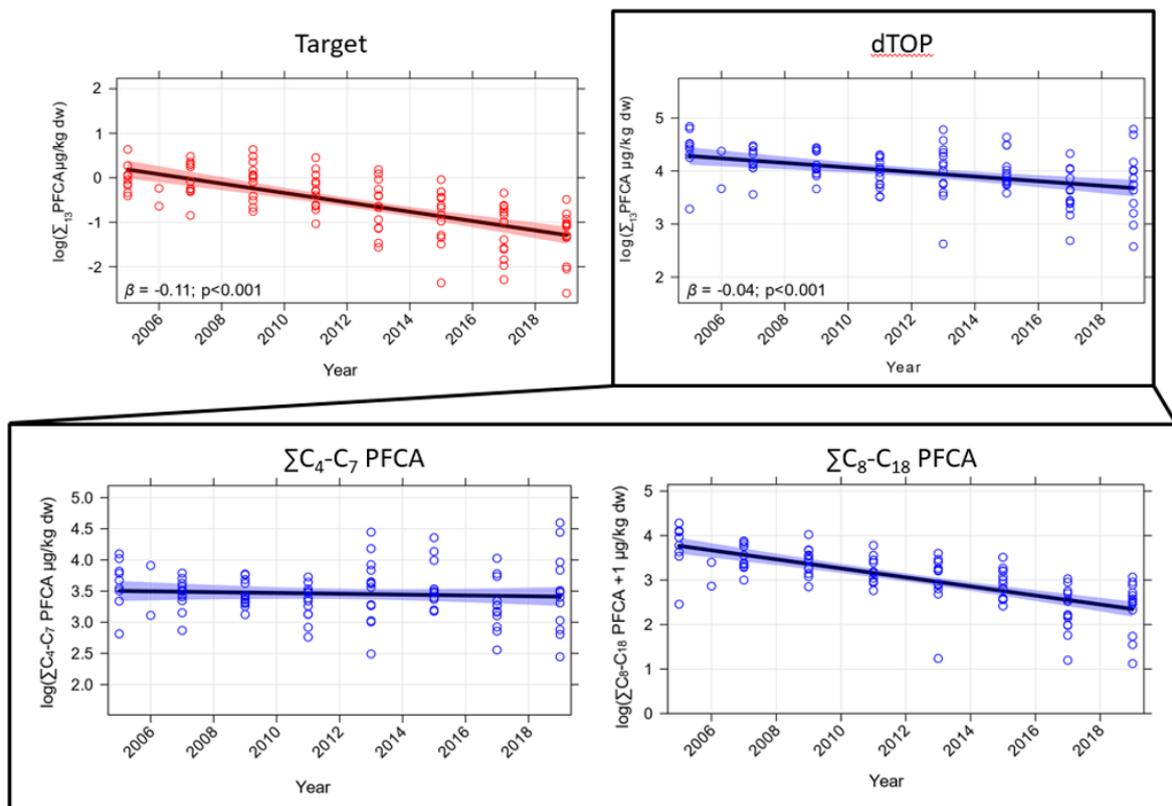
Im SumPFAS-Projekt sollen mithilfe der Schwebstoffproben der Umweltprobenbank zeitliche Trends bekannter und unbekannter PFAS in den großen Flussgebieten abgeleitet werden. Mithilfe von Schwebstoffproben der Bundesländer soll zudem die räumliche Verteilung in deutschen Flüssen untersucht werden.

Ergebnisse

Die Untersuchungen der Schwebstoffproben der Umweltprobenbank zeigen in allen Flüssen erhebliche Anteile unbekannter PFAS, die mit der klassischen Einzelstoffanalytik nicht erfasst werden. Somit unterschätzt die klassische Einzelstoffanalytik die PFAS-Gesamtbelastung in den Flussgebieten deutlich.

Trenduntersuchungen zeigen sinkende Trends in der Belastung der großen deutschen Flusssysteme. Diese Trends können an den meisten Probenahmestellen sowohl für bekannte PFAS, die mittels Einzelstoffanalytik analysiert werden, als auch für unbekannte PFAS ermittelt werden, die mit dem dTOP-Assay bestimmt werden.

Abbildung 24: Trend für einzelne PFAS sowie PFAS Summenparameter (dTOP) in Schwebstoffen



Flussgebietsübergreifende Trenduntersuchung für bekannte (Target; rot) und unbekannte PFAS (dTOP; blau) sowie für die unbekanntes Vorläuferstoffen von kurzkettigen ($\sum_{C_4-C_7}$ PFCA; unten links) und langkettigen ($\sum_{C_8-C_{18}}$ PFCA; unten rechts) Oxidationsprodukten.

Quelle: UBA

Ergänzend zu den bisherigen oberflächlichen Trendauswertungen wurden die flussgebietsübergreifenden Trends nun auch statistisch mit einem allgemeinen linearen Modell

(GLM, engl. generalized linear modelling) ausgewertet. Die entsprechenden Trends für die bekannten (rot) und unbekanntes (blau) PFAS sind grafisch dargestellt.

Die Daten zeigen, dass die abnehmenden Trends für die bekannten PFAS stärker ausgeprägt sind als für die unbekanntes PFAS. Folglich überschätzt die klassische Einzelstoffanalytik die Abnahme der PFAS-Gesamtbelastung und der proportionale Anteil der unbekanntes PFAS nimmt in den letzten Jahren zu.

Die Aufschlüsselung der unbekanntes PFAS in die Vorläufersubstanzen von kurz- (Kettenlängen C₄-C₇) und langkettigen (Kettenlängen C₈-C₁₈) Perfluorcarbonsäuren zeigt zudem unterschiedliche Trends. Während bei den kurz-kettigen Oxidationsprodukten flussgebietsübergreifend kein signifikanter Trend zu erkennen ist, zeigen die Vorläufersubstanzen der langkettigen Oxidationsprodukte zwischen 2005 und 2019 einen signifikant abfallenden Trend. Folglich sind die abnehmenden Trends der unbekanntes PFAS in erster Linie durch die Abnahme der langkettigen Vertreter zu erklären. Im Umkehrschluss steigt jedoch der proportionale Anteil der kurz-kettigen Substanzen an der PFAS-Gesamtbelastung. Dies ist vermutlich auf den zunehmenden Regulationsdruck der Behörden auf langkettige PFAS und deren Vorläufer zurückzuführen.

Verwertung

Die Daten aus den Zeitreihen wurden bereits im Fachjournal *Environmental Science and Technology* (peer-reviewed) veröffentlicht:

Göckener, B.; Fliedner, A.; Rüdell, H.; Badry, A.; Koschorreck, J., Long-Term Trends of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Suspended Particular Matter from German Rivers Using the Direct Total Oxidizable Precursor (dTOP) Assay. *Environmental Science & Technology* 2022, 56, 208-217. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04165>

Eine weitere Publikation zu den Untersuchungen der Schwebstoffproben aus den Bundesländern mit einer erhöhten räumlichen Auflösung ist für 2022 geplant. Die Ergebnisse werden den Bundesländern vorgestellt und mit ihnen diskutiert.

Literatur

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>.

Nächste Schritte

Als nächste Schritte sollen die Untersuchungen der Schwebstoffproben der Bundesländer abgeschlossen werden, um so die räumliche Verteilung in deutschen Flüssen feinmaschig aufzuklären. Diese Arbeiten werden im Jahr 2022 abgeschlossen.

2.5.4 Trifluoressigsäure in Baumblättern und -nadeln der Umweltprobenbank

In Blatt- und Nadelproben der Umweltprobenbank aus den Jahren von 1989 bis 2020 ist die Konzentrationen von Trifluoressigsäure (gemessen als Trifluoracetat) signifikant angestiegen.

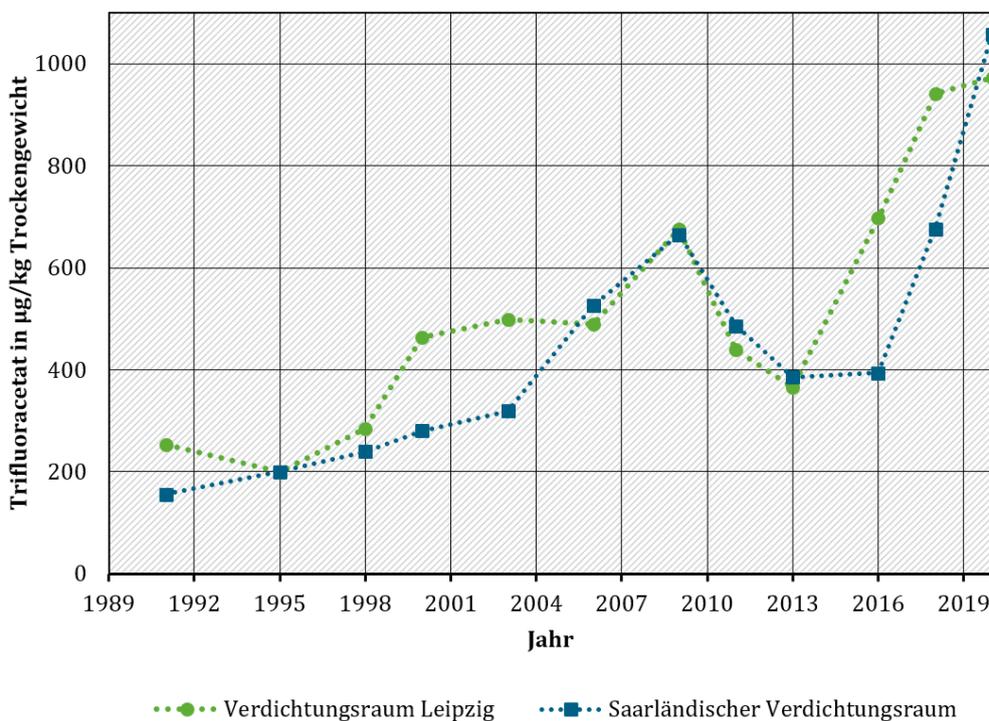
M. Sc. Finnian Freeling, Dr. Marco Scheurer, TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe. Langzeittrends für Trifluoressigsäure in terrestrischen Umweltproben, Projektnummer 157903.

Das TZW hat im Auftrag des UBA Zeitreihen archivierter Laubblattproben von Rotbuchen (*Fagus sylvatica*) und Pyramidenpappeln (*Populus nigra*, *Italica*) verschiedener Probenahmegebiete innerhalb Deutschlands aus den Jahren 1989 bis 2020 auf Trifluoracetat (TFA) untersucht. Die Messmethode wurde für Nadelproben validiert und orientierende TFA-Messungen an der Gemeinen Fichte (*Picea abies*) und Kiefer (*Pinus sylvestris*) durchgeführt.

Ergebnisse

Die Messungen ergaben einen statistisch signifikanten Anstieg von Trifluoracetat (TFA) von 1989 bis 2020 um das 5- bis 6-fache, wobei in den letzten Jahren der Anstieg steiler erfolgte. Die höchsten TFA-Gehalte wurden in Proben der Pyramidenpappel mit Konzentrationen bis knapp über 1000 µg/kg Trockengewicht nachgewiesen.

Abbildung 25 Zeitliche Entwicklung der Trifluoracetat-Gehalte in Blättern der Pyramidenpappel für untersuchte Probenahmegebiete

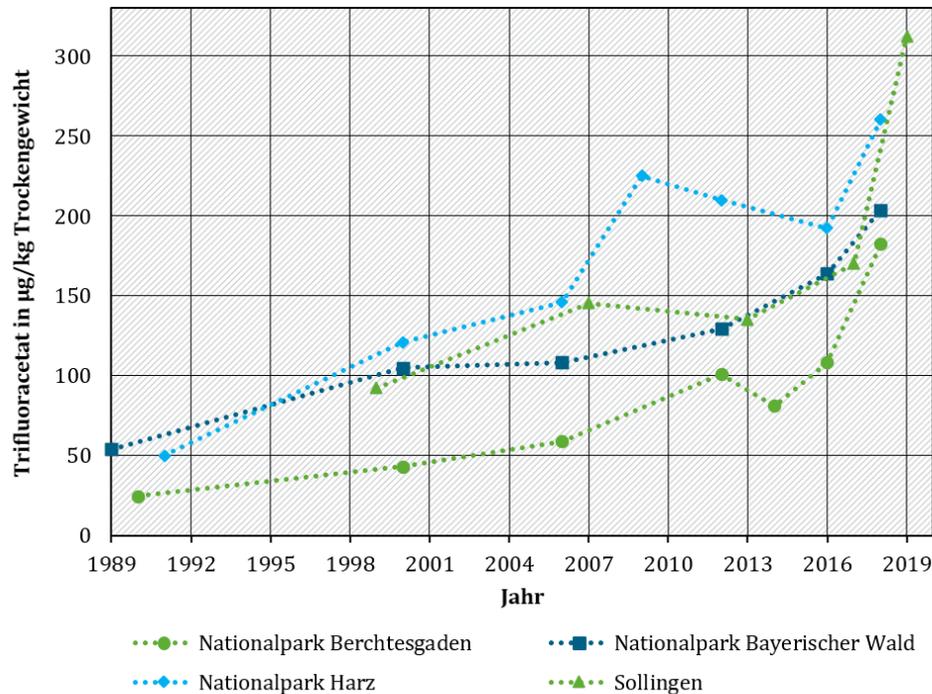


Quelle: TZW Karlsruhe

Für drei der vier untersuchten Standorte der Rotbuche und für beide Standorte der Pyramidenpappel konnte ein statistisch signifikanter Anstieg der TFA-Konzentration innerhalb

des Untersuchungszeitraums festgestellt werden. Die Ergebnisse der Nadelproben deuten ebenfalls auf einen Anstieg der TFA-Konzentration im Untersuchungszeitraum hin.

Abbildung 26 Zeitliche Entwicklung der Trifluoracetat-Gehalte in Blättern der Rotbuche für untersuchte Probenahmegebiete



Quelle: TZW Karlsruhe

Die Untersuchung hat die These des erhöhten anthropogenen Eintrags von TFA in die Umwelt bestätigt. Eine Ursache ist der vermehrte Einsatz fluorierter Gase, die in der Atmosphäre zu TFA abgebaut werden, wie halogenierte Kälte- und Treibmittel. Die Ergebnisse der Messungen sind eine geeignete Argumentationshilfe, den notwendigen Verzicht auf halogenierte Gase zu begründen und diese strenger im Rahmen der EU-F-Gas Verordnung und der PFAS-Beschränkung unter der REACH zu regeln.

