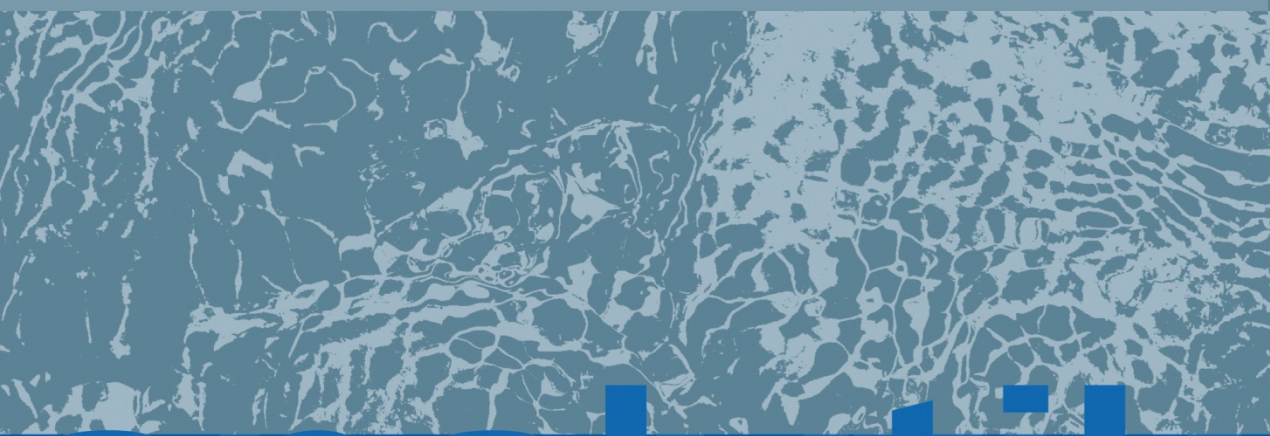




Umweltanalytik von Emerging Pollutants - Methodenentwicklung und atmosphärischer Eintrag

Emerging Pollutants in Luft



analytik



Umweltanalytik von Emerging Pollutants - Methodenentwicklung und atmosphärischer Eintrag

Emerging Pollutants in Luft

Impressum

Umweltanalytik von Emerging Pollutants – Methodenentwicklung und atmosphärischer Eintrag

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
Internet: www.lfu.bayern.de

Bearbeitung/Text/Konzept:

Sabine Kastenhofer, PD Dr. Wolfgang Körner

Redaktion:

Sabine Kastenhofer, PD Dr. Wolfgang Körner

Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

Druck:

Eigendruck der Druckerei Bayerisches Landesamt für Umwelt

Gedruckt auf Papier aus 100 % Altpapier.

Stand:

Oktober 2015

Diese Publikation wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbern oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Publikation nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Publikation zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden. Bei publizistischer Verwertung – auch von Teilen – wird um Angabe der Quelle und Übersendung eines Belegexemplars gebeten.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die Broschüre wird kostenlos abgegeben, jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt. Diese Broschüre wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



BAYERN | DIREKT ist Ihr direkter Draht zur Bayerischen Staatsregierung. Unter Tel. 089 122220 oder per E-Mail unter direkt@bayern.de erhalten Sie Informationsmaterial und Broschüren, Auskunft zu aktuellen Themen und Internetquellen sowie Hinweise zu Behörden, zuständigen Stellen und Ansprechpartnern bei der Bayerischen Staatsregierung.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	5
1 Einleitung	8
2 Bromierte Flammschutzmittel	10
2.1 Untersuchte Substanzen	10
2.2 Instrumentelle Analytik	12
2.2.1 Geräteparameter für die Analytik von bromierten Flammschutzmitteln	13
2.2.2 Geräteparameter für die HBCD- und BTBPE-Analytik	15
2.2.3 Massen für die GC-MS-Analytik	16
2.2.4 Kalibrierlösungen	17
2.3 Probenahme	18
2.3.1 Geräte und Materialien	18
2.3.2 Reinigung der Polyurethan-Schäume und Glasfaserfilter	18
2.3.3 Durchführung der Probenahme	19
2.4 Probenaufarbeitung	19
2.4.1 Extraktion	19
2.4.2 Clean-up	20
3 Dechlorane	21
3.1 Dechlorane Plus	21
3.2 Dechlorane 602, 603, 604	21
3.3 Untersuchte Substanzen	22
3.4 Instrumentelle Analytik	23
3.4.1 Geräteparameter	23
3.4.2 Massen und Retentionszeiten für die GC-MS-Analytik	24
3.4.3 Kalibrierlösungen	25
3.5 Probenahme	25
3.6 Probenaufarbeitung	25
4 Phosphororganische Verbindungen	26
4.1 Untersuchte Substanzen	26
4.2 Instrumentelle Analytik	27

4.2.1	Geräteparameter	28
4.2.2	Massen und Retentionszeiten für die GC-MS-Analytik	29
4.2.3	Kalibrierlösungen	30
4.3	Probenahme	31
4.3.1	Geräte und Materialien	31
4.3.2	Reinigung der Polyurethan-Schäume und Glasfaserfilter	31
4.3.3	Durchführung der Probenahme	32
4.4	Probenaufarbeitung	32
4.4.1	Extraktion	32
4.4.2	Clean-up	33
5	Ergebnisse und Diskussion	34
5.1	Bromierte Flammschutzmittel in Innenraumluft	34
5.2	Bromierte Flammschutzmittel in Außenluft	35
5.2.1	Betriebshof LfU Augsburg	36
5.2.2	Luftmessstation Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Straße	37
5.3	Dechlorane in Außenluft	44
5.4	Phosphororganische Verbindungen (POV)	47
5.4.1	Wiederfindungsversuche	47
5.4.2	Immissionsproben	48
5.4.3	Immissionsproben mit erweiterter Probenaufarbeitung	49
6	Zusammenfassung und Ausblick	53
7	Literatur	55
8	Danksagung	59
9	Anhang	60

Kurzfassung

In diesem Projekt wurden Luftproben gesammelt und auf neue bromierte sowie chlorierte Flammschutzmittel und phosphororganische Verbindungen (POV) mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) analysiert.

Eine entsprechende Methode zur Bestimmung bromierter Flammschutzmittel war am LfU bereits etabliert, musste jedoch für die niedrigen zu erwartenden Gehalte in Außenluft im Rahmen dieses Projektes angepasst und optimiert werden. Bei den neuen bromierten Flammschutzmitteln handelt es sich um Hexabrombenzol (HBB), Pentabromtoluol (PBT), Pentabromethylbenzol (PBEB), Tetrabrom-p-xylol (p-TBX), Decabromdiphenylethan (DBDPE) und 1,2-Bis[2,4,6-tribromphenoxy]ethan (BTBPE). Die Proben wurden außerdem auch auf polybromierte Diphenylether (PBDE) und Hexabromcyclododecan (HBCD) untersucht, da diese Substanzen mit dem gleichen Analyseverfahren bestimmt werden können.

Im Dezember 2010 wurden im Betriebshof des LfU Augsburg Kleinfiltergeräte betrieben. Die Probenkassettensätze wurden mit einem Glasfaserfilter und zwei Polyurethanschäumen bestückt, um sowohl die an Feinstaubpartikeln adsorbierten als auch die in der Gasphase vorliegenden schwerflüchtigen organischen Spurenstoffe zu erfassen. Das in 14 Tagen gesammelte Luftvolumen betrug zwischen 562 m³ und 862 m³. In zwei der drei Proben war nur HBCD quantifizierbar (1,0 bzw. 1,5 pg/m³), alle anderen Substanzen lagen unter der Bestimmungsgrenze (0,06 bis 17 pg/m³). Um das von der VDI-Richtlinie 2464 Blatt 3 empfohlene Luftvolumen von 1000 – 3000 m³ zu erreichen und damit niedrigere Bestimmungsgrenzen zu erzielen, musste der Probenahmezeitraum verlängert werden. Aufgrund der Feinstaubbelastung der Filter soll die Probenahmedauer allerdings 21 Tage nicht überschreiten. Deshalb wurde zuerst eine Zwei- und im Anschluss daran eine Drei-Wochen-Probe mit jeweils einer Feldblindwertprobe genommen. Die beiden Proben wurden im Labor zu einer Fünf-Wochen-Probe vereinigt. Dabei konnten jeweils die vier Polyurethan-Schäume und zwei Glasfaserfilter zusammen extrahiert werden.

Aufgrund der eingeschränkten freien Anströmbarkeit wurden die Kleinfiltergeräte im LfU-Betriebshof nur bis Anfang Juni 2011 betrieben. Im März 2011 wurden zwei Kleinfiltergeräte auf dem Dach der Luftmessstation am LfU Augsburg in Betrieb genommen. Um die Belastung der Luft mit bromierten Flammschutzmitteln im städtischen Hintergrund durchgängig über einen längeren Zeitraum und abhängig von der Jahreszeit zu erfassen, wurden die Kleinfiltergeräte auf der Luftmessstation über einen Zeitraum von einem Jahr bis März 2012 betrieben.

Die in diesem Zeitraum gemessenen Jahresmittelwerte betragen 0,22 pg/m³ (BTBPE), 0,26 pg/m³ (HBB), 0,06 pg/m³ (PBEB), 0,60 pg/m³ (PBT), 0,06 pg/m³ (p-TBX), 2,2 pg/m³ (DBDPE), 6,9 pg/m³ (Summe HBCD), 2,1 pg/m³ (DecaBDE) und 1,7 pg/m³ (Summe PBDE-Kongenerne 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183). Bei den etwas flüchtigeren Stoffen wie z. B. PBT ist meist ein klarer jahreszeitlicher Unterschied erkennbar (im Sommer höhere Konzentrationen als im Winter), bei den sehr schwerflüchtigen, hochbromierten Stoffen mit hoher Molekülmasse wie z. B. DBDPE und HBCD ist dieser Trend dagegen nicht zu beobachten. Einige bromierte Flammschutzmittel sind inzwischen durch internationale Vorschriften teilweise streng reguliert. Die hier erzielten methodischen Fortschritte können dazu beitragen, den Ausstieg aus problematischen Verwendungen dieser Stoffgruppe wissenschaftlich nachvollziehbar zu begleiten.

Neben bromierten Flammschutzmitteln wurden auch chlorierte Flammschutzmittel, die sog. Dechlorane, untersucht. Im Rahmen einer Diplomarbeit zum Thema „Dechlorane in der Umwelt – Untersuchungen zu Quellen, atmosphärischer Verbreitung und Akkumulation in Bayern“ wurden die an der Luftmessstation am LfU Augsburg gesammelten Luftproben mit dem gleichen Verfahren wie für die oben erwähnten bromierten Flammschutzmittel aufgearbeitet und zusätzlich mit GC-MS auch auf De-

chlorane analysiert. Zu dieser Stoffgruppe gehören Dechlorane Plus (DP; syn- und anti-Isomer) und die Dechlorane 602, 603 und 604.

Die Jahresmittelwerte betragen 0,66 pg/m³ (DP syn), 1,2 pg/m³ (DP anti) und 1,8 pg/m³ (Summe DP). Diese Ergebnisse können auf die häufige Verwendung von Dechlorane Plus als additives Flamm- schutzmittel in Kunststoffen zurückgeführt werden und sind vergleichbar mit Messwerten aus anderen Regionen Europas. Durch Diffusion gelangen diese Stoffe aus den Kunststoffmaterialien in die Umge- bungsluft und werden auf dem Luftweg weiträumig in der Umwelt verbreitet. Dieser atmosphärische Ferntransport hat zur Folge, dass die Stoffe inzwischen selbst in entlegenen Regionen nachgewiesen werden können. Derzeit ist offen, welche Folgen deren Verbreitung in der Umwelt hat. Die hier entwi- ckelten Methoden könnten dazu beitragen, eine Datengrundlage zu schaffen, mit deren Hilfe die Ent- wicklung in Zukunft angemessen begleitet werden kann.

Einige ausgewählte Luftproben wurden auch auf die Dechlorane 602, 603 und 604 analysiert, die aber in keiner dieser Proben nachweisbar waren. Die Bestimmungsgrenzen betragen 0,02 – 0,27 pg/m³ (Dec 602), 0,01 – 0,09 (Dec 603) und 0,04 – 0,22 pg/m³ (Dec 604).

Eine weitere wichtige Aufgabe im Rahmen dieses Projektes war die Entwicklung einer Multimethode für die Bestimmung von phosphororganischen Verbindungen (POV) in Außenluft. Folgende zehn Sub- stanzen wurden untersucht: Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP), Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP), Tris(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP), Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat (TDCPP), Triphenylphosphat (TPP), Tri-n-butylphosphat (TnBP), Tri-iso-butylphosphat (TiBP), Tris(2-ethylhexyl)-phosphat (TEHP), 2-Ethylhexyldiphenylphosphat (EHDP) und Trikresylphosphat (TCP).

Im ersten Schritt wurde eine instrumentelle Bestimmungsmethode mit GC-MS etabliert. Da zu Beginn des Projektes für die Analytik der POV nur zwei deuterierte interne Standards zur Verfügung standen, hatte dies für einige Substanzen starke Schwankungen der Responsefaktoren zur Folge. Erst seit 2013 sind weitere isopenmarkierte POV-Standards kommerziell verfügbar, darunter auch ¹³C- markierte. Die Kalibrierlösung konnte somit um zwei weitere Standards ergänzt werden, deuteriertes TPP wurde durch ¹³C-TPP ersetzt. Alle Substanzen zeigten anschließend bei der GC-MS-Analytik ei- ne relative Standardabweichung der Responsefaktoren von unter 8 %. Im nächsten Schritt wurden mit Standardlösungen Wiederfindungsversuche zur beschleunigten Lösemittelextraktion (ASE) und Ex- traktreinigung (clean-up) an 4 g Kieselgel, deaktiviert mit 10 % Wasser, durchgeführt. Die mittleren Wiederfindungsraten (n = 3) lagen bei 162 % (TiBP), 107 % (TnBP), 75 % (TCEP), 217 % (TCPP), 123 % (TDCPP), 93 % (TPP), 30 % (EHDP), 70 % (TBEP), 87 % (TEHP) und 29 % (TCP).

