



Bayerisches Landesamt für  
Umwelt



# Medienübergreifende Umweltanalytik verschiedener persistenter polybromierter Flammschutzmittel

Polybromierte Flammschutzmittel in der Umwelt



# analytik





Bayerisches Landesamt für  
Umwelt



# **Medienübergreifende Umweltanalytik verschiedener persistenter polybromierter Flammschutzmittel**

**Polybromierte Flammschutzmittel in der Umwelt**

## Impressum

Medienübergreifende Umweltanalytik verschiedener persistenter polybromierter Flammschutzmittel

### Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)  
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160  
86179 Augsburg  
Tel.: (08 21) 90 71-0  
Fax: (08 21) 90 71-55 56  
E-Mail: [poststelle@lfu.bayern.de](mailto:poststelle@lfu.bayern.de)  
Internet: [www.lfu.bayern.de](http://www.lfu.bayern.de)

### Bearbeitung/Text/Konzept:

Doris Huber, Antonia Wanner, Christa Drüner, Alexandra Mair, Marion Knoll, Andreas Storr, PD Dr. Wolfgang Körner

### Redaktion:

PD Dr. Wolfgang Körner, Doris Huber, Antonia Wanner

### Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

### Druck:

Eigendruck der Druckerei Bayerisches Landesamt für Umwelt  
Gedruckt auf Papier aus 100 % Altpapier.

### Stand:

Dezember 2012

Diese Druckschrift wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Sofern in dieser Druckschrift auf Internetangebote Dritter hingewiesen wird, sind wir für deren Inhalte nicht verantwortlich.

# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Kurzfassung</b>   | <b>5</b>  |
| <b>1 Einleitung</b>  | <b>7</b>  |
| <b>2 Methodenentwicklung</b>   | <b>9</b>  |
| 2.1 Untersuchte Substanzen   | 9         |
| 2.2 Instrumentelle Analytik  | 11        |
| 2.2.1 Geräteparameter für die Analytik von HBB, PBEB, PBT, HBCH, p-TBX und DBDPE | 11        |
| 2.2.2 Geräteparameter für die HBCD- und BTBPE-Analytik                           | 13        |
| 2.2.3 Massen und Intensitäten  | 14        |
| 2.2.4 Kalibrier- und Standardlösungen  | 15        |
| 2.3 Optimierung der Probenaufarbeitung   | 16        |
| 2.3.1 Extraktionstest  | 16        |
| 2.3.2 Test der gesamten Aufarbeitung mit Standardlösungen                        | 17        |
| <b>3 Ergebnisse</b>  | <b>20</b> |
| 3.1 Klärschlamm aus dem Jahr 2008  | 20        |
| 3.1.1 HBCD in Klärschlamm  | 20        |
| 3.1.2 Weitere bromierte FSM in Klärschlamm                                       | 22        |
| 3.2 Klärschlamm aus dem Jahr 2009  | 27        |
| 3.3 Kompost und andere biogene Abfälle   | 30        |
| 3.3.1 HBCD und PBDE  | 30        |
| 3.3.2 HBB, PBEB, PBT, p-TBX und DBDPE  | 33        |
| 3.3.3 BTBPE  | 35        |
| 3.4 Luft   | 36        |
| 3.5 Fische (Aal)   | 37        |
| 3.6 Methodenentwicklung für weitere Flammschutzmittel                            | 38        |
| <b>4 Zusammenfassung und Ausblick</b>  | <b>43</b> |
| <b>5 Literatur</b>   | <b>46</b> |
| <b>6 Danksagung</b>  | <b>49</b> |
| <b>7 Anhang</b>  | <b>50</b> |



## Kurzfassung

In diesem Projekt wurde die Analytik von sieben unpolaren polybromierten Flammschutzmitteln (FSM) in die bereits etablierte Methode zur gemeinsamen Bestimmung von polybromierten Diphenylethern (PBDE) und Hexabromcyclododecan (HBCD) integriert. Dies gelang sowohl bei der Probenaufarbeitung als auch bei der instrumentellen Analytik mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS). Es wurden Substanzen ausgewählt, die laut Literatur in der Umwelt verbreitet sind oder sein können und von denen Referenzsubstanzen und teilweise auch <sup>13</sup>C-markierte Standards kommerziell erhältlich sind. Die analysierten Substanzen waren – neben HBCD und PBDE – Hexabrombenzol (HBB), Pentabromtoluol (PBT), Pentabrommethylbenzol (PBEB), Tetrabrom-p-xylool (p-TBX), Hexabromcyclohexan (HBCH), Decabromdiphenylethan (DBDPE) und 1,2-Bis[2,4,6-tribromphenoxy]ethan (BTBPE).

Nach der Etablierung der instrumentellen Bestimmungsmethode mit GC-MS wurde gezeigt, dass an Stelle der Soxhlet-Extraktion auch die lösemittelsparende beschleunigte Lösemittlextraktion (ASE) als gleichwertige Methode eingesetzt werden kann. Der gesamte Analysengang wurde dann mit Standardlösungen durchgeführt, um das Verhalten der einzelnen Substanzen bei der Fraktionierung auf der sauren Kieselgel-Säule und dann bei der Feinreinigung auf der Aluminiumoxid- bzw. Florisil-Säule herauszufinden. HBCD und BTBPE werden an der sauren Kieselgelsäule von den anderen FSM getrennt, die zusammen mit PBDE in der ersten Fraktion eluieren. HBCH konnte mit dieser Methode nicht bestimmt werden.

Das so erweiterte Analysenschema wurde zunächst erfolgreich bei Klärschlammproben angewandt. In 54 Klärschlämmen aus kommunalen bayerischen Kläranlagen aus dem Jahr 2008 wurden HBCD-Konzentrationen von <2,0 bis 317 µg/kg TM (Trockenmasse) mit einem Medianwert von 49,5 µg/kg TM ermittelt. 24 dieser Proben wurden auch auf die weiteren genannten bromierten Flammschutzmittel untersucht. Hier konnten nennenswerte Konzentrationen an DBDPE mit <0,31 bis 77,4 µg/kg TM (Median: 38,2 µg/kg TM) und an BTBPE mit <0,13 bis 16,5 µg/kg TM (Median: 2,81 µg/kg TM) ermittelt werden. HBB, PBEB, PBT und p-TBX konnten nur im Spurenbereich mit Maximalwerten von 0,19, 0,052, 0,49 bzw. 0,73 µg/kg TM nachgewiesen werden. In neun Klärschlammproben aus dem Jahr 2009 wurden diese Ergebnisse im Wesentlichen bestätigt.

Die Flammschutzmittel wurden in 22 Kompostproben aus bayerischen Kompostierungsanlagen sowie in je acht Rückständen aus Bioabfallvergärungs- und Biogasanlagen aus dem Jahr 2009 bestimmt. Bioabfall- und Grüngutkomposte sowie die Vergärungsrückstände wiesen vergleichbare HBCD-Gehalte auf, die meist im zweistelligen µg/kg-Bereich lagen (Medianwerte: 40, 49 und 45 µg/kg TM), also ähnlich belastet waren wie die untersuchten Klärschlämme, wobei in einigen Proben hohe Gehalte bis 1010 µg/kg TM gemessen wurden. Hingegen waren die Rückstände aus Biogasanlagen mit einem Medianwert von 18 µg/kg TM deutlich geringer mit HBCD belastet. DBDPE wurde in den meisten Bioabfallkomposten und Vergärungsrückständen mit erheblichen Gehalten nachgewiesen (Medianwerte: 28 und 30 µg/kg TM), also ebenfalls im Konzentrationsbereich von Klärschlamm. Die Rückstände aus Biogasanlagen wiesen insgesamt geringere DBDPE-Gehalte auf. In der Mehrzahl der Grüngutkomposte war DBDPE nicht nachweisbar, in einer Probe wurden 1420 µg/kg TM gefunden. Die anderen untersuchten Stoffe waren vereinzelt in geringen Konzentrationen nachweisbar.

In zwei Luftproben, die im Juli 2010 über 14 Tage im LfU-Betriebshof Augsburg parallel gesammelt wurden, war HBCD im unteren pg/m<sup>3</sup>-Bereich zu finden. Die Gehalte der anderen FSM lagen jeweils im Bereich des Feldblindwertes; für DBDPE war die Bestimmungsgrenze zu hoch. Rückstellproben von Aalmuskulatur vom Herbst 2003 ergaben bei zwei Aalen aus dem Main eine erhebliche HBCD-Belastung, während HBCD in der Probe aus der Donau unter der Bestimmungsgrenze lag. Die anderen FSM waren nicht nachweisbar bzw. lagen unter der Bestimmungsgrenze.





# 1 Einleitung

Unter dem Begriff Flammschutzmittel (FSM) versteht man eine Vielzahl von Chemikalien, welche die Entflammbarkeit von Materialien herabsetzen und dadurch Brände verlangsamen, einschränken oder verhindern sollen. Mengenmäßig etwa 25 % der weltweit eingesetzten FSM sind polybromierte organische Substanzen. Verwendung finden diese hauptsächlich in Kunststoffteilen von Elektro- und Elektronikgeräten, Textilien (Polstermöbel, Autositze, Matratzen, Zelte) sowie in Dämmstoffen. Dabei sind die Substanzen häufig nicht chemisch im Polymer gebunden, sondern werden als Additive zugesetzt, wodurch sie allmählich aus den Kunststoffen diffundieren und während des gesamten Produkt-Lebenszyklus in die Umwelt gelangen können. Wegen der zahlreichen Bromatome im Molekül und ihrer oft aromatischen Struktur sind bromierte FSM in der Umwelt meist sehr persistent und es besteht häufig ein erhebliches Potenzial zur Bioakkumulation. Aufgrund dieser problematischen Eigenschaften dürfen seit dem 15.08.2004 in der EU Stoffe und Zubereitungen mit Gehalten von technischem Penta- oder Octabrom-Diphenylether (PentaBDE, OctaBDE) von mehr als 0,1 Gewichtsprozent nicht mehr in Verkehr gebracht werden [Richtlinie 2003/11/EG]. Diese PBDE wurden mit der EU-Verordnung Nr. 756/2010 vom 24.08.2010 in die Liste der besonders überwachungsbedürftigen persistenten organischen Schadstoffe aufgenommen („Stockholmer POP-Konvention“). Die Hauptkongenere des technischen PentaBDE sind als prioritäre Stoffe im Anhang X der Wasserrahmenrichtlinie [Richtlinie 2000/60/EG] aufgelistet. Nach der RoHS-Richtlinie [Richtlinie 2002/95/EG], die in Deutschland mit dem Elektro- und Elektronikgerätegesetz umgesetzt wurde [ElektroG 2005], dürfen seit dem 01.07.2006 zudem in der EU, mit wenigen Ausnahmen, keine Elektro- und Elektronikgeräte mehr in Verkehr gebracht werden, die mehr als 0,1 Gewichtsprozent polybromiertes Biphenyl (PBB) oder polybromierten Diphenylether (PBDE) je homogenem Werkstoff enthalten. Die Richtlinie 2011/65/EG ersetzt die Richtlinie 2002/95/EG und muss in Deutschland bis zum 02.01.2013 in nationales Recht umgesetzt werden. An den Beschränkungen der PBB und PBDE in Elektro- und Elektronikgeräten ändert sich dadurch nichts. DecaBDE wurde am 19.12.2012 als besonders besorgniserregender Stoff auf die Kandidatenliste für eine Zulassungspflicht nach Art. 59 Abs. 1 der REACH-Verordnung gesetzt ([http://www.echa.europa.eu/view-article/-/journal\\_content/b5d76d7f-7b28-4081-bd5c-9500e01e1ab2](http://www.echa.europa.eu/view-article/-/journal_content/b5d76d7f-7b28-4081-bd5c-9500e01e1ab2)).

Ein weiteres häufig eingesetztes bromiertes Flammschutzmittel ist Hexabromcyclododecan (HBCD oder HBCDD). HBCD wird teilweise alternativ zu Penta, Octa- und Decabromdiphenylether in Textilien und in elektrischen und elektronischen Geräten verwendet. Die Hauptanwendungsbereiche sind jedoch Dämmstoffe aus Polystyrol-Hartschäumen (XPS und EPS) in der Bauindustrie. Aufgrund Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität (PBT-Stoff) wurde HBCD im Februar 2011 in den Anhang XIV der REACH-Verordnung aufgenommen [Verordnung (EU) Nr. 143/2011], sodass diese Substanz am 21.08.2015 in der EU zulassungspflichtig wird. HBCD ist ein Kandidat für die Aufnahme in die internationale POP-Konvention. Die Analytik von HBCD in verschiedenen Umweltmatrices wurde am Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) im Rahmen einer Diplomarbeit etabliert [HOCHGESAND 2007].

Um gesetzlich festgelegte Brandschutzanforderungen einzuhalten, werden verschiedene andere polybromierte Substanzen als Ersatz für die verbotenen PBDE eingesetzt, da diese mit vielen Kunststoffen kombinierbar sind und relativ wenig kosten. Beispielsweise wird Decabromdiphenylethan (DBDPE) anstelle des DecaBDE und 1,2-Bis[2,4,6-tribromphenoxy]ethan (BTBPE) als Ersatz für den OctaBDE offensichtlich schon seit längerer Zeit verwendet [BETTS 2008; GAUTHIER 2007]. DBDPE wurde bereits in verschiedenen Umweltproben wie Sediment, Klärschlamm, Hausstaub, Außenluft und Biota nachgewiesen [BETTS 2009; STAPLETON ET AL. 2008]. In den USA wurden Konzentrationen an BTBPE in Außenluft gemessen, die mit 2,8 bis 70  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  im Bereich der PBDE-Summenkonzentrationen (13 bis 85  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) der untersuchten Proben lagen. Außerdem konnten Pentabrommethylbenzol (PBEB), Pentabromtoluol (PBT) und Hexabrombenzol (HBB) in Außenluft nachgewiesen werden [Hoh 2005].

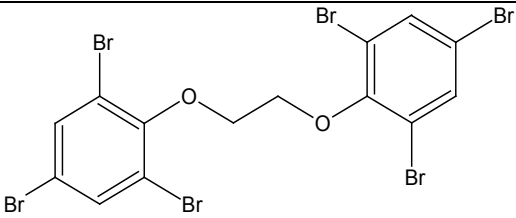
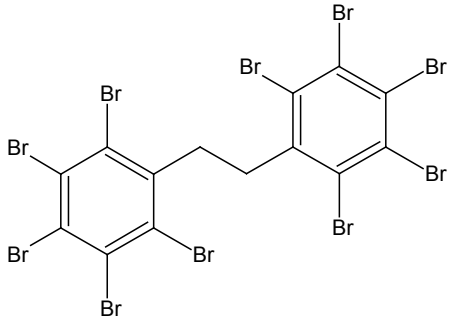
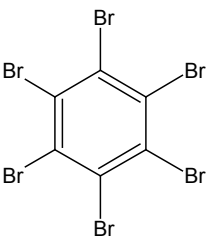
Das Projekt „Medienübergreifende Umweltanalytik verschiedener persistenter polybromierter Flamm-  
schutzmittel“ soll einen ersten Überblick über die Belastung der Umwelt in Bayern mit verschiedenen  
hinsichtlich ihrer Verwendungsmengen relevanten bromierten FSM liefern. Diese Daten sind bisher  
nicht oder nur vereinzelt vorhanden. Eine medienübergreifende Datenbasis zur Expositionsseite ist  
jedoch Grundvoraussetzung für eine Risikocharakterisierung. Zur Erreichung dieser Ziele ist die Etab-  
lierung von zuverlässigen und empfindlichen spurenanalytischen Methoden, die auf verschiedene  
Umweltmedien anwendbar sind, notwendig.

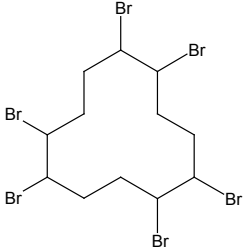
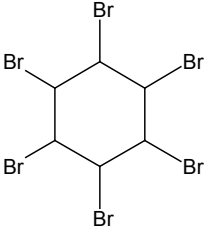
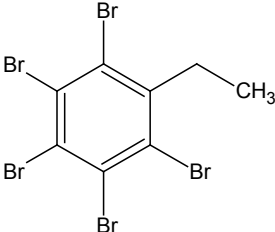
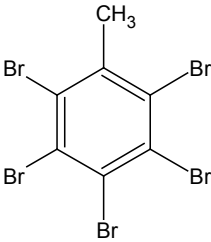
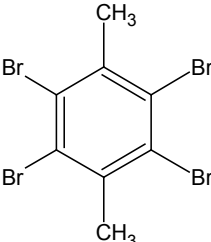
## 2 Methodenentwicklung

Aufbauend auf den Stand der vor Projektbeginn am LfU durchgeführten Diplomarbeit „Gemeinsame Bestimmung der Flammschutzmittel Hexabromocyclododecan (HBCD) und polybromierte Diphenylether (PBDE) in Luft und anderen Umweltmatrices“ [Huber 2008] wurde nun versucht weitere bromierte Flammschutzmittel in diese Methode zu integrieren. Dazu gehören HBB, PBT, PBEB, p-TBX, HBCH, DBDPE und BTBPE. Dafür mussten Tests sowohl bei der instrumentellen Analytik mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie als auch bei der Probenvorbereitung und Reinigung der Extrakte durchgeführt und bei Bedarf die Versuchsbedingungen optimiert werden. Die Vorgehensweise und die Ergebnisse der Methodenentwicklung sind im Folgenden aufgezeigt.

Anmerkung: Die bromierten Flammschutzmittel HBB, PBT, PBEB, p-TBX, HBCH und DBDPE werden in diesem Bericht als Flammschutzmittel-Mix 1 („FSM-Mix 1“) bezeichnet.

### 2.1 Untersuchte Substanzen

| Strukturformel   | Summenformel       | Molekülmasse | Verwendung                         |
|--|--------------------|--------------|------------------------------------|
|  <p>1,2-Bis[2,4,6-tribromphenoxy]ethan (BTBPE)</p> | $C_{14}H_8Br_6O_2$ | 687,6        | Thermoplaste, HIPS, ABS-Polymere   |
|  <p>Decabromdiphenylethan (DBDPE)</p>             | $C_{14}H_4Br_{10}$ | 971,2        | HIPS, PA, PP, PS, Textilien        |
|  <p>Hexabrombenzol (HBB)</p>                      | $C_6Br_6$          | 551,5        | Elektro-, Elektronikgeräte, PA, PP |

| Strukturformel  | Summenformel       | Molekülmasse | Verwendung                                 |
|---|--------------------|--------------|--|
|  <p>Hexabromcyclododecan<br/>(HBCD)</p>    | $C_{12}H_{18}Br_6$ | 641,7        | Dämmstoffe<br>(XPS, EPS)<br>Textilien      |
|  <p>Hexabromcyclohexan<br/>(HBCH)</p>      | $C_6H_6Br_6$       | 557,6        |  |
|  <p>Pentabrommethylbenzol<br/>(PBEB)</p> | $C_8H_5Br_5$       | 500,7        | UP, PE, PP,<br>PS, SBR-Latex,<br>Textilien |
|  <p>Pentabromtoluol<br/>(PBT)</p>        | $C_7H_3Br_5$       | 485,6        |  |
|  <p>Tetrabrom-p-xylyl<br/>(p-TBX)</p>    | $C_8H_6Br_4$       | 421,8        |  |

## 2.2 Instrumentelle Analytik

Die Analyse der bromierten Flammschutzmittel mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) erfolgt mit einem Trace-GC gekoppelt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer Trace-DSQ der Firma ThermoFisher Scientific. Als GC-Säule wird eine unpolare SLB-5ms-Säule (15 m Länge; 0,25 mm Innendurchmesser; 0,1 µm Filmdicke) verwendet. Trägergas ist Helium 5.0.



Abb. 1: Verwendetes GC-MS-System.

### 2.2.1 Geräteparameter für die Analytik von HBB, PBEB, PBT, HBCH, p-TBX und DBDPE

Die GC/MS-Analytik der bromierten Flammschutzmittel HBB, PBEB, PBT, HBCH, p-TBX und DBDPE erfolgte nach entsprechender Ergänzung der relevanten Massen (siehe Tab. 1 in 2.2.3) mit der Methode der am LfU bereits etablierten PBDE-Messung.

- Injektionsprogramm

|                  |                    |
|------------------|--------------------|
| Modus            | PTV Solvent Split  |
| Starttemperatur  | 80 °C              |
| Split Fluss      | 50 ml/min          |
| Splitlos Zeit    | 0,8 min            |
| Injektionsdruck  | 0,5 psi            |
| Injektionsdauer  | 0,3 min            |
| Transferdruck    | 87 psi             |
| Transferheizrate | 14,5 °C/s (= max.) |

|                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| Transfertemperatur   | 300 °C             |
| Transferdauer        | 0,8 min            |
| Reinigungsheizrate   | 14,5 °C/s (= max.) |
| Reinigungstemperatur | 320 °C             |
| Reinigungsfluss      | 50 ml/min          |
| Reinigungsdauer      | 10 min             |

- GC-Bedingungen

|                    |   |
|--------------------|---|
| konstanter Fluss   | 1,2 ml/min  |
| Temperaturprogramm | 100 °C (1,35 min) – 30 °C/min → 180 °C (0 min) –<br>20 °C/min → 260 °C (0 min) – 10 °C/min → 300 °C (8 min) |

- MS-Bedingungen

|              |   |
|--------------|---|
| Transferline | 300 °C  |
| Ionenquelle  | 250 °C  |
| Ionisation   | EI  |
| Detektion    | SIM-Modus<br>(Verweilzeit: 50 ms, Zykluszeit: 0,53 s) |

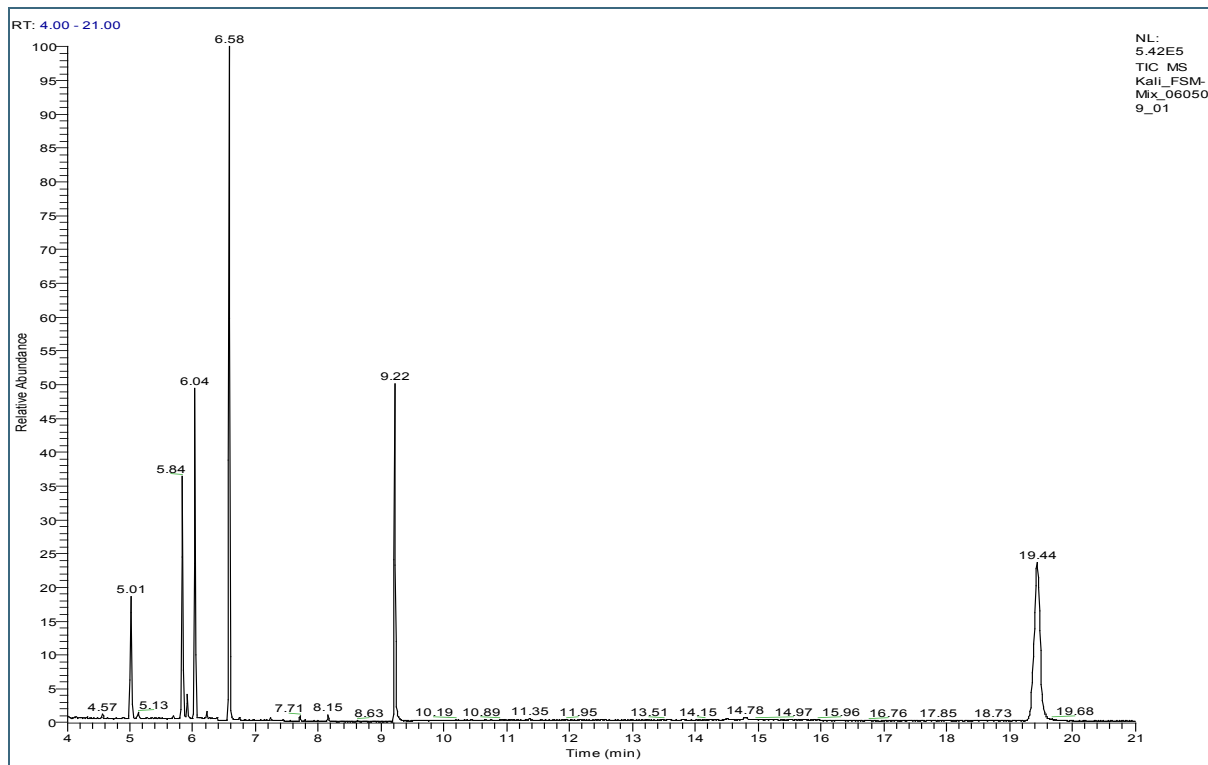


Abb. 2: Totalionen-Chromatogramm (TIC) der Kalibrierlösung „FSM-Mix 1“ (Kali\_FSM-Mix\_040509). Zuordnung der Substanzen siehe Tab. 1.