Verwertung

- ▶ Gremienarbeit, PFAS Beschränkungsossier unter REACH.
- ▶ Der Bericht ist als UBA Texte (Freeling & Scheurer 2021) veröffentlicht worden, ein Artikel ist im Mai 2022 in der Fachzeitschrift ES&T Letters (Freeling et al. 2022) erschienen: Freeling, F; Scheurer M. et al.: Levels and Temporal Trends of Trifluoroacetate (TFA) in Archived Plants: Evidence for Increasing Emissions of Gaseous TFA Precursors over the Last Decades. Environ. Sci. Technol. Lett. 2022, 9, 5, 400–405.
- ▶ Die Veröffentlichung wurde bei R744.com aufgenommen, einer internationalen Plattform, die seit langem natürliche Kältemittel unterstützt: <https://r744.com/leaf-samples-found-to-have-increasing-amounts-of-hfo-degradation-product-tfa-over-time/>

Nächste Schritte

Für die Nadelproben von Fichte und Kiefer sollen weitere TFA-Messungen zur Konsolidierung der Ergebnisse durchgeführt werden. Außerdem sollen für Blasentang, einer Küstenalge, TFA Trends ermittelt werden.

2.6 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 für die 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.

UBA hat 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 Daten diverser Institutionen z.B. zu den Messprogrammen von OSPAR und HELCOM abgelegt und dann an den ICES (Kopenhagen) übertragen. Die Messdaten sind Grundlage für die Berichterstattung zur Umsetzung der Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (MSRL). Die Europäische Umweltagentur hat über den ICES direkten Zugang zu den relevanten Daten der MUDAB.

Nächste Schritte

Die Datenlieferung wird fortgesetzt.

2.7 Nutzung mariner Proben der Umweltprobenbank für die Berichterstattung zur Umsetzung der EU Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (MSRL), Deskriptor 9 (Schadstoffbelastung)

Bereitstellung von Aalmutter- und Miesmuscheldaten für die Bewertung von Schadstoffen in Lebensmitteln in den Küstengewässern der Nord- und Ostsee zur Umsetzung der MSRL

UBA-Datenlieferung

Für den anstehenden MSRL-Berichtszyklus (2016-2021) wurden für die D9-relevanten Schadstoffe ergänzende nationale Indikatoren entwickelt, die auf den UPB-Daten zu Miesmuscheln und Aalmutter-Filet von den Probenahmeflächen in Nord- und Ostsee basieren.

Derzeit ist in Deutschland kein D9-Monitoring etabliert, das routinemäßig georeferenzierte Proben von Speisefischen oder Muscheln in Küstengewässern und der deutschen Ausschließlichen Wirtschaftszone (AWZ) sammelt. Die marinen Daten der UPB sind grundsätzlich für eine Bewertung von D9 geeignet (Fliedner et al. 2018). Die Daten sind georeferenziert und decken die Küstenregionen von der zentralen Nordsee (FAO/ICES Bereich 27.4.b) und der Ostsee westlich von Bornholm (FAO/ICES Unterbereich 27.3d.24) ab (EU 2022).

Im Einzelnen wurden ergänzende nationale Indikatoren für die marinen Daten der UPB entwickelt für:

- ▶ Cadmium in Miesmuscheln der Nord- und Ostsee
- ▶ Quecksilber in Miesmuscheln und Aalmuttern der Nord- und Ostsee
- ▶ Blei in Miesmuscheln und Aalmuttern der Nord- und Ostsee
- ▶ Nicht-dioxinähnliche PCB in Aalmuttern der Nord- und Ostsee

- ▶ Dioxine, Furane und dioxinähnliche PCB in Aalmuttern der Nord- und Ostsee
- ▶ Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Miesmuscheln der Nord- und Ostsee

Ergebnisse

Für den Zeitraum 2016–2021 kann der Zustand der deutschen Küstengewässer für D9 beruhend auf den Daten zu Miesmuschel und Aalmutter Filet als gut bewertet werden.

Die Konzentrationen der für D9 relevanten Stoffe Cadmium (Cd), Quecksilber (Hg), Blei (Pb), polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), ICES-6 PCB (Summe der 6 nicht-dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (ndl-PCB) PCB-28, -52, -101, -138, -153 und PCB-180), WHO-PCDD/F-TEQ (Summe aus 7 Dioxinen und 10 Furanen, ausgedrückt in WHO-Toxizitäts-äquivalenten (TEQ)) und WHO-PCDD/F-PCB-TEQ (Summe aus den WHO-TEQ für Dioxine, Furane und 12 dioxinähnlichen (dl) PCB (Van den Berg et al. 2006)) lagen deutlich unter den jeweils zulässigen Höchstgehalten gemäß Verordnung (EG) Nr. 1881/2006.

Für die überwiegende Mehrzahl der Stoffe zeigten sich statistisch signifikant abnehmende Trends seit den 1990er und frühen 2000er Jahren. Einzig für Hg in Aalmutter-Filet aus der Meldorfer Bucht (Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer), für Pb in Aalmutter-Filet aus dem Transekt Varel-Mellum (Niedersächsisches Wattenmeer) und für WHO-PCDD/F-TEQ und WHO-PCDD/F-PCB-TEQ in Aalmutter-Filet beider Nordsee-Probenahmeflächen wurden keine signifikanten Trends beobachtet.

Verwertung

Die ergänzenden nationalen Indikatorblätter für D9 für die marinen Daten der UPB werden Bestandteil der nationalen MSRL-Berichterstattung sein (<https://www.meeresschutz.info/berichte-art-8-10.html>).

Fliedner A, Rüdell H, Knopf B, Lohmann N, Paulus M, Jud M, Pirntke U, Koschorreck J (2018): Assessment of seafood contamination under the marine strategy framework directive: contributions of the German environmental specimen bank. Environmental science and pollution research international 25, 26939-26956

Nächste Schritte

Die Bewertung wird fortgesetzt.

3. Beobachtung der biologischen Vielfalt

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.

Die rasante Entwicklung der Hochdurchsatz-Sequenziertechnologie in den letzten Jahren führte zu einer Revolution in der molekularen Biodiversitätsforschung. Ein Forschungsfeld, das besonders von diesen Entwicklungen profitiert hat, ist die Umweltbeobachtung. Die Veränderung von Arten und Artengemeinschaften in Antwort auf menschliche Veränderungen ihres Lebensraumes kann heute in nie dagewesenem Detail untersucht werden. Beispielsweise erlaubt das DNA-Metabarcoding die Analyse der taxonomischen Zusammensetzung und zwischenartlichen Interaktionen für komplette Artengemeinschaften. Und die Sequenzierung kompletter Genome und Transkriptome zeigen evolutionäre Veränderungen einzelner Arten in Antwort auf anthropogenen Stress.

Die Proben der Umweltprobenbank des Bundes haben großes Potential für die Anwendung dieser Methoden im Biodiversitätsmonitoring. Die Proben sind extrem standardisiert und ihre Lagerung auf flüssigem Stickstoff garantiert eine exzellente Konservierung der mit den Proben assoziierten DNA und RNA. Zudem erlaubt die kompartiment übergreifende Probenstrategie eine Untersuchung terrestrischer, limnischer und mariner Lebensräume. Somit können die Archivproben der letzten Jahrzehnte 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 genetischen Methoden zu beschreiben. Hier zahlt 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 Vielfalt der auf- und in den Archivproben siedelnden Arten 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 Monat für Monat archivierte Schwebstoffproben der letzten anderthalb Jahre mit chemischen und molekularbiologischen Methoden untersuchen.

3.1 TrendDNA – Etablierung neuer Routineverfahren für die Beobachtung der biologischen Vielfalt

TrendDNA prüft die Eignung der Proben der Umweltprobenbank für die molekulare Umweltbeobachtung und entwickelt Standards für das Routinemonitoring

Universität Duisburg-Essen - AG Aquatische Ökosystemforschung, Universität Trier - Biogeographie, Senckenberg – LOEWE-Zentrum für Translationale Biodiversitätsgenomik, Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie - Ökotoxikologie

2021 hat das Projekt TrendDNA – Genetische Untersuchungen zur biologischen Vielfalt mit der Umweltprobenbank (www.trenddna.de) begonnen. Hier soll das Potenzial verschiedener 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 und der Universität Trier, Projektpartner sind das Senckenberg Institut Frankfurt sowie das Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie.

Für das Monitoring der biologischen Vielfalt mit Hochdurchsatzsequenzierung ergeben sich insbesondere zwei Anwendungen:

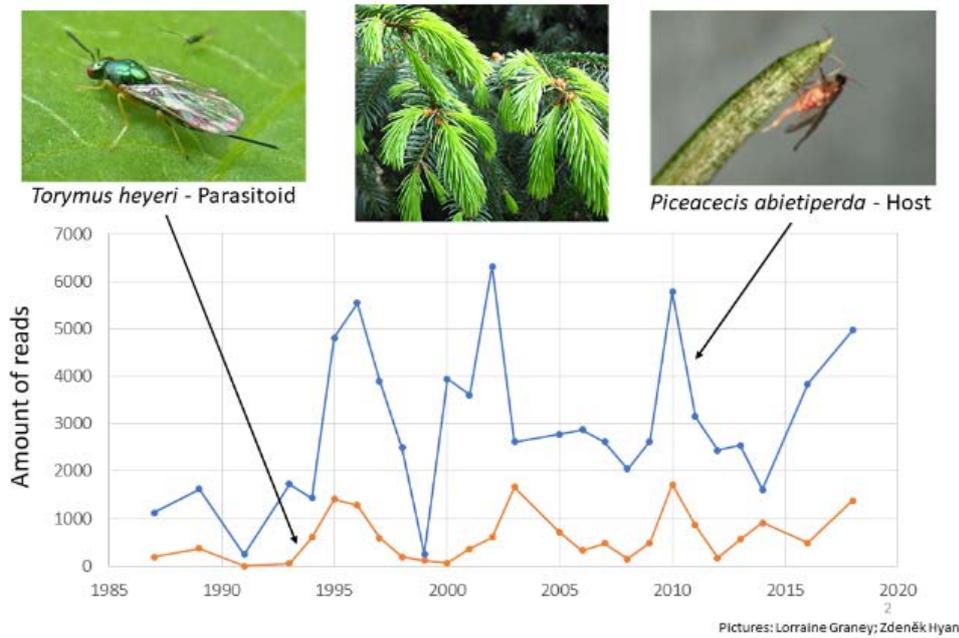
- ▶ **Gemeinschafts-Metabarcoding und Umwelt DNA:** Böden und Schwebstoffe sind Lebensraum für Lebewesen und außerdem auch ausgezeichnete Sammler für genetisches Material, das Organismen in die Umwelt abgeben. Aber auch mehrzelligen Lebewesen sind als so genannte Metaorganismen mit einer komplexen Lebensgemeinschaft assoziiert. Diese Organismen hinterlassen Spuren ihrer DNA auf den von ihnen bewohnten Metaorganismen. Das kann beispielsweise das bakterielle Mikrobiom einer Muschel sein. Aber auch Insekten, die mit Bäumen assoziieren, hinterlassen Umwelt DNA-Spuren in den Blättern, die für die Umweltprobenbank gesammelt werden. Diese Spuren können aus den Archivproben angereichert werden und damit Veränderungen der Artengemeinschaften in den letzten Jahrzehnten aufdecken.
- ▶ **Evolutionäre Genomik:** Proben einzelner Arten, z.B. des Regenwurms, umfassen große Populations-Stichproben. Diese Sammelproben erlauben eine Untersuchung von Gesamtgenomsequenzen von Populationen. Das wiederum, ermöglicht Rückschlüsse auf rezente evolutionäre Veränderungen der untersuchten Arten, die es ihnen erlauben auf anthropogenen Stress zu reagieren.

3.1.1 Projekte mit terrestrischen Proben

DNA der Insekten und Mikrobiome aus Blattproben

Erste Studien zum Insektensterben haben den Mangel an standardisierten Zeitserien offengelegt. Die Blattproben der Umweltprobenbank sind eine vielversprechende Quelle für solche Zeitserien. Die mit der Baumkrone assoziierten Artengemeinschaften hinterlassen DNA-Spuren, die mit Metabarcoding gezielt angereichert werden können. Ein erstes Projekt dazu wird seit 2019 von der DBU finanziert und lieferte hoch interessante Ergebnisse.

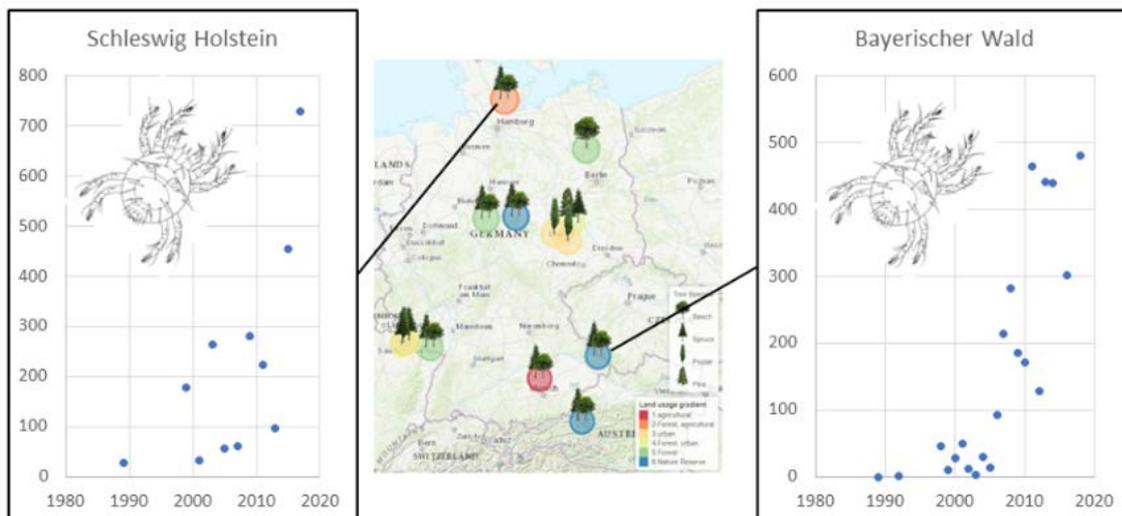
Abbildung 27 Räuber-Beutebeziehung zwischen Wirtsorganismus und parasitoider Art



Quelle: Universität Trier

In den Proben der Umweltprobenbank lassen sich mehrere Tausend Insektenarten nachweisen. Jede der vier Laub- und Nadelbaumarten verfügt über eine charakteristische Gemeinschaft assoziierter Insektenarten. Dort lassen sich auch Beziehungen zwischen Arten untersuchen, bspw. zwischen Wirtstieren und ihren Parasiten oder das Aufkommen invasiver Arten.