Das entwickelte Analyseschema wurde anschließend bei Immissionsproben von der Luftmessstation am LfU Augsburg angewandt. Hierbei stellte sich heraus, dass die Menge an deaktiviertem Kieselgel nicht groß genug war, um die Extrakte ausreichend zu reinigen.

Weitere Luftproben wurden mit einem Gemisch aus n-Hexan/Dichlormethan-(1:1) extrahiert, um durch die Reduzierung der Polarität des Extraktionsmittels die Matrixbelastung der Extrakte zu verringern. Die Kieselgel-Säule zur Extraktreinigung wurde von 4 g auf 10 g deaktiviertes Kieselgel vergrößert. Anschließend wurde eine Gelpermeationschromatographie an Bio-Beads S-X3 und schließlich noch einmal eine Säule mit 10 g deaktiviertem Kieselgel durchgeführt. Mit diesem erheblich erweiterten, aufwändigen Extraktreinigungsverfahren waren nun die meisten POV in Luftproben quantifizierbar, wenngleich teilweise mit hohen Bestimmungsgrenzen.

In Luftproben von vier zweiwöchigen Probenahmen in 2012 und 2013 an der Luftmessstation LfU Augsburg wurde TCEP (5,3 – 85 pg/m³), TPP (20 – 139 pg/m³) und TCP (19 – 166 pg/m³) jeweils im mittleren pg/m³-Bereich, TCPP (353 – 2340 pg/m³) bis in den unteren ng/m³-Bereich gefunden. Die Konzentrationen der gefundenen phosphororganischen Verbindungen lagen also zwei bis drei Grö-

ßenordnungen höher als die am gleichen Standort 2011/12 gemessenen Gehalte der polybromierten Flammschutzmittel und von Dechlorane Plus. Die wahrscheinliche wesentliche Ursache für die höheren Konzentrationen sind die höheren Dampfdrücke der phosphororganischen Verbindungen im Vergleich zu den halogenierten Flammschutzmitteln. Die Ergebnisse bestätigen Befunde mit Luftproben, die 2010 von Möller et al. an Deck eines Schiffes auf der Nordsee genommen wurden.

Die ersten Ergebnisse zeigen, dass offensichtlich eine erhebliche diffuse Ausbreitung der genannten vier POV in der Umwelt auf dem Luftwege stattfindet. Diese POV sind somit als emerging pollutants anzusehen. Aufgrund ihrer Verwendung in großen Mengen als Additive (Flammschutzmittel, Weichmacher) in Kunststoffen gibt es eine Vielzahl von Quellen für die diffuse Freisetzung dieser Substanzen aus den entsprechenden Materialien und Produkten. Erste Maßnahmen wurden bereits getroffen, nachdem TCEP auf die Liste der nach REACH zulassungspflichtigen Stoffe aufgenommen wurde. Eine weitere Umweltbeobachtung dieser Stoffgruppe ist daher zumindest aus Vorsorgegründen sinnvoll.

Die durch dieses Projekt weiterentwickelten Methoden könnten dazu beitragen, mögliche Risiken der untersuchten Stoffgruppen frühzeitig zu erkennen und ggf. notwendige Maßnahmen wissenschaftsbasiert zu begleiten. Erste Hinweise auf mögliche Umweltrisiken wurden insbesondere für POV gefunden, die der Gruppe der emerging pollutants zugeordnet werden können. Insgesamt wurden mit den hier erzielten Ergebnissen vorsorglich Voraussetzungen geschaffen, die wesentlich dazu beitragen können, mögliche Risiken, die von den untersuchten Stoffgruppen in Zukunft ausgehen könnten, zu bewältigen.

1 Einleitung

Da die meisten der aktuell produzierten Chemikalien bereits vor 1981 auf den Markt kamen (sog. „Altstoffe“), mussten sie aufgrund des bis 2007 in der EU geltenden Chemikalienrechts bisher nicht auf ihre umweltrelevanten und (öko)toxikologischen Eigenschaften untersucht werden. In den letzten Jahren ist insbesondere im europäischen und nordamerikanischen Raum durch systematische Untersuchungen und zufällige Funde für verschiedene organische Altstoffe ihr Vorkommen in der aquatischen Umwelt und damit ihre unerwünschte Persistenz nachgewiesen worden. Eine Übersicht findet sich z. B. bei Richardson [1]. Aufgrund des erst in jüngster Zeit erwachten Interesses von Umweltforschung und Umweltpolitik werden diese Chemikalien auch als „emerging pollutants“ bezeichnet. Aufgrund ihrer vielfältigen Verwendung gelangen diese Stoffe überwiegend auf diffusen Wegen in die Umwelt. Bisher gibt es jedoch noch kaum systematische Untersuchungen zu emerging pollutants in der Luft und zu ihrer atmosphärischen Deposition und Akkumulation in der terrestrischen Umwelt.

Im Rahmen des Projekts „Umweltanalytik von emerging pollutants – Methodenentwicklung und atmosphärischer Eintrag“ sollten deshalb Probenahme- und Analysenmethoden zur Bestimmung von neuen persistenten organischen Spurenstoffen in Luft entwickelt und angewandt werden. Aufgrund ihrer z. T. hohen Persistenz in der Umwelt wurde zunächst der Schwerpunkt auf die Untersuchung von neuen bromierten und phosphororganischen Flammschutzmitteln gelegt. Unter dem Begriff Flammschutzmittel versteht man eine Vielzahl anorganischer und organischer Verbindungen, deren Zweck es ist, die Entzündbarkeit von Materialien herabzusetzen und die Ausbreitung der Flammen zu verzögern. Flammschutzmittel können chemisch an das Polymer gebunden oder – wie in den meisten Fällen – dem Material additiv zugesetzt werden. Letzteres hat den Nachteil, dass es sowohl bei der Produktion als auch bei der Verwendung und Entsorgung zu diffusen Emissionen kommt. [2 - 5]

Zu den bislang verwendeten bromierten Flammschutzmitteln zählen die polybromierten Diphenylether (PBDE), die hauptsächlich in Elektro- und Elektronikgeräten, aber auch in Dämmschäumen auf Kunststoffbasis, Matratzen und Polstermöbeln eingesetzt werden. Die ubiquitäre Verbreitung von PBDE in der Umwelt und die Einstufung als PBT-Stoff (Persistenz, Bioakkumulation, Toxizität) haben dazu geführt, dass seit 2004 die technischen Gemische Penta- und Octabromdiphenylether in der EU nur noch mit max. 0,1 Gewichtsprozenten in Stoffen und Zubereitungen enthalten sein dürfen. Im Mai 2009 wurden diese Stoffe auch in die „Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)“ aufgenommen. Die Richtlinie 2011/65/EG, die die RoHS-Richtlinie ersetzt und die in Deutschland zum 02.01.2013 in nationales Recht umgesetzt werden musste, schreibt zudem vor, dass nur mit wenigen Ausnahmen keine Elektro- und Elektronikgeräte in der EU in Verkehr gebracht werden dürfen, die mehr als 0,1 Gewichtsprozent polybromiertes Biphenyl (PBB) oder PBDE, einschließlich DecaBDE, enthalten. Am 19.12.2012 wurde DecaBDE als besonders besorgniserregender Stoff auf die Kandidatenliste für eine Zulassungspflicht nach Art. 59 Abs. 1 der REACH-Verordnung gesetzt. DecaBDE wird in der Umwelt unter dem Einfluss von Sonnenlicht zu den niedriger bromierten PBDE transformiert, die in technischen PentaBDE und OctaBDE enthalten sind. [6 – 9; 32 – 34]

Hexabromcyclododecan (HBCD) wird in Gehäusen von Elektro- und Elektronikgeräten, aber hauptsächlich in Dämmstoffen aus geschäumtem Polystyrol verwendet. HBCD wird als PBT-Stoff bewertet und wurde im Februar 2011 als zulassungspflichtiger Stoff in den Anhang XIV der REACH-Verordnung aufgenommen. Zeitlich befristete Ausnahmen für Herstellung und Verwendung in der EU sind nur dann möglich, wenn bis August 2014 Zulassungen bei der Europäischen Chemikalienbehörde in Helsinki beantragt werden. Im Mai 2013 wurde schließlich bei der 6. Vertragsstaatenkonferenz in Genf mit der Aufnahme in die POP-Konvention ein weltweites Herstellungs- und Anwendungsverbot für HBCD beschlossen. [4; 10; 20]

Um den weltweit steigenden Bedarf an Flammschutzmitteln decken zu können, werden ca. 75 „neue“ bromierte Flammschutzmittel eingesetzt, über deren Vorkommen in der Umwelt und Auswirkungen auf

Mensch und Ökosysteme aber erst wenig bekannt ist. Zu diesen Verbindungen gehören Pentabromtoluol (PBT), Hexabrombenzol (HBB), Pentabrommethylbenzol (PBEB), Tetrabrom-p-xylool (p-TBX), Decabromdiphenylethan (DBDPE) und 1,2-Bis[2,4,6-tribromphenoxy]ethan (BTBPE). [11]

Im Jahr 2006 erschien die erste Studie zum Nachweis des chlorierten Flammschutzmittels Dechlorane Plus in der Umwelt in Außenluft, Fisch und Sediment. In dieser Studie wird deutlich, dass dieser Stoff weiträumig verbreitet ist und sich in der biotischen und abiotischen Umwelt anreichert. [21] Ebenfalls zur Gruppe der Dechlorane gehören Dechlorane 602, 603 und 604. Im Gegensatz zu Dechlorane Plus existieren zu diesen Verbindungen allerdings weder Daten zum Produktionsort noch zur Verwendung. [22]

Eingesetzt wird Dechlorane Plus in Computern und Fernsehern in Kabelummantelungen, Hartplastikverkleidungen und Steckverbindungen aus Hartplastik. Der Massenanteil im Kunststoff beträgt dabei bis zu 35%. [23]

Neben polybromierten Substanzen kommen oft auch phosphororganische Verbindungen (POV) wie Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat (TCPP), Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) oder – als halogenfreie Variante – Triphenylphosphat (TPP) zum Einsatz. Die Derivate der Phosphorsäure können unterschiedlich substituiert sein (Alkylrest, halogener Alkylrest, Aromat). Phosphororganische Verbindungen sind industriell hergestellte Chemikalien, die als Flammschutzmittel (hauptsächlich halogenierte Verbindungen) oder Weichmacher (hauptsächlich halogenfreie Verbindungen) in verschiedenen Produkten (Synthesekautschuk, Weich-PVC, Polyurethan-Schäume) oder als Entschäumer in Hydraulikflüssigkeiten eingesetzt werden.

Den meisten Produkten werden phosphororganische Verbindungen additiv zugesetzt. Dies hat zur Folge, dass die Stoffe durch Verflüchtigung, Abrieb oder Ablösung leicht aus dem Material in die Umwelt gelangen können. Aufgrund ihres breit gefächerten Einsatzgebietes und der diffusen Freisetzung sind einige POV in der aquatischen Umwelt ubiquitär nachweisbar. In der Westerschelde (Niederlande) wurden POV in hohen Konzentrationen u. a. in Zooplankton, Hering, Kiemenringelwurm, Herzmuschel, Krabbe und Flunder, aber auch in Sediment und Schwebstoffen nachgewiesen. [12; 35; 37]

Für 2004 wurde ein weltweiter Verbrauch von 209.000 Tonnen (Verwendung als Flammschutzmittel) angegeben. Aufgrund der Verwendung von Organophosphaten als Ersatzstoffe für bromierte Flammschutzmittel werden das Produktionsvolumen und der Verbrauch an POV in den nächsten Jahren vermutlich stark ansteigen. [12; 35]

Für phosphororganische Verbindungen sind diverse toxische Wirkungen wie Hautreizung, Karzinogenität, Dermatitis und Neurotoxizität bekannt. Von den Stoffen ist bekannt, dass sie ziemlich stabil sind und v. a. die chlorierten Verbindungen zeigen hohe Persistenz, trotz des mäßigen Potentials für Bioakkumulation und –magnifikation aufgrund der relativ niedrigen $\log K_{OW}$ -Werte (<5 für die meisten Stoffe). [35]

Im Jahr 2007 lag der Anteil an bromierten Flammschutzmitteln bzw. chlorierten organischen Phosphorverbindungen am gesamten Verbrauch weltweit bei 34% bzw. 10% und europaweit bei 15% bzw. 16%. [5]

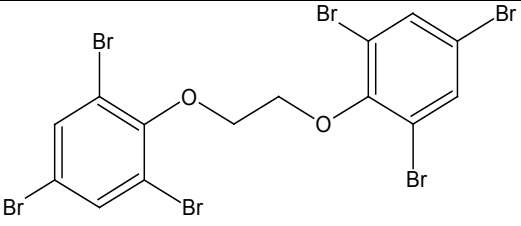
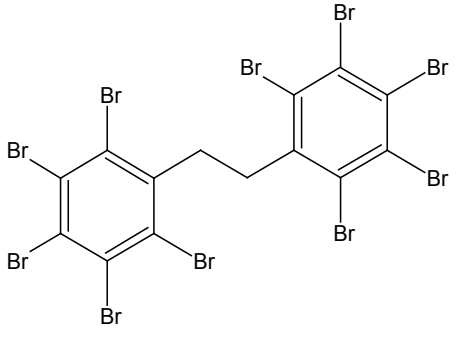
2 Bromierte Flammschutzmittel

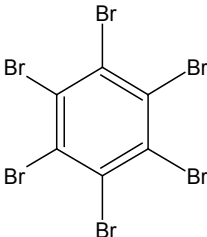
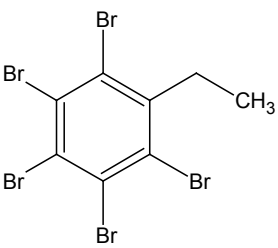
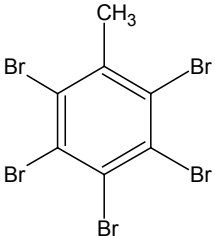
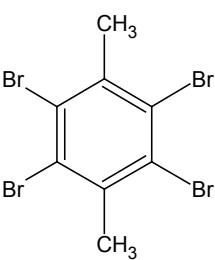
Zu Beginn dieses Projektes waren die Methoden für die gemeinsame Bestimmung von acht polybromierten Diphenylethern (PBDE), Hexabromcyclohexan (HBCD) und weiterer, neuer bromierter Flammschutzmittel (BTBPE, HBB, PBT, PBEB, p-TBX und DBDPE) in festen Umweltmatrices am LfU bereits etabliert. Von den PBDE werden dabei acht Hauptkongenere bestimmt: BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 und 209. HBCD wird als Summe der drei Hauptdiastereomere α -, β - und γ -HBCD gemessen. Im Projekt „Medienübergreifende Umweltanalytik verschiedener persistenter polybromierter Flammschutzmittel“ wurden im Juli 2010 über einen Zeitraum von 14 Tagen im LfU-Betriebshof parallel zwei Luftproben gesammelt. Die HBCD-Konzentration lag im unteren pg/m^3 -Bereich, die Gehalte der neuen bromierten Flammschutzmittel lagen im Bereich des Feldblindwertes. [13] Aus diesem Grund sollten im Rahmen des Projektes „Emerging Pollutants in Luft“ die Probenahme- und Analysemethoden zur Bestimmung bromierter Flammschutzmittel in der Luft verbessert werden.