## 2.2.2 Geräteparameter für die HBCD- und BTBPE-Analytik

Die Analyse auf BTBPE konnte in die bestehende HBCD-Methode integriert werden.

- Injektionsprogramm

|                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| Modus                | PTV Splitless      |
| Starttemperatur      | 80 °C              |
| Split Fluss          | 50 ml/min          |
| Splitlos Zeit        | 0,8 min            |
| Injektionsdruck      | 2 psi              |
| Injektionsdauer      | 0,3 min            |
| Transferdruck        | 120 psi            |
| Transferheizrate     | 14,5 °C/s (= max.) |
| Transfertemperatur   | 300 °C             |
| Transferdauer        | 0,8 min            |
| Reinigungsheizrate   | 14,5 °C/s (= max.) |
| Reinigungstemperatur | 320 °C             |
| Reinigungsfluss      | 50 ml/min          |
| Reinigungsdauer      | 10 min             |

- GC-Bedingungen

|                    |   |
|--------------------|---|
| konstanter Fluss   | 1,2 ml/min                                  |
| Temperaturprogramm | 80 °C – 1 min – 40 °C/min → 300 °C – 10 min |

- MS-Bedingungen

|              |   |
|--------------|---|
| Transferline | 300 °C  |
| Ionenquelle  | 250 °C  |
| Ionisation   | EI  |
| Detektion    | SIM-Modus<br>(Verweilzeit: 30 ms, Zykluszeit: 0,46 s) |

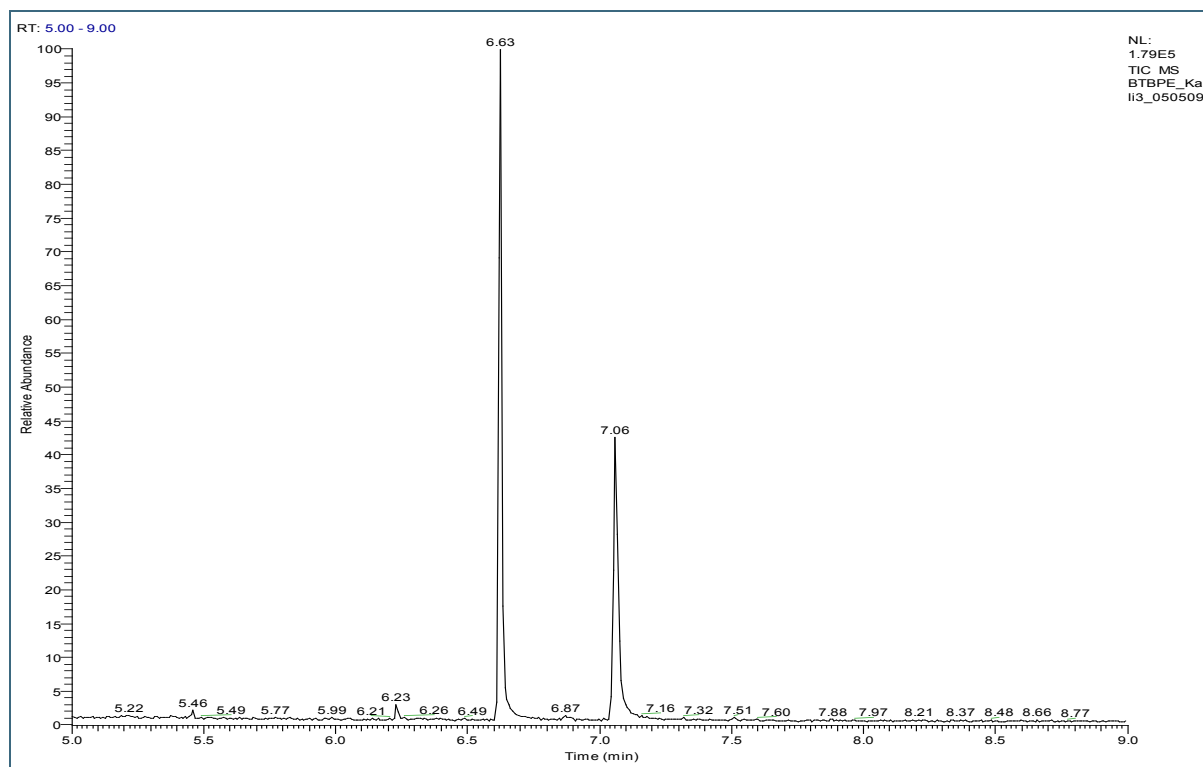


Abb. 3: Totalionen-Chromatogramm (TIC) der BTBPE-Kalibrierlösung 3 (Kali\_BTPE\_050509). Zuordnung der Substanzen siehe Tab. 1.

### 2.2.3 Massen und Intensitäten

Zur Quantifizierung wurde – mit Ausnahme des HBB (s. 3.2) – jeweils die intensivste Masse aus dem Ionencluster des Molekülions oder eines intensiven charakteristischen Fragmentions verwendet. Als Bestätigungsmasse (Ratio-Masse) wurde die zweitintensivste Masse des Ionenclusters aufgenommen. Die Bestimmungsgrenze (BG) ist definiert als Signal/Rausch-Verhältnis von 10:1 der zur Quantifizierung verwendeten Massenspur, die Nachweisgrenze (NG) als Signal/Rausch-Verhältnis von 3:1.

Tab. 1: Retentionszeiten  $t_R$ , Quantifizierungs- und Bestätigungsmassen für die GC-MS-Analytik der FSM.

| Substanz                              | $t_R$ [min] | Quan-Masse | Ion*                                    | Ratio-Masse | Ion*                                | rel. Int. [%] |
|---------------------------------------|-------------|------------|---|-------------|-------------------------------------|---------------|
| $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138         | 9,22        | 655,6      | $[\text{M}]^+ + 6$                      | 653,6       | $[\text{M}]^+ + 4$                  | 77            |
| $^{13}\text{C}_6$ -HBB                | 6,58        | 559,5      | $[\text{M}]^+ + 8$                      | 561,5       | $[\text{M}]^+ + 10$                 | 38            |
| p-TBX                                 | 5,01        | 421,7      | $[\text{M}]^+ + 4$                      | 423,7       | $[\text{M}]^+ + 6$                  | 64            |
| PBT                                   | 5,84        | 485,6      | $[\text{M}]^+ + 4$                      | 487,6       | $[\text{M}]^+ + 6$                  | 97            |
| HBCH                                  | 5,92        | 476,6      | $[\text{M}-\text{Br}]^+ + 4$            | 478,6       | $[\text{M}-\text{Br}]^+ + 6$        | 97            |
| PBEB                                  | 6,04        | 499,6      | $[\text{M}]^+ + 4$                      | 501,6       | $[\text{M}]^+ + 6$                  | 97            |
| HBB                                   | 6,58        | 549,5      | $[\text{M}]^+ + 4$                      | 547,5       | $[\text{M}]^+ + 2$                  | 41            |
| $^{13}\text{C}_{14}$ -DBDPE           | 19,43       | 985,3      | $[\text{M}]^+ + 10$                     | 983,3       | $[\text{M}]^+ + 8$                  | 85            |
| DBDPE                                 | 19,44       | 971,2      | $[\text{M}]^+ + 10$                     | 969,2       | $[\text{M}]^+ + 8$                  | 85            |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138         | 6,63        | 655,6      | $[\text{M}]^+ + 6$                      | 653,6       | $[\text{M}]^+ + 4$                  | 77            |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - $\gamma$ -HBCD | 6,53        | 331,0      | $[\text{M}-4\text{Br}-3\text{H}]^+ + 2$ | 329,0       | $[\text{M}-4\text{Br}-3\text{H}]^+$ | 51            |
| $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -HBCD | 6,53        | 319,0      | $[\text{M}-4\text{Br}-3\text{H}]^+ + 2$ | 317,0       | $[\text{M}-4\text{Br}-3\text{H}]^+$ | 51            |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -BTBPE           | 7,06        | 699,2      | $[\text{M}]^+ + 6$                      | 697,2       | $[\text{M}]^+ + 4$                  | 77            |
| BTBPE                                 | 7,06        | 687,3      | $[\text{M}]^+ + 6$                      | 685,3       | $[\text{M}]^+ + 4$                  | 77            |

\*Berechnung von M mit  $^{79}\text{Br}$



## 2.2.4 Kalibrier- und Standardlösungen

### Kalibrierlösung „FSM-Mix 1“ in Toluol

Die Kalibrierung des GC-MS-Systems für die quantitative Analytik der bromierten FSM, also die Bestimmung der relativen Responsefaktoren, wird beim „FSM-Mix 1“ mittels Dreifachmessung derselben Lösung durchgeführt.  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138 dient als Wiederfindungsstandard.  $^{13}\text{C}_6$ -HBB wird als interner Quantifizierungsstandard auch für die Flammschutzmittel p-TBX, HBCH, PBEB und PBT verwendet, da derzeit noch nicht für alle hier untersuchten Substanzen  $^{13}\text{C}$ -markierte Standards erhältlich sind.

| Substanz                      | Konzentration [ng/μl] |
|-------------------------------|-----------------------|
| $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138 | 0,5                   |
| $^{13}\text{C}_6$ -HBB        | 1,0                   |
| $^{13}\text{C}_{14}$ -DBDPE   | 5,0                   |
| p-TBX                         | 0,5                   |
| PBT                           | 0,5                   |
| PBEB                          | 0,5                   |
| HBB                           | 0,5                   |
| DBDPE                         | 5,0                   |

### Kalibrierlösungen BTBPE und HBCD in Toluol

Die Bestimmung des mittleren relativen Responsefaktors für BTBPE erfolgt ebenso wie für HBCD über eine Dreipunktkalibrierung mit drei Lösungen unterschiedlicher Konzentration an nativem BTBPE.  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138 wird auch hier als Wiederfindungsstandard eingesetzt.

| Substanz                      | Konzentration [ng/μl] |        |        |
|-------------------------------|-----------------------|--------|--------|
|                               | Kali 1                | Kali 2 | Kali 3 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138 | 0,5                   | 0,5    | 0,5    |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -γ-HBCD  | 1,0                   | 1,0    | 1,0    |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -BTBPE   | 1,5                   | 1,5    | 1,5    |
| α-, β-, γ-HBCD                | 0,15*                 | 0,45*  | 1,5*   |
| BTBPE                         | 0,15                  | 0,5    | 1,5    |

\* je HBCD-Isomer

### Kalibrierlösungen PBDE in Toluol

Die Bestimmung der mittleren relativen Responsefaktoren der 8 PBDE-Kongenerere erfolgt ebenso über eine Dreipunktkalibrierung mit Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen der nativen PBDE. Der für die Luftanalytik aller bromierten FSM verwendete Probenahmestandard  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 139 ist ausschließlich in den PBDE-Kalibrierlösungen enthalten.

| Substanz                                  | Konzentration [ng/μl] |        |        |
|---|-----------------------|--------|--------|
|   | Kali 1                | Kali 2 | Kali 3 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138             | 0,5                   | 0,5    | 0,5    |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE<br>je Kongener | 0,5                   | 0,5    | 0,5    |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 209             | 5,0                   | 5,0    | 5,0    |
| PBDE<br>je Kongener                       | 0,05                  | 0,25   | 0,5    |
| BDE 209                                   | 0,2                   | 1,0    | 2,0    |

## 2.3 Optimierung der Probenaufarbeitung

### 2.3.1 Extraktionstest

Bisher wurden die Proben zur gemeinsamen Bestimmung von PBDE und HBCD mit Soxhlet-Apparaturen extrahiert. Nun sollte getestet werden, ob auch die beschleunigte Lösemittelextraktion (accelerated solvent extraction, ASE) eingesetzt werden kann. Die ASE hat den Vorteil, dass sowohl Zeit als auch große Mengen an Lösemittel eingespart werden können. Vor allem für eine große Probenzahl wäre dies eine deutliche Verbesserung.

Zunächst wurde getestet, welche ASE-Methode für die Extraktion der bromierten Flammschutzmittel mit dem Lösemittelgemisch Aceton/n-Hexan (1:1, v/v) verwendet werden kann. Folgende Einstellungen erwiesen sich als geeignet:

|            |         |
|------------|---------|
| Preheat    | 0 min   |
| Heat       | 5 min   |
| Static     | 5 min   |
| Flush      | 50 %    |
| Purge      | 300 sec |
| Zyklen     | 5       |
| Druck      | 120 bar |
| Temperatur | 80 °C   |

Zum Vergleich der Soxhletextraktion und der Extraktion mittels ASE wurden zwei Klärschlamm-Rückstellproben jeweils parallel extrahiert und aufgearbeitet. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Tab. 2: Ergebnis des Vergleichs der beiden Extraktionsmethoden Soxhlet und ASE an zwei Klärschlammproben. TM: Trockenmasse.

|                         | 60128_07              |          |                   | 60128_08              |          |                   |
|-------------------------|-----------------------|----------|-------------------|-----------------------|----------|-------------------|
|                         | Soxhlet<br>[µg/kg TM] | Δ<br>[%] | ASE<br>[µg/kg TM] | Soxhlet<br>[µg/kg TM] | Δ<br>[%] | ASE<br>[µg/kg TM] |
| <b>Σ α-, β-, γ-HBCD</b> | <b>88,5</b>           | 3        | <b>86,0</b>       | <b>26,7</b>           | 16       | <b>31,8</b>       |
| BDE 28                  | 0,423                 | 4        | 0,441             | 0,479                 | 9        | 0,439             |
| BDE 47                  | 13,9                  | 7        | 14,8              | 16,6                  | 3        | 17,1              |
| BDE 99                  | 15,7                  | 3        | 16,3              | 18,2                  | 2        | 18,6              |
| BDE 100                 | 2,97                  | 2        | 2,90              | 3,47                  | 2        | 3,41              |
| BDE 153                 | 1,98                  | 7        | 1,84              | 2,21                  | 8        | 2,04              |
| BDE 154                 | 1,44                  | 1        | 1,46              | 1,64                  | 5        | 1,56              |
| BDE 183                 | 1,85                  | 4        | 1,77              | 2,67                  | 1        | 2,64              |
| BDE 209                 | 279                   | 18       | 236               | 306                   | 4        | 295               |
| <b>Summe PBDE</b>       | <b>317</b>            | 15       | <b>276</b>        | <b>351</b>            | 3        | <b>341</b>        |
| Summe ohne Deca         | 38,2                  | 3        | 39,5              | 45,3                  | 1        | 45,8              |

Wiederfindung

|  |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -γ-HBCD  | 59 % | 68 % | 74 % | 80 % |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE 153 | 85 % | 90 % | 90 % | 91 % |

Im Allgemeinen stimmen die Ergebnisse für HBCD und PBDE der beiden hier untersuchten Extraktionsmethoden mit Abweichungen zwischen 1 % und 18 % sehr gut überein. Vom HBCD wurde bei Probe 60128\_08 eine um 16 % höhere Konzentration bei der Extraktion mittels ASE gefunden.

Diese Abweichung ist aber hinsichtlich der Ergebnisunsicherheit von 20 % durchaus akzeptabel. Probe 60128\_07 zeigt, dass die beschleunigte Lösemittlextraktion bei HBCD nicht generell zu Mehrbefunden im Vergleich zur Soxhletextraktion führt. Bei Probe 60128\_07 wurden bei der Extraktion mittels ASE vom PBDE-Kongener 209 (DecaBDE) eine um 18 % niedrigere Konzentration als bei der Soxhletextraktion ermittelt. Aber auch hier liegt die Abweichung im Bereich der Ergebnisunsicherheit.

Die ASE sollte daher auch für andere unpolare bromierte Flammschutzmittel vergleichbare Ergebnisse zur Soxhletextraktion liefern. Deshalb wurden Tests mit Standardlösungen und sämtliche Klärschlammproben mittels ASE extrahiert.

### 2.3.2 Test der gesamten Aufarbeitung mit Standardlösungen

Mit Hilfe von Standardlösungen sollte nun getestet werden, ob in die bestehende Probenaufarbeitung zur Bestimmung von HBCD und PBDE die Analytik weiterer polybromierter Flammschutzmittel integriert werden kann. Dafür wurden zwei ASE-Zellen (Probe A und Probe B) zur Hälfte mit Kieselgel gefüllt und darauf jeweils die nativen Standardlösungen gegeben. Anschließend wurde mit Kieselgel aufgefüllt und die Extraktionsstandards wie bei einer realen Probe aufgegeben. Auch HBCD und PBDE wurden zugegeben, um evtl. Störungen beobachten zu können. Folgende Standardmengen wurden verwendet:

Tab. 3: Beim Test der gesamten Aufarbeitung zugegebenen Standardmengen.

| <sup>13</sup> C-Extraktionsstandard | ng abs. | nativer Standard | ng abs.       |
|-------------------------------------|---------|------------------|---------------|
| PBDE-Mix                            | je 10   | PBDE-Mix         | je 10         |
| BDE 209                             | 50      | BDE 209          | 50            |
| γ-HBCD                              | 50      | α-, β-, γ-HBCD   | je 50 (Σ 150) |
| HBB                                 | 10      | HBB              | 10            |
| DBDPE                               | 50      | PBEB             | 10            |
| BTBPE                               | 10      | PBT              | 10            |
|                                     |         | HBCH             | 10            |
|                                     |         | p-TBX            | 10            |
|                                     |         | DBDPE            | 50            |
|                                     |         | BTBPE            | 10            |

Nach der Extraktion wurde bei beiden Proben als erster flüssigchromatographischer Reinigungsschritt die saure Kieselgel-Säule durchgeführt. Von Probe A wurden die beiden erhaltenen Fraktionen eingengt und in ein GC-Vial transferiert, um zu sehen, wie sich die anderen bromierten Substanzen bei der Fraktionierung von PBDE und HBCD verhalten. Dabei wurde das in Tab. 4 dargestellte Ergebnis erzielt.

Wie bereits bekannt befinden sich die PBDE in Fraktion I und HBCD in Fraktion II der sauren Kieselgel-Säule. Die Substanzen HBB, PBEB, PBT, p-TBX und DPDPE sind vollständig in der ersten Fraktion zu finden. Von HBCH konnten hier nur 31 % wiedergefunden werden. Da aber in Fraktion II kein HBCH gefunden wurde, wird vermutet, dass auf der sauren Säule eine Reaktion der Substanz mit der konzentrierten Schwefelsäure stattfindet. Außerdem könnte das Lösemittelgemisch n-Hexan/Aceton (1:1) für die Extraktion von HBCH nicht optimal sein.

BTBPE verhält sich auf der sauren Kieselgel-Säule wie HBCD, gelangt also vollständig in die zweite Fraktion.

Tab. 4: Ergebnis des Tests der Probenaufarbeitung nach der sauren Kieselgel-Säule.

| FSM  | Wiederfindung [%] |             |
|--|-------------------|-------------|
|  | Fraktion I        | Fraktion II |
| PBDE-Mix                                     | 68 - 113          | 0           |
| BDE 209                                      | 94                | 0           |
| $\Sigma \alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -HBCD | 0                 | 97          |
| HBB  | 103               | 0           |
| PBEB   | 125               | 0           |
| PBT  | 127               | 0           |
| HBCH   | 31                | 0           |
| p-TBX  | 106               | 0           |
| DBDPE  | 100               | 0           |
| BTBPE  | 0                 | 106         |

Von Probe B wurde nach der sauren Säule nun der jeweilige Feinreinigungsschritt durchgeführt. Fraktion I wurde wie zur PBDE-Bestimmung auf der Aluminiumoxid-Säule, Fraktion II analog der HBCD-Analytik auf der Florisil-Säule weiter gereinigt. Erfreulicherweise konnten die Flammschutzmittel HBB (105 %), PBEB (115 %), PBT (122 %), p-TBX (88 %) und DBDPE (91 %) in derselben Fraktion wie die PBDE wiedergefunden werden. Vom HBCH war von den 31 %, die nach der sauren Säule noch in der PBDE-Fraktion waren, nichts mehr zu finden. Vermutlich adsorbiert HBCH zu stark an das wasserfreie, hoch aktive Alumina.

BTBPE befindet sich wie HBCD ausschließlich in der zweiten Fraktion der Florisil-Säule. Allerdings deutet der unrealistische Wert von 214 % auf ein Problem bei der GC-MS-Analytik hin. Eventuell ist hier  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138 als Wiederfindungsstandard ungeeignet.

Tab. 5: Ergebnis des Tests der gesamten Aufarbeitung nach der jeweiligen Feinreinigung der Fraktionen.

| FSM  | Wiederfindung [%] |          |            |             |
|--|-------------------|----------|------------|-------------|
|  | Alox I            | Alox II  | Florisil I | Florisil II |
| PBDE-Mix                                     | 0                 | 70 - 120 | ---        | ---         |
| BDE 209                                      | 0                 | 100      | ---        | ---         |
| $\Sigma \alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -HBCD | ---               | ---      | 0          | 106         |
| HBB  | 0                 | 105      | ---        | ---         |
| PBEB   | 0                 | 115      | ---        | ---         |
| PBT  | 0                 | 122      | ---        | ---         |
| HBCH   | 0                 | 0        | ---        | ---         |
| p-TBX  | 0                 | 88       | ---        | ---         |
| DBDPE  | 0                 | 91       | ---        | ---         |
| BTBPE  | ---               | ---      | 0          | 214         |

Mit dieser hier beschriebenen Methode kann nun gleichzeitig auf PBDE, HBCD sowie HBB, PBEB, PBT, p-TBX, DBDPE und BTBPE untersucht werden. Für die Bestimmung von HBCH ist dieses Clean-up-Verfahren nicht geeignet.