Abbildung 28 Entwicklung der Sequenzzahlen für eine invasive Milbenart in Buchenblättern

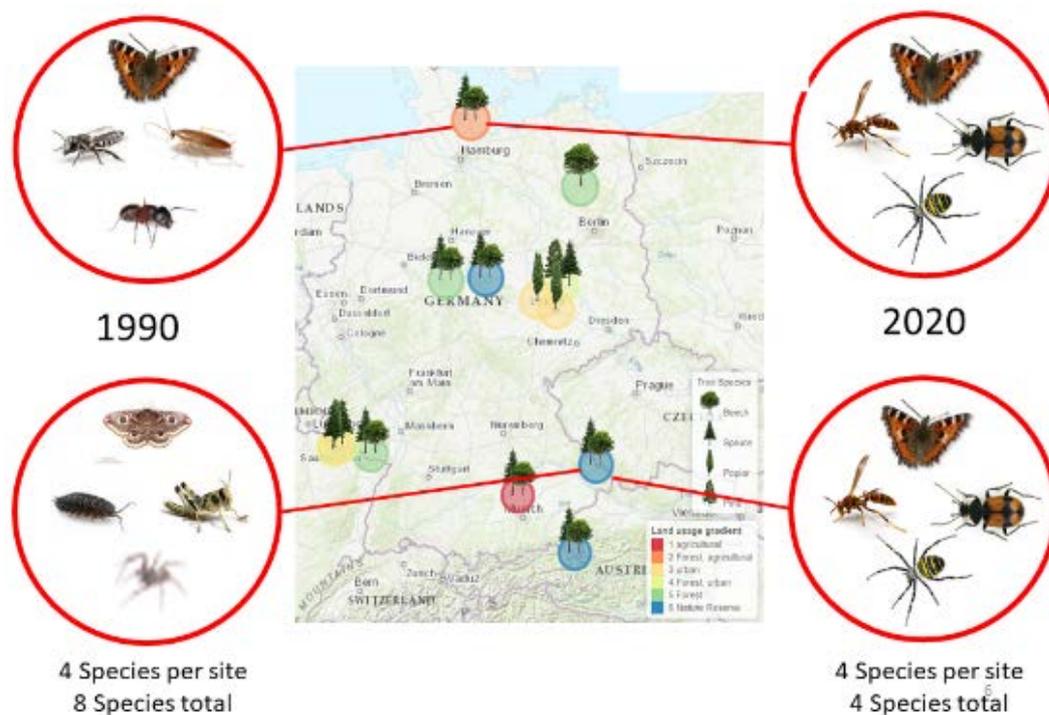


Quelle: Universität Trier

So zeigt die Zunahme der Sequenzzahlen – das ist ein grobes Maß für die Biomasse – das erfolgreiche Einwandern einer Milbenart in Rotbuchenbeständen der Umweltprobenbank. Diese, bislang unidentifizierte Milbe kam in den 1990er Jahren nach Deutschland und findet sich

heute in Buchenbeständen aller beprobten Landnutzungstypen und Regionen. Die Einwanderung solcher weit verbreiteter Arten zum Nachteil standortspezifischer Arten führt zu einer zunehmenden Homogenisierung der Lebensgemeinschaften in Buchenwäldern.

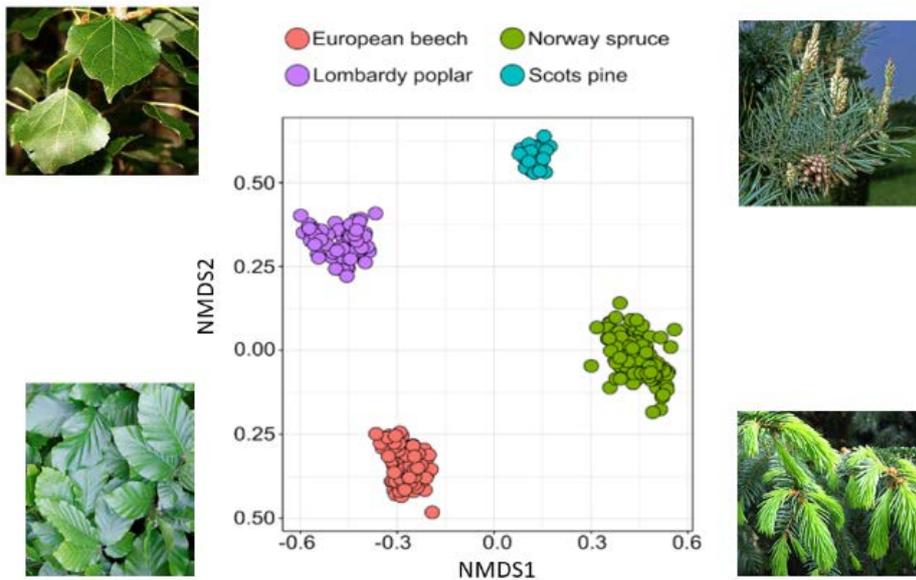
Abbildung 29 Exemplarisch dargestellte Homogenisierung der Arthropoden Lebensgemeinschaften in Bäumen



Quelle: Universität Trier

Zeitreihenuntersuchungen über die letzten 30 Jahre deuten darauf hin, dass der Artenreichtum der Insekten in heimischen Waldökosystemen weitgehend stabil bleibt. Artenverluste zeigen sich nur an einzelnen urbanen und landwirtschaftlich genutzten Flächen. Hinweise auf ein Insektensterben in den heimischen Wäldern gibt es demnach nicht. Aber während die Artenzahl in den untersuchten Gebieten konstant bleibt, verändert sich die Artenzusammensetzung an fast allen untersuchten Flächen deutlich. Die meisten Waldstandorte beherbergen heute andere Lebensgemeinschaften, als noch vor einigen Jahrzehnten. Beispielsweise führt die Einwanderung neuer und sich schnell verbreitender Arten zu einer Homogenisierung der Insektengemeinschaften der Wälder. Fachleute sprechen dann von einer Abnahme der gamma Diversität, also einem Verlust von Arten über alle untersuchten Flächen. Diese Ergebnisse wurden in einer ersten Studie vorgestellt, die sich derzeit in Begutachtung befindet (Krehenwinkel et al. 2022).

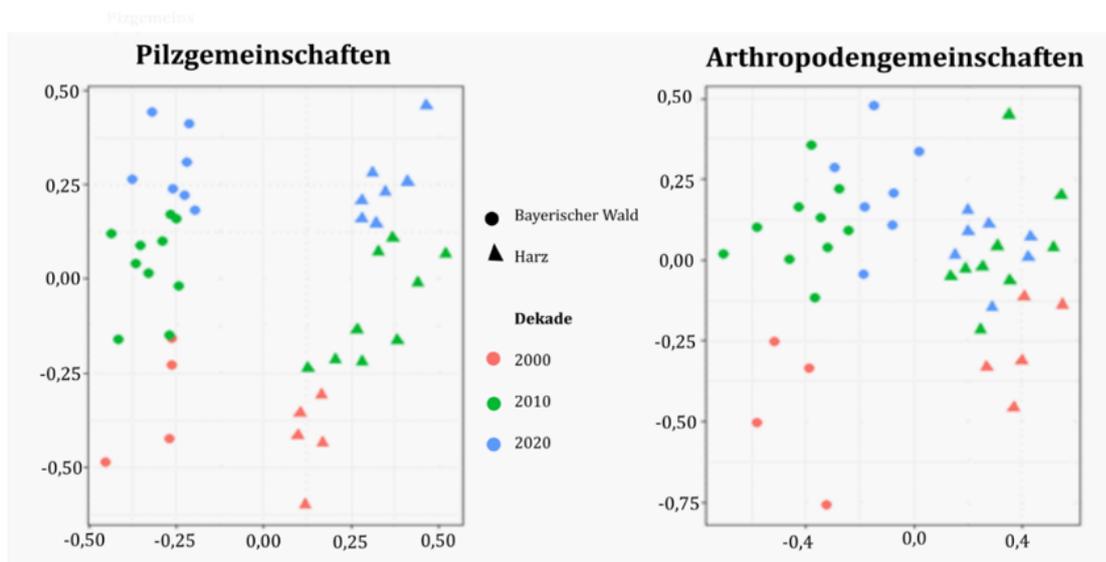
Abbildung 30 Nichtmetrische multidimensionale Skalierung der taxonomischen Zusammensetzung der Insektengemeinschaften in Baumproben



Quelle: Universität Trier

Jeder der vier Baumarten Pappel, Rotbuche, Fichte und Kiefer ist eine Insektengemeinschaft zugeordnet, die sich deutlich voneinander unterscheiden. Sie haben jedoch eine gemeinsame Dynamik: Mit der Zeit werden die Artenmuster verschiedener Gebiete immer ähnlicher.

Abbildung 31 Nichtmetrische multidimensionale Skalierung der taxonomischen Zusammensetzung der Blatt assoziierten Pilze und Arthropoden



Beide Diagramme zeigen, dass die Standorte unterschiedliche Gemeinschaften beherbergen. Zusätzlich zeigt sich eine deutliche Veränderung der nachgewiesenen Gemeinschaften mit der Zeit. Für Insekten zeigt sich zudem eine zunehmende Homogenisierung mit der Zeit. Gemeinschaften aus Harz und Bayerischem Wald, sind heute wesentlich ähnlicher, als noch vor 30 Jahren.

Quelle: Universität Trier

Neben Insekten beherbergen Bäume eine große Vielfalt von Mikroorganismen. Blätter heimischer Bäume bilden den Lebensraum diverser Bakterien und Pilzarten, die als Epiphyten auf der Oberfläche der Blätter leben, oder sich als Endophyten im Gewebe der Pflanze finden. Diese Lebensgemeinschaften können ebenfalls mit Hilfe des Metabarcoding aus dem Blattproben der Umweltprobenbank angereichert und charakterisiert werden. In einer weiteren Studie werden derzeit Pilz und Bakteriengemeinschaften aus den Blattproben untersucht. Interessanterweise ähneln die Daten sehr den Veränderungen, die bereits oben für Insekten beschrieben sind. Während der Zahl der auf einzelnen Flächen nachgewiesenen Pilz- und Bakterien Arten sehr konstant bleibt, findet eine starke Veränderung der Artenzusammensetzung statt. In einigen Waldgebieten wurden in den letzten 30 Jahren bis zu 50 % der Baum-assoziierten Pilzarten ausgetauscht.

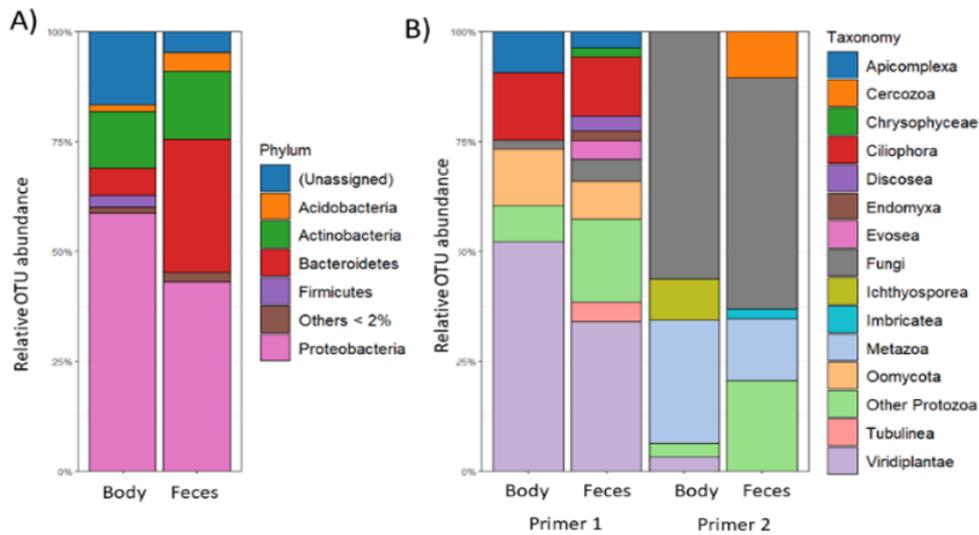
Derzeit werden die generierten Biodiversitätsdaten mit Metadaten assoziiert, insbesondere zum Klimawandel, der Landnutzung und dem Nährstoffeintrag, um Hinweise auf die Ursache der Veränderungen zu finden.

Die neuen Forschungsansätzen eignen sich sehr gut für internationale Kooperation zwischen Umweltprobenbanken verschiedener Länder und Regionen. In den kommenden Monaten wird die Universität Trier die Blattproben der koreanischen Umweltprobenbank, die im koreanischen Umweltforschungsinstitut (NIER) lagern, auf Spuren von Insekten, Pilzen und Bakterien untersucht. Die Probenahmestrategie, Verfahrensprotokolle und technische Ausstattung der deutschen und koreanischen Umweltprobenbank sind sehr ähnlich. Das sind ideale Voraussetzungen um beispielsweise die Entwicklung der biologischen Vielfalt in Blattproben beider Länder zu untersuchen. Die Proben werden spannenden Einsichten in die globale Ausprägung der Artenmuster und ihrer Dynamik ermöglichen.