Um die Belastung der Luft mit neuen bromierten Flammschutzmitteln im städtischen Hintergrund mit verbesserten Probenahme- und Analysemethoden zu erfassen, wurden mehrere Medium-Volumensammler an zwei verschiedenen Standorten auf dem Gelände des LfU Augsburg betrieben. Da aus einer vorangegangenen Diplomarbeit [36] bereits erste Ergebnisse zur Belastung der Luft mit PBDE und HBCD vorlagen und diese Substanzen gemeinsam mit den oben genannten sechs neuen bromierten Flammschutzmitteln aus einem Extrakt analysiert werden können, wurden sie ebenfalls bestimmt.

Anmerkung: In diesem Bericht werden die Flammschutzmittel HBB, PBT, PBEB, p-TBX und DBDPE als „FSM-Mix“ bezeichnet.

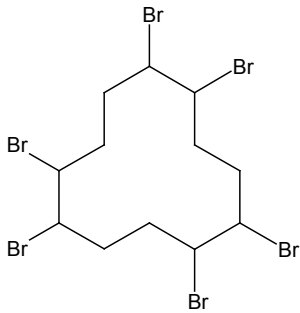
2.1 Untersuchte Substanzen

Strukturformel	Summenformel	Molekülmasse	Verwendung
 <p>1,2-Bis[2,4,6-tribromphenoxy]ethan (BTBPE)</p>	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_6\text{O}_2$	687,6	Thermoplaste, HIPS, ABS-Polymere
 <p>Decabromdiphenylethan (DBDPE)</p>	$\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Br}_{10}$	971,2	HIPS, PA, PP, PS, Textilien

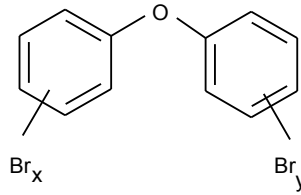
Strukturformel	Summenformel	Molekülmasse	Verwendung
 <p>Hexabromobenzol (HBB)</p>	C_6Br_6	551,5	Elektro-, Elektronikgeräte, PA, PP
 <p>Pentabromomethylbenzol (PBEB)</p>	$C_8H_5Br_5$	500,7	UP, PE, PP, PS, SBR-Latex, Textilien
 <p>Pentabromtoluol (PBT)</p>	$C_7H_3Br_5$	485,6	
 <p>Tetrabrom-p-xylol (p-TBX)</p>	$C_8H_6Br_4$	421,8	

[13]

Neben den neuen bromierten Flammschutzmitteln wurden zusätzlich die Summe der HBCD-Isomere und die acht PBDE-Kongenere BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209 bestimmt.



HBCD



PBDE

2.2 Instrumentelle Analytik

Die Analytik der bromierten Flammschutzmittel erfolgt mit Gaschromatographie gekoppelt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (GC-MS). Bei der Trennsäule handelt es sich um eine unpolare SLB-5ms-Säule von Supelco (Länge 15 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,1 µm).



Abb. 1:
GC-MS-System (Trace-GC gekoppelt
mit DSQ II-MS, beide ThermoFisher
Scientific)

2.2.1 Geräteparameter für die Analytik von bromierten Flammschutzmitteln

Die GC-MS-Analytik der bromierten Flammschutzmittel erfolgte mit am LfU bereits etablierten Methoden.

PBDE können gemeinsam mit HBB, PBEB, PBT, p-TBX und DBDPE mit folgender Methode gemessen werden:

- 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
Transfertemperatur	300°C
Transferdauer	0,8 min
Reinigungsheizrate	14,5°C/s
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) – 20°C/min → 260°C (0 min) - 10°C/min → 300°C (14 min)

- MS-Bedingungen

Transferline	300°C
Ionenquelle	250°C
Ionisation	EI
Detektion	SIM-Modus Verweilzeit pro Masse: 50 ms Zykluszeit: 0,53 s

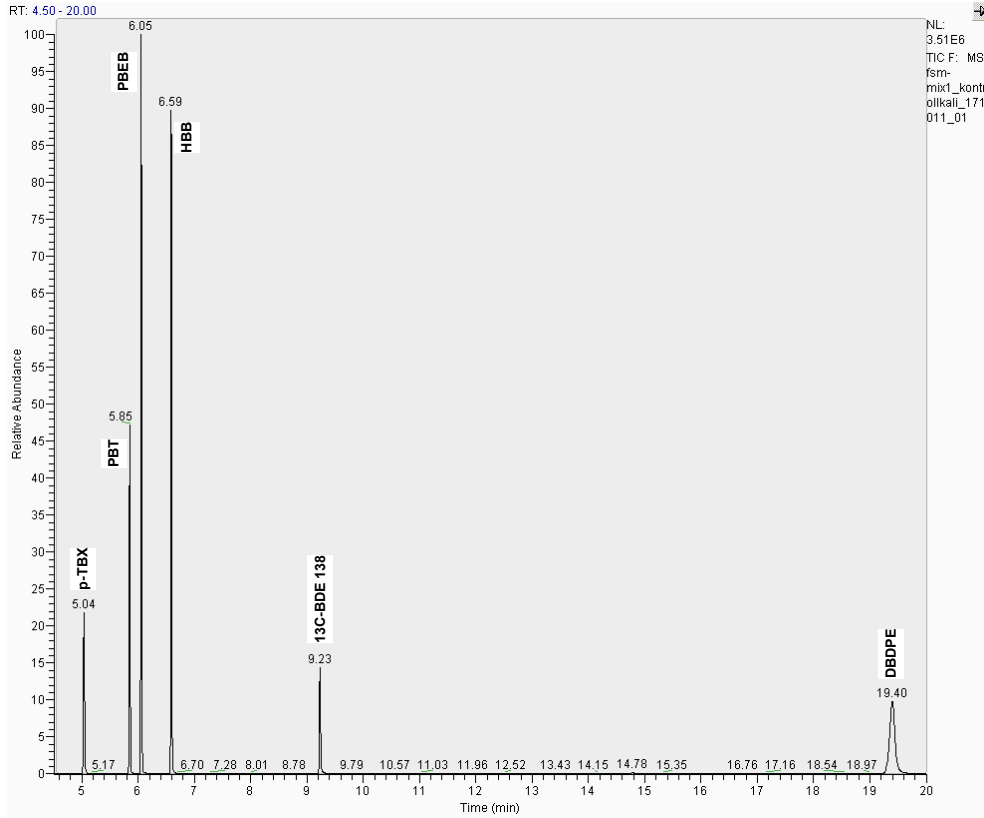


Abb. 2: Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC) der Kalibrierlösung FSM-Mix

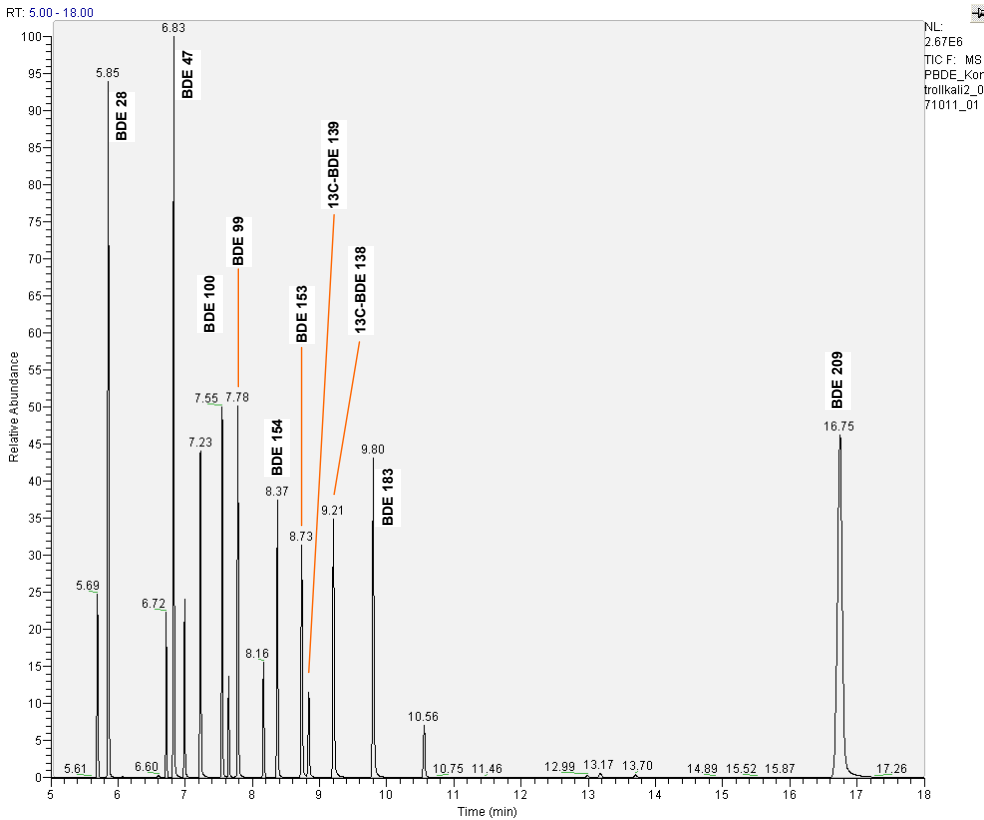


Abb. 3: Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC) der Kalibrierlösung PBDE

2.2.2 Geräteparameter für die HBCD- und BTBPE-Analytik

Mit einer weiteren Methode kann BTBPE zusammen mit HBCD bestimmt 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 Verweilzeit pro Masse: 30 ms Zykluszeit: 0,46 s

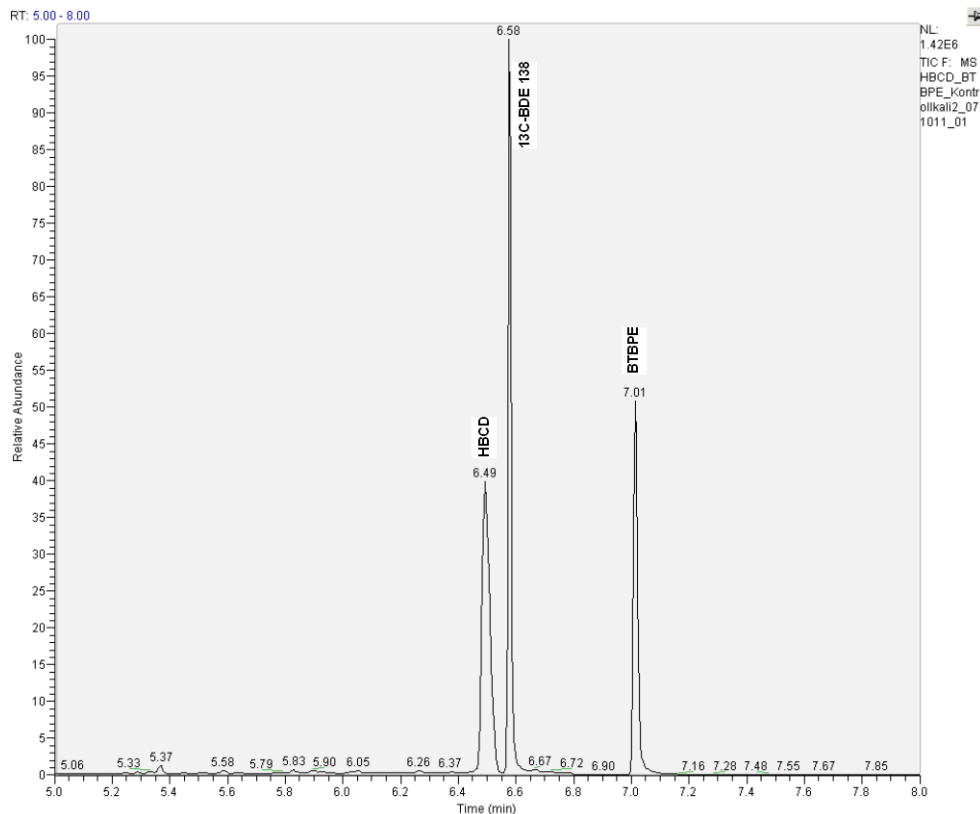


Abb. 4: Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC) der Kalibrierlösung HBCD und BTBPE

2.2.3 Massen für die GC-MS-Analytik

Tab. 1: Verwendete Massen der bromierten Flammschutzmittel für die GC-MS-Analytik

Substanz	Quan Masse	Ratio Masse
¹³ C ₁₂ -BDE 138	655,6	653,6
¹³ C ₁₂ -BDE 139	655,6	653,6
¹³ C ₁₂ -BDE 28	417,8	419,8
BDE 28	405,8	407,8
¹³ C ₁₂ -BDE 47	497,8	495,8
BDE 47	485,6	483,6
¹³ C ₁₂ -BDE 100	575,7	577,7
BDE 100	563,6	565,6
¹³ C ₁₂ -BDE 99	575,7	577,7
BDE 99	563,6	565,6
¹³ C ₁₂ -BDE 154	655,6	653,6
BDE 154	643,5	641,5
¹³ C ₁₂ -BDE 153	655,6	653,6
BDE 153	643,5	641,5
¹³ C ₁₂ -BDE 183	733,5	735,5
BDE 183	721,4	723,4
¹³ C ₁₂ -BDE 209	811,4	809,4
BDE 209	799,3	797,3

a) PBDE

Substanz	Quan Masse	Ratio Masse
¹³ C ₁₂ -BDE 138	655,6	653,6
¹³ C ₆ -HBB	559,5	561,5
p-TBX	421,7	423,7
PBT	485,6	487,6
PBEB	499,6	501,6
HBB	549,5	547,5
¹³ C ₁₄ -DBDPE	985,3	983,3
DBDPE	971,2	969,2

b) FSM-Mix

Substanz	Quan Masse	Ratio Masse
¹³ C ₁₂ -BDE 138	655,6	653,6
¹³ C ₁₂ -γ-HBCD	331,0	329,0
α-,β-,γ-HBCD	319,0	317,0
¹³ C ₁₂ -BTBPE	699,2	697,2
BTBPE	687,3	685,3

c) HBCD und BTBPE

2.2.4 Kalibrierlösungen

Die Ermittlung der Responsefaktoren (RF) erfolgt beim FSM-Mix durch Dreifachmessung derselben Lösung, wobei $^{13}\text{C}_6$ -HBB als interner Standard sowohl für HBB als auch für p-TBX, PBT und PBEB verwendet wird. Die RF-Werte für BTBPE und HBCD bzw. der PBDE werden über eine Dreipunktka-librierung mit Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen der nativen Substanzen ermittelt.