Somit können Proben zur Bestimmung weiterer bromierter Flammschutzmittel neben PBDE und HBCD nach folgendem Schema aufgearbeitet werden:

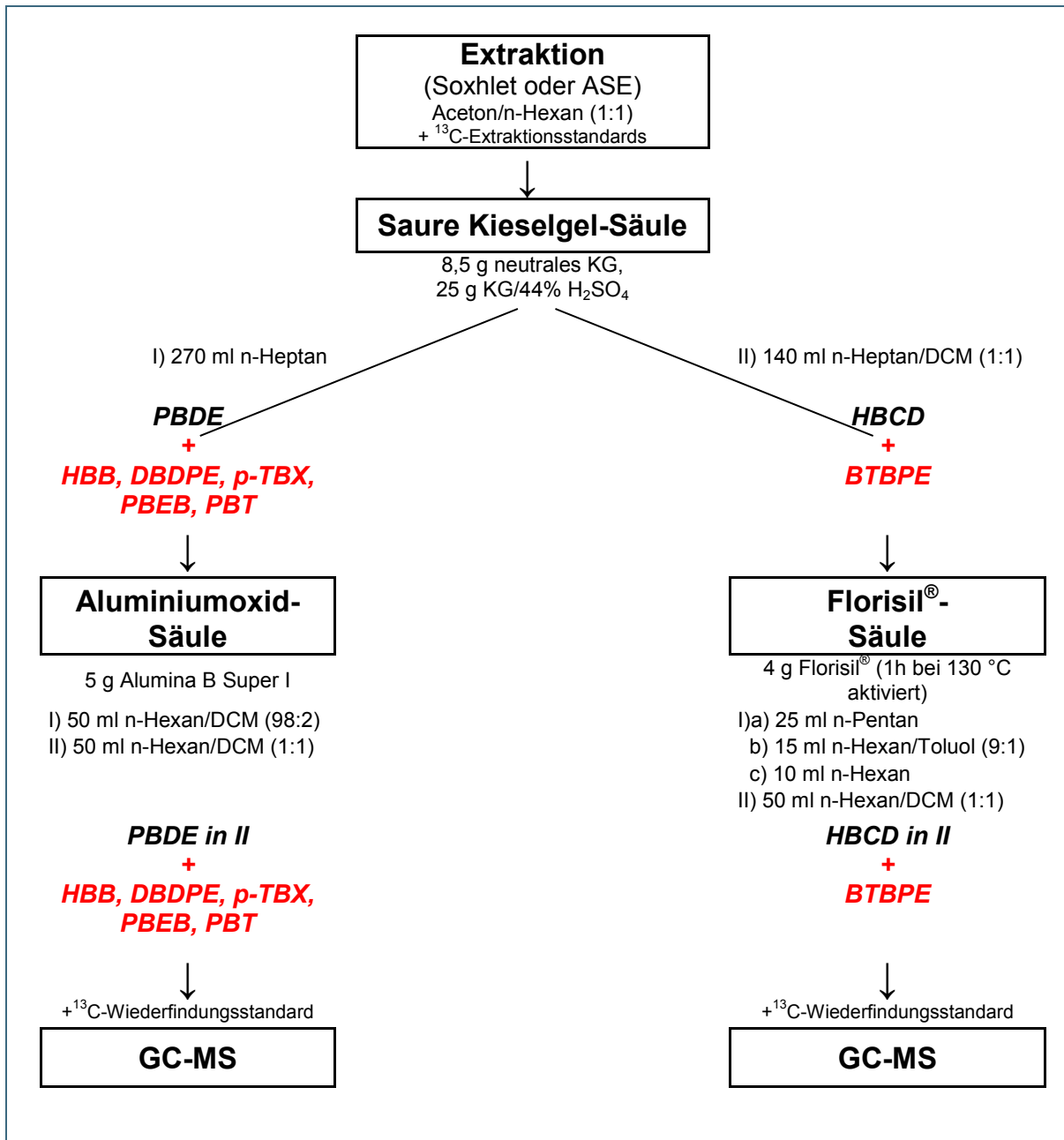


Abb. 4: Aufarbeitungsschema zur gemeinsamen Bestimmung verschiedener polybromierter Flammschutzmittel. KG: Kieselgel; DCM: Dichlormethan; I, II: Fraktionen bei Aluminiumoxid- und Florisil-Säule.

### 3 Ergebnisse

Das in Kapitel 2 beschriebene Analyseverfahren wurde nun bei zahlreichen Klärschlammproben angewandt. Die Proben wurden bei verschiedensten kommunalen Kläranlagen in Bayern in den Jahren 2008 und 2009 vom LfU-Referat 76 im Rahmen des Projektes „Analyse und Verteilungsverhalten von perfluorierten Tensiden und anderen persistenten organischen Spurenstoffen in Klärschlamm und Boden“ genommen. Die frischen Proben wurden nach Entnahme eines Teils für die PAK-Analytik gefriergetrocknet. Nach Zerreiben in einem Porzellanmörser wurde die Probe mindestens 1 Stunde in einem Überkopfschüttler homogenisiert und anschließend eine repräsentative Teilprobe von 2 - 3 g entnommen.

Somit konnten Daten zur aktuellen Belastung von HBCD in Klärschlämmen aus kommunalen bayerischen Kläranlagen gesammelt und eine eventuelle Verbreitung der Flammschutzmittel HBB, PBEB, PBT, p-TBX, DBDPE und BTBPE nachgewiesen werden.

#### 3.1 Klärschlamm aus dem Jahr 2008

##### 3.1.1 HBCD in Klärschlamm

Tab. 6: HBCD-Konzentrationen (Summe  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Isomer) in Klärschlamm aus kommunalen bayerischen Kläranlagen in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM (Fortsetzung auf nächste Seite). TM: Trockenmasse.

|  |             |            |             |             |            |
|--|-------------|------------|-------------|-------------|------------|
| Proben-Nr.                                     | 80078_01    | 80078_02   | 80078_03    | 80078_04    | 80078_05   |
| <b>Summe HBCD</b>                              | <b>39,6</b> | <b>312</b> | <b>56,9</b> | <b>49,4</b> | <b>142</b> |
| Wiederfindung $^{13}\text{C}$ - $\gamma$ -HBCD | 57 %        | 74 %       | 75 %        | 81 %        | 69 %       |

|  |             |            |             |             |            |
|--|-------------|------------|-------------|-------------|------------|
| Proben-Nr.                                     | 80078_06    | 80078_07   | 80078_08    | 80078_09    | 80078_10   |
| <b>Summe HBCD</b>                              | <b>37,8</b> | <b>317</b> | <b>57,1</b> | <b>49,6</b> | <b>147</b> |
| Wiederfindung $^{13}\text{C}$ - $\gamma$ -HBCD | 69 %        | 65 %       | 72 %        | 65 %        | 50 %       |

|  |            |             |             |             |             |
|--|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Proben-Nr.                                     | 80078_11   | 80078_12    | 80078_13    | 80078_14    | 80078_15    |
| <b>Summe HBCD</b>                              | <b>191</b> | <b>76,3</b> | <b>42,0</b> | <b>80,5</b> | <b>29,7</b> |
| Wiederfindung $^{13}\text{C}$ - $\gamma$ -HBCD | 82 %       | 132 %       | 69 %        | 60 %        | 56 %        |

|  |             |             |             |             |             |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Proben-Nr.                                     | 80078_16    | 80078_17    | 80078_18    | 80078_19    | 80078_20    |
| <b>Summe HBCD</b>                              | <b>32,4</b> | <b>93,1</b> | <b>56,6</b> | <b>89,1</b> | <b>47,1</b> |
| Wiederfindung $^{13}\text{C}$ - $\gamma$ -HBCD | 58 %        | 43 %        | 41 %        | 52 %        | 57 %        |

|  |             |             |             |             |            |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| Proben-Nr.                                     | 80078_21    | 80078_22    | 80078_23    | 80078_24    | 80078_25   |
| <b>Summe HBCD</b>                              | <b>41,0</b> | <b>22,5</b> | <b>76,3</b> | <b>74,3</b> | <b>104</b> |
| Wiederfindung $^{13}\text{C}$ - $\gamma$ -HBCD | 60 %        | 61 %        | 53 %        | 26 %        | 42 %       |

|  |             |             |             |             |             |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Proben-Nr.                                     | 80078_26    | 80078_27    | 80078_28    | 80078_29    | 80078_30    |
| <b>Summe HBCD</b>                              | <b>46,9</b> | <b>42,8</b> | <b>62,3</b> | <b>57,2</b> | <b>59,0</b> |
| Wiederfindung $^{13}\text{C}$ - $\gamma$ -HBCD | 49 %        | 30 %        | 52 %        | 86 %        | 49 %        |

|  |             |                      |             |            |            |
|--|-------------|----------------------|-------------|------------|------------|
| Proben-Nr.                                     | 80078_31    | 80078_32             | 80078_33    | 80078_34   | 80078_35   |
| <b>Summe HBCD</b>                              | <b>28,0</b> | <b>nb (&lt;2,02)</b> | <b>53,9</b> | <b>107</b> | <b>105</b> |
| Wiederfindung $^{13}\text{C}$ - $\gamma$ -HBCD | 46 %        | 22 %                 | 59 %        | 46 %       | 38 %       |

|  |             |             |             |             |             |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Proben-Nr.                                     | 80078_36    | 80078_37    | 80078_38    | 80078_39    | 80078_40    |
| <b>Summe HBCD</b>                              | <b>10,3</b> | <b>56,5</b> | <b>4,69</b> | <b>11,9</b> | <b>57,6</b> |
| Wiederfindung $^{13}\text{C}$ - $\gamma$ -HBCD | 58 %        | 35 %        | 35 %        | 26 %        | 21 %        |

|                                      |             |             |             |             |             |
|--------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Proben-Nr.                           | 80078_41    | 80078_42    | 80078_43    | 80078_44    | 80078_45    |
| <b>Summe HBCD</b>                    | <b>85,8</b> | <b>70,4</b> | <b>86,7</b> | <b>26,6</b> | <b>4,73</b> |
| Wiederfindung <sup>13</sup> C-γ-HBCD | 120 %       | 136 %       | 86 %        | 99 %        | 51 %        |

|                                      |             |             |             |            |             |
|--------------------------------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| Proben-Nr.                           | 80078_46    | 80078_47    | 80078_48    | 80078_49   | 80078_50    |
| <b>Summe HBCD</b>                    | <b>32,1</b> | <b>42,3</b> | <b>21,2</b> | <b>229</b> | <b>6,09</b> |
| Wiederfindung <sup>13</sup> C-γ-HBCD | 37 %        | 41 %        | 49 %        | 73 %       | 14 %        |

|                                      |             |            |             |             |
|--------------------------------------|-------------|------------|-------------|-------------|
| Proben-Nr.                           | 80078_51    | 80078_52   | 80078_53    | 80078_54    |
| <b>Summe HBCD</b>                    | <b>4,59</b> | <b>103</b> | <b>44,8</b> | <b>81,4</b> |
| Wiederfindung <sup>13</sup> C-γ-HBCD | 37 %        | 41 %       | 22 %        | 41 %        |

|                                      |             |            |              |            |             |
|--------------------------------------|-------------|------------|--------------|------------|-------------|
| Proben-Nr.                           | 80078_55    | 80078_56   | 80078_57     | 80078_58   | 80078_59    |
| <b>Summe HBCD</b>                    | <b>29,0</b> | <b>275</b> | <b>0,654</b> | <b>160</b> | <b>81,3</b> |
| Wiederfindung <sup>13</sup> C-γ-HBCD | 53 %        | 67 %       | 24 %         | 40 %       | 41 %        |

|                                      |             |            |             |            |             |
|--------------------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Proben-Nr.                           | 80078_60    | 80078_61   | 80078_62    | 80078_63   | 80078_64    |
| <b>Summe HBCD</b>                    | <b>55,6</b> | <b>113</b> | <b>13,9</b> | <b>108</b> | <b>72,4</b> |
| Wiederfindung <sup>13</sup> C-γ-HBCD | 37 %        | 22 %       | 20 %        | 5 %        | 34 %        |

|                                      |            |             |             |             |            |
|--------------------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| Proben-Nr.                           | 80078_65   | 80078_66    | 80078_67    | 80078_68    | 80078_69   |
| <b>Summe HBCD</b>                    | <b>132</b> | <b>44,7</b> | <b>44,6</b> | <b>36,8</b> | <b>104</b> |
| Wiederfindung <sup>13</sup> C-γ-HBCD | 26 %       | 25 %        | 31 %        | 44 %        | 44 %       |

|                                      |             |             |             |             |             |
|--------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Proben-Nr.                           | 80078_70    | 80078_71    | 80078_72    | 80078_73    | 80078_74    |
| <b>Summe HBCD</b>                    | <b>18,2</b> | <b>36,5</b> | <b>37,9</b> | <b>46,9</b> | <b>46,0</b> |
| Wiederfindung <sup>13</sup> C-γ-HBCD | 28 %        | 50 %        | 41 %        | 25 %        | 137 %       |

|                                      |             |             |             |             |             |
|--------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Proben-Nr.                           | 80078_75    | 80078_76    | 80078_77    | 80078_78    | 80078_79    |
| <b>Summe HBCD</b>                    | <b>36,2</b> | <b>36,7</b> | <b>51,5</b> | <b>74,7</b> | <b>38,8</b> |
| Wiederfindung <sup>13</sup> C-γ-HBCD | 34 %        | 46 %        | 26 %        | 62 %        | 59 %        |

|                                      |             |             |             |             |             |
|--------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Proben-Nr.                           | 80078_80    | 80078_81    | 80078_82    | 80078_83    | 80078_84    |
| <b>Summe HBCD</b>                    | <b>36,7</b> | <b>34,2</b> | <b>19,6</b> | <b>56,9</b> | <b>29,1</b> |
| Wiederfindung <sup>13</sup> C-γ-HBCD | 59 %        | 53 %        | 148 %       | 15 %        | 20 %        |

|                                      |             |             |             |            |             |
|--------------------------------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| Proben-Nr.                           | 80078_85    | 80078_86    | 80078_87    | 80078_88   | 80078_89    |
| <b>Summe HBCD</b>                    | <b>68,5</b> | <b>34,7</b> | <b>50,6</b> | <b>153</b> | <b>80,1</b> |
| Wiederfindung <sup>13</sup> C-γ-HBCD | 14 %        | 49 %        | 22 %        | 53 %       | 39 %        |

|                                      |             |             |
|--------------------------------------|-------------|-------------|
| Proben-Nr.                           | 80078_90    | 80078_91    |
| <b>Summe HBCD</b>                    | <b>30,7</b> | <b>48,8</b> |
| Wiederfindung <sup>13</sup> C-γ-HBCD | 10 %        | 51 %        |

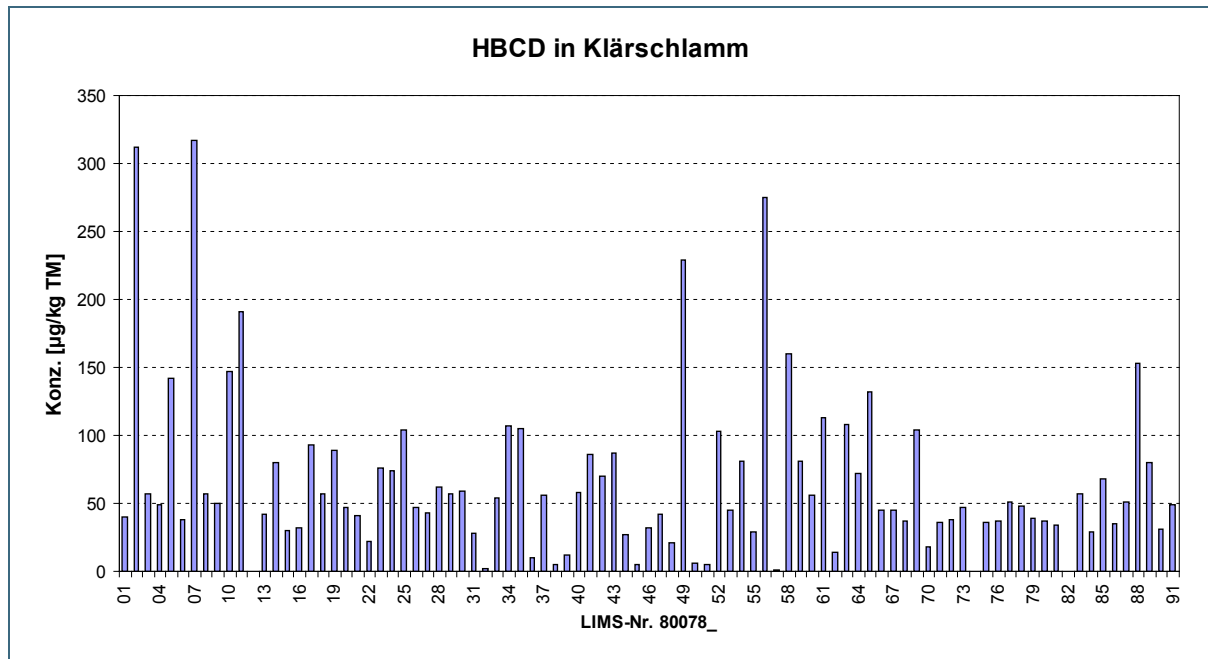


Abb. 5: HBCD (Summe  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Isomer) in Klärschlamm bayerischer Kläranlagen aus dem Jahr 2008 in  $\mu\text{g}/\text{kg TM}$ .

In den untersuchten Klärschlämmen wurden HBCD-Konzentrationen von  $<2,02$  bis  $317 \mu\text{g}/\text{kg TM}$  gefunden. Der Median liegt bei  $49,5 \mu\text{g}/\text{kg TM}$ . Zum Vergleich: In Klärschlämmen aus Großbritannien wurden HBCD-Konzentrationen von  $531$  bis  $2683 \mu\text{g}/\text{kg TM}$  bestimmt, in niederländischen Proben wurden  $<0,6$  bis  $1300 \mu\text{g}/\text{kg TM}$  und in Proben aus Irland  $153$  bis  $9120 \mu\text{g}/\text{kg TM}$  nachgewiesen [MORRIS 2004].

Die Chromatogramme der Proben 80078\_12, \_74 und \_82 waren zunächst nicht auswertbar, da die HBCD-Peaks sowohl vom Standard als auch von der nativen Substanz von Matrixbestandteilen überlagert waren. Daher wurden Extraktion und Aufarbeitung dieser Proben mit einer kleineren Menge von  $1,5 - 2,0 \text{ g}$  wiederholt, wobei mit der HBCD-Fraktion eine Säule mit  $10 \text{ g}$  Kieselgel/Schwefelsäure als zusätzlicher Reinigungsschritt nach der Florisil-Säule durchgeführt wurde.

### 3.1.2 Weitere bromierte FSM in Klärschlamm

Tab. 7: Konzentrationen bromierter FSM in Klärschlamm aus kommunalen bayerischen Kläranlagen in  $\mu\text{g}/\text{kg TM}$ .

| Proben-Nr. | 80078_31           | 80078_32         | 80078_33       | 80078_34         | 80078_35 |
|------------|--------------------|------------------|----------------|------------------|----------|
| HBB        | 0,0170             | nb ( $<0,0063$ ) | 0,152          | 0,0217           | 0,105    |
| PBEB       | nb ( $<0,0041$ )*  | nn ( $<0,0020$ ) | 0,0403         | nn ( $<0,0036$ ) | 0,0118   |
| PBT        | 0,0205             | nn ( $<0,0018$ ) | 0,152          | 0,0553           | 0,160    |
| p-TBX      | nn ( $<0,0028$ )** | nn ( $<0,0051$ ) | 0,729          | nn ( $<0,0067$ ) | 0,468    |
| DBDPE      | 31,5               | nn ( $<1,08$ )   | 52,0           | 64,3             | 77,4     |
| BTBPE      | nb ( $<1,56$ )     | nn ( $<0,259$ )  | nb ( $<4,79$ ) | 8,72             | 0,453    |

| Proben-Nr. | 80078_36         | 80078_37         | 80078_38         | 80078_39         | 80078_40         |
|------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| HBB        | nb ( $<0,0116$ ) | nb ( $<0,0069$ ) | nb ( $<0,0047$ ) | nb ( $<0,0104$ ) | nb ( $<0,0077$ ) |
| PBEB       | nn ( $<0,0041$ ) | nn ( $<0,0030$ ) | nn ( $<0,0024$ ) | nn ( $<0,0045$ ) | 0,0106           |
| PBT        | nn ( $<0,0043$ ) | nn ( $<0,0025$ ) | nn ( $<0,0023$ ) | nn ( $<0,0047$ ) | 0,0565           |
| p-TBX      | nn ( $<0,0070$ ) | 0,226            | nn ( $<0,0076$ ) | nn ( $<0,0168$ ) | 0,405            |
| DBDPE      | nn ( $<0,312$ )  | 33,2             | 2,00             | 11,8             | 42,1             |
| BTBPE      | 1,95             | 16,5             | nb ( $<0,133$ )  | 0,476            | 2,22             |



| Proben-Nr. | 80078_41 | 80078_42     | 80078_43     | 80078_44     | 80078_45     |
|------------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| HBB        | 0,194    | nb (<0,0113) | 0,0175       | 0,0236       | 0,0148       |
| PBEB       | 0,0146   | 0,0523       | nn (<0,0059) | nn (<0,0140) | nn (<0,0049) |
| PBT        | 0,303    | 0,0551       | 0,0243       | 0,0504       | nn (<0,0049) |
| p-TBX      | 0,135    | 0,0860       | 0,176        | nn (<0,0532) | nn (<0,0167) |
| DBDPE      | 43,5     | 33,1         | 40,7         | 25,7         | 5,17         |
| BTBPE      | 7,58     | 8,32         | 1,96         | 6,25         | 0,553        |

| Proben-Nr. | 80078_46     | 80078_47     | 80078_48     | 80078_49     | 80078_50     |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| HBB        | 0,0242       | 0,0313       | nb (<0,0068) | 0,0831       | nb (<0,0303) |
| PBEB       | 0,0424       | 0,0321       | nb (<0,0091) | 0,0246       | nn (<0,0123) |
| PBT        | 0,158        | 0,223        | nb (<0,0085) | 0,488        | nn (<0,0122) |
| p-TBX      | nn (<0,0142) | nn (<0,0114) | nn (<0,0071) | nn (<0,0116) | nn (<0,0208) |
| DBDPE      | 39,7         | 36,8         | 18,7         | 66,6         | nb (<11,3)   |
| BTBPE      | 2,81         | 2,40         | 1,04         | 5,04         | 10,2         |

| Proben-Nr. | 80078_51     | 80078_52     | 80078_53     | 80078_54     |  |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--|
| HBB        | nb (<0,0146) | nb (<0,0146) | 0,0263       | 0,0434       |  |
| PBEB       | nn (<0,0066) | nb (<0,0238) | nb (<0,0406) | nn (<0,0123) |  |
| PBT        | nn (<0,0071) | 0,0428       | 0,136        | 0,0459       |  |
| p-TBX      | nn (<0,0101) | nn (<0,0132) | 0,124        | 0,125        |  |
| DBDPE      | nn (<2,24)   | 43,8         | 55,4         | 28,2         |  |
| BTBPE      | 0,907        | 2,81         | 3,89         | 2,93         |  |

\* nb: nicht bestimmbar (< Bestimmungsgrenze)

\*\* nn: nicht nachweisbar (< Nachweisgrenze)

Tab. 8: Zusammenfassung der Klärschlammerngebnisse 2008.

|       | MINIMUM      | MAXIMUM    | MITTELWERT* | MEDIAN     | Anzahl > BG |
|-------|--------------|------------|-------------|------------|-------------|
|       | [µg/kg TM]   | [µg/kg TM] | [µg/kg TM]  | [µg/kg TM] |             |
| HBB   | nb (<0,0047) | 0,194      | 0,0340      | 0,0263     | 13          |
| PBEB  | nn (<0,0020) | 0,0523     | 0,0223      | ---        | 8           |
| PBT   | nn (<0,0018) | 0,488      | 0,123       | 0,0565     | 15          |
| p-TBX | nn (<0,0028) | 0,729      | 0,275       | ---        | 9           |
| DBDPE | nn (<0,312)  | 77,4       | 36,1        | 38,2       | 20          |
| BTBPE | nb (<0,133)  | 16,5       | 3,92        | 2,81       | 20          |

\* Konzentrationen < NG gingen mit dem Wert 0 in die Berechnung ein, Konzentrationen < BG mit dem halben Wert der BG

Die Tabellen zeigen, dass bisher nur DBDPE und BTBPE in nennenswerten Konzentrationen in den untersuchten Klärschlammproben nachgewiesen werden konnten.