Evolutionäre Genomik und Umwelt DNA aus Regenwurmproben

Die Umweltprobenbank beprobt seit mehreren Jahrzehnten Regenwürmer als Indikatorart für Bodenbelastung. Diese Proben umfassen viele Dutzend Individuen und bilden die populationsgenetische Variation der Würmer daher gut ab. Durch eine Sequenzierung von Gesamtgenomen von Wurmpopulationen kann untersucht werden, ob sie sich evolutionär an anthropogene Störungen ihres Lebensraumes anpassen. Solche evolutionären Anpassungen können innerhalb weniger Jahrzehnte rasant auftreten und können es Arten möglicherweise erlauben, sich an den globalen Wandel anzupassen. Aber auch ein Verlust von genetischer Variation aufgrund abnehmender Populationsdichten und Stress, kann mittels Genomsequenzierung untersucht werden. Dieses Teilprojekt wird spannende Einsichten in das Potential des Regenwurms, eines zentralen Organismus im Bodenökosystem liefern. Die genomische Untersuchungen werden Ende des Jahres 2022 beginnen.

Abbildung 32 Zusammensetzung der mit Metabarcoding nachgewiesenen Taxa aus Regenwürmern sowie ihrem Kot

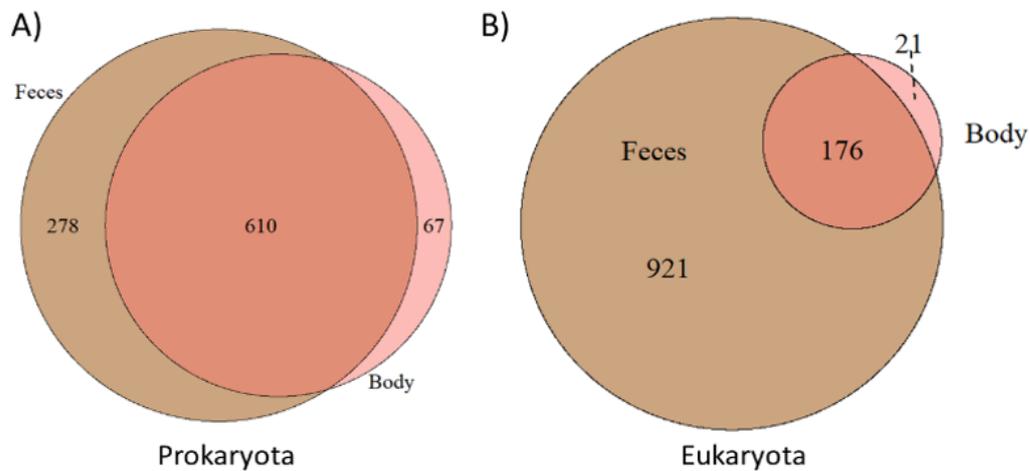


Die Proben stammten aus dem Stadtgebiet des Saarlands (1993), dargestellt sind genetische Daten für A) Bakterien und B) Eukaryoten. Die Eukaryoten wurden mit zwei unterschiedlichen Primerpaaren amplifiziert, die für verschiedene höhere taxonomische Gruppen spezifisch sind.

Quelle: Universität Trier

Neben ihrer Eignung für populationsgenomische Untersuchungen sind die Regenwurmproben der Umweltprobenbank auch hervorragend als Umwelt DNA-Sammler geeignet und können ein Abbild der Biodiversität des Bodens liefern. Boden ist ein sehr diverser aber immer noch wenig verstandener Lebensraum. Retrospektive Untersuchungen der Archivproben können die Veränderungen der Bodengemeinschaften zeigen und wichtige Hinweise zu der Struktur und der Funktion im Boden geben. Regenwürmer graben beständig durch den Boden und nehmen dabei totes organisches Material und kleine Organismen auf. Die DNA dieser Lebewesen kann im Kot des Wurms nachgewiesen werden, der als Zusatzprobe zusammen mit den Würmern in der Umweltprobenbank eingelagert wird. Erste Untersuchungen zeigen eine große Diversität von Bodenorganismen in dem Wurm Kot und unterstützen die Annahme, dass Wurm Kot ein guter Sammler für Umwelt DNA ist. Erste Ergebnisse einer in der Universität Trier laufenden Masterarbeit deuten zudem an, dass die Artenmuster im Wurm Kot die biologische Vielfalt in Bodenproben der direkten Umgebung akkurat abbilden.

Abbildung 33 Anzahl der Arten, die aus einer Wurmprobe der Umweltprobenbank aus dem Saarland von 1993 aus Wurm-Körper und Wurm-Kot nachgewiesen werden können



Venn Diagramme für A) Bakterien und B) Eukaryoten. Im Wurmkot finden sich wesentlich mehr Arten, als im entkoteten Körper des Regenwurms. Das liegt vermutlich daran, dass im Kot die DNA diverser Bodenorganismen vorliegt, die der Wurm als Nahrung aufgenommen hat. Wurm Kot sollte daher ein gute Probenart für die Untersuchung der Bodendiversität darstellen.

Quelle: Universität Trier

In einem kürzlich von der Bauer-Stiftung zur Förderung von Wissenschaft und Forschung finanzierten Projekt werden ab Ende des Jahres die in der Umweltprobenbank eingelagerten Zeitreihen von Würmern und Wurm Kot auf Veränderungen der assoziierten Lebensgemeinschaft untersucht. Diese Arbeit wird wichtige Einsichten in die Veränderungen und Bedrohung von Bodenlebensgemeinschaften durch globalen Wandel liefern.

Metagenomik für Bodenproben

Das LOEWE Zentrum für Translationale Genomik untersucht das Metagenom der Bodenproben der Umweltprobenbank mit aufwändigen Sequenzierverfahren um die Biozönosen der Mikroorganismen und Bodeninvertebraten sowie ihre funktionellen Leistungen zu untersuchen.

3.1.2 DNA-Metabarcoding von Schwebstoffproben

Die Schwebstoffproben der Umweltprobenbank werden seit 2005 monatlich und standardisiert an den drei großen Flüssen Rhein, Elbe und Donau gesammelt. Die daraus resultierenden Jahresmischproben liefern seitdem wertvolle Informationen über den chemisch-physikalischen Zustand dieser großen Fließgewässer und ihrer Einzugsgebiete. Wie alle Probenarten der Umweltprobenbank sind die Schwebstoffproben bei -150°C konserviert. Dies bietet die Möglichkeit, die Schwebstoffproben als Umwelt-DNA-Quelle zu nutzen und so die Artenvielfalt der Flüsse seit 2005 zu rekonstruieren. In einer ersten Pilotstudie gelangen es Diaz *et al.* 2020 vom Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie die DNA verschiedener Fischarten aus den Schwebstoffproben zu isolieren. Aufbauend auf dieser Studie soll im Rahmen des TrendDNA-Projekts die Veränderung der aquatischen Biodiversität in Raum und Zeit mit eDNA-Metabarcoding Verfahren die Schwebstoffproben analysiert werden. Dies soll sowohl für Wirbeltiere (insbesondere Fische), als auch für wirbellose Tierarten durchgeführt

werden. Das Hauptaugenmerk wird hierbei auf invasiven Arten liegen sowie auf Arten der Roten Liste. Auch soll untersucht werden, ob im Routineprogramm eine zeitlich höher aufgelöste (monatliche) Analyse der Proben einen Mehrwert gegenüber der Analyse von Jahresmischproben hat.

Seit dem Start des TrendDNA-Projekts wurden verschiedene analytische Tests mit den Proben durchgeführt, um eine optimale Prozessierung im weiteren Projektverlauf zu ermöglichen. Insbesondere wurden die Extraktionsprotokolle für den Probenotyp optimiert, sowie PCR-Tests durchgeführt. Im Rahmen einer Bachelorarbeit wurde außerdem untersucht, wie groß zufällige Detektion von Arten bei unterschiedlichen Extrakten oder PCR-Replikaten ist. Dies ist relevant für eine anschließende Standardisierung der Methode. Dafür wurden Daten für Proben aus drei Jahren (2005, 2010 und 2016) an drei Probestellen des Rheins generiert und sequenziert. Dadurch konnten auch erste Einblicke in die Biodiversität von Fischen und Wirbellosen generiert werden.

Stochastizität bei der Analyse von Umwelt-DNA-Proben

Um die zufällige Schwankung (Stochastizität) bei der Detektion von Arten aus den Proben zu quantifizieren wurden systematische Vergleiche durchgeführt. Hierbei wurde zwischen Extraktionsreplikaten und PCR-Replikaten unterschieden und eine Strategie für die Analyse der gesamten Schwebstoffproben entwickelt. Konkret wurden die 9 Proben in jeweils 4 Replikaten extrahiert (je 250 mg) und mit jedem dieser 4 Extraktionsreplikate 4 individuelle PCRs durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Replikation unbedingt notwendig ist, um möglichst umfangreiche Artenlisten zu erhalten. Einzelne PCRs ermöglichen dies nicht. Während in einer PCR aus 250 mg Schwebstoffen im Durchschnitt 7 Fischarten detektiert werden können, sind es in 1 g Schwebstoffen mit 16 Replikaten im Durchschnitt 22 Fischarten. Für die Maximierung der Artnachweise ist es allerdings unerheblich, ob die Anzahl der Extraktionsreplikate oder die Anzahl an PCRs je Extraktionsreplikat erhöht wird, da beides zu einem vergleichbaren Anstieg der detektierten Fischarten führt. Für diesen Test (Tabelle 1) wurde die Erhöhung der Extraktionsreplikate der Erhöhung von PCR-Replikaten in allen Kombinationen gegenübergestellt. Dort ist ebenfalls zu erkennen, dass der prozentuale Anstieg der Artenzahl mit der Anzahl der Replikate abnimmt. Während die ermittelte Artendiversität von einem Replikate auf 4 Replikate um 35,03% zunimmt, nimmt sie von 12 auf 16 Replikate nur noch um 3,64% zu, was die starke Annäherung (d.h. Sättigung) an die maximale Artenzahl aufzeigt.

Abbildung 34 Anzahl detektierter Fischarten im Rhein (Weil (W), Koblenz (K) und Bimmen (B))

Anzahl Ext., Anzahl PCR	W2016	W2010	W2005	K2016	K2010	K2005	B2016	B2010	B2005	Median	Anstieg in %	Anzahl
(1, 1)	11,206	12,478	14,29	3,362	6,992	5,569	4,534	7,659	3,744	6,992		1
(1, 2)	15,047	16,431	18,046	5,309	10,826	8,089	7,091	10,47	5,856	10,47		2
(2, 1)	15,419	17,14	18,978	6,153	10,741	8,1	7,235	10,58	6,025	10,58		2
(1, 3)	17,372	18,558	20,134	6,581	13,428	10,21	8,934	12,809	7,606	12,809		3
(3, 1)	18,004	19,633	21,411	8,103	13,625	10,164	9,317	12,764	7,979	12,764		3
(1, 4)	18,996	20,213	21,44	7,746	15,276	11,97	10,381	14,762	9,028	14,762		4
(4, 1)	19,775	20,93	23,236	9,802	16,098	11,759	10,994	14,772	9,582	14,772	35,03%	4
(2, 2)	19,653	20,703	22,671	9,024	15,694	11,777	10,845	14,544	9,474	14,544		4
(2, 3)	21,95	22,497	24,321	10,824	18,793	14,672	13,225	17,404	12,101	17,404		6
(3, 2)	21,908	22,821	25,035	11,524	19,342	14,403	13,315	17,346	12,369	17,346		6
(2, 4)	23,324	23,877	25,121	12,127	20,963	16,984	15,3	19,536	14,024	19,536		8
(4, 2)	23,291	24,125	26,338	13,526	22,148	16,591	15,238	19,261	14,753	19,261	21,14%	8
(3, 3)	23,772	24,493	26,384	13,595	22,592	17,492	16,177	19,824	15,402	19,824		9
(3, 4)	25	25,768	26,985	14,831	24,535	19,93	18,52	21,242	17,504	21,242		12
(4, 3)	24,884	25,872	27,485	15,699	25,224	19,666	18,311	21,152	17,998	21,152	8,41%	12
(4, 4)	26	27	28	17	27	22	21	22	20	22	3,64%	16

Anzahl detektierter Fischarten in Weil (W), Koblenz (K) und Bimmen (B) in den drei untersuchten Jahren in Abhängigkeit der untersuchten Extraktions- und PCR-Replikate (Spalte 1). Die Zunahme von 1 Replikate auf 4 bzw. 8, 12 und 16 ist in der vorletzten Spalte dargestellt. Statistische Analyse über eine Permutationstest (n=1000).

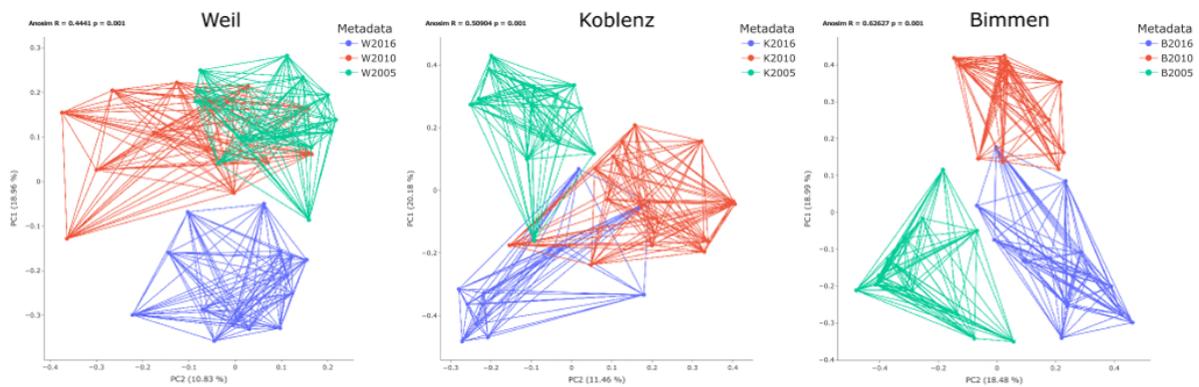
Quelle: Universität Duisburg-Essen

Dieses Ergebnis zeigt die Notwendigkeit der Replikation (Extraktion oder PCR) für ein möglichst vollständiges Bild der Artendiversität, zeigt aber auch, dass der Mehrwert der Replikation rapide abnimmt, wenn sich die Artenzahl einer Sättigung nähert. Dies ist für eine Operationalisierung der Methode günstig, da bereits mit 8 Replikaten das Gros der Arten erfasst wird.