$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138 dient in allen Kalibrierlösungen als Wiederfindungsstandard. Der Probenahmestandard $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 139 ist ausschließlich in der PBDE-Kalibrierlösung enthalten.

a) Kalibrierlösung FSM-Mix in Toluol

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

b) Kalibrierlösungen HBCD und BTBPE in Toluol

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

c) Kalibrierlösungen PBDE in Toluol

Substanz	Konzentration [ng/ μL]		
	Kali 1	Kali 2	Kali 3
$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138	0,5	0,5	0,5
$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 139	0,5	0,5	0,5
$^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE je Kongener	0,5	0,5	0,5
$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 209	5,0	5,0	5,0
PBDE je Kongener	0,05	0,25	0,5
BDE 209	0,2	1,0	2,0

2.3 Probenahme

Für die Luftprobenahme mit Kleinfiltergeräten wurden entsprechend der VDI-Richtlinie 2464 Blatt 3 [14] die Probenahmekartuschen mit einem Glasfaserfilter und zwei Polyurethanschäumen bestückt, um sowohl die an Feinstaubpartikel adsorbierten als auch die in der Gasphase vorliegenden schwerflüchtigen organischen Spurenstoffe zu erfassen.

2.3.1 Geräte und Materialien

Für die Probenahme wurden Kleinfiltergeräte (Ingenieurbüro Sven Leckel, Berlin) eingesetzt und im ungeregelten Modus betrieben. Die durchschnittliche Sammelrate betrug dabei 2,6 m³/h.

Die verwendeten Polyurethan-Schäume (Klaus Ziemer GmbH, Langerwehe) haben eine Höhe von 60 mm und einen Durchmesser von 50 mm.

Bei den Glasfaserfiltern handelt es sich um „Glass-Microfibre Discs“ (Munktell & Filtrak GmbH, Bärenstein) mit einem Durchmesser von 50 mm.

2.3.2 Reinigung der Polyurethan-Schäume und Glasfaserfilter

Vor der Probenahme wurden die verwendeten Polyurethan-Schäume (PU-Schäume) und Glasfaserfilter sorgfältig gereinigt, um die Verfahrensblindwerte möglichst gering zu halten.

Die Reinigung der Schäume erfolgte mittels beschleunigter Lösemittlextraktion (ASE = accelerated solvent extraction) zuerst mit Toluol (zwei Durchgänge) und anschließend mit Aceton. Die gereinigten Schäume wurden in Alufolie eingewickelt und im Kühlschrank aufbewahrt.

ASE-Methoden für die Reinigung der PU-Schäume:

1. Toluol

Druck	Temperatur	Zyklen	Aufheizdauer	Haltezeit	Spülmenge	Spüldauer
100 bar	120°C	3	6 min	5 min	50%	300 s

2. Aceton

Druck	Temperatur	Zyklen	Aufheizdauer	Haltezeit	Spülmenge	Spüldauer
100 bar	80°C	2	5 min	5 min	60%	300 s

Die Glasfaserfilter wurden für jeweils 30 Minuten im Ultraschallbad mit Toluol – Toluol – Aceton gereinigt und an der Luft im Abzug getrocknet. Anschließend wurden die Filter für 7 Stunden bei 450°C ge-
glüht. Aufbewahrt wurden die Filter in einer Petrischale mit Glasdeckel und umwickelt mit Alufolie.

2.3.3 Durchführung der Probenahme

Vor Beginn der Probenahme wurden auf den dem Filter zugewandten PU-Schaum 20 µL einer Lösung von $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 139 (0,5 ng/µL) gegeben, wobei der Probenahmestandard an verschiedenen Stellen in den Schaum injiziert wurde. Die fertigen Probenahmekartuschen wurden in Alufolie gewickelt und bis zur Ausbringung im Kühlschrank aufbewahrt.

Zusätzlich zu den Proben wurde auch eine Feldblindwertprobe vorbereitet, die aus denselben Probenahmematerialien besteht. Eine Feldblindwertprobe wird in gleicher Weise wie eine reale Probe gewonnen, jedoch wird keine Luft durch die Kartusche gesaugt. Während der Ausbringung der Proben wurde die Kartusche der Feldblindwertprobe nur solange der Umgebungsluft ausgesetzt, bis der Wechsel der Probenahmekartuschen abgeschlossen war. Anschließend wurde die Feldblindwertprobe wieder in Alufolie gewickelt und bis zur Extraktion im Kühlschrank aufbewahrt.

Nach Beendigung einer Probenahme wurde die Probenahmedauer und das durch die Kartusche geleitete Luftvolumen notiert. Die Kartuschen wurden in Alufolie gewickelt und bis zur Extraktion im Kühlschrank aufbewahrt.

2.4 Probenaufarbeitung

2.4.1 Extraktion

Die Extraktion der PU-Schäume und Glasfaserfilter erfolgte mittels beschleunigter Lösemittelextraktion (ASE 300, 100 mL Zellen, Fa. Dionex). Dabei konnten vier PU-Schäume und zwei Glasfaserfilter zusammen in einer ASE-Zelle extrahiert werden. Als Extraktionsmittel wurde ein Lösemittelgemisch aus Aceton und n-Hexan im Verhältnis 1:1 (V:V) verwendet.

Vor der Extraktion wurden folgende ^{13}C -markierten Standards an verschiedenen Stellen in einen PU-Schaum injiziert:

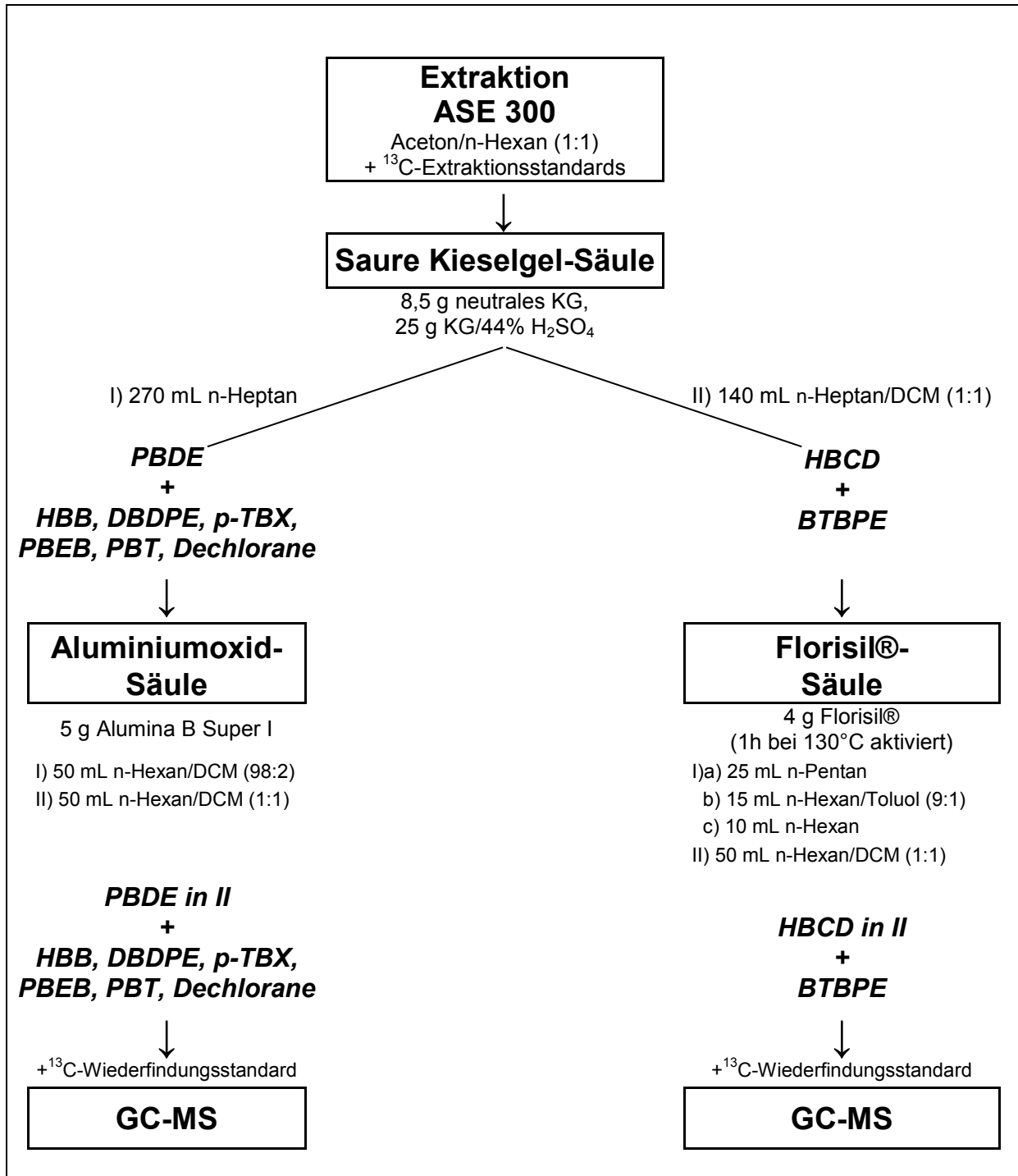
Bezeichnung	Komponenten	Menge
HBCD	$^{13}\text{C}_{12}$ -γ-HBCD	50 ng
PBDE-Mix	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209	Jeweils 10 ng; 50 ng für $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 209
FSM-Mix	$^{13}\text{C}_6$ -HBB, $^{13}\text{C}_{12}$ -BTBPE, $^{13}\text{C}_{14}$ -DBDPE	10 ng für $^{13}\text{C}_6$ -HBB; 50 ng für $^{13}\text{C}_{12}$ -BTBPE und $^{13}\text{C}_{14}$ -DBDPE

Für die Extraktion wurden folgende Parameter eingestellt:

Druck	Temperatur	Zyklen	Aufheizdauer	Haltezeit	Spülmenge	Spüldauer
100 bar	80°C	5	5 min	5 min	60%	300 s

2.4.2 Clean-up

Die Reinigung und Fraktionierung der Extrakte (clean-up) erfolgte nach folgendem Schema [13]:



DCM = Dichlormethan

Abb. 5: Probenaufarbeitungsschema für die Analytik von bromierten Flammschutzmitteln und Dechloranen in Luftproben [13; 30]

Am Ende wurden die gereinigten Extraktfraktionen im Vakuumkonzentrator auf ca. 30 µL eingengt. Als Wiederfindungsstandard wurden 20 µL einer Lösung von ¹³C₁₂-BDE 138 (0,5 ng/µL) zugegeben.