DBDPE konnte in 21 von 24 untersuchten Proben nachgewiesen und in 20 bestimmt werden. Die Konzentrationen liegen zwischen 2,00 und 77,4 µg/kg TM mit einem Median von 36,1 µg/kg TM. Die Belastung ist also mit der von HBCD vergleichbar liegt, aber noch unter den Konzentrationen vom DecaBDE, wovon bei diesen Proben Werte von <1,50 bis 1501 µg/kg TM (Median 192 µg/kg TM) gemessen wurden. Die Verbreitung von DBDPE, das vermutlich als Ersatz des seit 2008 in der EU in neuen Produkten verbotenen DecaBDE verwendet wird, ist aber ersichtlich [COVACI ET AL. 2011].

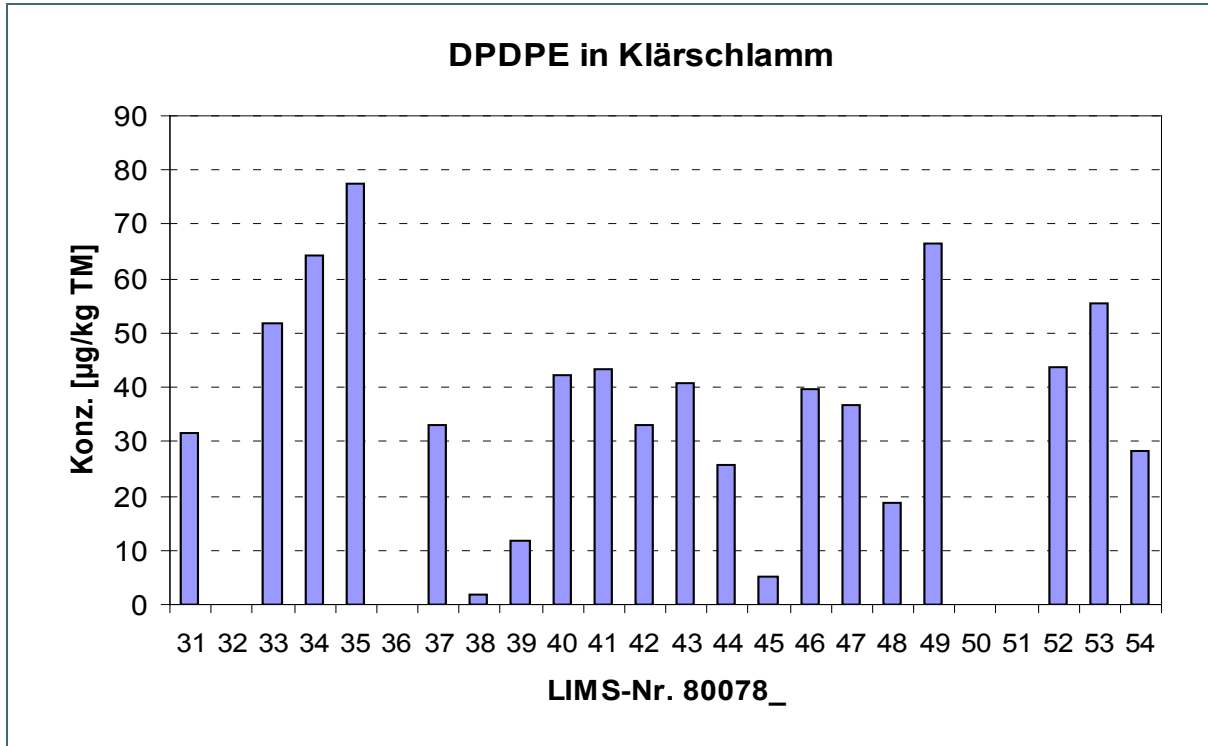


Abb. 6: DBDPE-Konzentrationen in Klärschlamm bayerischer Kläranlagen aus dem Jahr 2008 in µg/kg TM.

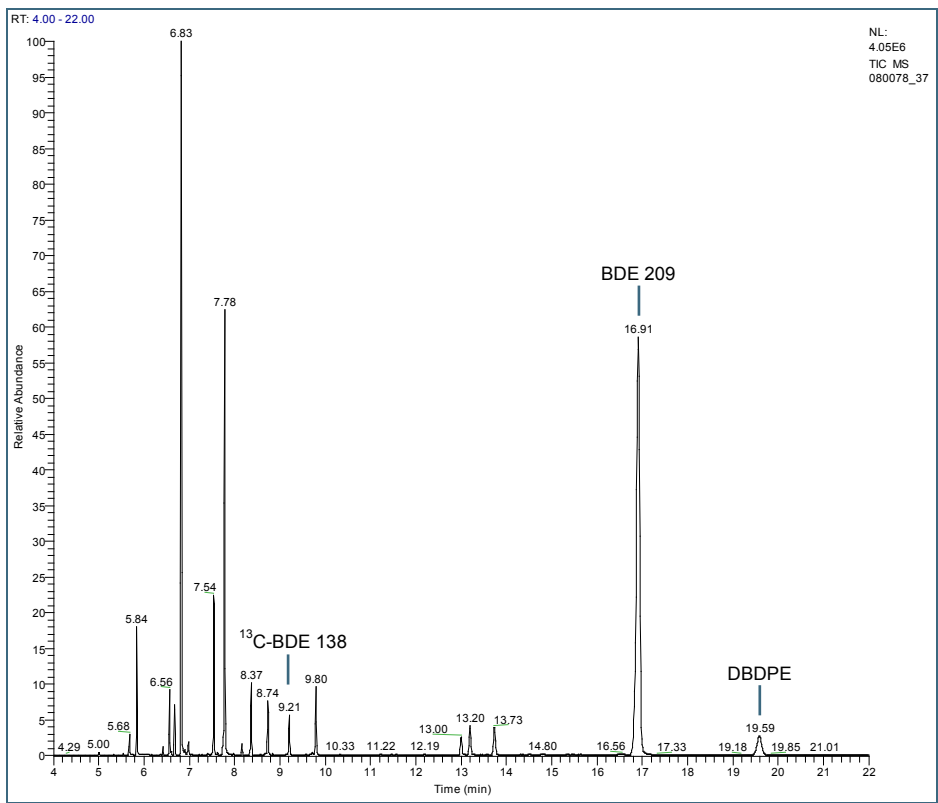


Abb. 7: TIC der Klärschlammprobe 80078\_37, gemessen mit der gemeinsamen Methode für PBDE und FSM-Mix 1.

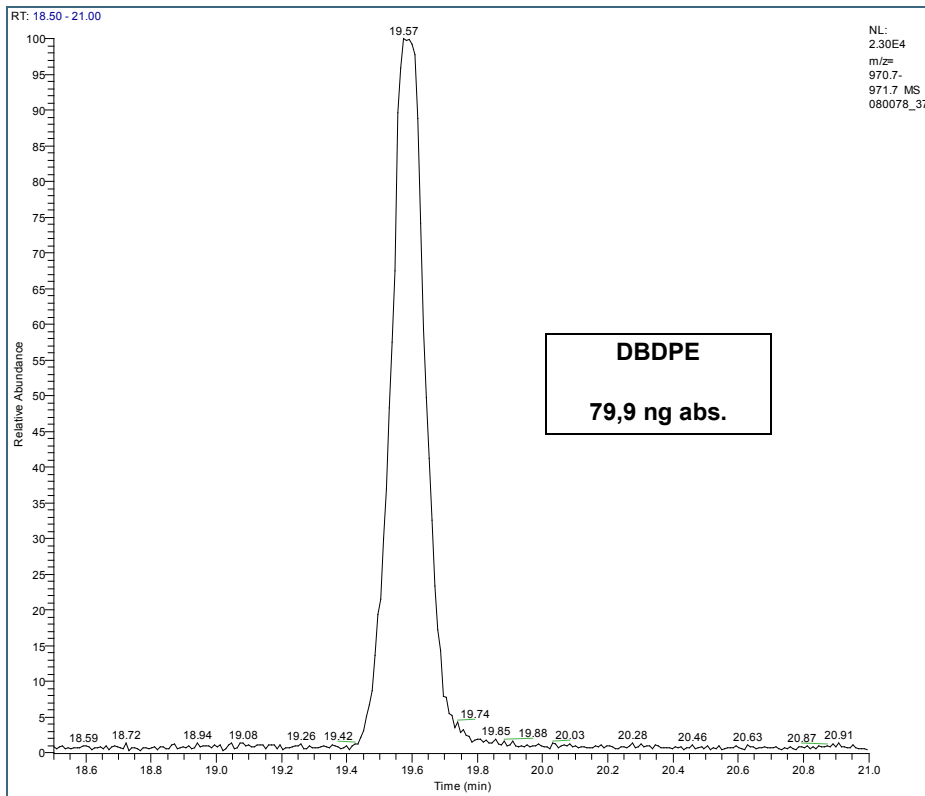


Abb. 8:  
Massenfragmento-  
gramm der Klär-  
schlammprobe  
80078\_37; natives  
DBDPE bei 19,57 min,  
m/z = 971 u.

BTBPE konnte in 23 der 24 untersuchten Klärschlammproben mit Konzentrationen von <0,133 bis 16,5 µg/kg TM nachgewiesen werden, wobei drei Werte unter der Bestimmungsgrenze lagen. Mit einem Median von 2,81 µg/kg TM wurde bei diesen Proben eine Belastung in der Größenordnung der PBDE-Einzelkongenere 100, 153, 154 und 183 (Median 3,09, 1,85, 1,31, 1,60 µg/kg TM) nachgewiesen.

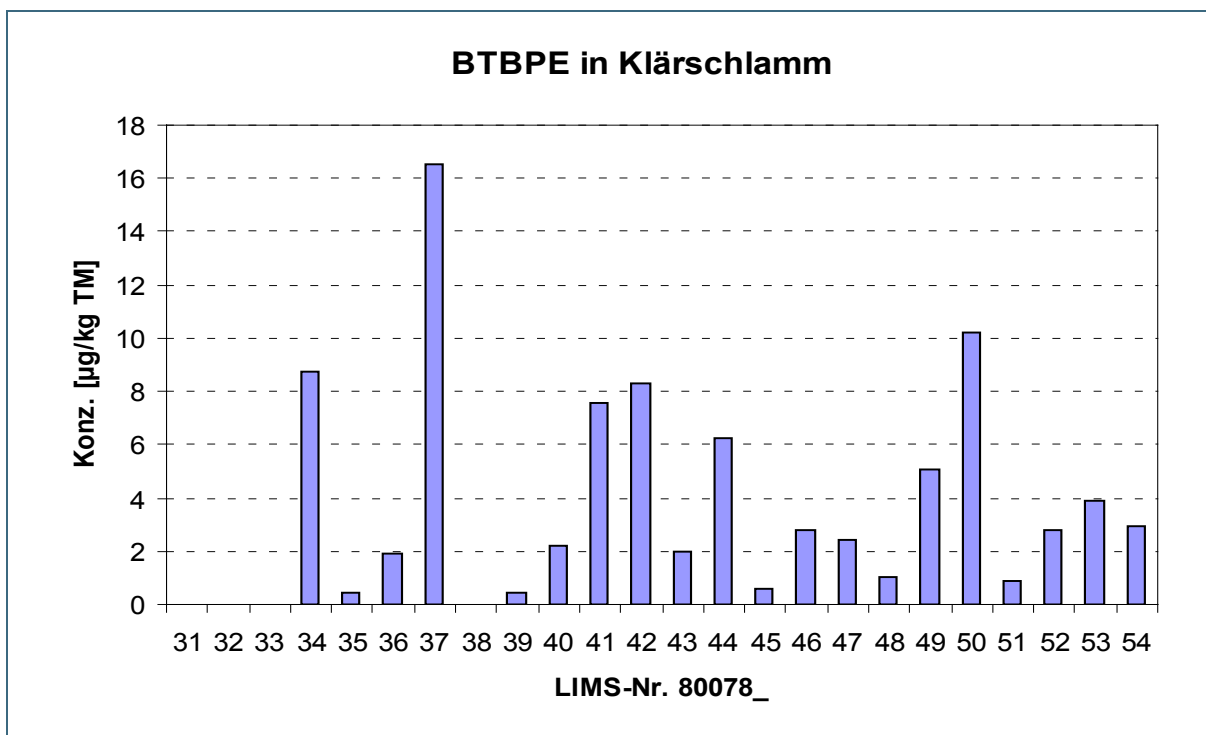


Abb. 9: BTBPE-Konzentrationen in Klärschlamm bayerischer Kläranlagen aus dem Jahr 2008 in µg/kg TM.

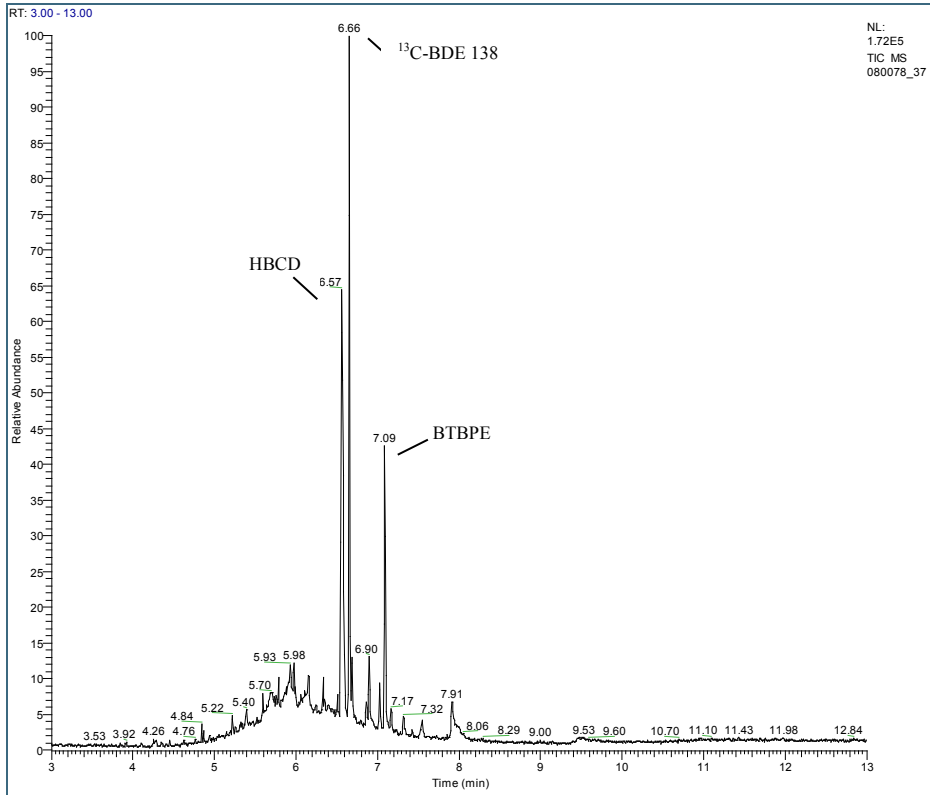


Abb. 10:  
TIC der Klärschlamm-  
probe 80078\_37, ge-  
messen mit der ge-  
meinsamen Methode  
für HBCD und BTBPE.

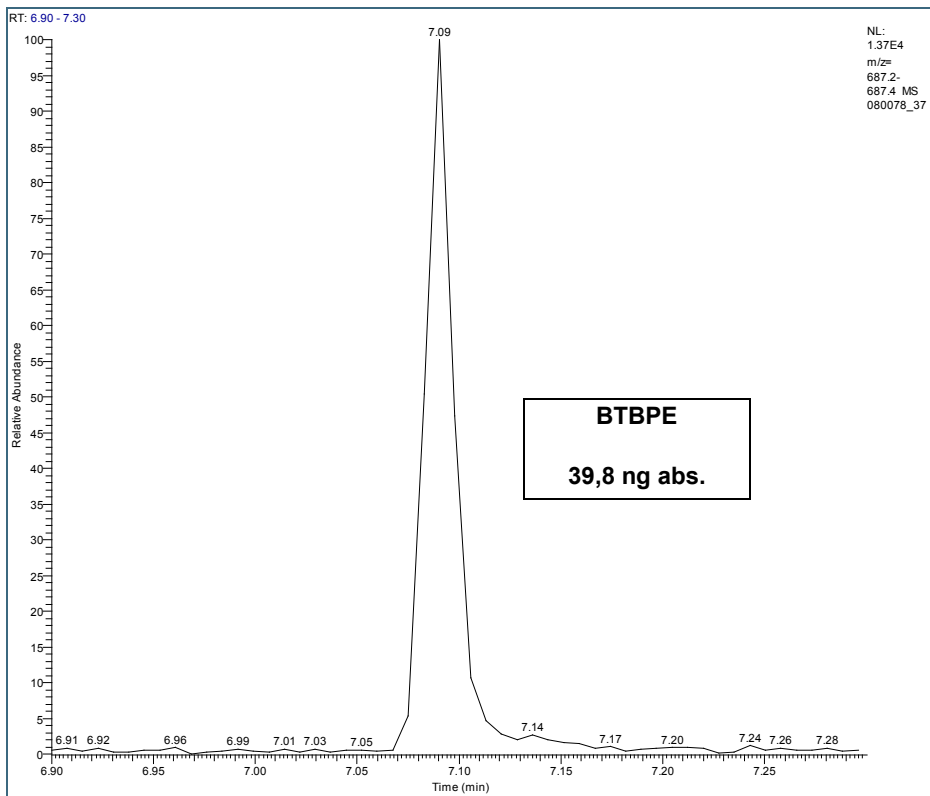


Abb. 11:  
Massenfragmen-  
togramm der Klär-  
schlammprobe  
80078\_37; natives  
BTBPE bei 7,09 min,  
m/z =687 u.

### 3.2 Klärschlamm aus dem Jahr 2009

Von den 103 im Jahr 2009 genommenen Klärschlammproben, in denen neben anderen persistenten organischen Spurenstoffen auch die polybromierten Diphenylether (acht PBDE-Kongenerne) und HBCD bestimmt wurden, konnten neun ausgewählte Proben auch auf die Flammschutzmittel HBB, PBEB, PBT, p-TBX, DBDPE und BTBPE analysiert werden. Dabei wurden gezielt fünf sehr große Kläranlagen mit großstädtischem Einzugsgebiet ausgewählt. In Tab. 9 sind die Ergebnisse einzeln und als Medianwerte dargestellt. Zur Vollständigkeit sind auch die HBCD-Konzentrationen angegeben. Zusätzlich sind in Abb. 12 die Ergebnisse einschließlich der PBDE-Gehalte dargestellt.

Tab. 9: Konzentrationen bromierter FSM in Klärschlamm aus kommunalen bayerischen Kläranlagen in µg/kg TM.

| Proben-Nr.      | 90093_1  | 90093_2 | 90093_3 | 90093_4 | 90093_13 |
|-----------------|----------|---------|---------|---------|----------|
| Kapazität (EW)* | 6000     | 20000   | 41000   | 7000    | 200000   |
| α-, β-, γ-HBCD  | 32,4     | 36,0    | 55,7    | 93,4    | 49,6     |
| HBB             | <0,056** | <0,048  | <0,047  | 0,070   | 0,072    |
| PBEB            | nn***    | nn      | nn      | nn      | <0,026   |
| PBT             | <0,022   | 0,544   | 0,030   | <0,016  | 0,133    |
| p-TBX           | 0,536    | 2,73    | 0,944   | 0,904   | 0,908    |
| DBDPE           | 16,7     | 42,8    | 30,0    | 39,7    | 50,5     |
| BTBPE           | 1,02     | 1,66    | 2,94    | <2,72   | 3,60     |

| Proben-Nr.     | 90093_42 | 90093_62 | 90093_66 | 90093_98 | Median (n=9) |
|----------------|----------|----------|----------|----------|--------------|
| Kapazität (EW) | 110000   | 1400000  | 270000   | 800000   |              |
| α-, β-, γ-HBCD | 139      | 63,9     | 78,5     | 151      | <b>63,9</b>  |
| HBB            | 0,305    | 0,244    | 0,329    | <0,047   | <b>0,070</b> |
| PBEB           | 0,248    | 0,059    | <0,141   | nn       | --           |
| PBT            | 0,408    | 0,135    | 0,123    | <0,061   | <b>0,123</b> |
| p-TBX          | 0,451    | 0,234    | 0,366    | nn       | <b>0,536</b> |
| DBDPE          | 196      | 44,1     | 67,5     | 36,3     | <b>42,8</b>  |
| BTBPE          | 3,12     | 7,27     | 4,03     | 2,18     | <b>3,02</b>  |

\* EW: Einwohnergleichwerte

\*\* < Bestimmungsgrenze

\*\*\* nn: nicht nachweisbar

Die Medianwerte der einzelnen bromierten Flammschutzmittel liegen ähnlich wie in den Proben aus dem Jahr 2008. Wiederum fällt für HBCD und DBDPE jeweils der enge Konzentrationsbereich auf. Auffällig hohe Werte für HBCD, das im Rahmen des LfU-Projektes „Analyse und Verteilungsverhalten von perfluorierten Tensiden und anderen persistenten organischen Spurenstoffen in Klärschlamm und Boden“ in allen 194 Klärschlammproben von 2008 und 2009 analysiert wurde, wurden mit 767 und 1560 µg/kg TM lediglich in zwei der 103 Proben aus dem Jahr 2009 gefunden. Die Ergebnisse weisen somit für DBDPE und HBCD auf weit verbreitete diffuse Quellen hin. Ein großstädtisches Einzugsgebiet scheint dabei keinen erkennbaren Einfluss auf die Konzentrationen der bromierten Flammschutzmittel zu haben, auch nicht auf HBB, dessen Gehalte durchweg unter 0,5 µg/kg TM liegen. Bei den ersten fünf Proben wurde parallel eine Laborblindprobe aufgearbeitet, die nur für HBB einen Blindwert von 0,118 ng absolut ergab. Dieser Blindwert wurde bei den zu einem späteren Zeitpunkt aufgearbeiteten anderen vier Proben von den gemessenen HBB-Werten abgezogen.

In Abb. 12 ist gut zu sehen, dass in allen Proben von den in diesem Projekt neben den PBDE analysierten sieben neuen bromierten Flammschutzmitteln die bei weitem dominierenden Substanzen Decabromdiphenylether (BDE 209), HBCD und DBDPE sind, wobei in den meisten Proben BDE 209 die höchste Konzentration aufwies.