Erste Einblicke in die Biodiversität der Binnengewässer: Fische

Bei der molekularen Analyse der ersten neun Schwebstoffproben des Rhein (Weil, Koblenz und Bimmen) der Jahre 2005, 2010 und 2016 wurden 35 heimische Fischarten nachgewiesen. Dabei konnten in Bimmen zwischen 20 (2005) und 22 (2010) Arten nachgewiesen werden, in Koblenz zwischen 17 (2016) und 27 (2010) und in Weil zwischen 26 (2016) und 28 (2005). Bei klassischen Fischuntersuchungen der Bundesländer der letzten Jahre wurden an den gleichen Rheinabschnitten vergleichbare Artenzahlen ermittelt. So wurden in Bimmen 13-15 Arten mit klassischen fischereiwirtschaftlichen Methoden nachgewiesen, in Koblenz 19-31 Arten und in Weil 20-28 Arten (IKSR 2006/2007, 2012/2013 und 2018/2019). Obwohl die Artenlisten der morphologischen Vergleichsdaten nicht komplett mit den Umwelt-DNA-Metabarcoding-Daten der Schwebstoffproben übereinstimmen, zeigt sich doch, dass eine vergleichbare Alpha-Diversität aus einem Gramm Schwebstoffprobe ermittelt werden kann. Dies unterstreicht das enorme Potential der genetischen Analyse dieser Proben für die Beobachtung der biologischen Vielfalt. Insbesondere der Nachweis invasiver Arten wie der Schwarzmundgrundel, der Marmorgrundel und der Kesslergrundel eröffnet die Möglichkeit, retrospektiv die Ausbreitung dieser Arten in Rhein, Elbe und Donau nachzuvollziehen. Neben den Fischen wurden außerdem 38 Vogelarten, 35 Säugetierarten und 1 Amphibie nachgewiesen was eine ganzheitlichere Betrachtung der Flussökosysteme und der angrenzenden Lebensräume aus den Schwebstoffproben möglich macht.

Abbildung 35 Hauptkoordinatenanalyse der einzelnen Rheinstandorte für Fische

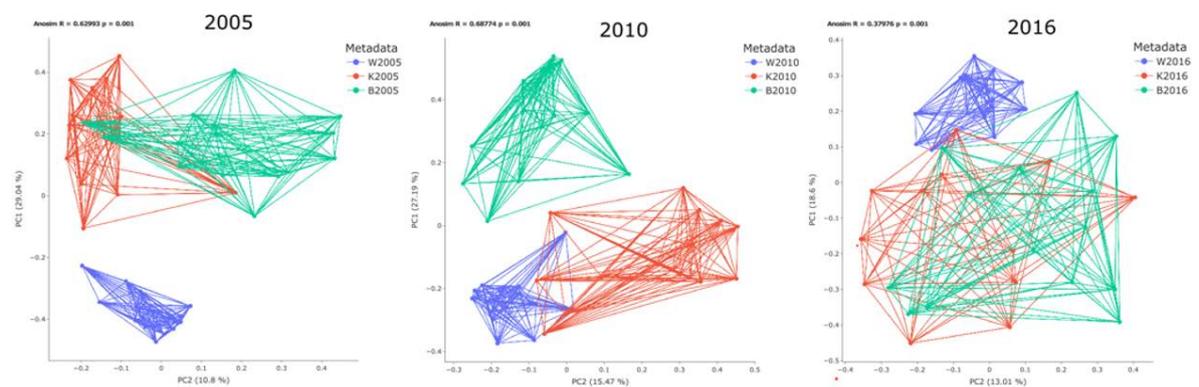


Vergleich der Ähnlichkeit der wirbellosen Artengemeinschaften der Schwebstoffe von Weil, Koblenz und Bimmen (● 2005, ● 2010, ● 2016).

Quelle: Universität Duisburg Essen

Der Vergleich der Fischartengesellschaft mit einer Hauptkoordinaten Analyse (Principal Coordinate Analysis (PCoA)) zeigt zum einen die zuvor beschriebene hohe Stochastizität zwischen einzelnen Replikaten einer Probe, andererseits sind jedoch trotzdem klare Muster erkennbar. So zeigen die Gesellschaften an den einzelnen Standorten eine Auftrennung nach Jahren, was bedeutet, dass die Fischzönosen 2005, 2010 und 2016 nicht komplett identisch waren, sondern sich teils deutlich unterscheiden. Dies ist insbesondere in Bimmen zu beobachten. Mit der Analyse der übrigen Jahre werden sich so höchstwahrscheinlich Trends ableiten lassen, die interessante ökologische Fragen beantworten können.

Abbildung 36 Hauptkoordinaten Analyse (Principle Coordinate Analysis, PCoA) für die Fischzönosen von Weil, Bimmen und Koblenz in den Jahren 2005, 2010 und 2016



Vergleich der Ähnlichkeit der wirbellosen Artengemeinschaften der Schwebstoffe von Weil, Koblenz und Bimmen (● 2005, ● 2010, ● 2016).

Quelle: Universität Duisburg Essen

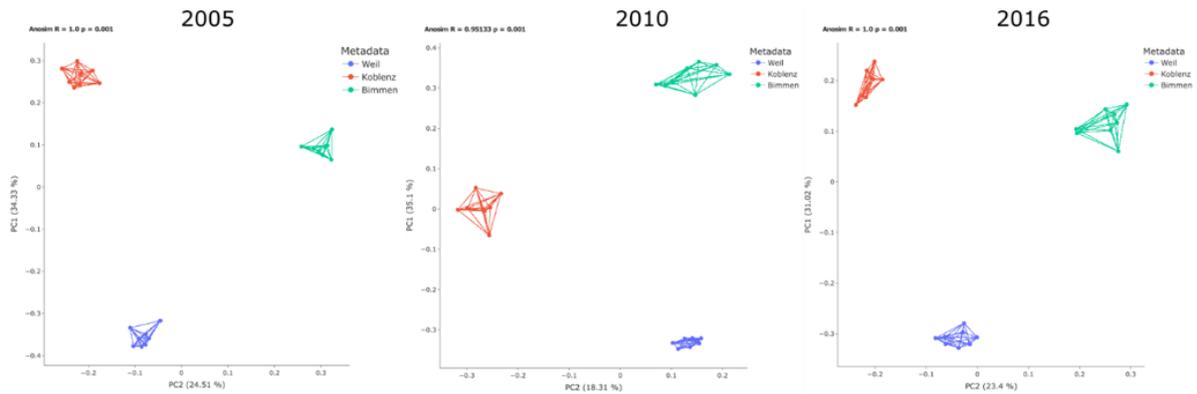
Die Analyse der Fischarten zeigt auch deutliche räumliche Muster: Die Lebensgemeinschaft der Fische des Standorts Weil ist insgesamt isolierter als die von Bimmen und Koblenz. Dieses Muster ist an allen drei unterschiedlichen Zeitpunkten erkennbar. Interessant ist, dass

insgesamt die Ähnlichkeit der Fischzönosen der Standorte im Jahr 2016 deutlich homogener (d.h. geringere Abstände in der PCoA) ist als 2005 und 2010.

Wirbellose Tiere

Insgesamt konnten in den neun untersuchten Proben 539 wirbellose Tierarten nachgewiesen werden. Von diesen sind 355 aquatisch, insbesondere Insekten (206 Arten) aber auch viele Wurmarten, Krebse, Schnecken und Muscheln.

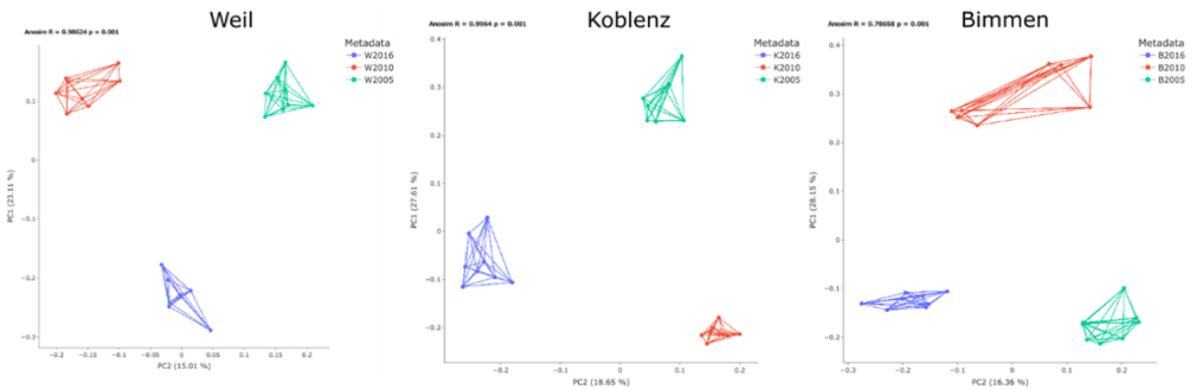
Abbildung 37 Hauptkoordinaten Analyse der wirbellosen Lebensgemeinschaften am Rhein von 2005, 2020, 2016



Vergleich der Ähnlichkeit der wirbellosen Artengemeinschaften der Schwebstoffe von Weil, Koblenz und Bimmen (● 2005, ● 2010, ● 2016).

Quelle: Universität Duisburg-Essen

Abbildung 38 Hauptkoordinaten Analyse der wirbellosen Lebensgemeinschaften am Rhein von 2005, 2020, 2016



Vergleich der Ähnlichkeit der wirbellosen Artengemeinschaften der Schwebstoffe von Weil, Koblenz und Bimmen (● 2005, ● 2010, ● 2016).

Quelle: Universität Duisburg Essen

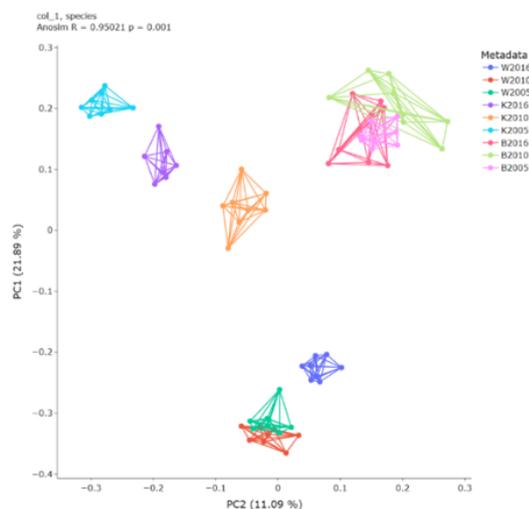
Der Vergleich zwischen den Standorten in den einzelnen Jahren zeigt deutliche Unterschiede in den wirbellosen Artengemeinschaften zwischen den verschiedenen Standorten. Dies unterstreicht das Potenzial mit Umwelt-DNA-Metabarcoding der Schwebstoffproben lokale

Biodiversitätsmuster zu entschlüsseln und zeigt auch, dass Wirbellose deutlich lokalere Gemeinschaften bilden als Fische. Auch hier ist Weil stärker isoliert (d.h. weiter entfernt in der Ordinationsmethode) als Koblenz und Bimmen.

Eine Analyse der Heterogenität der Wirbellosengemeinschaft der einzelnen Standorte in den drei Jahren zeigen, dass sich diese Gemeinschaften auch in der Zeit stark unterscheiden und nicht über die Jahre homogen sind.

Bei dem Vergleich von räumlichen und zeitlichen Effekten wird deutlich, dass die räumliche Komponente einen stärkeren Einfluss auf die Artgemeinschaft hat als die untersuchten Jahre. Das heißt, dass obwohl es eine Veränderung der Artengemeinschaft über die Zeit gibt (vor allem in Koblenz), bleiben die einzelnen Standorte über die Jahre als Cluster in der Hauptkoordinaten Analyse als einheitlicher erkennbar (vor allem Bimmen). Dies unterstützt das Konzept der Gewässertypen.

Abbildung 39 Hauptkoordinatenanalyse für die jährliche und räumliche Verteilung wirbelloser Lebensgemeinschaften am Rhein



Vergleich der Ähnlichkeit der wirbelloser Artengemeinschaften der Schwebstoffe von Weil (● 2005, ● 2010, ● 2016), Koblenz (● 2005, ● 2010, ● 2016) sowie Bimmen (● 2005, ● 2010, ● 2016).

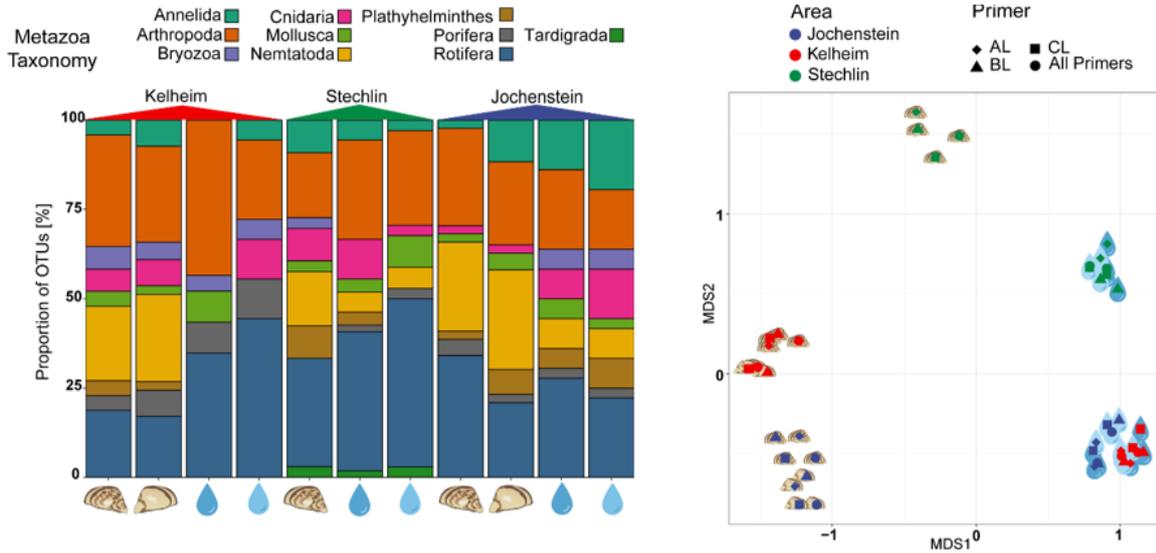
Quelle: Universität Duisburg Essen

3.1.3 Muscheln als Umwelt DNA-Sammler

Aquatische Organismen hinterlassen Spuren ihrer DNA, in Form von winzigen organischen Partikeln, im Wasser. Diese Umwelt DNA kann mit Hilfe feiner Filter aus der Wassersäule isoliert und sequenziert werden. Das Filtern eines einzigen Liters Wasser erlaubt die Rekonstruktion kompletter aquatischer Lebensgemeinschaften. Ihre Lebensweise macht Muscheln zu biologischen Umwelt DNA Filterern. Sie filtern ihre Nahrung, vor allem Zooplankton und Phytoplankton, sowie kleine organische Partikel aus der Wassersäule. Das sind stündlich etwa 1 Liter Wasser, also die gleiche Menge, wie eine typische aquatische Umwelt DNA-Probe. Die von der Muschel filtrierte DNA kann noch mehrere Stunden nach der Aufnahme mit Sequenzierungsmethoden nachgewiesen werden. Eine Studie der Universität Trier hat die Eignung von Miesmuscheln und Dreikantmuscheln für den Nachweis aquatischer Lebensgemeinschaften belegt (Weber et al. 2021). Extrakte der beiden Muschelarten führten zu sehr ähnliche Biodiversitätsmuster untereinander - und auch im Vergleich mit den Daten für

Wasserproben dergleichen Probenahmestelle. Die Studie führte außerdem zu einem neuen Metabarcoding-Assay für den Nachweis eukaryotischen Planktons, der für Trenduntersuchungen in Muschelproben verwendet wird.