3 Dechlorane

3.1 Dechlorane Plus

Bei Dechlorane Plus (DP) handelt es sich um ein chloriertes Flammschutzmittel, das den Materialien additiv zugesetzt wird. Es existieren zwei Isomere (syn und anti), wobei in technischen Gemischen das anti- und syn-Isomer etwa im Verhältnis 3:1 vorliegen. Wie auch die bromierten Flammschutzmittel ist Dechlorane Plus schwerflüchtig, besitzt aber im Gegensatz zu diesen eine höhere Photostabilität. Eingesetzt wird das Flammschutzmittel in Computern und Fernsehern in Kabelummantelungen, Hartplastikverkleidungen und Steckverbindungen aus Hartplastik. Der Massenanteil im Kunststoff beträgt dabei bis zu 35%. [22; 23]

Weltweit sind nur zwei Produktionsstandorte bekannt: Im Gebiet der Großen Seen in Nordamerika und an der Ostküste von China. Die erste Studie zum Nachweis von Dechlorane Plus in Nordamerika in der Umwelt in Außenluft, Fisch und Sediment wurde 2006 veröffentlicht. Als Emissionsquelle wird der Produktionsstandort im Gebiet der Großen Seen vermutet. Somit macht bereits diese Studie eine Verbreitung von Dechlorane Plus über die Atmosphäre und eine Anreicherung in der biotischen und abiotischen Umwelt deutlich. [21]

In den Jahren 2010 bis 2012 erschienen weitere Studien, die den atmosphärischen Ferntransport von Dechlorane Plus belegen. Zum einen wurde die Substanz an der westeuropäischen Küste nachgewiesen (1,6 pg/m³ im Ärmelkanal), herbeigetragen durch kontinentale Luftmassen aus Westeuropa. Zum anderen wurde die Verbreitung von Dechlorane Plus in der marinen Atmosphäre von Südostasien bis hin zur Antarktis und von der ostchinesischen Küste Richtung Norden in die Arktis festgestellt. Die Konzentrationen nahmen dabei sowohl Richtung Arktis als auch Antarktis ab. Die höchsten Konzentrationen wurden über dem ostindischen Archipel bzw. vor der westchinesischen Küste gemessen (Max. 1,4 pg/m³). [24 - 26]

Im Jahr 2012 wurden Ergebnisse von Untersuchungen zur atmosphärischen Konzentration von Dechlorane Plus auf dem tibetanischen Hochplateau und in der kanadischen Arktis veröffentlicht. In 11 von 14 Luftproben aus Kanada war das Flammschutzmittel nachweisbar (Max. 2,1 pg/m³), aber in keiner der Proben aus dem Hochplateau. [27]

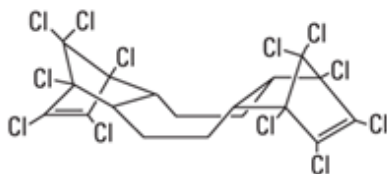
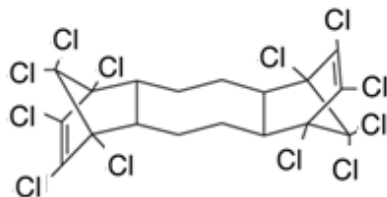
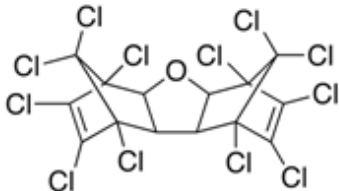
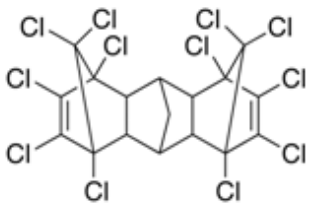
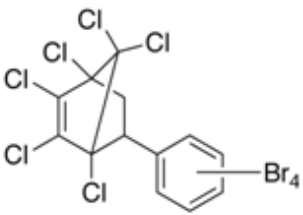
In China wurden sowohl an städtischen als auch an ländlichen Standorten Luftproben gesammelt. Die durchschnittliche Konzentration im städtischen Bereich war dabei mit 15,6 pg/m³ um das 5-fache höher als in ländlichen Gebieten. Als wichtige lokale Quellen gelten in China v. a. Elektroschrottverwertungsanlagen. Der Nachweis von Dechlorane Plus in Serumproben von Arbeitern solcher Verwertungsanlagen ist ein Beleg für die Bioverfügbarkeit und Bioakkumulation dieses Flammschutzmittels. Eine längere oder wiederholte Exposition mit Dechlorane Plus kann laut Einstufung nach dem Globally Harmonised System (GHS) zu Leberschäden führen. [28; 29]

3.2 Dechlorane 602, 603, 604

Ebenfalls zur Gruppe der Dechlorane gehören Dechlorane 602, Dechlorane 603 und Dechlorane 604. Im Gegensatz zu Dechlorane Plus existieren zu diesen Verbindungen allerdings weder Daten zur Produktion noch zur Verwendung. [22]

3.3 Untersuchte Substanzen

Von 2011 bis 2012 wurde am Bayerischen Landesamt für Umwelt eine Diplomarbeit zum Thema „Dechlorane in der Umwelt – Untersuchungen zu Quellen, atmosphärischer Verbreitung und Akkumulation in Bayern“ durchgeführt [30]. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden die an der Luftmessstation am LfU Augsburg zwischen März 2011 und März 2012 gesammelten Luftproben neben der Bestimmung bromierter Flammschutzmittel auch auf Dechlorane analysiert.

Name und Strukturformel	Abkürzung	Summenformel	Verwendung
syn-Dechlorane Plus 	syn-DP	$C_{18}H_{12}Cl_{12}$	In Computern und Fernsehern in Kabelummantelungen, Hartplastikverkleidungen und Steckverbindungen aus Hartplastik
anti-Dechlorane Plus 	anti-DP	$C_{18}H_{12}Cl_{12}$	
Dechlorane 602 	Dec 602	$C_{14}H_4Cl_{12}O$	Nicht bekannt
Dechlorane 603 	Dec 603	$C_{17}H_8Cl_{12}$	
Dechlorane 604 	Dec 604	$C_{13}H_4Br_4Cl_6$	

[22; 23]

3.4 Instrumentelle Analytik

Die Analytik der Dechlorane erfolgt ebenfalls mit Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie mit einer unpolaren Trennsäule SLB-5ms (Länge 15 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,1 µm).

3.4.1 Geräteparameter

Für die GC-MS-Analytik der Dechlorane wurde zunächst für Dechlorane Plus eine neue Methode entwickelt, in die später auch noch die Dechlorane 602, 603 und 604 integriert wurden.

- 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
Transfertemperatur	300°C
Transferdauer	0,8 min
Reinigungsheizrate	14,5°C/s
Reinigungstemperatur	320°C
Reinigungsfluss	50 ml/min
Reinigungsdauer	10 min

- GC-Bedingungen

konstanter Fluss	1,2 ml/min
Temperaturprogramm	80°C (2 min) - 25°C/min → 250°C (0 min) – 10°C/min → 300°C (5 min)

- MS-Bedingungen

Transferline	280°C
Ionenquelle	250°C
Ionisation	EI
Detektion	SIM-Modus Verweilzeit pro Masse: 25 ms Zykluszeit: 0,53 s

3.4.2 Massen und Retentionszeiten für die GC-MS-Analytik

Tab. 2: Für die GC-MS-Analytik der Dechlorane verwendete Massen im SIM-Modus und Retentionszeiten

Substanz	Quan Masse	Ratio Masse	RT [min]
$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138	655,6	653,6	10,73
$^{13}\text{C}_{18}$ -Dechlorane Plus anti	276,8	278,8	12,87
Dechlorane Plus anti	271,8	273,8	12,87
Dechlorane Plus syn	271,8	273,8	12,45
Dechlorane 602	271,8	273,8	9,19
Dechlorane 603	262,8	260,8	10,97
Dechlorane 604	419,7	417,7	11,28

Für die beiden Dechlorane Plus Isomere und Dechlorane 602 werden die zwei intensivsten Isotope des C_5Cl_6^+ -Fragmentions zur Identifizierung und Quantifizierung verwendet, während hingegen das Molekülion bei allen fünf Substanzen jeweils nur eine geringe Intensität aufweist. [30]

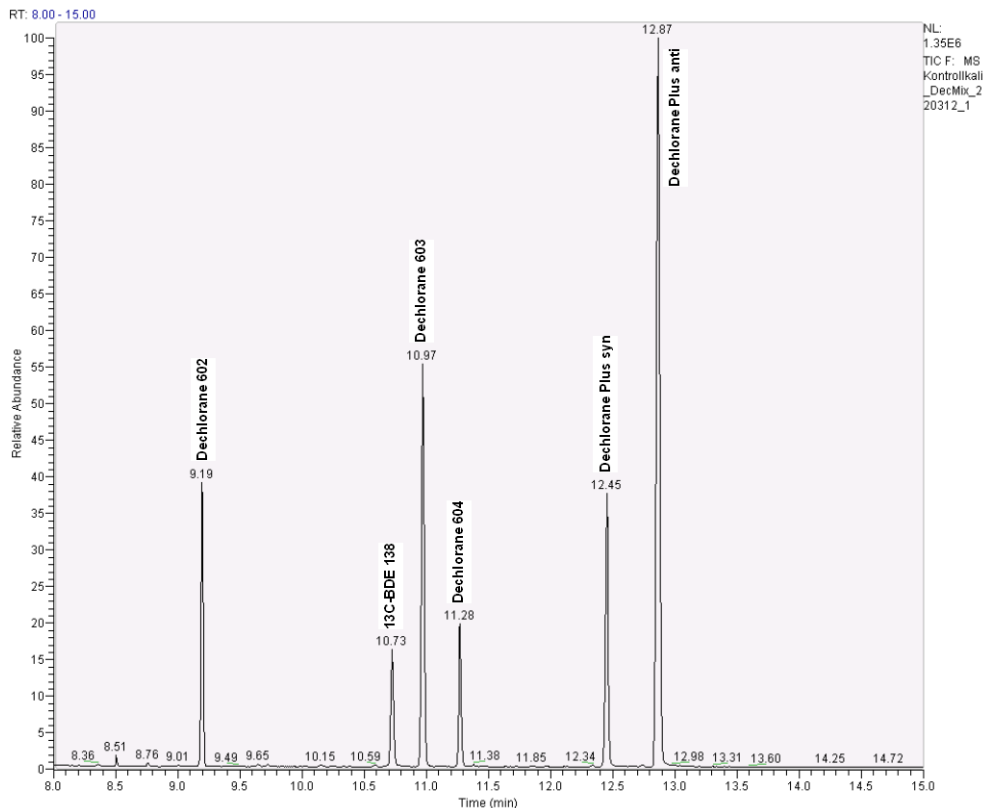


Abb. 6: Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC) der Kalibrierlösung Dechlorane Mix

3.4.3 Kalibrierlösungen

Die Ermittlung der Responsefaktoren erfolgt für die Dechlorane mittels Dreipunktkalibrierung mit Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen der nativen Substanzen.

$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138 dient in allen Kalibrierlösungen als Wiederfindungsstandard.

Kalibrierlösungen in Toluol

Substanz	Konzentration [ng/ μL]		
	Kali 1	Kali 2	Kali 3
$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138	0,5	0,5	0,5
$^{13}\text{C}_{18}$ -Dechlorane Plus anti	1,0	1,0	1,0
Dechlorane Plus anti	0,1	0,5	2,0
Dechlorane Plus syn	0,1	0,5	2,0
Dechlorane 602	0,1	0,5	2,0
Dechlorane 603	0,1	0,5	2,0
Dechlorane 604	0,1	0,5	2,0

3.5 Probenahme

Die für die Probenahme benötigten Materialien und Geräte, die Reinigung der Polyurethan-Schäume und Glasfaerfilter und die Durchführung der Probenahme sind in Abschnitt 2.3 beschrieben.

3.6 Probenaufarbeitung

Die Extraktion der PU-Schäume und Glasfaserfilter erfolgte wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben. Als Extraktionsstandard wurden 20 μL einer Lösung von $^{13}\text{C}_{18}$ -Dechlorane Plus anti (0,5 ng/ μL) an verschiedenen Stellen in einen PU-Schaum injiziert.

Die Extrakte wurden zusammen mit den bromierten Flammschutzmitteln einem clean-up-Verfahren unterzogen (s. Abschnitt 2.4.2), wobei sich die Dechlorane in der „PBDE-Fraktion“ befinden.

4 Phosphororganische Verbindungen

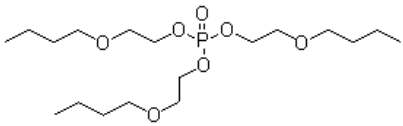
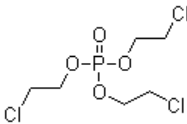
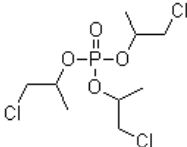
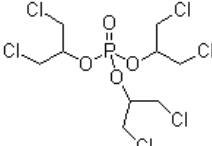
Neben bromierten Flammschutzmitteln kommen immer häufiger auch phosphororganische Verbindungen (POVs) wie Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat (TCPP), Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) oder – als halogenfreie Variante – Triphenylphosphat (TPP) zum Einsatz. Diese organisch substituierten Triphosphate, die Kunststoffen und anderen Materialien als Additive zugesetzt werden, besitzen neben flammhemmenden auch weichmachende Eigenschaften. [12]

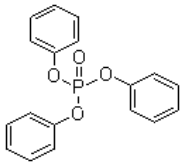
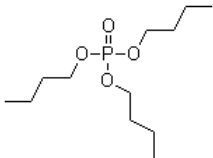
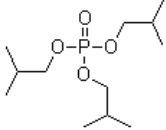
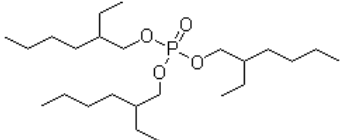
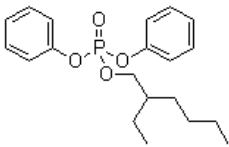
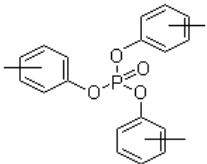
Phosphororganische Verbindungen wurden bereits in verschiedenen Medien wie Oberflächengewässer, Klärschlamm, Innenraumluft oder Hausstaub nachgewiesen [12; 15; 16]. Zur Belastung der Außenluft hingegen liegen erst seit kurzem erste Daten vor. Im März, Mai und September 2010 wurden an Deck eines Schiffes auf der Nordsee (Deutsche Bucht) an verschiedenen Stellen Luftproben genommen und auf acht phosphororganische Verbindungen (TnBP, TiBP, TEHP, TBEP, TCEP, TCPP, TDCPP und TPP) untersucht. Die Konzentration der Summe dieser acht Verbindungen betrug zwischen 108 und 1382 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, wobei TCPP mit bis zu 1165 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ die höchste Konzentration aufwies. [17]

Im Rahmen dieses Projektes wurde eine Methode entwickelt, mit der sowohl halogenierte als auch halogenfreie Verbindungen dieser Stoffgruppe in Außenluft nachgewiesen werden können.

4.1 Untersuchte Substanzen

Folgende Verbindungen wurden in die Methode zur Bestimmung phosphororganischer Verbindungen in Außenluft aufgenommen:

Name und Strukturformel	Abkürzung	Summenformel	Verwendung
Tris(2-butoxyethyl)phosphat 	TBEP	$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_7\text{P}$	Bodempfleagemittel, Harze, Antischaummittel, Lacke
Tris(2-chlorethyl)phosphat 	TCEP	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$	PU-Schäume, Farben, Gehäusewerkstoffe, Lacke,
Tris(2-chlorpropyl)phosphat 	TCPP	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$	PU-Schäume, Montageschäume, Möbel, Polster, Textilien
Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat 	TDCPP	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_6\text{O}_4\text{P}$	PU-Schäume, Farben, Lacke

Name und Strukturformel	Abkürzung	Summenformel	Verwendung
Triphenylphosphat 	TPP	$C_{18}H_{15}O_4P$	PU-Montageschäume, Kunststoffe, Farben, Lacke, Schmieröl
Tri-n-butylphosphat 	TnBP	$C_{12}H_{27}O_4P$	Antischaummittel, Farben, Lacke, Tapeten
Tri-iso-butylphosphat 	TiBP	$C_{12}H_{27}O_4P$	
Tris(2-ethylhexyl)phosphat 	TEHP	$C_{24}H_{51}O_4P$	Stabilisatoren, Fettadditiv
2-Ethylhexyldiphenylphosphat 	EHDP	$C_{20}H_{27}O_4P$	
Trikresylphosphat 	TCP	$C_{21}H_{21}O_4P$	Schmiermittel, Fußböden, Wandverkleidungen

[15; 16]

4.2 Instrumentelle Analytik

Die Analytik der phosphororganischen Verbindungen erfolgt ebenfalls mit Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie mit einer unpolaren Trennsäule SLB-5ms (Länge 15 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,1 μm).