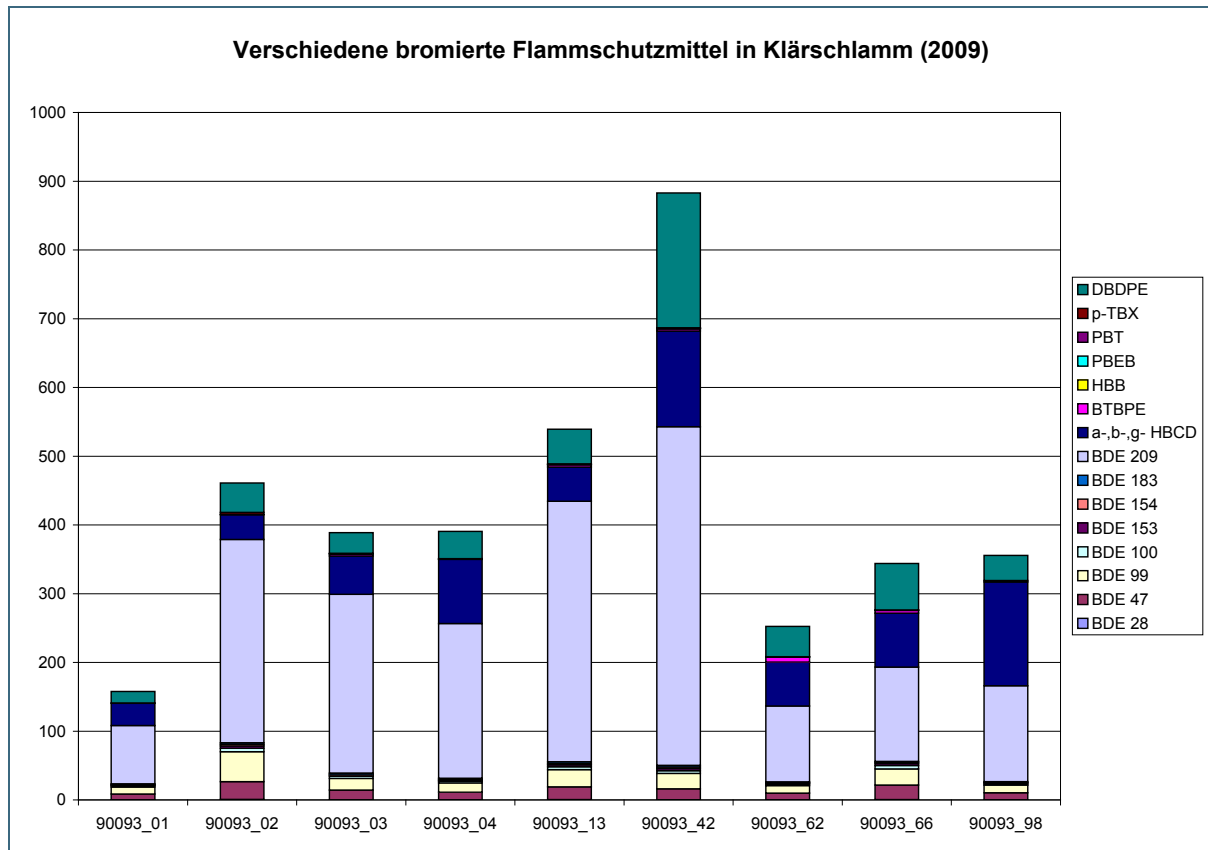


Abb. 12: Konzentrationen bromierter Flammschutzmittel in Klärschlamm bayerischer Kläranlagen in µg/kg TM.

Die ermittelten HBB-Absolutmengen liegen meist in der Größenordnung des Methodenblindwerts (Bereich: 0,09 - 0,19 ng abs.) bzw. unterhalb der Bestimmungsgrenze (= doppelter Blindwert). Mit dieser Methode können also nur HBB-Mengen ab ca. 0,2 - 0,4 ng sicher bestimmt werden, da bei geringen HBB-Mengen die Überlappung der  $^{13}\text{C}_6$ -HBB-Massen mit den Massen des nativen HBB zu falsch hohen Werten führt (s. Abb. 13). So wurden bei der Messung von 10 ng  $^{13}\text{C}_6$ -HBB-Extraktionsstandard (entspricht der Menge, die einer Probe zugesetzt wird) Werte für natives HBB von 0,15 bis 0,17 ng absolut gemessen. Diese Werte entsprechen etwa dem kompletten Methodenblindwert.

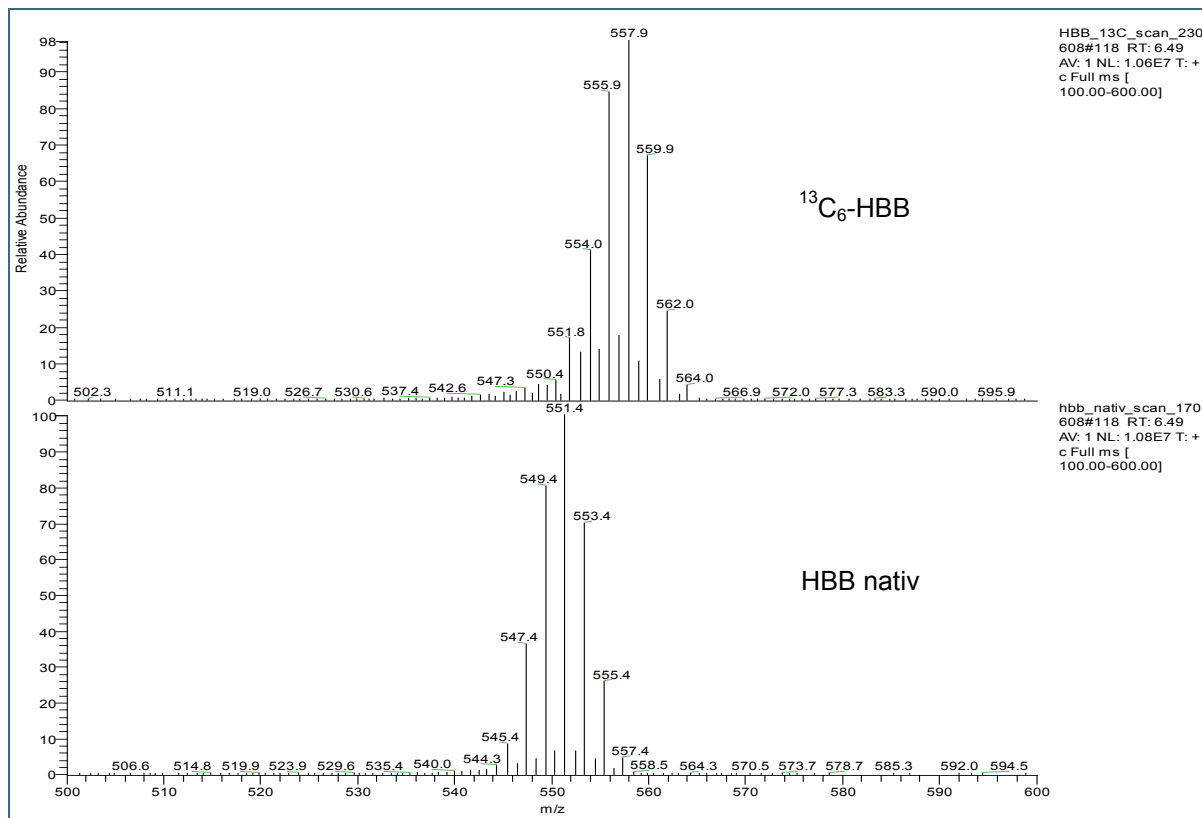


Abb. 13: Überschneidung der Massen von nativem HBB und  $^{13}\text{C}_6$ -markiertem HBB.

In Baden-Württemberg wurden in 32 Klärschlammproben aus dem Jahr 2001 durchweg relativ hohe HBB-Konzentrationen von 4,5 bis 2468  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM (Median 55  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM) nachgewiesen [KUCH ET AL. 2005]. Eine derartige Belastung konnte in den untersuchten bayerischen Klärschlämmen aus den Jahren 2008 und 2009 jedoch nicht nachgewiesen werden. Eine eventuelle Erklärung für diesen großen Unterschied könnte darin liegen, dass die HBB-Belastung in Klärschlamm in Deutschland in den letzten acht Jahren möglicherweise stark zurückgegangen ist.

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden drei Klärschlamm-Rückstellproben aus Deutschland aus nationalen Ringversuchen zur Dioxin/Furan- und PCB-Analytik aus den Jahren 2000 und 2002 aufgearbeitet und auf HBB analysiert. Die HBB-Gehalte lagen auch in diesen Proben mit 0,061 bis 0,12  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM wiederum durchweg niedrig, sodass diese Hypothese offensichtlich widerlegt ist.

Es gibt aktuelle deutliche Hinweise, dass die atmosphärische Deposition als möglicher Eintragspfad in den Klärschlamm zumindest in den zurückliegenden Jahren in Süddeutschland gering war: In Waldoberböden (O- und A-Horizonte) aus dem Nationalpark Berchtesgaden wurden im laufenden LfU-Projekt „Erfassung von persistenten organischen Schadstoffen im bayerischen Alpenraum“ durch Analysen des Umweltbundesamtes niedrige HBB-Gehalte von maximal 7  $\text{ng}/\text{kg}$  TM gemessen, während die Konzentrationen des BDE 209 um zwei Größenordnungen höher lagen [KNOTH 2010]. Diese Ergebnisse passen zu den niedrigen gefundenen HBB-Konzentrationen in Klärschlämmen von bayerischen Kläranlagen.

### 3.3 Kompost und andere biogene Abfälle

Das Josef-Vogl-Technikum des LfU hat im Jahr 2009 ebenso wie 2006 bayernweit Bioabfall- und Grüngutkomposte sowie feste Rückstände von Bioabfallvergärungsanlagen (Gärrückstände nach der Nachrotte) beprobt. Weiterhin wurden 2009 erstmals flüssige Rückstände aus zwei der sechs Bioabfallvergärungsanlagen sowie Gärreste aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen genommen. Ziel des Monitorings war es, diese Proben auf ihre Gehalte an Schwermetallen und verschiedene organische Schadstoffe zu untersuchen. Im Vergleich zu 2006 konnten im Rahmen dieses Projektes und einer Diplomarbeit [STORR 2010] neben den PBDE erstmals auch HBCD und die neuen beschriebenen Flammschutzmittel untersucht werden. Die PBDE-Gehalte (Summe von 8 Kongeneren) sowie die HBCD-Werte sind im Bericht des Josef-Vogl-Technikums für die einzelnen Probenarten zusammenfassend dargestellt [RIEDEL 2010], sollen aber im folgenden Kapitel für eine Gesamtübersicht z. T. ausführlicher dargestellt werden.

Die Proben wurden gefriergetrocknet und in einer Planeten-Schnellmühle gemahlen. Die Aufarbeitung erfolgte nach dem in Abb. 4 beschriebenen Verfahren mit einer Einwaage von je 4 g TS. Bei fünf Rückständen aus Biogasanlagen musste jedoch mit der HBCD-Fraktion nach der Florisil-Säule noch eine zusätzliche Säulenchromatographie mit schwefelsaurem Kieselgel durchgeführt werden.

Die Proben Nr. 1 - 12 sind Bioabfallkomposte (BAK), 13 – 24 sind Grüngutkomposte (GGK), 25 - 30 sind feste Rückstände aus Bioabfallvergärungsanlagen (VR), 31 und 32 sind flüssige Rückstände aus Bioabfallvergärungsanlagen (VG) und 33 - 40 Rückstände aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen (BGA).

#### 3.3.1 HBCD und PBDE

**Hexabromcyclododecan** war in allen Proben bestimmbar (Tab. 10). Lediglich in zwei Rückständen aus Biogasanlagen, die ausschließlich nachwachsende Rohstoffe und Wirtschaftsdünger einsetzen, lagen die Gehalte unter der Bestimmungsgrenze von 0,71 µg/kg TM (Probe 33) bzw. 0,93 µg/kg TM (Probe 36).

Im Vergleich der vier Probengruppen (BAK, GGK, VG/VR und BGA) zeigt sich, dass Bioabfall- und Grüngutkomposte ähnliche HBCD-Gehalte aufweisen, die meist im zweistelligen µg/kg-Bereich lagen (Tab. 11). Auch die HBCD-Konzentrationen in den festen und flüssigen Vergärungsrückständen lagen in diesem Bereich. Hingegen waren die Rückstände aus Biogasanlagen deutlich geringer belastet: Die mediane HBCD-Konzentration betrug mit 18 µg/kg TM weniger als die Hälfte der Medianwerte bei Komposten und Rückständen aus Abfallvergärungsanlagen (40 - 49 µg/kg TM). Auch wurden bei den Rückständen aus Biogasanlagen keine hohen Konzentrationen im dreistelligen µg/kg-Bereich gefunden.

Im Rahmen einer Diplomarbeit [HOCHGESAND 2007] konnte im LfU erstmals HBCD in drei ausgewählten Kompostproben aus dem Jahr 2006 analysiert werden. Die gemessenen Gehalte lagen bei 13 - 102 µg/kg TM. In einer weiteren Diplomarbeit wurden in einem Bioabfallkompost 18 µg/kg TM und in zwei Grüngutkomposten 27 und 86 µg/kg TM gefunden [HUBER 2008]. Auch diese Proben wurden 2006 an bayerischen Kompostierungsanlagen genommen.

Dieser Konzentrationsbereich hat sich bei den ausführlichen Untersuchungen im Jahr 2009 nun für Bioabfall- und Grüngutkomposte im Wesentlichen bestätigt.



| Probe | $\Sigma$ $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -HBCD<br>[ $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM] | Probe | $\Sigma$ $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -HBCD<br>[ $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM] |
|-------|---|-------|---|
| 1     | 36,2  | 21    | 57,6  |
| 2     | 15,0  | 22    | 8,90  |
| 3     | 15,9  | 23    | 14,8  |
| 4     | 57,0  | 24    | 1010  |
| 5     | 189   | 25    | 42,9  |
| 6     | 277   | 26    | 58,8  |
| 7     | 46,8  | 27    | 47,5  |
| 8     | 15,0  | 28    | 729   |
| 9     | 41,2  | 29    | 43,0  |
| 10    | 48,6  | 30    | 72,6  |
| 11    | 31,8  | 31    | 25,9  |
| 12    | 38,9  | 32    | 10,5  |
| 13    | 25,1  | 33    | <0,71   |
| 14    | 725   | 34    | 42,9  |
| 15    | 15,3  | 35    | 5,20  |
| 16    | 35,4  | 36    | <0,93   |
| 17    | 73,1  | 37    | 21,9  |
| 18    | 41,4  | 38    | 57,4  |
| 19    | 183   | 39    | 56,5  |
| 20    | 70,2  | 40    | 14,2  |

Tab. 10:  
HBCD-Konzentrationen in Kompost  
und Vergärungsrückständen aus baye-  
rischen Anlagen in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM.

|            | BAK | GGK  | VG/VR | BGA   |
|------------|-----|------|-------|-------|
| Minimum    | 15  | 8,9  | 10    | <0,71 |
| Maximum    | 277 | 1010 | 729   | 57    |
| Median     | 40  | 49   | 45    | 18    |
| Mittelwert | 68  | 188  | 129   | 25    |

Tab. 11:  
Vergleich der HBCD-Konzentrationen  
(Summe  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCD) in den vier  
Gruppen von biogenen Abfällen in  
 $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM. BAK: Bioabfallkomposte;  
GGK: Grüngutkomposte; VG/VR:  
Rückstände Bioabfallvergärungsanla-  
gen; BGA: Rückstände Biogasanla-  
gen.

Vor wenigen Jahren wurde in einer Untersuchung in der Schweiz erstmals gezeigt, dass Komposte mit Gehalten von 23 - 147  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM durchweg erheblich mit HBCD belastet sind [ZENNEGG ET AL. 2005]. Die für Kompostproben aus Bayern ermittelten HBCD-Konzentrationen liegen tendenziell noch höher und erreichen die in den untersuchten Klärschlämmen aus bayerischen Kläranlagen gefundenen Gehalte (s. 3.1 und 3.2). Dies spricht stark dafür, dass die hier gewonnenen Ergebnisse über den HBCD-Gehalt in Kompost repräsentativ sind und HBCD zumindest in Mitteleuropa in Kompost und anderen biogenen Abfällen ubiquitär in relativ hohen Konzentrationen vorkommt.

Die am höchsten mit HBCD belastete Probe ist der Grüngutkompost Nr. 24 mit 1010  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM. Der mit Abstand höchste Gehalt an DecaBDE wurde jedoch in einer anderen Grüngutkompostprobe (Nr. 19) gefunden. Dieser Befund unterstreicht, dass aufgrund der unterschiedlichen Verwendung von PBDE und HBCD auch die Quellen und Eintragspfade in den Kompost bzw. deren Ausgangsmaterialien offensichtlich unterschiedlich sind.

Bei den **polybromierten Diphenylethern (PBDE)** wurden, wie inzwischen international üblich, die acht Kongenere BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 und 209 bestimmt, welche die Hauptanteile der drei technischen Gemische Penta-, Octa- und Decabromdiphenylether repräsentieren. Da im LfU-Bericht die Summe der acht PBDE-Kongenere angegeben ist [RIEDEL 2010], wird im Folgenden auch

die Summe der sieben PBDE-Kongenere ohne Decabromdiphenylether (BDE 209) gezeigt, der in allen Proben das dominierende PBDE-Kongener ist (Tab. 12 und Tab. 13). Die untersuchten 40 Proben weisen eine PBDE-Summenkonzentration von 0,66 µg/kg TM bis 3170 µg/kg TM auf. Der Median beträgt 22,6 µg/kg TM, ohne BDE 209 beträgt er 5,0 µg/kg TM. Bei der Grüngutkompostprobe Nr. 19, die von allen Proben mit 3170 µg/kg TM den mit Abstand höchsten PBDE-Gehalt aufwies, wurde dieser hohe Wert fast vollständig von BDE 209 mit 3150 µg/kg TM verursacht.

|            | BAK | GGK  | VG/VR | BGA  |
|------------|-----|------|-------|------|
| Maximum    | 88  | 3170 | 66    | 80   |
| Minimum    | 11  | 6,6  | 37    | 0,66 |
| Median     | 36  | 14   | 53    | 3,4  |
| Mittelwert | 40  | 278  | 52    | 13   |

Tab. 12:  
Vergleich der PBDE-Konzentrationen in den vier Gruppen von biogenen Abfällen: Summe 8 Kongenere mit BDE 209 in µg/kg TM. BAK: Bioabfallkomposte; GGK: Grüngutkomposte; VG/VR: Rückstände Bioabfallvergärungsanlagen; BGA: Rückstände Biogasanlagen.

|            | BAK | GGK | VG/VR | BGA  |
|------------|-----|-----|-------|------|
| Maximum    | 56  | 19  | 18    | 10   |
| Minimum    | 4,1 | 1,8 | 3,6   | 0,33 |
| Median     | 5,4 | 5,1 | 6,8   | 1,1  |
| Mittelwert | 11  | 6,9 | 8,3   | 2,5  |

Tab. 13:  
Vergleich der PBDE-Konzentrationen in den vier Gruppen von biogenen Abfällen: Summe 7 Kongenere ohne BDE 209 in µg/kg TM.

Die PBDE-Gehalte (Summe acht Kongenere) lagen in den Bioabfallkomposten im Median um mehr als das Doppelte höher als bei den Grüngutkomposten. Dieser Unterschied beruht ausschließlich auf dem BDE 209, denn in der Summe der sieben Kongenere BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154 und 183 lagen beide Kompostarten praktisch gleich (Tab. 12 und Tab. 13). Im Vergleich zu den Kompostproben aus dem Jahr 2006, als die gleichen Kompostierungsanlagen beprobt wurden, lagen die PBDE-Gehalte in 2009 bei beiden Kompostarten etwas höher [RIEDEL 2010].

Die festen und flüssigen Rückstände von Bioabfallvergärungsanlagen (VG und VR) zeigten sowohl für die Summe der acht PBDE-Kongenere als auch für die Summe von sieben Kongeneren ohne BDE 209 höhere Medianwerte als die Kompostproben.

Die Rückstände der Biogasanlagen fielen sowohl mit als auch ohne BDE 209 mit deutlich geringeren PBDE-Gehalten auf. Sieben der acht Proben wiesen PBDE-Gehalte von lediglich 0,66 - 9,0 µg/kg TM auf. Auffällig hoch lagen hingegen die Konzentrationen von BDE 209 und der anderen PBDE-Kongenere in Probe Nr. 38. Betrachtet man die Einzelergebnisse in Tab. 14, so fällt auf, dass in den Proben Nr. 33 - 36 durchweg wesentlich geringere PBDE-Konzentrationen gemessen wurden als in den Proben 37 - 40. Die Proben 33 - 36 stammten aus Biogasanlagen, die ausschließlich nachwachsende Rohstoffe und Wirtschaftsdünger einsetzen, während die Proben 37 - 40 bei Biogasanlagen genommen wurden, in denen landwirtschaftlichen Substrate zusammen mit Bioabfall, organischen Reststoffen etc. vergoren werden.

Dieser Unterschied zwischen den Proben aus den Biogasanlagen zeigte sich auch bei den HBCD-Konzentrationen, wenngleich nicht ganz so deutlich (s. Tab. 10).

Tab. 14: PBDE-Gehalte in Rückständen aus Biogasanlagen in µg/kg TM.

| Probe           | 33    | 34    | 35    | 36     | 37     | 38    | 39    | 40    |
|-----------------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|
| BDE 28          | 0,102 | 0,075 | 0,080 | 0,055  | 0,087  | 0,080 | 0,055 | 0,104 |
| BDE 47          | 0,126 | 0,189 | 0,102 | 0,073  | 0,493  | 3,33  | 0,205 | 1,32  |
| BDE 100         | 0,052 | 0,078 | 0,065 | 0,027  | 0,111  | 0,738 | 0,064 | 0,307 |
| BDE 99          | 0,076 | 0,191 | 0,096 | 0,054  | 0,513  | 4,45  | 0,197 | 1,59  |
| BDE 154         | 0,115 | 0,123 | 0,086 | 0,037  | 0,0995 | 0,374 | 0,074 | 0,187 |
| BDE 153         | 0,097 | 0,096 | 0,087 | 0,038  | 0,287  | 0,432 | 0,355 | 0,338 |
| BDE 183         | 0,134 | 0,145 | 0,118 | 0,0437 | 0,313  | 0,209 | 0,286 | 0,444 |
| BDE 209         | 0,404 | 0,618 | 0,424 | 0,329  | 4,67   | 69,9  | 4,11  | 4,67  |
| Summe           | 1,11  | 1,52  | 1,06  | 0,657  | 6,57   | 79,5  | 5,35  | 8,96  |
| Summe ohne #209 | 0,70  | 0,90  | 0,63  | 0,33   | 1,90   | 9,61  | 1,24  | 4,29  |

Die Kompostproben Nr. 5 und 12 sowie Nr. 20 und 24 entstammten jeweils den selben Kompostierungsanlagen, wurden jedoch an unterschiedlichen Beprobungspunkten entnommen.

Der Vergleich der gemessenen Werte zeigt deutlich, dass innerhalb der beiden Kompostierungsanlagen vor allem bei HBCD deutlich verschiedene Gehalte ermittelt wurden (Tab. 15). Dieser Unterschied ist nicht auf Messunsicherheiten des Analyseverfahrens zurückzuführen, wie eine Mehrfachbestimmung einer Probe mit gut vergleichbaren Ergebnissen zeigte.

Daraus lässt sich schließen, dass bromierte Flammschutzmittel im Fertigungskompost ungleich verteilt sind. Ein Beispiel für einen Eintragungspfad wäre der Übertritt von Flammschutzmitteln aus Kunststoffen, mit denen der Bioabfall und Kompost in Kontakt kam.

| Proben-Nr.               | 5    | 12   | 20   | 24   |
|--------------------------|------|------|------|------|
| PBDE (Summe 8 Kongenere) | 41,1 | 38,2 | 11,6 | 31,4 |
| PBDE ohne DecaBDE        | 9,87 | 4,89 | 3,10 | 17,6 |
| HBCD                     | 189  | 38,9 | 70,2 | 1010 |

Tab. 15:  
Vergleich der PBDE- und HBCD-Gehalte bei Doppelbeprobungen an zwei Kompostierungsanlagen in µg/kg TM.

### 3.3.2 HBB, PBEB, PBT, p-TBX und DBDPE

Wie in den Klärschlämmen (s. 3.1 und 3.2) wurden die biogenen Abfälle auf die Flammschutzmittel HBB, PBEB, PBT, p-TBX und DBDPE untersucht.