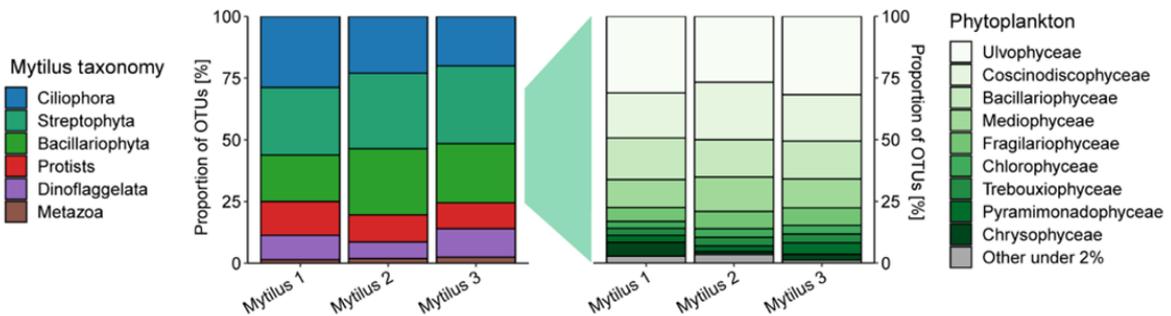
Abbildung 40: Vergleiche der Umwelt DNA Daten der Wasser- und Muschelproben



Vergleich der taxonomischen Zusammensetzung der Metazoengemeinschaft über Umwelt DNA Metabarcoding Verfahren für Wasserproben sowie Dreikant - und Quaggamuscheln an den drei Standorten der Umweltprobenbank (Kelheim, Jochenstein (Donau) sowie Stechlinsee). Die Zusammensetzung der taxonomischen Gruppen auf der Rangstufe des Stammes erwies sich zwischen allen Proben als sehr ähnlich. Eine nichtmetrische multidimensionale Skalierung der Ähnlichkeit der Wasserproben und der beiden Muschelarten ermöglicht den Vergleich der Phyto - und Zooplankton Gemeinschaften an den drei Standorten. Die Artengemeinschaften der beiden Standorten Kelheim und Jochenstein in der Donau sind deutlich ähnlicher zueinander, als zu dem ökologisch sehr unterschiedlichen Stechlinsee.

Quelle: Universität Trier

Abbildung 41 Metabarcoding Daten zur taxonomischen Zusammensetzung von Plankton aus Miesmuschelproben

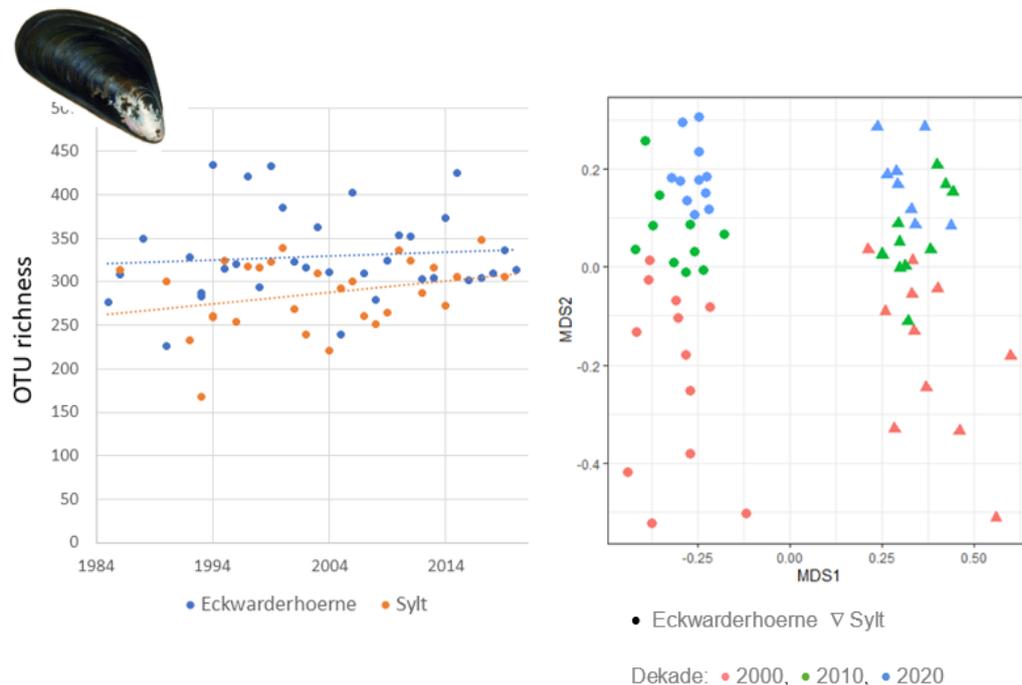


Taxonomische Zusammensetzung von Plankton, das aus Miesmuscheln mit Metabarcoding Verfahren bestimmt werden kann. Die Muscheln filtern insbesondere Phytoplankton, dessen taxonomische Zusammensetzung in der Abbildung auf Familienniveau dargestellt ist.

Quelle: Universität Trier

Neben dem eukaryotischen Plankton werden dabei auch die mit dem Gewebe der Muscheln assoziierten bakteriellen Gemeinschaften untersucht. Interessanterweise ähneln sich die Trends für die Veränderung der biologischen Vielfalt in den Muscheln und den oben beschriebenen terrestrischen Proben. Während die nachgewiesene Artenzahl an einzelnen Flächen über die Jahrzehnte relativ konstant bleibt, verändert sich die Zusammensetzung der Artengemeinschaft deutlich. Derzeit werden der Einfluss von Klimawandel, Nährstoffe und weitere gewässerübergreifende Faktoren als mögliche Ursache für die Veränderungen der Lebensgemeinschaften untersucht.

Abbildung 42 Zeitliche und räumliche Darstellung der Artenzahl des eukaryotischen Phytoplanktons von Eckwarderhörne und Sylt



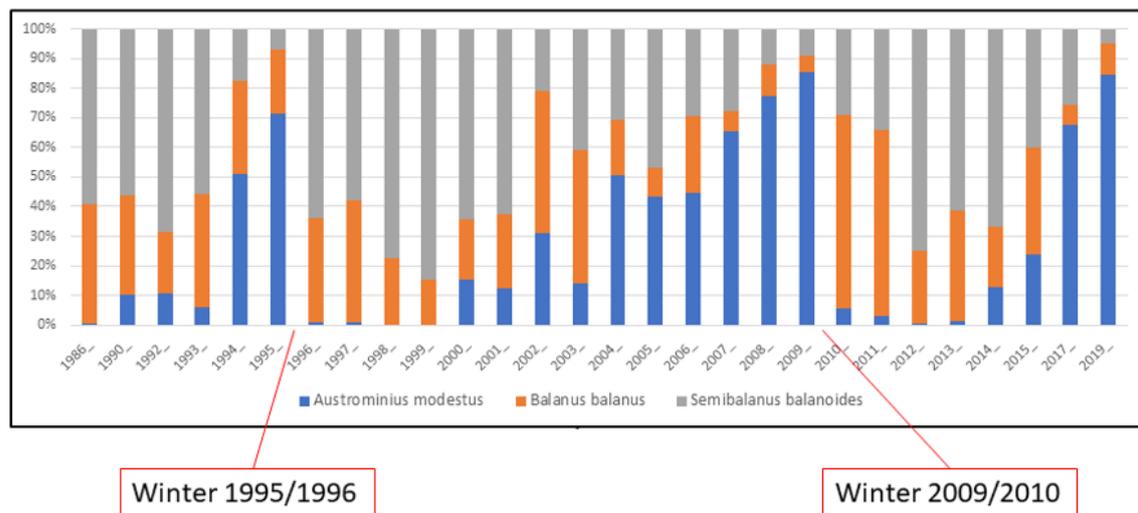
Links: Zeitliche Veränderung der Artenzahl von eukaryotischem Phytoplankton, dass in Umweltprobenbank Proben der Miesmuscheln der zwei Nordseestandorte im Jadebusen und Sylt nachgewiesen werden kann. Die Artenzahl schwankt über die Jahre, nimmt aber nicht merklich ab. Rechts: Nicht-metrische multidimensionale Skalierung der Artenzusammensetzung des eukaryotischen Phytoplanktons, dass an den gleichen Standorten nachgewiesen werden kann. Die nachgewiesenen Lebensgemeinschaften der Standorte und der Probenahmejahre unterscheiden sich jeweils deutlich. Die Artenzusammensetzung des Phytoplanktons verändert sich also bei konstant bleibender Artenzahl pro Standort.

Quelle: Universität Trier

Neben der Untersuchung der Veränderung ganzer Plankton-Artengemeinschaften eignen sich die Muschelproben der Umweltprobenbank auch für die Untersuchung der zeitlichen Dynamik biologischer Invasionen. Ein gutes Beispiel dazu stellt die invasive Seepocke *Austrominius modestus* dar, die im zweiten Weltkrieg aus Australien nach Europa eingeschleppt wurde. An der südlichen Nordseeküste ist diese aus dem Pazifikraum stammende Krebsart seit vielen Jahrzehnten nachgewiesen und sehr häufig in Muschelbänken, wo sie die Schale der Muscheln besiedelt. Auf der nördlicheren Insel Sylt konnte *A. modestus* lange nicht nachgewiesen werden; vermutlich aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Kälte. Die Miesmuschelproben vom Umweltprobenbank Standort Sylt im Norden der deutschen Küste, zeigen die Invasionsmuster

der Seepocke sehr detailliert. *A. modestus* hat Sylt in mehreren Wellen besiedelt und kann erstmals in den frühen 1990er Jahren nachgewiesen werden. Nach ihrer Besiedlung verdrängt sie heimische *Balanus* und *Semibalanus* Arten aus den Muschelbänken. Die kalten Winter 1994/95 und 2009/10 haben zu einem kompletten Verschwinden der Art geführt, was ihre Kälteempfindlichkeit unterstreicht. Seit einigen Jahren verbreitet sie sich aber wieder sehr stark und hat *Balanus* und *Semibalanus* inzwischen fast komplett verdrängt. Damit zeigen die Umweltprobenbank Muschelproben *Austrominius* klar als Profiteur des globalen Klimawandels.

Abbildung 43 Zeitliche Entwicklung dreier Seepocken Arten in Miesmuscheln der Insel Sylt



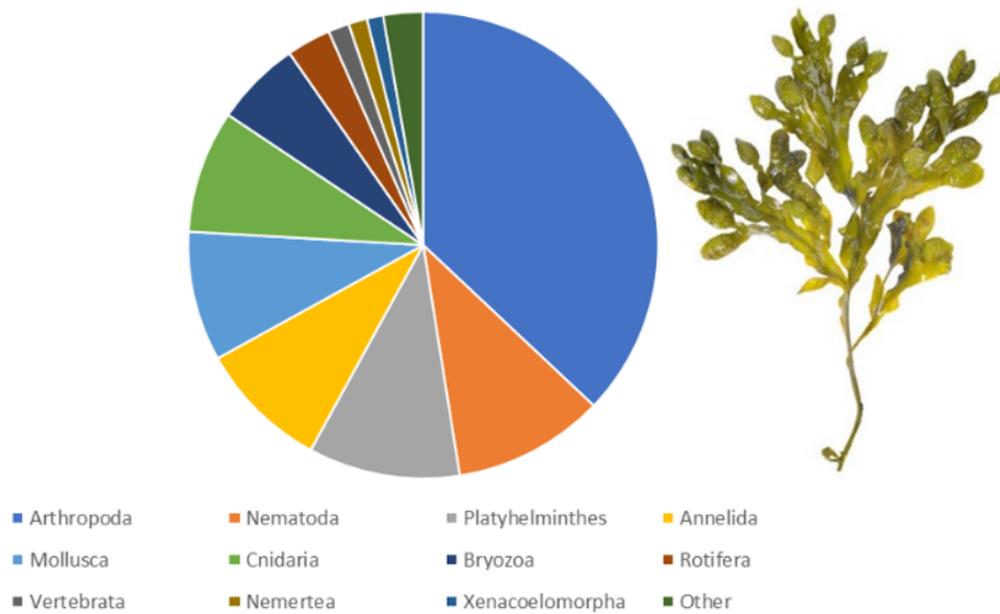
Veränderung der Sequenzzahl, die ein grobes Maß für Biomasse ist, dreier Seepockenarten in Miesmuscheln der Insel Sylt. Die invasive Seepocke *Austrominius modestus* (blau) hat Sylt in mehreren Wellen besiedelt und verdrängt die heimischen Seepocken *Balanus* und *Semibalanus*. Nach harten Wintern bricht der Bestand der kälteempfindlichen, invasiven Art allerdings merklich ein.