4.2.1 Geräteparameter

Folgende Geräteparameter erwiesen sich für die GC-MS-Analytik als geeignet:

- 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	80°C (1 min) – 12°C/min → 250°C (0 min) – 30°C/min → 300°C (3 min)

- MS-Bedingungen

Transferline	300°C
Ionenquelle	250°C
Ionisation	EI
Detektion	SIM-Modus Verweilzeit pro Masse: 50 ms Zykluszeit: 0,57 s (1. Zeitfenster), 0,40 s (2. ZF), 0,40 s (3. ZF), 0,79 s (4. ZF)

4.2.2 Massen und Retentionszeiten für die GC-MS-Analytik

Zu Beginn des Projektes standen für die GC-MS-Analytik der POV nur zwei deuterierte interne Standards zur Verfügung, entsprechende ^{13}C -markierte Standards waren zu diesem Zeitpunkt nicht erhältlich. Dies hatte für einige Substanzen starke Schwankungen der Responsefaktoren zur Folge.

In Tab. 3 sind für diese GC-MS-Methode für eine Kalibrierung vom 23.05.2013 (Dreifachmessung derselben Lösung) die beiden Zeitfenster mit den zugehörigen deuterierten internen Standards und nativen Substanzen und die relative Standardabweichung (RSD) der Responsefaktoren angegeben.

Tab. 3: Zu Beginn verwendete GC-MS-Methode: Zeitfenster, Substanzen, relative Standardabweichungen der mittleren Responsefaktoren

Zeitfenster [min]	Substanz	RSD [%]
3,0 – 10,0	TnBP-D ₂₇ *)	37
	TiBP	14
	TnBP	1,4
	TCEP	7,9
	T CPP	7,0
10,0 – 19,86	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138	---
	TPP-D ₁₅ *)	18
	TDCPP	4,2
	TPP	5,0
	EHDP	3,5
	TBEP	15
	TEHP	4,0
	TCP	12

*) Responsefaktor bezogen auf $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138

Seit Mai 2013 sind weitere isopenmarkierte POV-Standards kommerziell erhältlich, darunter auch ^{13}C -markierte. Die Kalibrierlösung wurde um zwei Standards ergänzt (TCEP-D₁₂, $^{13}\text{C}_6$ -TBEP) und TPP-D₁₅ durch $^{13}\text{C}_{18}$ -TPP ersetzt, so dass nun für die GC-MS-Methode vier Zeitfenster mit je einem internen Standard resultieren (siehe Tab. 4). In der Kalibrierung vom 16.07.2013 weisen nun alle Substanzen eine relative Standardabweichung von jeweils unter 8% auf z.B. TiBP 2,0% / TBEP 0,4% / TCP 1,9%.

Tab. 4: Für die GC-MS-Analytik der POV verwendete Massen im SIM-Modus und Retentionszeiten

Zeitfenster [min]	Substanz	Quan Masse	Ratio Masse	RT [min]	RSD [%]
3,0 – 6,8	TnBP-D ₂₇ *)	103	167	6,44	4,3
	TiBP	99	155	5,24	2,0
	TnBP	99	155	6,61	1,7
6,8 – 10,0	TCEP-D ₁₂ *)	261	263	7,53	7,1
	TCEP	249	205	7,62	1,9
	T CPP	125	201	7,88	0,8
10,0 – 12,42	$^{13}\text{C}_{18}$ -TPP *)	343	344	12,34	0,2
	TDCPP	191	381	11,87	0,5
	TPP	326 ^{M)}	215	12,34	0,5
12,42 – 19,86	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138	655,6	653,6	16,30	---
	$^{13}\text{C}_6$ -TBEP *)	127	103	12,61	1,0
	EHDP	251	250	12,58	1,4
	TBEP	125	199	12,61	0,4
	TEHP	99	113	12,95	2,4
	TCP	368 ^{M)}	243	14,15	2,0

*) Responsefaktor bezogen auf $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138

M) Molekülon

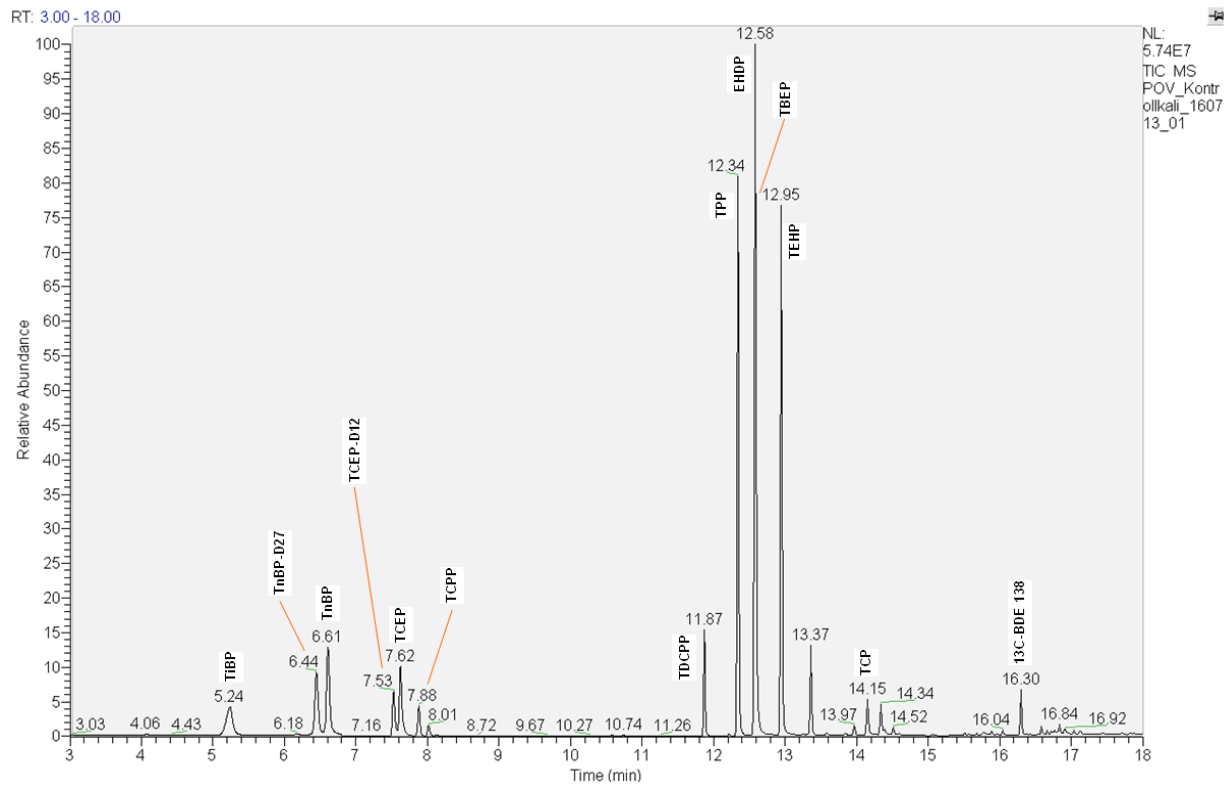


Abb. 7: Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC) der Kalibrierlösung POV

4.2.3 Kalibrierlösungen

Die Ermittlung der Responsefaktoren erfolgt durch Dreifachmessung derselben Lösung, wobei TnBP-D₂₇, TCEP-D₁₂, ¹³C₁₈-TPP und ¹³C₆-TBEP als interne Standards und ¹³C₁₂-BDE 138 als Wiederfindungsstandard dienen.

Kalibrierlösung in Toluol

Substanz	Konzentration [ng/μL]
TnBP-D ₂₇	1,0
TiBP	1,0
TnBP	1,0
TCEP-D ₁₂	1,0
TCEP	1,0
TCPP	1,0
¹³ C ₁₈ -TPP	1,0
TDCPP	1,0
TPP	1,0
¹³ C ₁₂ -BDE 138	1,0
¹³ C ₆ -TBEP	1,0
EHDP	1,0
TBEP	1,0
TEHP	1,0
TCP	1,0

4.3 Probenahme

Für die Luftprobenahme mit Kleinfiltergeräten wurden die Immissionskartuschen mit einem Glasfaserfilter und zwei Polyurethanschäumen bestückt, um sowohl die an Feinstaubpartikel adsorbierten als auch die in der Gasphase vorliegenden schwerflüchtigen organischen Spurenstoffe zu erfassen.

4.3.1 Geräte und Materialien

Für die Probenahme wurden Kleinfiltergeräte (Ingenieurbüro Sven Leckel, Berlin) eingesetzt und im unregelmäßigen Modus betrieben.

Die verwendeten Polyurethan-Schäume (Klaus Ziemer GmbH, Langerwehe) haben eine Höhe von 60 mm und einen Durchmesser von 50 mm.

Bei den Glasfaserfiltern handelt es sich um „Glass-Microfibre Discs“ (Munktell & Filtrak GmbH, Bärenstein) mit einem Durchmesser von 50 mm.

4.3.2 Reinigung der Polyurethan-Schäume und Glasfaserfilter

Wie auch bei der Probenahme für bromierte Flammschutzmittel wurden die verwendeten Polyurethan-Schäume (PU-Schäume) und Glasfaserfilter sorgfältig gereinigt, um die Verfahrensblindwerte möglichst gering zu halten.

Die Reinigung der PU-Schäume erfolgte zunächst ebenso wie für die bromierten Flammschutzmittel und Dechlorane mittels beschleunigter Lösemittelextraktion mit Toluol (zwei Durchgänge) und anschließend mit Aceton (s. 2.3.2). Da die Extrakte der mit diesen PU-Schäumen genommenen Luftproben trotz flüssigchromatographischer Reinigung noch eine relativ starke Matrixbelastung aufwiesen (s. 5.4.3), wurde im September 2013 die Reinigung der PU-Schäume mit beschleunigter Lösemittelextraktion von Toluol auf Dichlormethan (zwei Durchgänge) umgestellt. Anschließend erfolgte unverändert eine Reinigung mit Aceton. Die gereinigten Schäume wurden in Alufolie eingewickelt und im Kühlschrank aufbewahrt.

ASE-Methoden für die Reinigung der PU-Schäume:

1. Dichlormethan

Druck	Temperatur	Zyklen	Aufheizdauer	Haltezeit	Spülmenge	Spüldauer
100 bar	50°C	4	5 min	5 min	60%	200 s

2. Aceton

Druck	Temperatur	Zyklen	Aufheizdauer	Haltezeit	Spülmenge	Spüldauer
100 bar	80°C	2	5 min	5 min	60%	300 s

Die Reinigung der Glasfaserfilter ist in Abschnitt 2.3.2 beschrieben.

4.3.3 Durchführung der Probenahme

Die Immissionskartuschen werden mit einem Glasfaserfilter zur Abscheidung von Partikeln und mit zwei PU-Schäumen zur Adsorption gasförmiger Stoffe gefüllt.

Da in der Literatur die Verwendung eines Probenahmestandards nicht beschrieben ist, wurde an dieser Stelle darauf verzichtet.

Nach Beendigung einer Probenahme wurden die Probenahmedauer und das durch die Kartusche geleitete Luftvolumen notiert. Die Kartuschen wurden in Alufolie gewickelt und bis zur Extraktion im Kühlschrank aufbewahrt.

4.4 Probenaufarbeitung

Im Jahr 2012 erschien eine Studie, in der Partikel aus der marinen Atmosphäre zwischen Nordpazifik und Polarregion auf phosphororganische Verbindungen untersucht wurden. Die Proben wurden mit Dichlormethan in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert und einer Aufreinigung an desaktiviertem Kieselgel (10 % Wasser) unterzogen. [35]

Um zu testen, ob dieses Verfahren auch für Immissionsproben geeignet ist, wurden mit Hilfe von Standardlösungen Wiederfindungsversuche durchgeführt.

4.4.1 Extraktion

a) Test mit Standardlösungen

Die Extraktion von zwei PU-Schäumen und einem Glasfaserfilter mit Dichlormethan erfolgte mittels beschleunigter Lösemittelextraktion (ASE 300, 100 mL Zellen, Fa. Dionex), da diese Methode zum einen weniger Zeit und zum anderen weniger Lösungsmittel benötigt als die Soxhlet-Extraktion.

Vor der Extraktion wurden folgende native Verbindungen an verschiedenen Stellen in einen PU-Schaum injiziert:

TiBP, TnBP, TCEP, TCPP, TDCPP, TPP, EHDP, TBEP, TEHP, TCP (je 10 ng)

Für die Extraktion wurden folgende Parameter analog zur Vorreinigung der PU-Schäume eingestellt:

Druck	Temperatur	Zyklen	Aufheizdauer	Haltezeit	Spülmenge	Spüldauer
100 bar	50°C	4	5 min	5 min	60%	200 s

Für diesen Versuch wurden drei „Proben“ und ein Blindwert parallel aufgearbeitet.