Tetrabrom-p-xylyl (p-TBX) ist in Tab. 16 nicht berücksichtigt, das nur in einer Probe (Nr. 36) nachweisbar war und unter der Bestimmungsgrenze von 0,13 µg/kg TM lag. Tab. 16 zeigt, dass für Pentabrommethylbenzol (PBEB) und Pentabromtoluol (PBT) vereinzelt geringe Mengen nachgewiesen werden konnten, die oft unter der ermittelten Bestimmungsgrenze lagen. Die gemessenen Gehalte an Hexabrombenzol (HBB) lagen durchweg niedrig und meist in der Größenordnung des Methodenblindwerts (Bereich: 0,09 - 0,19 ng abs.) bzw. unterhalb der Bestimmungsgrenze (= doppelter Blindwert).

Tab. 16: Konzentrationen verschiedener bromierter FSM in biogenen Abfällen in µg/kg TM.

| Probe | 1     | 2      | 3     | 4       | 5      | 6      | 7     | 8     | 9               | 10    | 11 | 12     |
|-------|-------|--------|-------|---------|--------|--------|-------|-------|-----------------|-------|----|--------|
| HBB   | 0,069 | 0,074  | 0,078 | 0,085   | 0,103  | 0,068  | 0,076 | 0,215 | na <sup>2</sup> | 0,080 | na | 0,284  |
| PBEB  | nn**  | nn     | 0,013 | <0,008* | <0,007 | nn     | nn    | nn    | nn              | nn    | nn | nn     |
| PBT   | 0,017 | 0,0089 | 0,029 | 0,031   | 0,032  | <0,010 | 0,027 | 0,023 | nn              | nn    | nn | <0,030 |
| DBDPE | 27    | 50     | 29    | 54      | 77     | 8,6    | 6,4   | 5,4   | nn              | 69    | nn | 80     |

| Probe | 13    | 14    | 15 | 16    | 17 | 18 | 19    | 20 | 21    | 22    | 23 | 24    |
|-------|-------|-------|----|-------|----|----|-------|----|-------|-------|----|-------|
| HBB   | 0,072 | 0,018 | na | 0,240 | na | na | 1,29  | na | 0,186 | 0,073 | na | 0,078 |
| PBEB  | nn    | nn    | nn | nn    | nn | nn | 0,146 | nn | nn    | nn    | nn | nn    |
| PBT   | nn    | nn    | nn | nn    | nn | nn | 0,785 | nn | nn    | nn    | nn | nn    |
| DBDPE | 4,0   | nn    | nn | nn    | nn | nn | 1417  | nn | nn    | nn    | nn | 11    |

| Probe | 25    | 26    | 27    | 28    | 29     | 30    | 31    | 32 |
|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|----|
| HBB   | 0,084 | 0,021 | 0,090 | 0,079 | 0,097  | 0,110 | 0,227 | na |
| PBEB  | nn    | nn    | nn    | nn    | nn     | nn    | nn    | nn |
| PBT   | nn    | nn    | 0,028 | nn    | <0,016 | 0,084 | nn    | nn |
| DBDPE | 19    | 4,7   | 25    | 34    | 169    | 39    | 96    | nn |

| Probe | 33    | 34    | 35    | 36    | 37     | 38    | 39    | 40    |
|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| HBB   | 0,197 | 0,243 | 0,216 | 0,074 | 0,078  | 0,084 | 0,071 | 0,105 |
| PBEB  | nn    | nn    | nn    | nn    | <0,018 | nn    | nn    | nn    |
| PBT   | nn    | nn    | nn    | nn    | <0,015 | nn    | nn    | nn    |
| DBDPE | nn    | 4,3   | nn    | nn    | <1,21  | 160   | 28    | 22    |

\* &lt; Bestimmungsgrenze

\*\* nn: nicht nachweisbar

<sup>2</sup> na: nicht auswertbar wegen Interferenzen

Einzig Decabromdiphenylethan (DBDPE) konnte in zahlreichen Proben in meist erheblichen Konzentrationen nachgewiesen werden. Während es in den meisten Bioabfallkomposten und Rückständen aus Bioabfallvergärungsanlagen gefunden wurde, war DBDPE in der Mehrzahl der Grüngutkomposte und Rückstände aus Biogasanlagen nicht nachweisbar. Ein Laborblindwert war im Gegensatz zu den PBDE mit einer Ausnahme nicht nachweisbar.

Bioabfallkomposte und Rückstände aus Bioabfallvergärungsanlagen wiesen mit Medianwerten von 28 bzw. 30 µg/kg TS eine ähnliche DBDPE-Belastung auf (Tab. 17), während Grüngutkomposte und die Rückstände aus Biogasanlagen mit wenigen Ausnahmen gering belastet waren.

|            | BAK | GGK  | VG/VR | BGA |
|------------|-----|------|-------|-----|
| Minimum    | nn  | nn   | nn    | nn  |
| Maximum    | 80  | 1417 | 169   | 160 |
| Median     | 28  | nb*  | 30    | 2,5 |
| Mittelwert | 34  | 119  | 48    | 27  |

\* nb: nicht bestimmbar da nur 3 von 12 Werten &gt; Bestimmungsgrenze

Tab. 17:  
Vergleich der DBDPE-Konzentrationen in den vier Gruppen von biogenen Abfällen in µg/kg TM. BAK: Bioabfallkomposte; GGK: Grüngutkomposte; VG/VR: Rückstände Bioabfallvergärungsanlagen; BGA: Rückstände Biogasanlagen.

Der hohe arithmetische Mittelwert bei den Grüngutkomposten entsteht nur durch die hoch belastete Probe Nr. 19 mit 1417 µg/kg TM DBDPE. Ähnliches zeigte sich in geringerem Ausmaß bei den Rückständen aus Biogasanlagen: Probe Nr. 38 hatte 160 µg/kg TM DBDPE und unterschied sich damit deutlich von den anderen sieben Proben aus Biogasanlagen.

Auffallend war an dieser Stelle auch, dass Probe Nr. 19 mit dem sehr hohen DBDPE-Gehalt auch diejenige Probe war, die die mit großem Abstand höchste Konzentration an BDE 209 aufweist (s. 3.3.1). Dies lässt darauf schließen, dass DBDPE und DecaBDE ähnliche Quellen und Eintragspfade in Kompost bzw. seine Ausgangsmaterialien haben müssen, zumal auch die Anwendungsgebiete beider Flammschutzmittel vergleichbar sind. Zudem wird DBDPE schon länger als Ersatz für DecaBDE verwendet [COVACI ET AL. 2011].

Die in den Bioabfallkomposten und Rückständen aus Bioabfallvergärungsanlagen gefundenen DBDPE-Konzentrationen lagen ähnlich hoch wie die in den untersuchten Klärschlämmen aus bayerischen Kläranlagen gemessenen Gehalte (s. 3.1 und 3.2).

### 3.3.3 BTBPE

| Probe | BTBPE [ $\mu\text{g}/\text{kg TM}$ ] | Probe | BTBPE [ $\mu\text{g}/\text{kg TM}$ ] |
|-------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|
| 1     | 0,262                                | 21    | nn                                   |
| 2     | 0,302                                | 22    | nn                                   |
| 3     | 0,351                                | 23    | nn                                   |
| 4     | 0,503                                | 24    | nn                                   |
| 5     | 1,24                                 | 25    | nn                                   |
| 6     | nn                                   | 26    | nn                                   |
| 7     | nn                                   | 27    | nn                                   |
| 8     | nn                                   | 28    | nn                                   |
| 9     | nn                                   | 29    | nn                                   |
| 10    | nn                                   | 30    | nn                                   |
| 11    | nn                                   | 31    | nn                                   |
| 12    | nn                                   | 32    | nn                                   |
| 13    | 0,081                                | 33    | nn                                   |
| 14    | nn                                   | 34    | nn                                   |
| 15    | nn                                   | 35    | nn                                   |
| 16    | nn                                   | 36    | nn                                   |
| 17    | nn                                   | 37    | nn                                   |
| 18    | <1,31                                | 38    | nn                                   |
| 19    | <12,2                                | 39    | nn                                   |
| 20    | nn                                   | 40    | nn                                   |

Tab. 18:  
BTBPE-Gehalte in biogenen Abfällen  
in  $\mu\text{g}/\text{kg TM}$ .

Bei acht der 40 Bioabfallproben konnte 1,2-Bis[2,4,6-tribromphenoxy]ethan (BTBPE) nachgewiesen werden, wobei zwei Werte unter der für die jeweilige Probe ermittelten Bestimmungsgrenze lagen. In allen anderen Proben war BTBPE nicht nachweisbar (nn). Auffällig ist, dass fünf der sechs Proben, in denen der BTBPE-Gehalt über der Bestimmungsgrenze lag, Bioabfallkomposte sind (Tab. 18). Auffällig ist außerdem, dass in sämtlichen Gärrückständen (Probennummer 25 - 40) kein BTBPE nachweisbar war. Dies lässt insgesamt den Schluss zu, dass die Belastung von Pflanzenmaterialien mit 1,2-Bis[2,4,6-tribromphenoxy]ethan gering ist.

In den im Rahmen dieses Projektes untersuchten Klärschlämmen aus bayerischen Kläranlagen wurde BTBPE in der Mehrzahl der Proben und in höheren Konzentrationen gefunden (s. 3.1 und 3.2).

Aus Kanada und anderen Ländern gibt es mittlerweile deutliche Hinweise auf eine ubiquitäre Verbreitung von DBDPE und BTBPE [KOLIC ET AL. 2009; COVACI ET AL. 2011], weshalb die Untersuchung weiterer Proben verschiedener Umweltmedien sinnvoll wäre.

### 3.4 Luft

Um die aktuelle Belastung der Außenluft im städtischen Hintergrund für die beschriebenen bromierten Flammschutzmittel stichprobenartig zu erfassen, wurden vom 06. - 20.07.2010 im LfU-Betriebshof in Augsburg zwei Kleinfiltergeräte mit einer Saugleistung von 3,0 bzw. 2,3 m<sup>3</sup>/h betrieben. Jeweils ca. 1000 m<sup>3</sup> Luft wurden durch eine Edelstahlkartusche, gepackt mit einem Glasfaserfilter und zwei zylinderförmigen Polyurethanschäumen, geleitet. Diese Methode entspricht dem für chlorierte Dioxine/Furane (VDI-Richtlinie 3498-2), Indikator-PCB (VDI 2464-1) und dioxinähnliche PCB (VDI 2464-2) genormten und validierten Verfahren und ermöglicht die quantitative Anreicherung sowohl der an Feinstaubpartikel adsorbierten wie die in der Gasphase vorliegenden schwer flüchtigen organischen Spurenstoffe [VDI 2002, 2009a,b]. Während der Laufzeit dieses Projektes wurde der Entwurf der VDI-Richtlinie 2464 Blatt 3 zur Bestimmung von PBDE, HBCD und HBB in Luft nach dem oben beschriebenen Verfahren erarbeitet und verabschiedet; die Endfassung ist im Juli 2012 erschienen [VDI 2012]. An der Erstellung dieser Richtlinie hat das LfU-Referat 74 maßgeblich mitgewirkt; wesentliche Erfahrungen und methodische Schritte aus diesem Projekt und einer vorhergehenden Diplomarbeit zur Bestimmung von PBDE und HBCD in Luft [HUBER 2008] wurden aufgenommen.

Wie in den genannten Richtlinien vorgeschrieben, wurde parallel eine Feldblindwertprobe vorbereitet und aufgearbeitet. Eine Feldblindwertprobe ist eine Probe, die in identischer Weise wie die reale Probe gewonnen wird, also aus denselben Probenahmematerialien besteht, ohne jedoch Luft durch die Probenahmeapparatur zu saugen [VDI 2012]. Bei Beginn und Ende der Ausbringung der Kartuschen für die Luftprobenahme wurde die Kartusche der Feldblindwertprobe nur solange der Umgebungsluft ausgesetzt, bis Montage bzw. Demontage der Probenahmekartuschen an den Sammlern abgeschlossen war. Anschließend wurde die Feldblindwertprobe wieder in Alufolie gewickelt und bis zur Extraktion im Kühlschrank aufbewahrt.

Außer für DBDPE und HBCD waren bei den anderen fünf bromierten Flammschutzmitteln in der Feldblindwertprobe jeweils geringe, aber quantifizierbare Mengen im Bereich von 0,16 bis 0,50 ng absolut vorhanden. In den beiden Luftproben lagen die Gehalte dieser Substanzen jeweils im Bereich des gemessenen Feldblindwertes. In der Ergebnistabelle 19 ist in diesen Fällen jeweils das Doppelte des Feldblindwertes als Bestimmungsgrenze angegeben, wie es in der VDI-Richtlinie 2464-3 festgelegt wurde [VDI 2012]. Aufgrund der unerklärlich niedrigen Wiederfindungsrate des <sup>13</sup>C-DBDPE-Quantifizierungsstandards (4 - 21 %) in der Probenserie war die Nachweisgrenze für DBDPE entsprechend hoch.

| Proben-Nr.                    | 100140_2    | 100140_3    |
|-------------------------------|-------------|-------------|
| Luftvolumen (m <sup>3</sup> ) | 990,5       | 758,8       |
| Σ α-, β-, γ-HBCD              | <b>9,51</b> | <b>2,60</b> |
| HBB                           | <1,00       | <1,31       |
| PBEB                          | <0,62       | <0,81       |
| PBT                           | <0,71       | <0,93       |
| p-TBX                         | <0,60       | <0,78       |
| DBDPE                         | nn (<3,2)*  | nn (<9,7)*  |
| BTBPE                         | <0,33       | <0,43       |

Tab. 19:  
Gehalte bromierter Flammschutzmittel in Luft in pg/m<sup>3</sup>, Betriebshof LfU-Augsburg, 06.-20.07.2010.

\* nn: nicht nachweisbar (< Nachweisgrenze)

Die gefundenen HBCD-Konzentrationen im unteren pg/m<sup>3</sup>-Bereich bestätigten erste HBCD-Messungen des LfU am gleichen Standort vom Herbst 2007 [HUBER 2008].

Das Umweltbundesamt (Herr Dr. Knoth) hat im Jahr 2008 bei drei Dreifachbestimmungen geringe Konzentrationen von HBB in Außenluft von 0,07 bis 0,25 pg/m<sup>3</sup> gefunden. Bei sehr großen Volumina

von 1500 - 2500 m<sup>3</sup> und Anwendung der hochauflösenden Massenspektrometrie (GC-HRMS) lag die Bestimmungsgrenze (doppelter Feldblindwert) bei 0,05 - 0,14 pg/m<sup>3</sup> [VDI 2012]. Diese Resultate in Verbindung mit den ersten eigenen Ergebnissen sprechen deutlich dafür, bei künftigen Luftmessungen auf bromierte FSM das zu sammelnde Luftvolumen wesentlich zu erhöhen, um dadurch die analytischen Bestimmungsgrenzen entsprechend zu verringern. Weiterhin erscheint in der Praxis noch eine deutliche Verringerung des Feldblindwertes möglich.

### 3.5 Fische (Aal)

Da für PBDE deren starke Bioakkumulation in verschiedenen Spezies in einer Reihe von Studien belegt wurde, und es bereits erste analytische Hinweise für eine Bioakkumulation von HBCD [KÖPPEN ET AL. 2009] und auch von DBDPE und BTBPE in Fischen gibt [MUNSCHY ET AL. 2007], wurde in diesem Projekt zu dieser Frage eine erste orientierende Untersuchung durchgeführt. Dazu wurden drei Rückstellproben von Aalmuskulatur auf die verschiedenen bromierten FSM untersucht. Die Fische wurden im Herbst 2003 im Rahmen des jährlichen Fischschadstoff-Monitorings des LfU an verschiedenen Fließgewässern gefangen. Es wurden 7 bis 8 g Probe (Frischgewicht) gefriergetrocknet und nach dem in Abb. 4 beschriebenen Schema aufgearbeitet. Die Ergebnisse sind in Tab. 20 dargestellt. Wie bei den anderen Proben in diesem Projekt wurde bei einem quantifizierbaren Blindwert in der parallel aufgearbeiteten Laborblindprobe das Doppelte des Blindwertes als Bestimmungsgrenze angegeben. Eine Blindwertkorrektur der Messwerte erfolgte nicht.

Die beiden Aale aus dem Main waren erheblich mit HBCD und auch mit den gleichzeitig bestimmten PBDE belastet, während der Aal aus der Donau wesentlich geringere Gehalte aufwies. Die anderen FSM waren entweder nicht nachweisbar oder lagen unter der Bestimmungsgrenze. Die höchsten HBCD- und PBDE-Gehalte wurden nicht in der gleichen Probe gefunden, was durch die unterschiedliche Verwendung beider Stoffe und daraus resultierenden unterschiedlichen Eintragspfaden in die Umwelt erklärt werden kann.

Die PBDE-Konzentrationen (7 Kongenere ohne BDE 209) liegen im gleichen Bereich wie bei Untersuchungen von 12 Aalen aus dem Jahr 2005 im Rahmen des LfU-Fischschadstoffmonitorings [VAN DE GRAAFF ET AL.].

| Proben-Nr. LfU | 100155_01    | 100155_02   | 100155_03   |
|----------------|--------------|-------------|-------------|
| Labor-Nr. LfW  | 42           | 145         | 132         |
| Messstelle     | 1 - Donau    | 53 - Main   | 55 - Main   |
| BDE 28         | <0,077       | 0,254       | <0,068      |
| BDE 47         | 2,59         | 25,9        | 5,24        |
| BDE 99         | <0,109       | 0,755       | 0,195       |
| BDE 100        | 0,536        | 5,70        | 1,26        |
| BDE 153        | 0,100        | 0,970       | 0,284       |
| BDE 154        | 0,148        | 0,802       | 0,168       |
| BDE 183        | <0,045       | 0,043       | <0,039      |
| BDE 209        | 0,613        | <0,450      | <0,475      |
| α,β,γ-HBCD     | <3,19        | 6,70        | 38,5        |
| HBB            | <0,039       | <0,032      | <0,034      |
| PBEB           | nn (<0,002)* | nn (<0,003) | nn (<0,002) |
| PBT            | nn (<0,004)  | nn (<0,005) | nn (<0,003) |
| p-TBX          | nn (<0,006)  | nn (<0,008) | nn (<0,005) |
| DBDPE          | nn (<0,226)  | nn (<0,323) | nn (<0,186) |
| BTBPE          | <0,068       | <0,057      | <0,060      |

Tab. 20:  
Gehalte bromierter Flammschutzmittel  
in Aalmuskulatur in µg/kg Frischgewicht,  
Proben von 2003.

\* nn: nicht nachweisbar (< Nachweisgrenze)

Für die anderen Stoffe kann zum Vergleich eine jüngste Publikation des Umweltbundesamtes zum Monitoring bromierter FSM in Brachsen an 14 Messstellen von sechs deutschen Flüssen und dem Be-lausersee als Referenzstandort aus den Jahren 1995 - 2009 herangezogen werden [SAWAL ET AL. 2011]. Da die Autoren die Konzentrationen allerdings auf Fettgewicht beziehen und Brachsen deutlich fett-ärmer als Aale sind, ist ein direkter quantitativer Vergleich nicht möglich. HBCD wurde im UBA-Monitoring in allen 91 untersuchten Proben von Brachsenmuskulatur gefunden. Die Medianwerte an den einzelnen Messstellen lagen zwischen 11 und 361 µg/kg Fett. Die höchsten HBCD-Gehalte wurden in Brachsen aus der Saale bei Wettin (Sachsen-Anhalt) gemessen mit einem starken zeitlichen Anstieg der Konzentrationen bis 2007. BTBPE war in 84 % der untersuchten Brachsen mit Gehalten bis 3,9 µg/kg Fett quantifizierbar. HBB, PBEB und PBT waren in weniger als 10 % nachweisbar; DBDPE wurde in der UBA-Studie nicht analysiert.

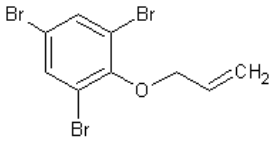
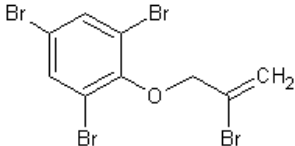
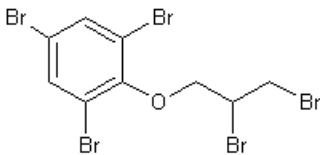
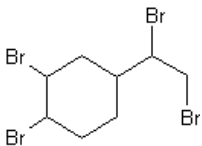
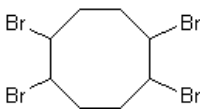
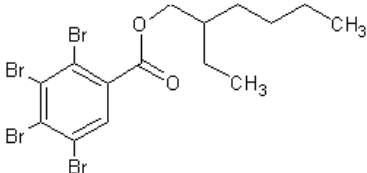
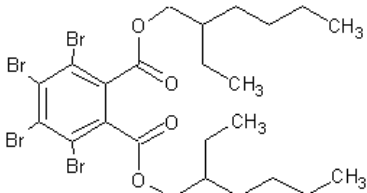
### 3.6 Methodenentwicklung für weitere Flammschutzmittel

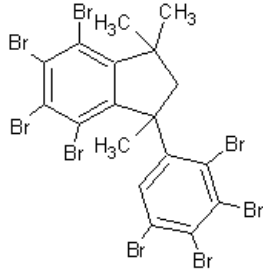
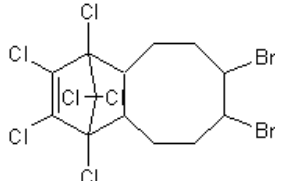
Im Jahr 2008 erschien eine norwegische Studie, die den aktuellen Kenntnisstand zu „neuen“ bromierten Flammschutzmitteln in flammgeschützten Produkten und in der Umwelt ausführlich beschreibt und daraus die Erfordernisse für Monitoringprogramme für Norwegen ableitet [HARJU ET AL. 2008]. Als „neue“ bromierte FSM werden alle Stoffe außer PBDE, HBCD und Tetrabrombisphenol A (TBBPA) bezeichnet. In einer Prioritätensetzung für ein Umweltmonitoring werden 14 Substanzen genannt, darunter fünf der sechs Stoffe, die im Rahmen dieses Projektes ausführlich in Umweltproben analysiert wurden.

HARJU ET AL. [2008] nennen in der Prioritätenliste weitere bromierte Substanzen, die ganz oder ausschließlich als additive FSM verwendet werden, darunter Bis(2-ethylhexyl)tetrabromphthalat (BEHTBP) und 2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabrombenzoat (EHTBB). Diese beiden Substanzen sind Hauptbestandteile des technischen Flammschutzmittel Firemaster 550, das als Ersatzprodukt für den technischen Pentabromdiphenylether in Polyurethanschäumen eingesetzt wird [OEHHA 2008]. BEHTBP und EHTBB wurden in den USA bereits im Hausstaub [STAPLETON ET AL. 2008] sowie im Klärschlamm von Kläranlagen aus dem Raum San Francisco [BETTS 2008] gefunden. Zwei weitere Substanzen in dieser Liste sind Allyl-2,4,6-Tribromphenylether (ATE) und 2,3-Dibrompropyl-2,4,6-Tribromphenylether (DPTE).