Quelle: Universität Trier

3.1.4 Metabarcoding Blasentang assoziierter Tiere

Der Blasentang (*Fucus vesiculosus*) ist neben der Silbermöwe, Aalmutter und Miesmuschel die vierte Meeresprobe der Umweltprobenbank. Die dichten Tangbestände im Küstenbereich der Nord- und Ostsee sind der Lebensraum einer komplexen Gemeinschaft von Tieren, deren DNA in dem Blasentang konserviert ist. Mit Hilfe eines Metabarcoding Assays können die genetischen Spuren dieser Lebensgemeinschaften aus dem Mischproben der Umweltprobenbank angereichert werden. Gleichzeitig ist der Tang mit einem komplexen bakteriellen Mikrobiom assoziiert, das ebenfalls mit Metabarcoding Verfahren charakterisiert werden kann. Was sich bereits in den Muscheln und Bäumen zeigte, trifft auch für die Tang-assoziierte Tier- und Bakteriengemeinschaften zu: Während die Anzahl der nachgewiesenen Arten heute in etwa so groß ist wie vor über 30 Jahren, verändert sich die Artenzusammensetzung deutlich.

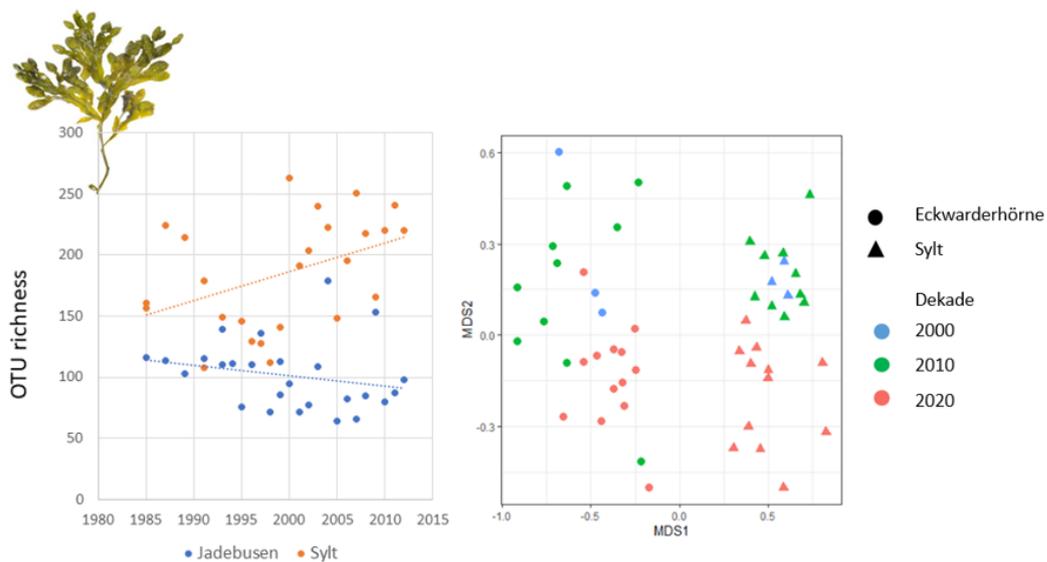
Abbildung 44 Metabarcoding Daten für Metazoen in Blasentang



Zusammensetzung der Metazoen Gemeinschaft, die mit Metabarcoding Verfahren in den Mischproben des Blasentangs nachgewiesen werden kann. Die Gemeinschaft besteht aus typischen Meeresorganismen, wobei Arthropoden, Nematoden, Plattwürmer, Ringelwürmer und Mollusken zusammen über 75 % der nachgewiesenen Arten ausmachen.

Quelle: Universität Trier

Abbildung 45 Zeitliche und räumliche Vergleiche der Nachweise der Metazoen im Blasentang



Zeitliche Veränderung der Artenzahl von Metazoen, die in Proben des Blasentangs von zwei Nordseestandorten nachgewiesen werden kann. Die Artenzahl schwankt über die Jahre, nimmt aber nicht merklich ab. B) NMDS Diagramm der Artenzusammensetzung, die an den gleichen Standorten nachgewiesen werden kann. Die Standorte unterscheiden sich deutlich in der nachgewiesenen Gemeinschaft. Zusätzlich findet sich eine deutlich veränderte Gemeinschaft über die Zeit. Die Zusammensetzung der Metazoen-Gemeinschaft verändert sich also bei konstant bleibender Artenzahl pro Standort.

Quelle: Universität Trier

3.2 ECOsoil 4.0

Wie beeinflussen verschiedene Umweltfaktoren die Biodiversität der Böden?

Advanced Identification Methods (AIM) GmbH, Förderung des zentralen Innovationsprogramms für kleine und mittlere Unternehmen (ZIM) des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK)

Das Ziel von ECOsoil4.0 ist es, unterschiedliche Biodiversitätsmuster in den obersten Bodenschichten verschiedener Landnutzungstypen zu studieren und den Zusammenhang mit verschiedenen Umweltfaktoren herzustellen. Durch die Kombination unserer DNA-Metabarcoding-Analyse mit einem maschinellen Lernansatz soll ein innovatives Werkzeug für das Monitoring und Vorhersage der Bodengesundheit entwickelt werden. Das Projekt ist im September 2021 gestartet und nach Abschluss der Vorbereitungsphase wurden die Bodenproben der Partner von Climate Farmers, Klim, HiPP Gruppe, foldAI sowie der Umweltprobenbank die ersten Proben ausgewählt. Die Bodenproben sind bereits in dem Labor in Leipzig eingetroffen und bereit für die Metabarcoding-Analyse. Die Arbeit beginnt mit der Extraktion der DNA aus den Bodenproben und die Sequenzierung der DNA-Spuren von Tieren, Pflanzen, Pilzen und Bakterien.

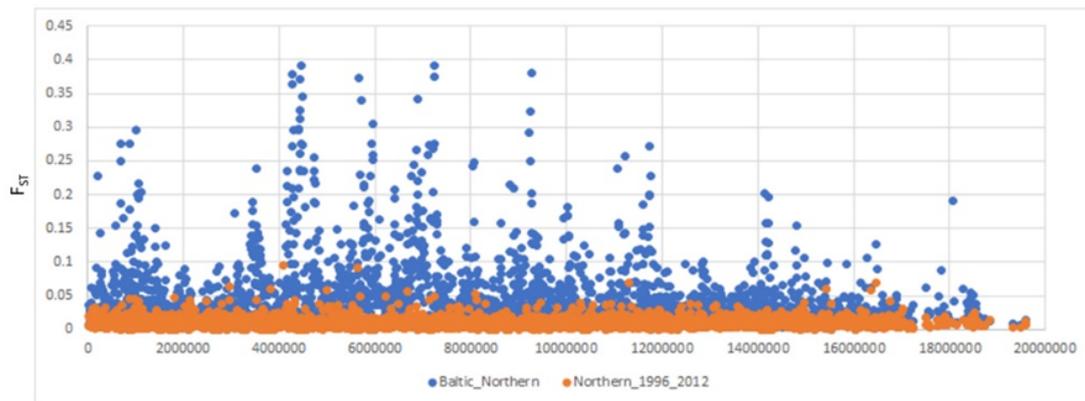
3.3 Evolutionäre Genomik der Aalmutter

Wie genetisch verschieden sind die Aalmuttern der Nord- und Ostsee?

Universität Trier, Arbeitsgruppe Biogeographie gefördert durch die DfG

Die DfG fördert seit 2022 ein Projekt zur Untersuchung evolutionärer Veränderungen in Proben der Umweltprobenbank. DNA und RNA basierten Methoden ermöglichen es phänotypischen, transkriptomischen und genomischen Veränderungen der Populationen in den Fischen aus der Nord- und Ostsee zu charakterisieren. Mit den Proben der letzten 30 Jahre lässt sich die Hypothese prüfen, dass sich die Aalmuttern in den letzten 30 Jahren an die veränderten Umweltbedingungen in ihrem Lebensraum angepasst haben. Beispielsweise haben sich die Gewichte der Aalmutter beider Meere in den letzten Jahrzehnten verändert. Jetzt werden die kompletten Genome der drei Aalmutterpopulationen untersucht, um herauszufinden, ob sich Anpassungsprozesse der Fische an die sich verändernden Meere in den Genen erkennen lassen, bspw. an die Umweltgradienten Temperatur und Salinität. Dazu kommt der so genannte Sliding-Window-Ansatz zum Zuge, bei dem eine Genomregion abschnittsweise in Fenster unterteilt wird und in jedem dieser Fenster ein Assoziationstest mit mehreren genetischen Markern durchgeführt wird. Erste Daten zeigen, dass sich die Aalmuttergenome der beiden Meere seit den 1990er Jahren genetisch nur wenig verändert haben. Deutlichere Unterschiede werden sichtbar, wenn man die spezifischen Genomregionen der Fische der Nord- und Ostsee vergleicht.

Abbildung 46 Populationsgenetische Daten für Aalmutter der Nord- und Ostsee



Genetische Differenzierung (F_{ST}) zwischen den drei Aalmutter Populationen der Probenahme­flächen Transekt Varel-Mellum und Meldorfer Bucht (Nordsee, orange) und Darßer Ort (Ostsee, blau) sowie der Proben eines Standortes in der Nordsee (orange) zwischen 1996 und 2012. Dafür wurden Genmuster in 5000 bp großen Sliding Window Abschnitten in einer Region von 20 Megabasen eines eigens erstellten Referenzgenoms für die Aalmutter verglichen.

Quelle: Universität Trier

Das könnte beispielsweise ein Hinweis auf die Anpassung an die stark unterschiedliche Salinität dieser Lebensräume oder andere Umweltfaktoren sein, die sich in Nord- und Ostsee unterscheiden. In den kommenden Monaten werden detaillierte phänotypische Untersuchungen und eine Analyse stress-assoziiertes Genexpressionsmuster der archivierten Proben die populations-genomischen Untersuchungen ergänzen und mit Aquarienversuchen komplettiert. Diese Arbeit wird in enger Zusammenarbeit mit der schwedischen Umweltprobenbank stattfinden, in der ebenfalls Aalmutter mehrerer Jahrzehnte archiviert sind. Das Projekt wird gänzlich neue Einsichten in phänotypische, transkriptomische und genomische Veränderungen von Populationen im globalen Wandel erbringen und ist von großer Relevanz für zukünftige Strategien für das Verständnis und den Schutz der biologischen Vielfalt der Meere.

3.4 Zusammenfassung und Ausblick

In den kommenden Jahren werden die Projekte zur molekularen Umweltbeobachtung mit Proben der Umweltprobenbank bahnbrechende Ergebnisse zur Entwicklung der biologischen Vielfalt liefern. Die Daten werden sowohl die evolutionäre Veränderung einzelner Arten, als auch die Veränderung von ganzen Lebensgemeinschaften beschreiben. Interessanterweise zeigen erste Untersuchungen an Umwelt DNA sehr vergleichbare Muster des Biodiversitätswandels in den terrestrischen und aquatischen Lebensräumen. Die tiefkalten Verfahren der Umweltprobenbank, die für eine geschlossene Kühlkette von der Probenahme bis zur Archivierung sorgen, ermöglichen die Untersuchungen der physiologischen Antworten auf Umweltstressoren mit RNA basierten Untersuchungen. Transkriptomik und andere Omik-Methoden werden weitere Türen für molekulare Trendforschung aufstoßen. Die mit Hilfe der Proben der Umweltprobenbank generierten Daten zur Veränderung von Arten und Lebensgemeinschaften in Deutschland sind weltweit einzigartig und werden große Bedeutung für den Naturschutz und die Bewertung des aktuellen Zustands der Umwelt haben.

4. Webseite und Datenlieferungen

3.5 Inhalt und Pflege des öffentlichen Web Auftritts

Verbesserung des barrierefreien Zugangs zum Angebot

innoQ Deutschland GmbH

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 2021 wurden 8 Publikationen mit Umweltprobenbankergebnissen in Fachzeitschriften veröffentlicht (<https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/publications?utf8=%E2%9C%93&category=&sort=date&year=2021>).
- ▶ 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 2021 veröffentlichten Messdaten aus retrospektiven Untersuchungen.

Tabelle 2 Seit 2021 hinzugekommene Analyse-Daten retrospektiver Untersuchungen für die Internet Recherche

Retrospektive Untersuchung	Messinstitut
Human-Biomonitoring von Geraniol (Zeitreihe 2004-2018)	ABF Analytisch-Biologisches Forschungslabor München GmbH
Human-Biomonitoring von Dechloranen (Zeitreihe 1995-2017)	Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
Bestimmung von Arzneimitteln in Schwebstoffen	Bundesanstalt für Gewässerkunde
Bestimmung von Arzneimitteln in Brassen-Muskulatur, -leber und Blutplasma	Bundesanstalt für Gewässerkunde

Quelle: UBA

Eine Übersicht der Meldungen des Jahres 2021 und 2022 sind unter

<https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/news?utf8=%E2%9C%93&sort=&year=2021> sowie

<https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/news?utf8=%E2%9C%93&sort=&year=2022> verfügbar.

Responsivität und neue Funktionalitäten

2020 wurde ein Relaunch der Website vorgenommen, mit dem die Website auf responsives Design umgestellt wurde. Weiterhin wurden neue Funktionalitäten eingeführt und die Datenrecherche sowie die Darstellung des Recherche-Ergebnisses überarbeitet.

Das mit dem Relaunch optimierte neue Design von UPB-Web ruft zwar laut einiger erfahrener Nutzer positive Reaktionen bei ihnen hervor, weist aber insbesondere in den Bereichen User Experience (UX) und Usability noch Schwächen auf. Mit Hilfe einer UX und Usability Evaluation soll festgestellt werden, wie unterschiedliche Nutzergruppen tatsächlich UPB-Web nutzen und sich zurechtfinden. Diese Erkenntnisse sollen in Weiterentwicklungen des UPB-Web berücksichtigt werden und sowohl für die Optimierung der UX als auch der Usability von UPB-Web als Grundlage dienen. Für die Durchführung der Evaluation wurde ein Konzept erarbeitet, das die Grundlagen, Voraussetzungen sowie spezifische Empfehlungen beinhaltet.

2021 wurde für den öffentlichen Webauftritt die Prüfung der Barrierefreiheit mit der BIK BITV-Selbstbewertung der DIAS GmbH ([BITV-Test Selbstbewertung](#)) durchgeführt. Weiterhin wurde die Website mit dem [WAVE Web Accessibility Evaluation Tool](#) und mit Microsoft Accessibility Insights ([Download von Accessibility Insights](#)) geprüft. Neben der manuellen Prüfung anhand der BITV-Test Selbstbewertung und der automatisierten Prüfung auf Barrierefreiheit fand eine manuelle Expertenevaluation durch einen Screenreader-Nutzer statt.