Das anschließende Clean-up-Verfahren ist in Abschnitt 4.4.2 und die Ergebnisse in Abschnitt 5.4.1 beschrieben.

b) Realproben

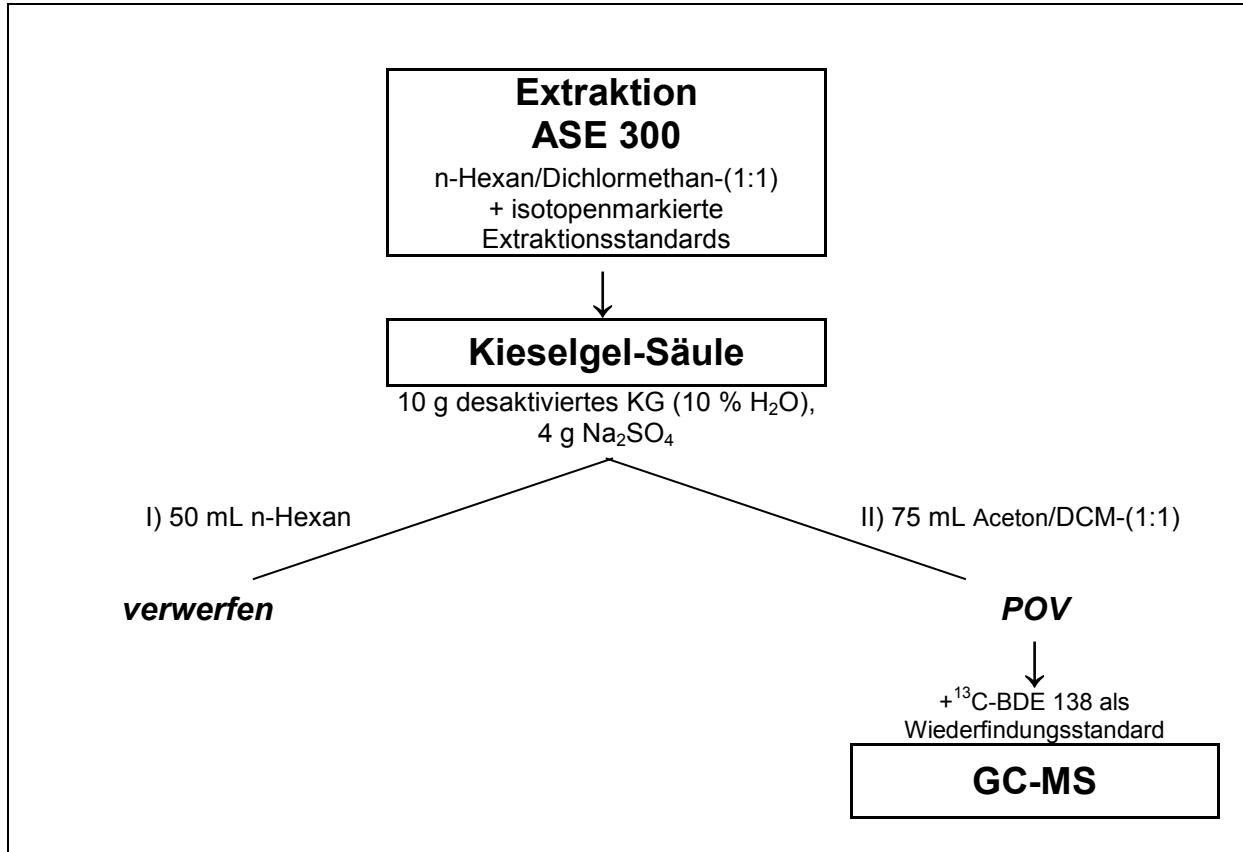
Ebenfalls mit ASE wurden zwei Immissionsproben extrahiert, die parallel mit Hilfe von zwei Kleinfiltergeräten auf dem Dach der Luftmessstation (LÜB-Station) Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Straße über zwei Wochen gesammelt wurden. Parallel dazu wurde eine Feldblindwertprobe extrahiert.

Vor der Extraktion wurden folgende isotope markierte Standards an verschiedenen Stellen in einen PU-Schaum injiziert:

$^{13}\text{C}_{18}$ -TPP, $^{13}\text{C}_6$ -TBEP, TnBP-D₂₇, TCEP-D₁₂ (je 10 ng)

4.4.2 Clean-up

Sowohl die Extrakte der Proben aus dem Test mit Standardsubstanzen, als auch die der Realproben wurden zunächst an einer Säule mit 4 g Kieselgel, desaktiviert mit 10 % Wasser, gereinigt. Im weiteren Verlauf der Methodenentwicklung wurde diese Säule auf 10 g vergrößert und als Extraktionsmittel an Stelle von reinem Dichlormethan ein Gemisch aus gleichen Volumenteilen n-Hexan und Dichlormethan verwendet (s. 5.4.3) wie im Aufarbeitungsschema in Abb. 8 dargestellt ist.



DCM = Dichlormethan

Abb. 8: Probenaufarbeitungsschema zur Bestimmung phosphororganischer Verbindungen in Luftproben

Wie in 5.4.3 beschrieben erwies sich die Reinigung an 10 g Kieselgel als ungenügend. Es wurde deshalb ein weiterer Reinigungsschritt mit Gelpermeationschromatographie am Styroldivinylbenzol-Copolymer Bio-Beads S-X3 analog zur Extraktreinigung zur Analytik von polychlorierten Dibenzop-dioxinen und Dibenzofuranen und polychlorierten Biphenylen durchgeführt (s. 5.4.1) und schließlich noch einmal eine Säule mit 10 g Kieselgel.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Bromierte Flammschutzmittel in Innenraumluft

Um die Belastung der Innenraumluft der LfU-Labore in Augsburg mit bromierten Flammschutzmitteln und einen damit verbundenen möglichen Blindwerteintrag während der Probenaufarbeitung zu erfassen, wurden in der Zeit vom 16.08. bis 18.08.2011 jeweils ein Kleinfiltergerät in zwei Laborräumen (Raum 3.045 – Messraum und Raum 3.055 – Gefriertrocknung) betrieben. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 aufgeführt.

Raum-Nr. und Bezeichnung	3.045 Messraum	3.055 Gefriertrocknung
Luftvolumen [m ³]	105,1	116,0
Probenahmezeitraum	16. – 18.08.2011	
Σ HBCD	6,3	9,7
BTBPE	< 1,2	< 0,10
HBB	19	9,6
PBEB	< 0,55	< 0,43
PBT	5,1	5,0
p-TBX	< 0,39	< 0,28
DBDPE	< 23	< 15
BDE 209	< 1,2	< 0,61
Σ 7 PBDE-Kongenere *)	34	14
*) BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183		

Tab. 5:
Gehalte bromierter Flammschutzmittel in Raumluft in pg/m³, Labore LfU Augsburg

Von April bis Dezember 2005 wurden in Wohnräumen in München und Umgebung jeweils über einen Zeitraum von 24 Stunden Raumluftproben gesammelt und auf PBDE untersucht. Die mittlere Konzentration für BDE-209 lag dabei bei 32,8 pg/m³ und damit weit über dem in der Laborluft bestimmten Gehalt von < 1,16 pg/m³ bzw. < 0,607 pg/m³. Der durchschnittliche Gehalt der Summe der sieben anderen PBDE-Kongenere betrug in den Wohnräumen 39,2 pg/m³ und liegt somit im bzw. über dem Bereich der in den Laborräumen bestimmten Konzentrationen (34,3 pg/m³ bzw. 13,9 pg/m³). [18]

In einem Übersichtsartikel über den Verbleib neuer bromierter Flammschutzmittel in der Umwelt sind u. a. auch Gehalte in Innenraumluft angegeben [11]: 2007 wurden in Schweden in fünf Häusern Luftproben genommen und auf DBDPE analysiert. In einer Probe betrug die Konzentration 23 pg/m³, in allen anderen weniger als 7,8 pg/m³. Im gleichen Jahr wurde in Japan im Rahmen einer Studie die Innenraumluft von 18 Wohnungen und von dem ausführenden Labor untersucht. Die Konzentrationen betragen für HBB in den Wohnräumen zwischen < 470 pg/m³ und 710 pg/m³ und in der Laborluft 500 pg/m³ und sind damit um den Faktor 20 bis 70 höher als in den Laboren des LfU Augsburg. Somit liegt in den Laborräumen für neue bromierte Flammschutzmittel offensichtlich keine besondere Blindwertproblematik vor.

5.2 Bromierte Flammschutzmittel in Außenluft

Schon vor Beginn des Projektes wurden im Juli 2010 im Betriebshof des LfU Augsburg zwei Kleinfiltergeräte über einen Zeitraum von zwei Wochen betrieben und die Proben auf bromierte Flammschutzmittel untersucht. Das Luftvolumen betrug 990,5 bzw. 758,8 m³. Mit Ausnahme von HBCD (9,5 bzw. 2,6 pg/m³) lagen die Werte jeweils im Bereich des Feldblindwertes (0,16 bis 0,50 ng absolut). PBDE wurden nicht bestimmt. [13]

Um weitere Ergebnisse zu erhalten, wurden im Dezember 2010 drei Kleinfiltergeräte am selben Standort am Boden aufgestellt. Parallel wurde analog zu den Luftproben eine Feldblindwertprobe genommen und aufgearbeitet. Das in 14 Tagen durch die Kartuschen geleitete Luftvolumen betrug zwischen 561,7 m³ und 862,1 m³. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 dargestellt.

HBCD war in zwei der drei Proben nachweisbar, allerdings in deutlich niedrigeren Konzentrationen als im Juli 2010 (1,0 bzw. 1,5 pg/m³). Alle anderen Werte lagen unter der Bestimmungsgrenze, die als das Doppelte des Feldblindwertes berechnet wird, sofern dieser quantifizierbar ist [14]. Ansonsten wird die Bestimmungsgrenze, wie meist in der organischen Spurenanalytik mit GC-MS üblich, als das Zehnfache der Höhe des mittleren Rauschens der zur Quantifizierung verwendeten Massenspur ermittelt [14]. Auffällig war die sehr hohe Bestimmungsgrenze für DBDPE (9,8 bis 17 pg/m³). Um das von der VDI-Richtlinie 2464-3 [14] für PBDE empfohlene Luftvolumen von 1000 bis 3000 m³ zu erreichen und dadurch niedrigere Bestimmungsgrenzen zu erzielen, musste die Probenahmedauer verlängert werden. Aufgrund der Feinstaubbelegung der Filter soll die Probenahmedauer allerdings 21 Tage nicht überschreiten. Deshalb wurde zuerst eine Zwei- und im Anschluss daran eine Drei-Wochen-Probe mit jeweils einer Feldblindwertprobe genommen. Die beiden Proben wurden im Labor zu einer fünf-Wochen-Probe vereinigt. Dabei konnten jeweils die vier PU-Schäume und zwei Glasfaserfilter zusammen in einer 100 mL ASE-Zelle extrahiert werden. Die Ergebnisse der zwei-Wochen- und fünf-Wochen-Proben sind in Tab. 6 gegenübergestellt.

Tab. 6: Gehalte bromierter Flammschutzmittel in Außenluft in pg/m³, Betriebshof LfU-Augsburg

Proben-Nr.	EP_005	EP_006	EP_007	EP_010	EP_011	EP_012
Luftvolumen [m ³]	724,3	561,7	862,1	1858,1	2694,0	1877,7
Probenahmezeitraum	23.12.10 – 10.01.11			10.01.11 – 18.02.11		
Σ HBCD	1,0	n.b. ²⁾	1,5	3,5	2,0	2,9
BTBPE	< 0,27 ³⁾	< 0,35 ³⁾	< 0,23 ³⁾	< 0,03	< 0,02	< 0,06
HBB	< 0,16	< 0,11	< 0,11	0,12	< 0,07 ³⁾	0,11
PBEB	< 0,23	< 0,16	< 0,17	0,02	< 0,02	0,02
PBT	< 0,202	< 0,15	< 0,15	0,16	0,11	0,13
p-TBX	< 0,29	< 0,21	< 0,21	0,07	0,08	0,06
DBDPE	< 17	< 9,9	< 9,8	< 3,2	< 1,7	1,4
BDE 209	< 2,5 ³⁾	< 3,2 ³⁾	< 2,1 ³⁾	1,7	0,85	1,4
Σ 7 PBDE-Kongenere ¹⁾	< 5,2	< 6,1	< 4,2	2,5	1,7	2,4

¹⁾ BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183

²⁾ n.b. = nicht bestimmbar wegen Interferenzen

³⁾ BG = doppelter Feldblindwert

Die Erhöhung der Probenvolumina und die damit verbundene Herabsetzung der Bestimmungsgrenzen ermöglichte nun die Quantifizierung weiterer bromierter Flammschutzmittel.

5.2.1 Betriebshof LfU Augsburg

Im Zeitraum 18.02. – 06.06.2011 wurden im LfU-Betriebshof mit zwei Kleinfiltergeräten weitere Luftproben genommen. Aufgrund der angrenzenden Hecke und der im Frühjahr aufgestellten Container (siehe Abb. 9) und der daraus resultierenden eingeschränkten Anströmbarkeit wurden die Sammler nur bis Anfang Juni 2011 betrieben. Die Ergebnisse für den Zeitraum 10.01. – 06.06.2011 sind in Abb. 10a und 10b dargestellt.