Für diese vier Stoffe, vier weitere bromierte FSM sowie das gemischt bromiert-chlorierte FSM Hexachlorcyclopentenyldibromcyclooctan (HCDBCO), für die sich in der Arbeit von KOLIC ET AL. [2009] Angaben zur GC-MS-Analytik finden, wurde im Rahmen des Projekts zunächst eine gemeinsame GC-MS-Methode erstellt. Diese zehn FSM sind mit ihrer Struktur- und Summenformel und ihrer Molekülmasse in der folgenden Übersicht dargestellt.



| Strukturformel  | Summenformel          | Molekülmasse | Verwendung                             |
|---|-----------------------|--------------|--|
|  <p>Allyl-2,4,6-tribromphenylether (ATE)</p>   | $C_9H_7Br_3O$         | 369,7        | Dämmstoffe (PS, EPS) <sup>1</sup>      |
|  <p>2-Bromallyl-2,4,6-tribromphenylether (BATE)</p>  | $C_9H_6Br_4O$         | 449,7        |  |
|  <p>2,3-Dibrompropyl-2,4,6-tribromphenylether (DPTE)</p>   | $C_9H_7Br_5O$         | 529,6        |  |
|  <p><math>\alpha</math>- und <math>\beta</math>-Tetrabromomethyl-cyclohexan (<math>\alpha</math>-/<math>\beta</math>-TBECH)</p> | $C_8H_{12}Br_4$       | 427,8        |  |
|  <p><math>\alpha</math>-1,2,5,6-Tetrabrom-cyclooktan (<math>\alpha</math>-TBCO)</p>  | $C_8H_{12}Br_4$       | 427,8        |  |
|  <p>2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabrombenzoat (EHTBB oder TBB)</p>   | $C_{15}H_{18}Br_4O_2$ | 549,8        | PU-Schaum <sup>2</sup>                 |
|  <p>Bis(2-ethyl-hexyl)tetrabromphthalat (BEHTBP oder TBPH)</p>   | $C_{24}H_{34}Br_4O_4$ | 705,9        | PVC, Neopren, PU-Schaum <sup>1,2</sup> |

| Strukturformel   | Summenformel           | Molekülmasse | Verwendung      |
|--|------------------------|--------------|-----------------|
|  <p>Octabromtrimethyl-phenylindan (OBIND)</p>           | $C_{18}H_{12}Br_8$     | 867,4        |                 |
|  <p>Hexachlorcyclopentenyl-dibromcycloktan (HCDBCO)</p> | $C_{13}H_{12}Br_2Cl_6$ | 539,7        | PS <sup>2</sup> |

<sup>1</sup>Quelle: Harju et al. 2008

<sup>2</sup>Quelle: OEHA 2008

Die GC-MS-Methode wurde in Anlehnung an die etablierte Methode zur Analytik des Flammschutzmittel-Mix 1 und der PBDE erstellt (s. 2.2). Dabei konnten die Parameter für die Injektion übernommen werden. Das Ofentemperaturprogramm wurde so gewählt, dass für alle ausgewählten Substanzen eine Basislinientrennung möglich ist (Abb. 14).

- Injektionsprogramm

|                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| Modus                | PTV Solvent Split  |
| Starttemperatur      | 80 °C              |
| Split Fluss          | 50 ml/min          |
| Splitlos Zeit        | 0,8 min            |
| Injektionsdruck      | 0,5 psi            |
| Injektionsdauer      | 0,3 min            |
| Transferdruck        | 87 psi             |
| Transferheizrate     | 14,5 °C/s (= max.) |
| Transfer Temperatur  | 300 °C             |
| Transferdauer        | 0,8 min            |
| Reinigungsheizrate   | 14,5 °C/s (= max.) |
| Reinigungstemperatur | 320 °C             |
| Reinigungsfluss      | 50 ml/min          |
| Reinigungsdauer      | 10 min             |

- GC-Bedingungen

|                    |   |
|--------------------|---|
| konstanter Fluss   | 1,2 ml/min  |
| Temperaturprogramm | 100 °C (1,35 min) – 10 °C/min → 180 °C (0 min) – 4 °C/min → 225 °C (0 min) – 30 °C/min → 300 °C (8 min) |

- MS-Bedingungen

|              |   |
|--------------|---|
| Transferline | 300 °C  |
| Ionenquelle  | 250 °C  |
| Ionisation   | EI  |
| Detektion    | SIM-Modus   |
|              | Zeitfenster 4-16 min: Verweilzeit: 50 ms, Zykluszeit: 0,53 s  |
|              | Zeitfenster 16-23 min: Verweilzeit: 80 ms, Zykluszeit: 0,58 s |
|              | Zeitfenster 23-31 min: Verweilzeit: 50 ms, Zykluszeit: 0,40 s |

- MS-Parameter

| Substanz                               | t <sub>R</sub> [min] | Quan Masse | Ion*   | Ratio Masse | rel. Intensität [%] |
|--|----------------------|------------|--|-------------|---------------------|
| ATE                                    | 5,97                 | 329,7      | [M-CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> +3                                   | 331,7       | 97                  |
| BATE                                   | 8,95                 | 329,7      | [M-CH <sub>2</sub> CBrCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> +3                                  | 331,7       | 97                  |
| DPTE                                   | 13,11                | 329,7      | [M-CH <sub>2</sub> CHBrCH <sub>2</sub> Br] <sup>+</sup> +3                               | 331,7       | 97                  |
| α-TBECH                                | 8,41                 | 266,9      | [M-2Br] <sup>+</sup> +1  | 264,9       | 51                  |
| β-TBECH                                | 8,53                 |            |  |             |                     |
| γ-/δ-TBECH                             | 9,27/9,34            |            |  |             |                     |
| α-TBCO                                 | 9,17                 | 266,9      | [M-2Br] <sup>+</sup> +1  | 264,9       | 51                  |
| β-TBCO                                 | 9,66                 |            |  |             |                     |
| EHTBB                                  | 18,71                | 420,6      | [M-OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ] <sup>+</sup> +4                                     | 418,6       | 69                  |
| BEHTBP                                 | 23,36                | 464,5      | [M-(OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )-(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )] <sup>+</sup> +5 | 462,5       | 69                  |
| OBIND                                  | 27,37                | 852,5      | [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> +8   | 854,5       | 82                  |
| HCDBCO                                 | 18,34                | 267,9      | [M-C <sub>5</sub> Cl <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> +2                                      | 265,8       | 51                  |
| <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -HBB      | 13,20                | 559,5      | [M] <sup>+</sup> +8  | 561,5       | 39                  |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE 138 | 22,18                | 655,6      | [M] <sup>+</sup> +6  | 653,6       | 77                  |

\*Berechnung von M mit <sup>79</sup>Br

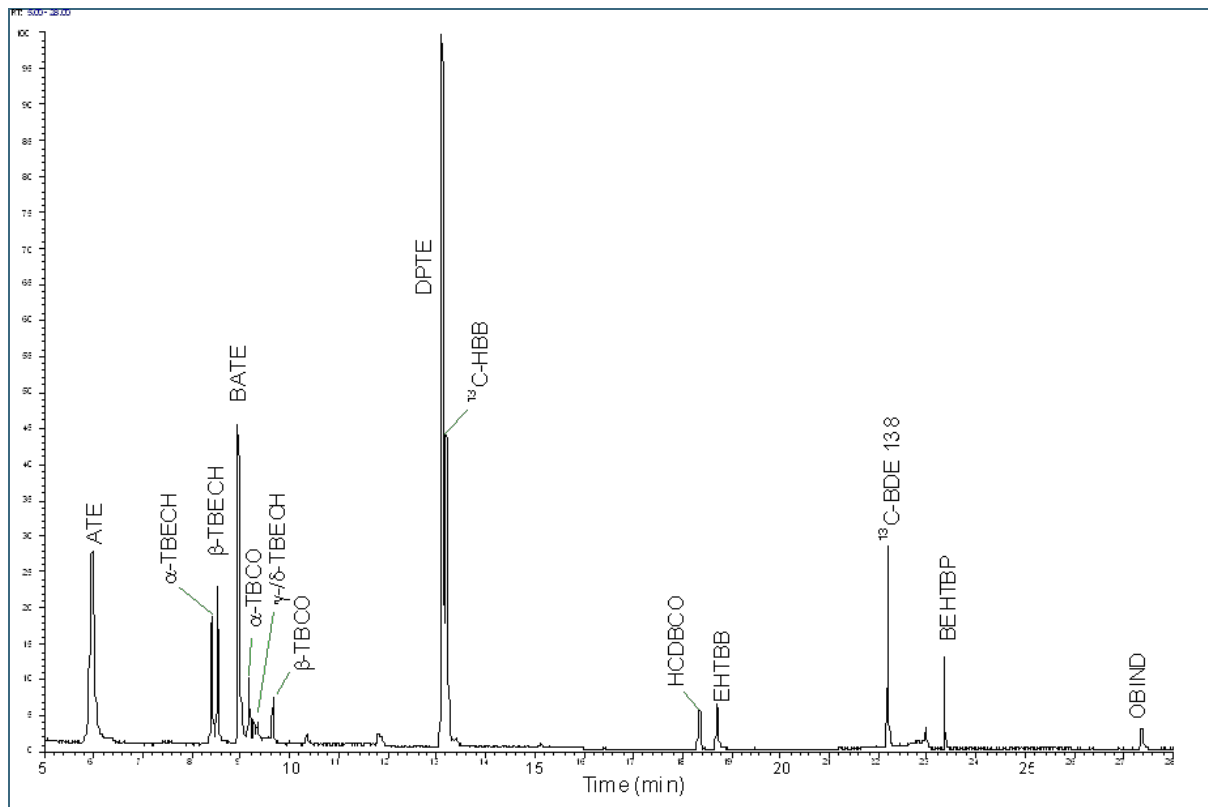


Abb. 14: Totalionen-Chromatogramm (TIC) von FSM-Mix 2, Kalibrierlösung 2 (0,5 bzw. 1,0 ng/ $\mu$ l). Die Lösung enthält alle Substanzen der vorherigen Tabelle.

Weiterhin wurde mit dem FSM-Mix 2 überprüft, ob die für die anderen bromierten FSM zur Extraktreinigung verwendete saure Kieselgel-Säule auch für diese neun Substanzen geeignet ist. Dabei musste festgestellt werden, dass nur DPTE,  $\alpha$ -/ $\beta$ -TBECH,  $\alpha$ -/ $\beta$ -TBCO, OBIND und HCDBCO säurestabil sind. Während ATE und BATE noch teilweise (ca. 20 %) von der sauren Kieselgel-Säule eluiert wurden, waren EHTBB und BEHTBP nicht mehr nachweisbar. Bei HCDBCO wurde eine Aufteilung in die PBDE- und HBCD-Fraktion beobachtet.

GEENS ET AL. [2010] haben für einen Teil dieser Substanzen ähnliche Tests auch mit basischem Kieselgel und Florisil<sup>®</sup> durchgeführt. Von den vier säurestabilen Verbindungen, die vollständig in der ersten Fraktion eluieren, waren nur  $\beta$ -TBCO und OBIND auch basenstabil, sodass erwartet wird, dass ein gemeinsamer Clean-up mit den übrigen FSM nur für OBIND grundsätzlich möglich ist. Konkrete Tests mit basischem Aluminiumoxid, wie es im Clean-up der FSM verwendet wird, konnten bis zum Ende des Projektes nicht mehr durchgeführt werden.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Projekt wurde die Analytik von sieben unpolaren polybromierten Flammschutzmitteln (FSM) in die am LfU bereits etablierte Methode zur gemeinsamen Bestimmung von polybromierten Diphenylethern (PBDE) und Hexabromcyclododecan (HBCD) integriert. Dies gelang sowohl bei der Probenaufarbeitung als auch bei der instrumentellen Analytik mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS). Es wurden Substanzen ausgewählt, die laut Literatur in der Umwelt verbreitet sind oder sein können und von denen Referenzsubstanzen und teilweise auch  $^{13}\text{C}$ -markierte Standards kommerziell erhältlich sind. Die untersuchten Substanzen waren – neben HBCD und PBDE – Hexabrombenzol (HBB), Pentabromtoluol (PBT), Pentabrommethylbenzol (PBEB), Tetrabrom-p-xylool (p-TBX), Hexabromcyclohexan (HBCH), Decabromdiphenylethan (DBDPE) und 1,2-Bis[2,4,6-tribromphenoxy]ethan (BTBPE).

Zunächst wurde die instrumentelle Bestimmungsmethode mit GC-MS etabliert. Von den einzelnen Substanzen wurde jeweils ein komplettes Massenspektrum aufgenommen und die theoretischen Intensitätsverhältnisse der beiden intensivsten Massen – Quan Masse und Ratio Masse – berechnet. Diese Massen wurden dann in die entsprechende SIM-Methode (Selected Ion Monitoring) aufgenommen.

Bei der Probenaufarbeitung wurde zunächst ein Vergleich der Extraktionsmethoden Soxhlet und ASE (Accelerated Solvent Extraction; beschleunigte Lösemittelextraktion) für die Analyten PBDE und HBCD durchgeführt. Nachdem hier nahezu identische Ergebnisse erzielt wurden, sollte dies auch für andere bromierte Flammschutzmittel gelten. Somit konnten sämtliche Proben mit ASE extrahiert werden, wodurch erhebliche Lösemittelmengen und Zeit eingespart werden können.

Der gesamte Analysengang, also von der Extraktion bis zur Messung, wurde dann mit Standardlösungen durchgeführt, um das Verhalten der einzelnen Substanzen bei der Fraktionierung auf der sauren Kieselgel-Säule und dann bei der Feinreinigung auf der Aluminiumoxid- bzw. Florisil-Säule herauszufinden. Nach einem ersten qualitativen Test konnten die entsprechenden Kalibrierungen durchgeführt und schließlich die Verteilung der bromierten Stoffe auf die Fraktionen quantitativ bestimmt werden. HBCD und BTBPE werden an der sauren Kieselgel-Säule von den anderen FSM getrennt, die zusammen mit PBDE in der ersten Fraktion mit n-Heptan eluiert werden. HBCH konnte mit dieser Methode nicht bestimmt werden.

Hexabrombiphenyl, das im Mai 2009 neu in die internationale POP-Konvention aufgenommen wurde [<http://chm.pops.int/Convention/Pressrelease/>], sollte aufgrund seiner Struktur ebenfalls mit diesem Verfahren bestimmt werden können. Da allerdings bislang keine nennenswerte Belastung der Umwelt in Europa durch die in der EU und den meisten anderen Industriestaaten schon seit den 1980er Jahren verbotenen polybromierten Biphenyle bekannt ist, wurde es in diesem Projekt nicht weiter berücksichtigt.

Das so erweiterte Analysenschema wurde zunächst erfolgreich bei Klärschlammproben angewandt. In 54 Klärschlämmen aus kommunalen bayerischen Kläranlagen aus dem Jahr 2008 wurden HBCD-Konzentrationen von <2,0 bis 317  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM (Trockenmasse) mit einem Medianwert von 49,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM ermittelt. 24 dieser Proben wurden auch auf die weiteren genannten bromierten Flammschutzmittel untersucht. Hier konnten nennenswerte Konzentrationen an DBDPE mit <0,31 bis 77,4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM (Median: 38,2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM) und an BTBPE mit <0,13 bis 16,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS (Median: 2,81  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM) ermittelt werden. HBB, PBEB, PBT und p-TBX konnten nur im Spurenbereich mit Maximalwerten von 0,19, 0,052, 0,49 bzw. 0,73  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM nachgewiesen werden. In neun Klärschlammproben aus dem Jahr 2009 wurden diese Ergebnisse im Wesentlichen bestätigt.

Die Flammschutzmittel wurden in 22 Kompostproben aus bayerischen Kompostierungsanlagen sowie in je acht Rückständen aus Bioabfallvergärungs- und Biogasanlagen aus dem Jahr 2009 bestimmt. Bioabfall- und Grüngutkomposte sowie die Vergärungsrückstände wiesen vergleichbare HBCD-Gehalte auf, die meist im zweistelligen  $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich lagen (Medianwerte: 40, 49 und 45  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM), also ähnlich belastet waren wie die untersuchten Klärschlämme, wobei einige hohe Gehalte bis 1010  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM gemessen wurden. Hingegen waren die Rückstände aus Biogasanlagen mit einem Medianwert von 18  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM deutlich geringer mit HBCD belastet. DBDPE wurde in den meisten Bioabfallkomposten und Vergärungsrückständen mit erheblichen Gehalten nachgewiesen (Medianwerte: 28 und 30  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM), also ebenfalls im Konzentrationsbereich der Klärschlämme. Die Rückstände aus Biogasanlagen wiesen insgesamt geringere DBDPE-Gehalte auf. In der Mehrzahl der Grüngutkomposte war DBDPE nicht nachweisbar, in einer Probe wurden jedoch 1420  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM gefunden. Die anderen untersuchten Stoffe wurden vereinzelt in geringen Konzentrationen gefunden.

Die relativ hohe Belastung nahezu aller untersuchten Komposte und Vergärungsrückstände mit HBCD und der meisten Proben auch mit DBDPE gibt Anlass, diese Untersuchungen auch in den nächsten Jahren durchzuführen, da eher mit einem Anstieg der Konzentrationen dieser Stoffe in der Umwelt gerechnet werden muss: DBDPE wird seit Jahren als Ersatz für DecaBDE verwendet und Dämmmaterialien auf Polystyrolbasis, dem Haupteinsatzgebiet von HBCD, werden wegen der energetischen Sanierung von Gebäuden und im Neubau in steigenden Mengen eingesetzt. Die in diesem Projekt untersuchten FSM sollten deshalb bei dem nächsten Schadstoffmonitoring von biogenen Abfällen im Jahr 2012 neben den PBDE mit untersucht werden.

In zwei Luftproben, die im Juli 2010 über 14 Tage im LfU-Betriebshof Augsburg parallel gesammelt wurden, war HBCD im unteren  $\text{pg}/\text{m}^3$ -Bereich zu finden. Die Gehalte der anderen FSM lagen jeweils im Bereich des Feldblindwertes; für DBDPE war die Bestimmungsgrenze zu hoch. Für Außenluft wären weitere Probenahmen und Analysen mit einer verbesserten Methode (höheres Probevolumen, Verringerung des Feldblindwertes, ggf. Analytik mit hochauflösender Massenspektrometrie) erforderlich, denn das weit verbreitete Vorkommen von HBCD und DBDPE in den untersuchten Kompostproben in erheblichen Konzentrationen weist auf eine diffuse Verbreitung dieser Stoffe hin. Die Ausbreitung über den Luftpfad und die atmosphärische Deposition könnte hier eine wichtige Rolle spielen. In dem seit 01.12.2010 laufenden LfU-Projekt „Umweltanalytik von emerging pollutants – Methodenentwicklung und atmosphärischer Eintrag“ wurde die Methode erfolgreich optimiert; Messungen an der Luftmessstation „Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Str.“ laufen seit März 2011.

In eine erweiterte Methode für die Analytik von bromierten FSM in Luft bzw. in ein zusätzliches Verfahren sollten möglichst viele der neun weiteren Substanzen aufgenommen werden, für die die Methodenentwicklung noch nicht abgeschlossen werden konnte, zumindest Bis(2-ethylhexyl)tetrabromphthalat (BEHTBP) und 2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabrombenzoat (EHTBB), die als Hauptbestandteile des additiven Flammschutzmittels Firemaster 550 seit 2003 als Ersatz für den technischen Pentabromdiphenylether in Polyurethanschäumen eingesetzt werden [COVACI ET AL. 2011].

Rückstellproben von Aalmuskulatur vom Herbst Jahr 2003 ergaben bei zwei Aalen aus dem Main eine erhebliche HBCD-Belastung, während HBCD in der Probe aus der Donau unter der Bestimmungsgrenze lag. Die anderen FSM waren entweder nicht nachweisbar oder lagen unter der Bestimmungsgrenze. Aufgrund dieser ersten Ergebnisse sollten von den fettreichen Aalen aus bayerischen Fließgewässern aktuelle Proben untersucht werden, da aus bereits genannten Gründen die HBCD- und DBDPE-Gehalte in der Umwelt einschließlich Biota in den letzten Jahren vermutlich angestiegen sind.

Zur Bioakkumulation von bromierten Flammschutzmitteln in terrestrischen Wildtieren gibt es für Bayern und auch für Deutschland nicht einmal für die PBDE Daten. Deshalb werden im laufenden LfU-Projekt „Akkumulation verschiedener persistenter Schadstoffe in terrestrischen Wildtieren“ neben an-

deren Stoffgruppen auch die in dieser Arbeit untersuchten FSM einschließlich der PBDE in Lebern von Rehen und Wildschweinen aus mehreren Forstgebieten Bayerns analysiert, um zur möglichen Anreicherung bromierter FSM in terrestrischen Nahrungsketten erste grundlegende Daten zu gewinnen.

Neben bromierten FSM werden jedoch aktuell auch verschiedene chlorierte Substanzen als Flamm- schutzmittel eingesetzt, mit deren Eintrag und Verbleib in der Umwelt aufgrund ihrer Stoffeigenschaften gerechnet werden muss. Die Methodenentwicklung für die Analytik von Dechlorane Plus, das erstmals 2008 in Sedimenten der großen Seen in Kanada gefunden wurde [SVERKO ET AL. 2008], ist am LfU im Rahmen einer Diplomarbeit im Jahr 2012 durchgeführt worden [RIPPERGER 2012]. Die Analytik von chlorierten und halogenfreien Phosphorsäureestern in Luft wird im Rahmen des LfU-Projekts „Umweltanalytik von emerging pollutants – Methodenentwicklung und atmosphärischer Eintrag“ in 2012/13 etabliert.

## 5 Literatur

Betts K. (2008). New flame retardants detected in indoor and outdoor environments. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6778.

Betts K. (2009). Glut of data on „new“ flame retardant documents its presence all over the world. *Environ. Sci. Technol.* 43, 236-237.

de Boer J. (2004). Brominated Flame Retardants in the Environment – The Price for our Convenience? *Environ. Chem.* 1, 81-85.

Covaci A., Gerecke A.C., Law R.J., Voorspoels S., Kohler M., Heeb N.V., Leslie H., Allchin C.R., de Boer J. (2006). Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: a review. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3679-3688.

Covaci A., Harrad S., Abdallah M.A.-E., Ali N., Law R.J., Herzke D., de Wit C.A. (2011). Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour. *Environ. Int.* 37, 532-556.

ElektroG (2005). Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten (Elektro- und Elektronikgerätegesetz - ElektroG). <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/elektrog/gesamt.pdf>.

Gauthier L.T., Hebert C.E., Weseloh D.V.C., Letcher R.J. (2007). Current-Use Flame Retardants in the Eggs of Herring Gulls (*Larus Argentatus*) from Laurentian Great Lakes; *Environ. Sci. Technol.* 41, 4561-4567.

Geens T., Ali N., Roosens L., Neels H., Covaci A. (2010). Analytical characteristics of several new brominated flame retardants; *Talanta* 81, 1865-1869

Gouteux B., Alaei M., Mabury S.A., Pacepavicius G., Muir D.C.G. (2008). Polymeric Brominated Flame Retardants: Are They a relevant Source of Emerging Brominated Aromatic Compounds in the Environment? *Environ. Sci. Technol.* 42, 9039-9044.

van de Graaff S., Kopf W., Gast R., Ferling H. et al. Untersuchungen von Fischen und Muscheln aus bayerischen Gewässern Fisch- und Muschelschadstoffmonitoringprogramm. Bericht 2005/2006 und 2006/2007. Komprimierte Fassung. Bayerisches Landesamt für Umwelt. [http://www.lfu.bayern.de/analytik\\_stoffe/akkumulationsmonitoring/stoffanreicherung\\_wassertiere\\_date\\_n/doc/bericht\\_fischmonitoring.pdf](http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/akkumulationsmonitoring/stoffanreicherung_wassertiere_date_n/doc/bericht_fischmonitoring.pdf)

Harju M., Heimstad E.S., Herzke D., Sandanger T., Posner S., Wania F. (2008). Current state of knowledge and monitoring requirements – Emerging “new” brominated flame retardants in flame retarded products and the environment (TA-2462/2008). SFT - Norwegian Pollution Control Authority, Oslo.