Anschließend wurde mit der Beseitigung der Mängel begonnen. Diese Arbeiten wurden in 2022 fortgeführt und abschließend die „Erklärung zur Barrierefreiheit“ erstellt und auf der Website veröffentlicht.

Verwertung

Information der Öffentlichkeit zu Themen, Ergebnissen und Daten der Umweltprobenbank

Nächste Schritte

Bereitstellung von Informationen in Gebärdensprache, Audiodeskription bzw. Transkription von Videos.

3.6 Information Platform for Chemical Monitoring data (IPChem)

Datenbereitstellung für IPChem

UBA

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

Anfang 2022 wurde IPChem eine Datenaktualisierung bereitgestellt.

Die HBM4EU-Initiative „Koordination 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-Projekt 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.

3.7 HBM4EU – Koordinierung und Förderung des Human-Biomonitoring in Europa

Datenbereitstellung für die europaweit harmonisierte Auswertung von Human-Biomonitoringdaten

UBA

Die Umweltprobenbank ist als nationales Untersuchungsprogramm an der HBM4EU-Initiative beteiligt. 2022 wurden für die nachstehende Forschungsfrage Individualdaten Daten der untersuchten Studierenden bereitgestellt.

Die Umweltprobenbank ist als nationales Untersuchungsprogramm an der HBM4EU-Initiative beteiligt. 2021 wurden für verschiedene HBM4EU-Arbeitspakete und Forschungsfragen Individualdaten und harmonisierte aggregierte Daten 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 Bisphenol A, Bisphenol S, Benzophenone, PAK, Acrylamid, Glyphosat, Dialkylphosphat-Metabolite, Pyrethroid-Metabolite, Phenolische-Metabolite und Mykotoxinen in der Altersgruppe der Erwachsenen beteiligt. Für die gemeinsame Auswertung wurden die Analyse-Daten der Jahre 2014 bis 2021 bereitgestellt. Darüber hinaus wurden die Daten zu Wohnumfeld, Ernährung, Lebensgewohnheiten und Gesundheit des nachträglich harmonisierten Fragebogens geliefert.

Datenabgabe für „Geographic variations and exposure determinants in PAHs in the European Population“ (WP10 – Task 10.4)

Ziel dieser Studie ist es regionale Unterschiede in der Belastung der europäischen Bevölkerung mit Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) zu bewerten. Der Schwerpunkt

liegt auf dem Zeitraum seit 2005. PAK umfassen eine große Anzahl von Verbindungen, aus denen mehrere verschiedene Metaboliten entstehen können. Es wird empfohlen 1-Hydroxypyren (ein wichtiger Pyren-Metabolit) als Biomarker für die Exposition zu verwenden, um repräsentativ für die PAK-Mischungen zu sein. 1-Hydroxypyren wird im menschlichen Urin gefunden und gemessen.

Folgende Forschungsfragen mit der Studie beantwortet werden:

- ▶ Wie hoch ist die derzeitige Exposition der EU-Bevölkerung gegenüber PAHs?
- ▶ Gibt es einen Zusammenhang zwischen der Luftqualität und der Exposition des Menschen gegenüber PAK?
- ▶ Gibt es spezifische Quellen der PAK-Belastung, die das Niveau der PAK-Belastung in den verschiedenen Ländern erklären können?
- ▶ Wie hoch ist die derzeitige Exposition der verschiedenen Berufsgruppen?

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

Die Umweltprobenbank hat für diese Auswertung die Individualdaten der 1-Hydroxypyren-Belastung in 24-h Sammelurin der Jahre 2005, 2010, 2014, 2015, 2017, 2018 und 2019 zur Verfügung gestellt. Neben den Analysendaten wurden spezifische Daten zu Lebens- und Ernährungsgewohnheiten angefragt und bereitgestellt.

Datenabgabe für “Acrylamide II: Acrylamide II: Time trends, current exposure and its regional differences in European countries” and “Acrylamide II: Exposure determinants and its regional differences in European newborns, children and adults” (WP10 – Task 10.4)

Das Hauptziel der Zeittrend-Betrachtung besteht darin, zu untersuchen, ob die auf europäischer Ebene ergriffenen Maßnahmen wirksam waren, um die Acrylamidbelastung der europäischen Bevölkerung von 2002 bis heute zu verringern.

Folgende Forschungsfragen sollen dazu beantwortet werden:

- ▶ Ist ein Rückgang der Biomonitoring-Werte von Acrylamid in der europäischen Allgemeinbevölkerung als Folge der im Zeitraum 2002-2020 ergriffenen Minderungsmaßnahmen zu verzeichnen? Sind diese Trends in allen europäischen Ländern gleichermaßen zu beobachten?
- ▶ Sind die aktuellen Biomonitoring-Werte von Acrylamid mit den rückwirkenden Minderungsmaßnahmen vereinbar, und ist eine vorsichtige Prognose für die kommenden Jahre möglich, wenn man davon ausgeht, dass die Minderungsmaßnahmen ansonsten unverändert bleiben?

Das Hauptziel der Expositionsbetrachtung besteht darin, die wichtigsten bestimmenden Faktoren (Determinanten) der Acrylamidbelastung bei europäischen Erwachsenen, Kindern und Neugeborenen zu ermitteln. Folgende spezifische Forschungsfragen sollen beantwortet werden:

- ▶ Welches sind die wichtigsten Determinanten der Acrylamidexposition bei Erwachsenen, Kindern und Neugeborenen?
- ▶ Unterscheiden sich die wichtigsten Determinanten der Acrylamidexposition zwischen Erwachsenen, Kindern und Neugeborenen und sind diese Unterschiede auf spezifische regionale Ernährungs- oder Nicht-Ernährungsgewohnheiten zurückzuführen?

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

Die Umweltprobenbank hat für diese Auswertungen ihre Acrylamid-Daten in 24-h Sammelurin der Probenahmejahre 2000, 2005, 2010, 2015, 2019 und 2021 sowie Fragebogendaten bereitgestellt.

**Datenabgabe für “Exposure determinants of Cat A and Cat B Phthalates in Europe population”
(WP10 – Task 10.4)**

Ziel dieser Studie ist es, die Determinanten der Exposition gegenüber Phthalaten der Kategorie A (DEHP, BBzP, DnBP, DiBP, DiNP, DEP) und der Kategorie B (DnOP, DnPeP, DMP, DiDP, DPHP, DCHP, DnPeP) bei verschiedenen Bevölkerungsgruppen in der EU zu untersuchen. Der Schwerpunkt der Studie liegt auf der Untersuchung von Erwachsenen.

Die folgenden Forschungsfragen sollen beantwortet werden:

- ▶ Wie hoch ist die derzeitige Exposition der EU-Bevölkerung gegenüber Phthalaten (Kat. A und Kat. B)? Gibt es signifikante Unterschiede zwischen den Ländern?
- ▶ Was sind die Determinanten für die Phthalatkonzentration (für einzelne Substanzen und Substanzgruppen)?
- ▶ Welches sind die Gruppen mit hoher Exposition? Wie unterscheiden sich die Determinanten zwischen den Bevölkerungsgruppen? Gibt es einen statistisch signifikanten Unterschied in der mittleren Konzentration zwischen beruflich exponierten und nicht exponierten Erwachsenen / zwischen Männern und Frauen / usw.?
- ▶ Wie hoch ist der geschätzte Anteil der Bevölkerung, der Werten ausgesetzt ist, die die HBM-Leitwerte überschreiten (BE - Biomonitoring-Äquivalente, HBM I-Werte oder mittlere Konzentrationswerte in der Bevölkerung und zwischen verschiedenen Bevölkerungsgruppen, z. B. zwischen Kindern und Erwachsenen, zwischen Männern und Frauen, zwischen beruflich Exponierten und Nichtexponierten, Ernährung, Verbraucherprodukten usw.)?

Die Umweltprobenbank hat für diese Auswertungen ihre Phthalat-Daten in 24-h Sammelurin der Probenahmejahre 2007 bis 2017 sowie Fragebogendaten bereitgestellt.

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

Datenabgaben zu den Substanzen der Priorität 1 und 2

Daten der Jahre 2007-2019 wurden im standardisierten, harmonisierten HBM4EU-Datenformat für die nachstehenden Stoffe und Metabolite bereitgestellt:

- ▶ DINCH- und DPHP-Metabolite, Phthalat-Metabolite, Bisphenol A, Quecksilber, Arsen, Glyphosat und AMPA, Pyrrolidon-Metabolite sowie Benzophenone analysiert in 24-h Sammelurin
- ▶ Poly- und perfluorierte Substanzen (PFAS) analysiert in Blutplasma
- ▶ Blei und Quecksilber analysiert in Vollblut

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

Ziel dieser Studie ist es, die derzeitige Blei-Belastung und ihre zeitlichen Schwankungen in den letzten 20 Jahren in Europa für verschiedene Bevölkerungsgruppen zu bewerten und die

Belastung zwischen verschiedenen Ländern zu vergleichen. Darüber hinaus sollen die Determinanten der Blei-Belastung bewertet werden. Die Forschungsfragen, die behandelt werden sollen, sind:

- ▶ Wie hoch ist die Bleikonzentration im menschlichen Blut/Urin heutzutage in den europäischen Ländern?
- ▶ Gibt es Unterschiede nach Geschlecht, Alter und anderen soziodemografischen Variablen?
- ▶ Gibt es in den vorhandenen Bevölkerungsstudien eine signifikante Veränderung der zeitlichen Entwicklung der Bleikonzentration? Sind die Bleikonzentrationen in den letzten Jahren immer noch rückläufig? Gibt es Unterschiede in den Trends nach Geschlecht oder nach Altersgruppen?
- ▶ Weisen die Blutbleispiegel von Erwachsenen und Kindern immer noch auf eine Bleiexposition hin?
- ▶ Unterscheiden sich die Expositionsniveaus der Allgemeinbevölkerung und von Teilpopulationen in den einzelnen Ländern?
- ▶ Welches sind die wichtigsten Determinanten und Quellen der Bleiexposition?

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

Die Umweltprobenbank hat für diese Auswertungen ihre Blei-Daten in 24-h Sammelurin der Probenahmejahre 2007 bis sowie Fragebogendaten bereitgestellt.

Verwertung

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

3.8 Beschränkung der Stoffgruppe PFAS unter REACH

Vorhaben zur Beschränkung von PFAS unter REACH

UBA

Das Umweltbundesamt arbeitet an einer Beschränkung der Stoffgruppe der Per- und perfluorierte Alkylverbindungen (PFAS) unter REACH, welches in 2020 als gemeinsames Vorhaben der Länder Niederlande, Deutschland, Norwegen, Schweden und Dänemark initiiert wurde.

Als ein Beitrag zur Unterstützung der Argumentation für die Beschränkung wurden alle in der Umweltprobenbank vorliegenden PFAS-Daten in Human- und Umweltproben zur Verfügung gestellt. Zu den Humanuntersuchungen in Blutplasma wurden Individualdaten und aggregierte Daten geliefert, für die verschiedenen Umweltmatrizes aggregierte Daten.

Verwertung

Beitrag zur Bestandsaufnahme und Auswertung der Schadstoffbelastung mit PFAS in Human- und Umweltproben.

3.9 Burdon 2020 - Die Krankheitslast in Deutschland und seinen Regionen

Forschungsprojekt zum Aufbau einer nationalen Burden of-Disease-Studie am Robert Koch-Institut (RKI) in Kooperation mit dem Umweltbundesamt (UBA) und dem Wissenschaftliches Institut der AOK (WIdO).

UBA

Der demografische Wandel stellt das deutsche Gesundheitswesen vor große Herausforderungen. Es müssen künftig regionale Aspekte sowie der steigende Versorgungsbedarf von Bürgerinnen und Bürgern mit chronischen und kostenintensiven Erkrankungen stärker berücksichtigt werden. Diese Aufgabe erfordert eine zuverlässige Datengrundlage, um die Krankheitslast in der Bevölkerung – auch regional – umfassend und vergleichbar abzubilden. Eine solche Datengrundlage fehlt zurzeit.

Um diese Lücke zu schließen, wird im Projekt BURDEN 2020 ein Konzept zur Krankheitslastrechnung für Deutschland und seine Regionen entwickelt und anhand ausgewählter, vorwiegend nichtübertragbarer Erkrankungen wie beispielsweise Herzkreislauf- oder Krebserkrankungen angewandt. Die Datenanalysen erfolgen auf Basis bestehender Primär- und Sekundärdaten, die durch eine bevölkerungsrepräsentative Befragung ergänzt werden.

Für die vergleichenden Auswertungen wurden die Individualdaten der Blei-Belastung der von der Umweltprobenbank untersuchten Studierenden der Jahre 1981 bis 2019 bereitgestellt. Neben der Bleibelastung wurden Daten zu Alter, Geschlecht, Lebens- und Ernährungsgewohnheiten zur Verfügung gestellt.

Verwertung

Beitrag zur Bestandsaufnahme und Auswertung der Schadstoffbelastung mit PFAS in Human- und Umweltproben.

3.10 LIFE APEX – ein europaweites Demonstrationsprojekt

Datenbereitstellung für die europaweite Betrachtung von Umweltmonitoringdaten

UBA

Ziel von LIFE APEX ist es, die systematische Nutzung chemischer Überwachungsdaten von Spitzenprädatoren und Beutetieren zum Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt zu verbessern. LIFE APEX ist ein Demonstrationsprojekt mit einem EU-weiten neuen Ansatz für die Nutzung chemischer Überwachungsdaten. Die Neuheit des LIFE-APEX-Ansatzes liegt in der Verwendung von chemischen Überwachungsdaten von Spitzenprädatoren und ihren Beutetieren für die Zwecke von REACH (Registration, Evaluation, Authorisation & restriction of Chemicals) und BPR (Biocidal Products Regulation).

Die Umweltprobenbank beteiligt sich am LIFE APEX Projekt. In 2021 wurden biometrische und analytische Daten der in den Jahren 1988 bis 2020 an 17 Probenahmeflächen untersuchten Brassen übermittelt.

Verwertung

Priorisierung geregelter und nicht geregelter Stoffe, Mischungsbewertung