Hochgesand J. (2007). Bestimmung des Flammschutzmittels Hexabromcyclododecan (HBCD) in Kompost und anderen festen Umweltmatrices. Diplomarbeit, FH Isny/Bayerisches Landesamt für Umwelt.

Hoh E., Zhu L., Hites R.A. (2005). Novel Flame retardants, 1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane and 2,3,4,5,6-Pentabromoethylbenzene, in United States' Environmental Samples. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2472-2477.



Huber D. (2008). Gemeinsame Bestimmung der Flammschutzmittel Hexabromocyclododecan (HBCD) und polybromierte Diphenylether (PBDE) in Luft und anderen Umweltmatrices. Diplomarbeit, FH Isny/Bayerisches Landesamt für Umwelt.

Knoth W. (2010). Analyse von Bodenproben auf PBDE und HBB aus dem Bayerischen MONARPOP-Nachfolgeprojekt POPALP. E-Mail vom 17.05.2010 an das LfU-Referat 74.

Köppen R., Esslinger S., Becker R., Nehls I. (2009). Hexabromocyclododecan in heimischen Süßwasserfischen. Nachrichten aus der Chemie 57, 901-904.

Kolic T.M., Shen L., MacPherson K., Fayed L., Gobran T., Helm P.A., Marvin C.H., Arsenault G., Reiner E.J. (2009). The Analysis of Halogenated Flame Retardants By GC-HRMS in Environmental Samples. Journal of Chromatographic Science 47, 83-91.

Kuch B., Schneider C., Metzger J., Weber R. (2005). Hexabromobenzene and Pentabromophenol in German Sewage Sludge – Indication of Significant Commercial Use. Organohalogen Compounds 67, 434-437.

Law R., Allchin C. R., de Boer J., Covaci A., Herzke D., Lepom P., Morris S., de Wit C.A. (2006). Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. Chemosphere 64, 187-208.

Morris S., Allchin C.R., Zegers B.N., Haftka J.J.H., Boon J.P., Belpaire C., Leonards P.E.G., van Leeuwen S.P.J., de Boer J. (2004). Distribution and Fate of HBCD and TBBPA Brominated Flame Retardants in North Sea Estuaries and Aquatic Food Webs. Environ. Sci. Technol. 38, 5497-5504.

Munsch C., Héas-Moisan K., Loizeau V., Tixier C., Tronczynski J., Alae M., Pacepavicius G. (2007). Identification of past and novel brominated flame retardants in common sole from coastal areas in France. Organohalogen Compounds 69, 2681-2685. <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2007/07-114.pdf>

OEHHA (2008). Brominated and chlorinated organic chemical compounds used as flame retardants. Materials for the December 4-5, 2008 Meeting of the California Environmental Contaminant Biomonitoring Program (CECBP) Scientific Guidance Panel (SGP). <http://oehha.ca.gov/multimedia/biomon/pdf/120408flamedoc.pdf>

Remberger M., Sternbeck J., Palm A., Kaj L., Strömberg K., Brorström-Lundén E. (2004). The Environmental Occurrence of Hexabromocyclododecane in Sweden. Chemosphere 54, 9-21.

Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. Geändert durch: Amtsblatt Nr. L331 Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 Festlegung der Liste prioritärer Stoffe. <http://eur.-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:327:0001:0072:DE:PDF>

Richtlinie 2002/95/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (RoHS-Richtlinie). <http://eur.-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:DE:PDF>

Richtlinie 2011/65/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 08. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten. <http://eur.-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:174:0088:0110:DE:PDF>.

Richtlinie 2003/11/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 6. Februar 2003 zur 24. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Pentabromdiphenylether, Octabromdiphenylether).

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:042:0045:0046:DE:PDF>

Riedel H. (2010). Verwertung biogener Abfälle: Rückstände und Schadstoffgehalte. Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Augsburg. UmweltSpezial.

Ripperger D. (2012). Dechlorane in der Umwelt – Untersuchungen zu Quellen, atmosphärischer Verbreitung und Akkumulation in Bayern. Diplomarbeit, Universität Trier/Bayerisches Landesamt für Umwelt.

Sawal G., Windmüller L., Würtz A., Duffek A., Schröter-Kermani C., Lepom P. (2011). Brominated flame retardants in bream (*Abramis brama* L.) from six rivers and a lake in Germany. *Organohalogen compounds* 73, 515-518. <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2011/1402.pdf>

Stapleton H.M., Allen J.G., Kelly S.M., Konstantinov A., Klosterhaus S., Watkins D., McClean M.D., Webster T.F. (2008). Alternate and New Brominated Flame Retardants in U.S. House Dust. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6910-6916.

Storr A. (2010). Spurenanalytische Bestimmung verschiedener polybromierter Flammschutzmittel in Bioabfällen und anderen Umweltmedien mit GC-MS. Diplomarbeit, FH Isny/Bayerisches Landesamt für Umwelt.

Sverko E., Tomy G.T., Marvin C.H., Zaruk D., Reiner E., Helm P.A., Hill B., McCarty B.E. (2008). Dechlorane Plus Levels in Sediment of the Lower Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 42, 361-366.

VDI (2002). VDI-Richtlinie 3498 Blatt 2. Messen von Immissionen - Messen von Innenraumluft - Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen, Verfahren mit kleinem Filter. In: VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft - Band 5: Analysen- und Messverfahren; Beuth-Verlag, Berlin.

VDI (2009a). VDI-Richtlinie 2464 Blatt 1. Messen von Immissionen - Messen von Innenraumluft. Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB). GC/MS - Verfahren für PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180. In: VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft - Band 5: Analysen- und Messverfahren; Beuth-Verlag, Berlin.

VDI (2009b). VDI-Richtlinie 2464 Blatt 2. Messen von Immissionen - Messen von Innenraumluft. Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB). HR-GC/HR-MS-Verfahren für coplanare PCB. In: VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft - Band 5: Analysen- und Messverfahren; Beuth-Verlag, Berlin.

VDI (2012). VDI-Richtlinie 2464 Blatt 3. Messen von Immissionen - Messen von Innenraumluft. Messen von polybromierten Diphenylethern, Hexabromcyclododecan und Hexabrombenzol. In: VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft - Band 5: Analysen- und Messverfahren; Beuth-Verlag, Berlin.

Verordnung (EU) Nr. 756/2010 der Kommission vom 24. August 2010 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der Anhänge IV und V.

Verordnung (EU) Nr. 143/2011 der Kommission vom 17. Februar 2011 zur Änderung von Anhang XIV der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH). Amtsblatt EU (2011) L44, S. 2 und L49, S. 52 (Berichtigung).

de Wit C.A., Nylund K., Eriksson U., Haglund M., Kierkegaard A., Asplund L. (2007). Brominated Flame Retardants in Sludge from 50 Swedish Sewage Treatment Plants: Evidence of Anaerobic Degradation of HBCD and TBBPA. Fourth International Workshop on Brominated Flame Retardants, Abstract O-18.

Zennegg M., Brändli R.C., Kupper T., Bucheli T.D., Gujer E., Schmid P., Stadelmann F.X., Tarradellas J. (2005). PCDD/Fs, PCBs, PBDEs, TBBPA and HBCD in compost and digestate. Organohalogen Compounds 67, 1040–1043. <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2005/05-770.pdf>

## 6 Danksagung

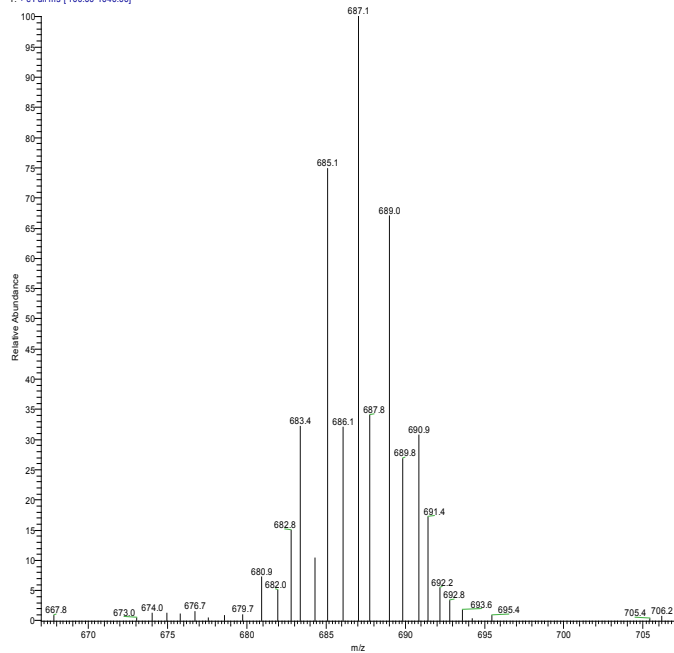
Dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit wird für die Finanzierung des Forschungsvorhabens gedankt.

Wir danken Frau Irene Mayr für die sorgfältige Reinigung aller für die Probenaufarbeitung erforderlichen Glasgeräte und Materialien. Herrn Manuel Wiesmann wird für die zuverlässige Aufarbeitung mehrerer Probenserien während seines Praktikums im Sommer 2010 gedankt.

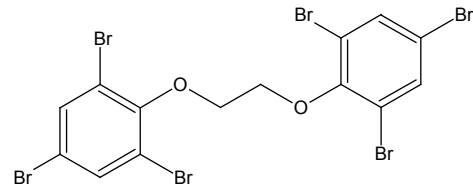
## 7 Anhang

Im Folgenden sind für die acht im Rahmen dieses Projektes analysierten bromierten Flammenschutzmittel jeweils der Ausschnitt aus dem Massenspektrum, der die zur Quantifizierung und Identifizierung verwendeten charakteristischen Massen (QM, RM) enthält, und die Strukturformel dargestellt.

BTRPE\_netiv\_scan #1272 RT: 10.00 AV: 1 NL: 2.95E5  
T: + c Full ms [100.00-1040.00]

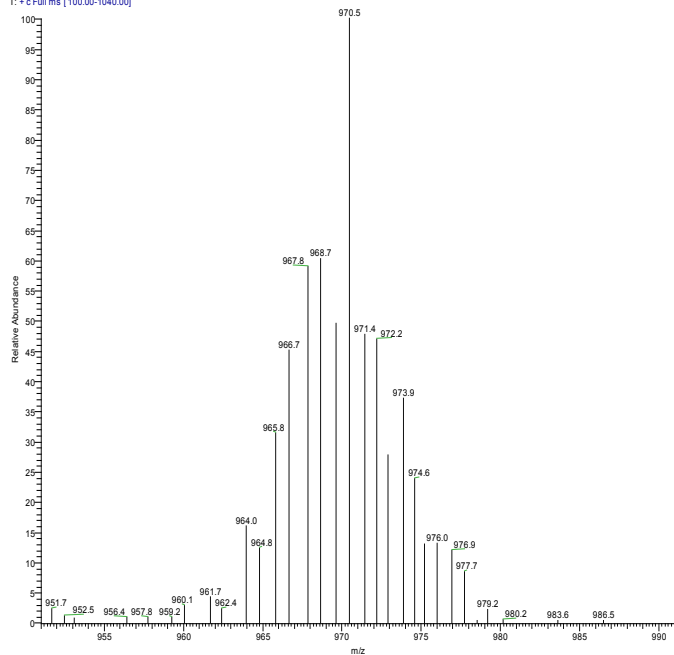


QM 687,1 RM 685,1

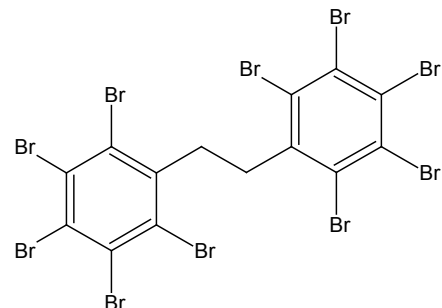


1,2-Bis[2,4,6-tribromphenoxy]ethan

DBDPE\_netiv\_scan #2285 RT: 18.71 AV: 1 NL: 1.91E5  
T: + c Full ms [100.00-1040.00]

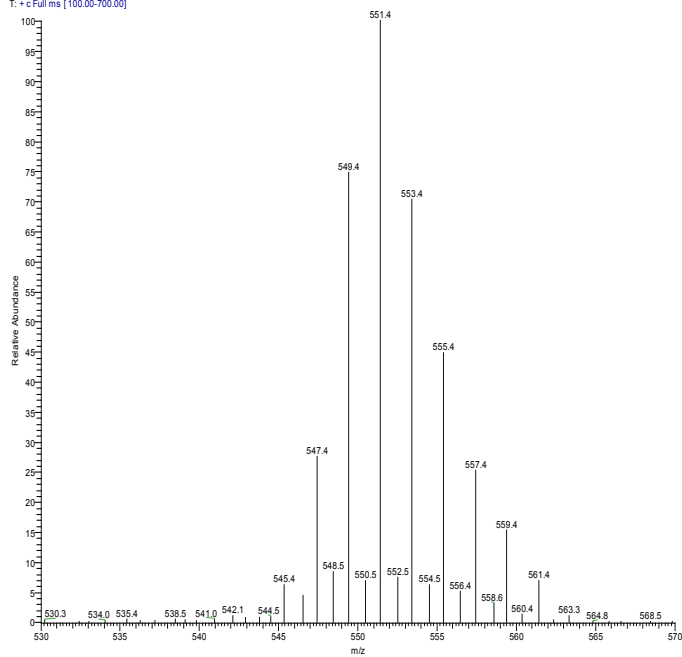


QM 970,5 RM 968,7

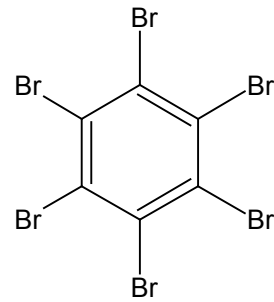


Decabromodiphenylethan

FSM-Mix\_scan\_090908x#1069 RT: 6.43 AV: 1 NL: 2.83E6  
T: + c Full ms [100.00-700.00]

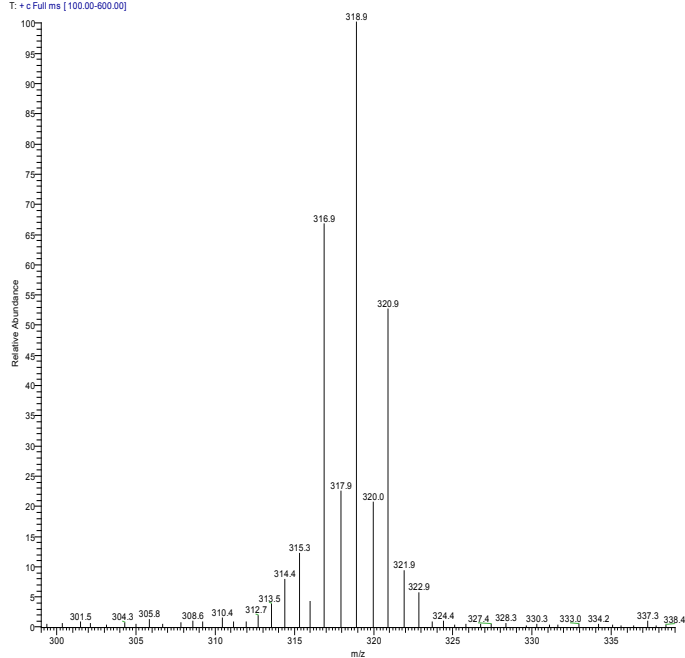


QM 549,4 RM 547,4

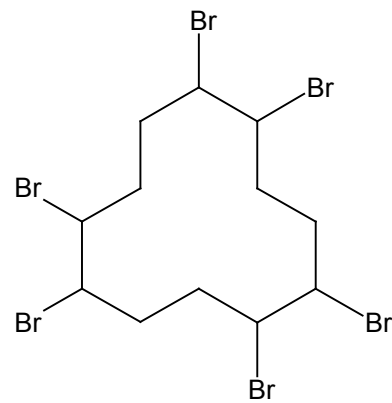


Hexabrombenzol

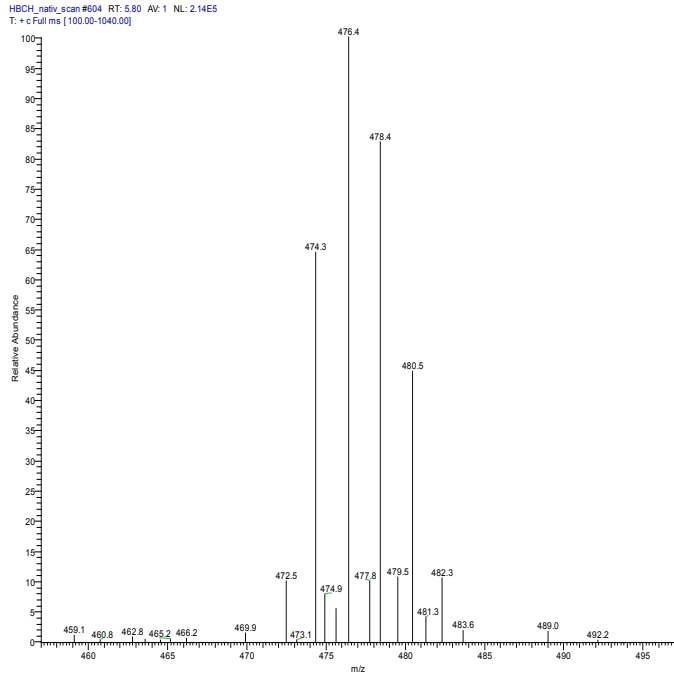
HBBD\_natv\_scan#212 RT: 6.60 AV: 1 NL: 1.57E5  
T: + c Full ms [100.00-600.00]



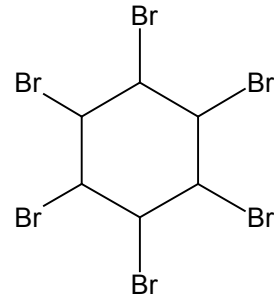
QM 318,9 RM 316,9



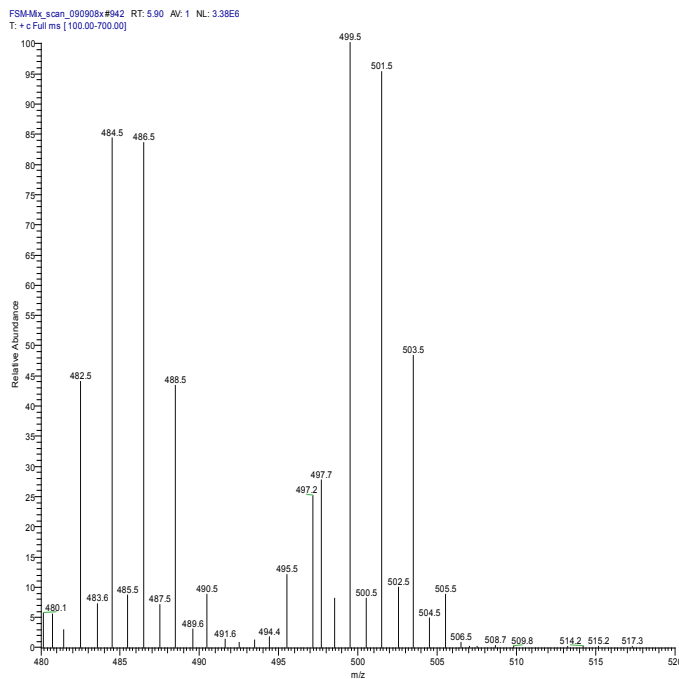
Hexabromocyclododecan



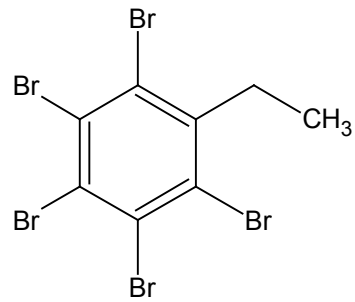
QM 476,4 RM 478,4



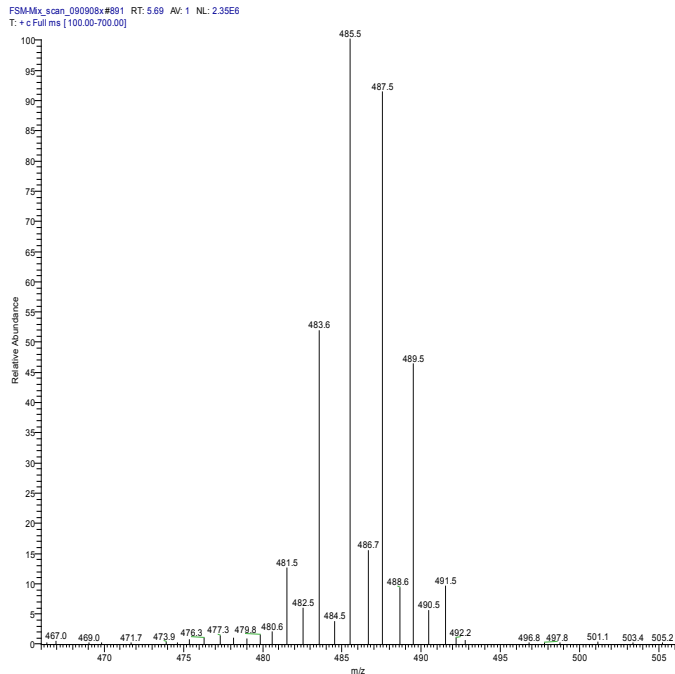
Hexabromocyclohexan



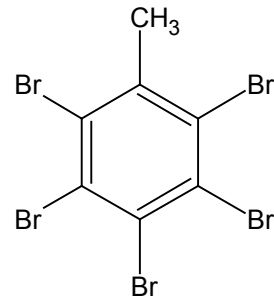
QM 499,5 RM 501,5



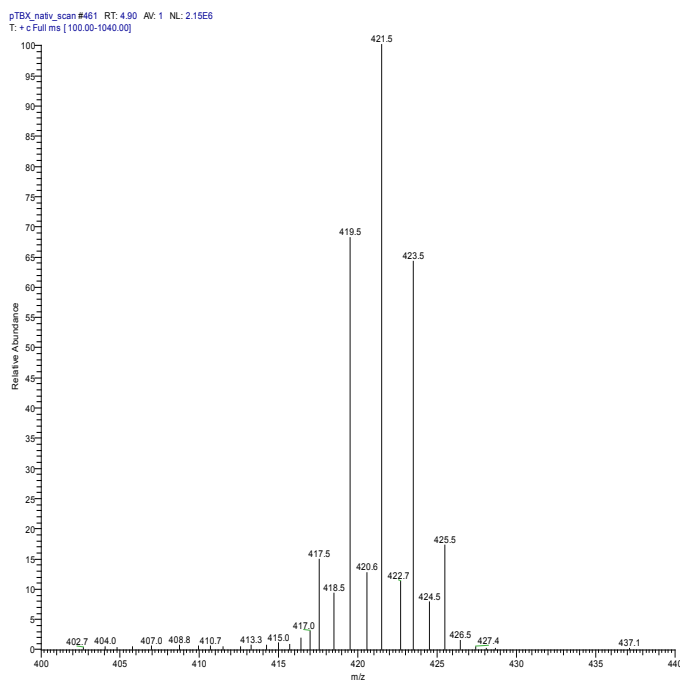
Pentabromomethylbenzol



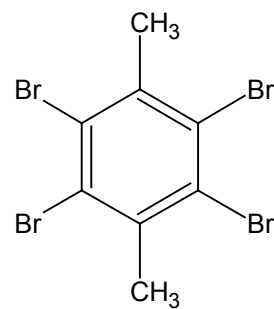
QM 485,5 RM 487,5



Pentabromtoluol



QM 421,5 RM 423,5



Tetrabrom-p-xylool