Abb. 9: Kleinfiltergerät mit U-förmigen Ansaugrohr und Probenahmekartusche, Betriebshof LfU Augsburg

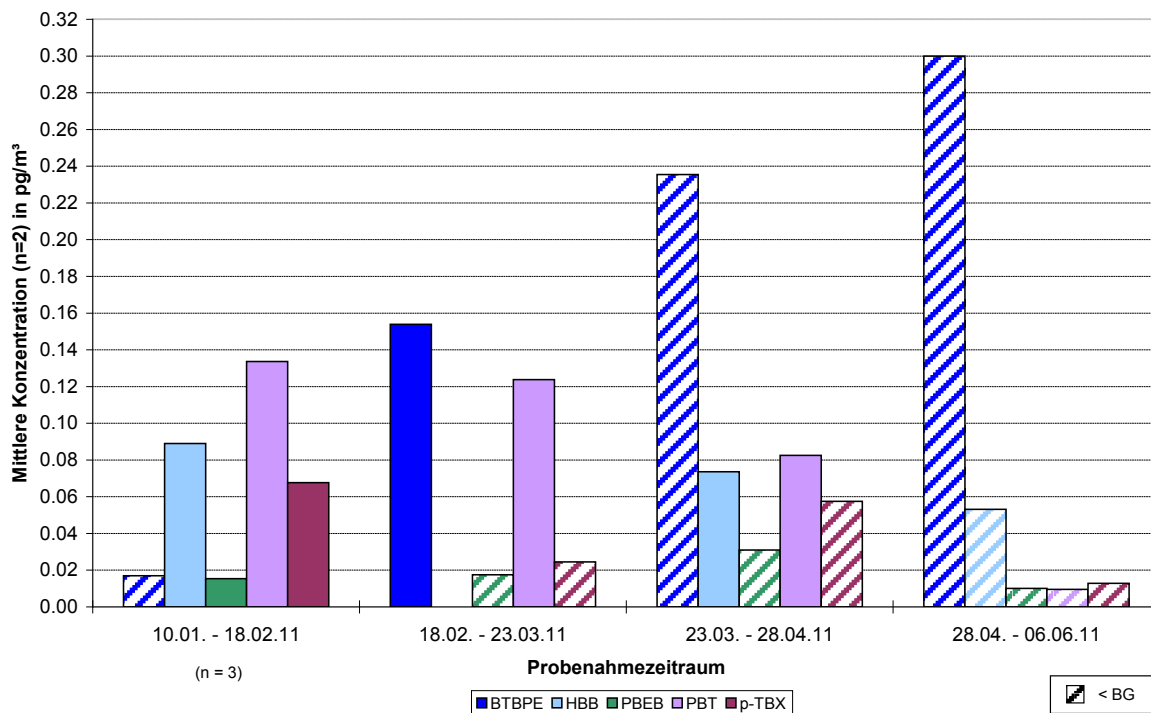


Abb. 10a: Konzentrationen [pg/m³] von BTBPE, HBB, PBEB, PBT und p-TBX in Außenluft (Betriebshof LfU Augsburg)

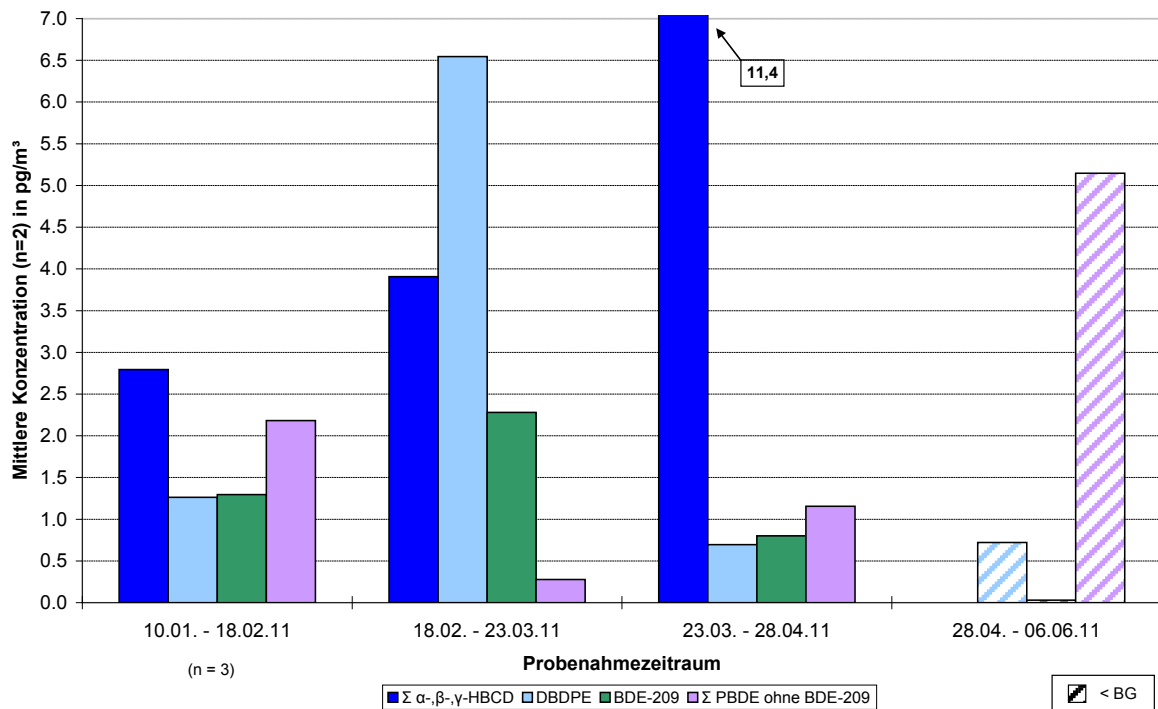


Abb. 10b: Konzentrationen [pg/m³] von HBCD, DBDPE, BDE 209 und 7 weiteren BDE-Kongeneren (BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183) in Außenluft (Betriebshof LfU Augsburg)

5.2.2 Luftmesstation Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Straße

Im März 2011 wurden zwei weitere Kleinfiltergeräte auf dem Dach der Luftmesstation (LÜB-Station) Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Straße in Betrieb genommen, die sich an der südöstlichen Ecke des LfU-Gebäudes befindet (siehe Abb. 11). Um die Belastung der Luft mit neuen bromierten Flamm- schutzmitteln im städtischen Hintergrund durchgängig über einen längeren Zeitraum und abhängig von der Jahreszeit zu erfassen, wurden die Kleinfiltergeräte auf der LÜB-Station insgesamt über einen Zeitraum von einem Jahr betrieben. Abb. 12a, 13a und Tab. 7 zeigen die Ergebnisse im Zeitraum 23.03.11 – 21.03.12, Abb. 12b und 13b den Jahresverlauf.



Abb. 11: Kleinfiltergeräte, Luftmesstation Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Straße

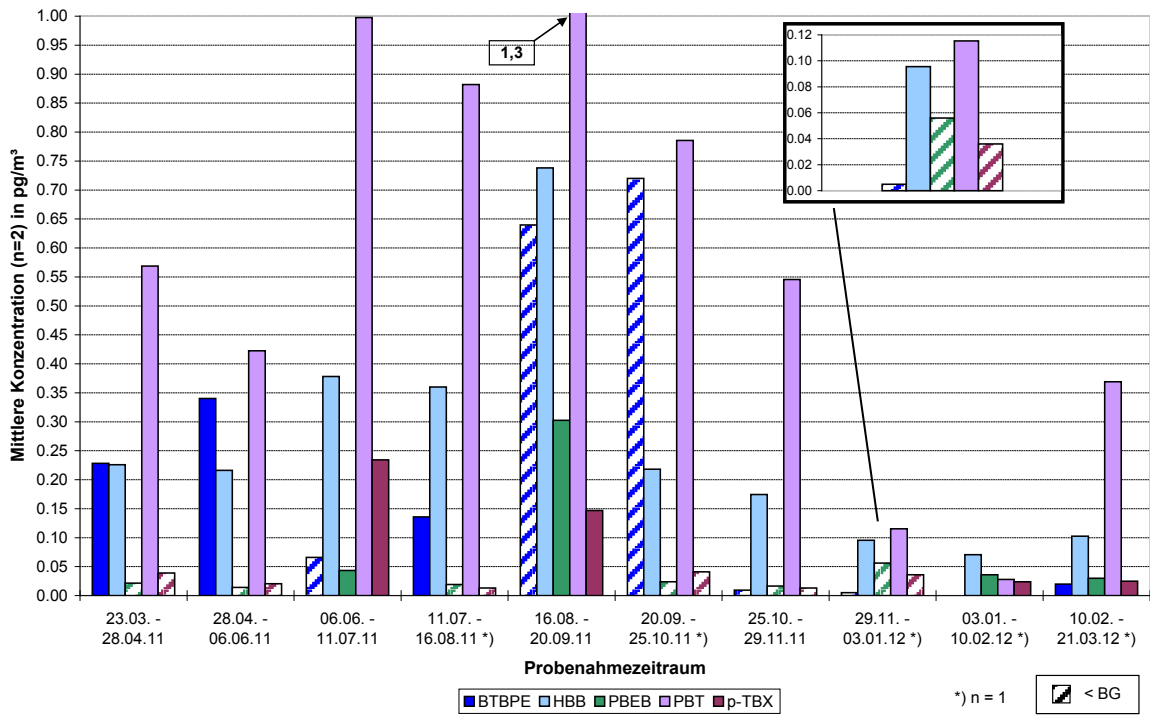


Abb. 12a: Konzentrationen [pg/m³] von BTBPE, HBB, PBEB, PBT und p-TBX in Außenluft (Luftmessstation Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Straße)

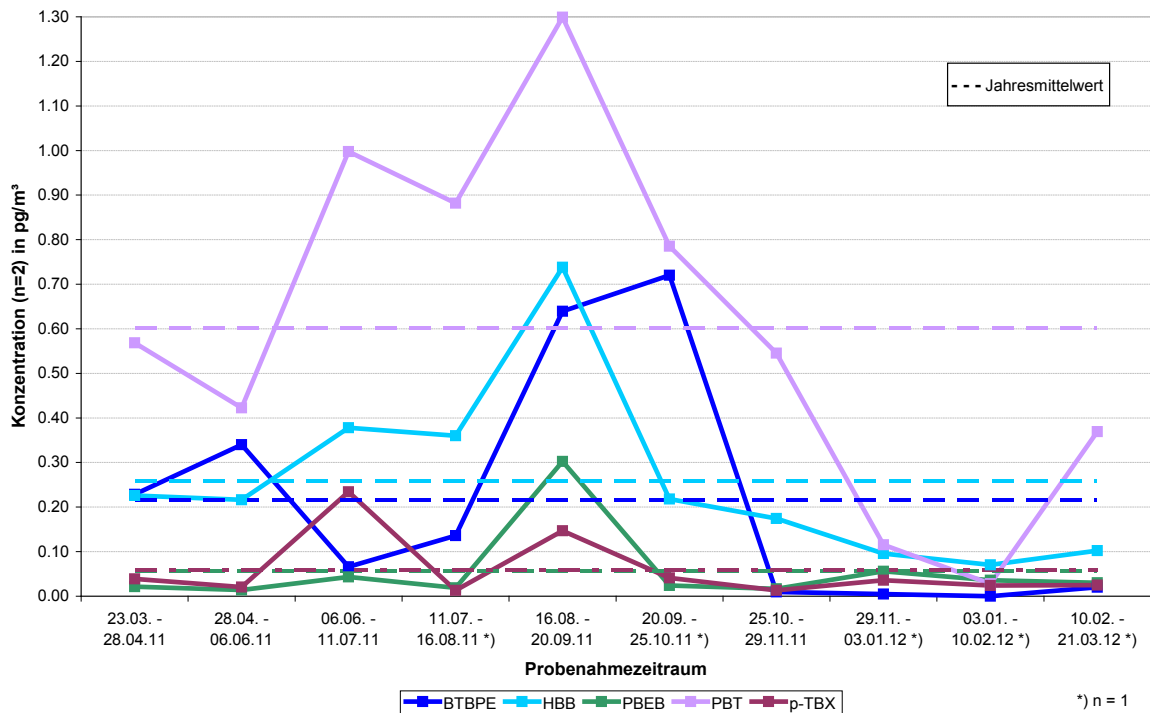


Abb. 12b: Jahresverlauf der Konzentrationen [pg/m³] von BTBPE, HBB, PBEB, PBT und p-TBX in Außenluft (Luftmessstation Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Straße)

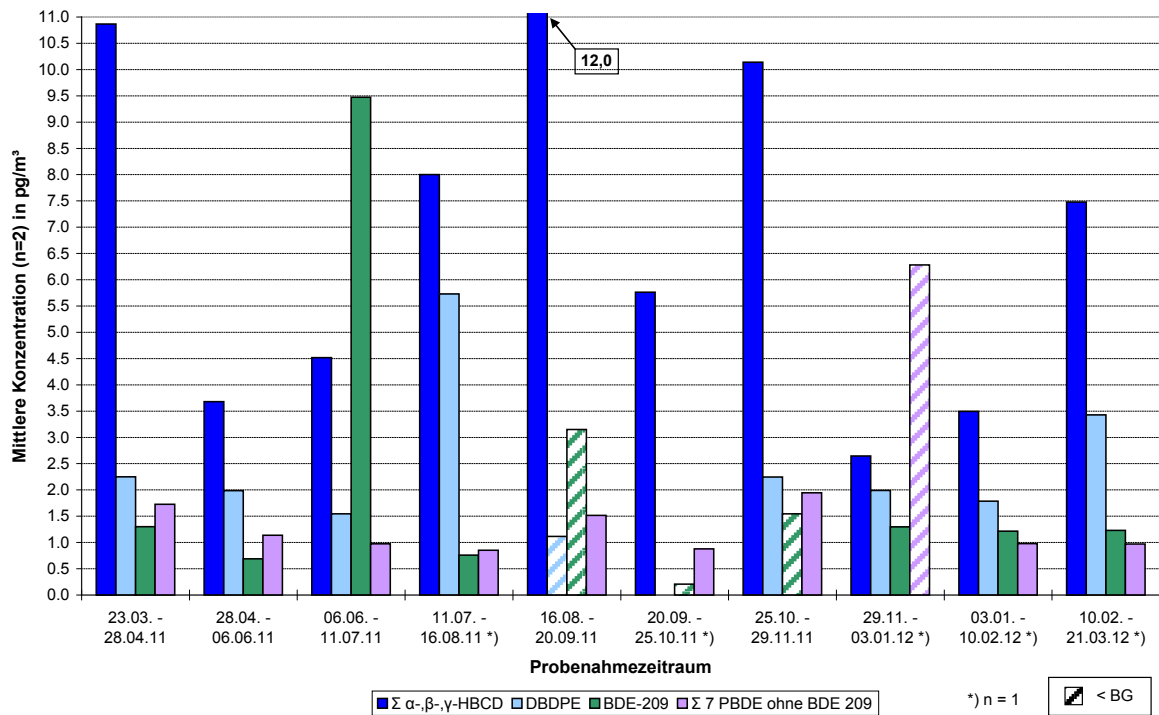


Abb. 13a: Konzentrationen [pg/m³] von HBCD, DBDPE, BDE-209 und 7 weiteren BDE-Kongeneren in Außenluft (Luftmessstation Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Straße)

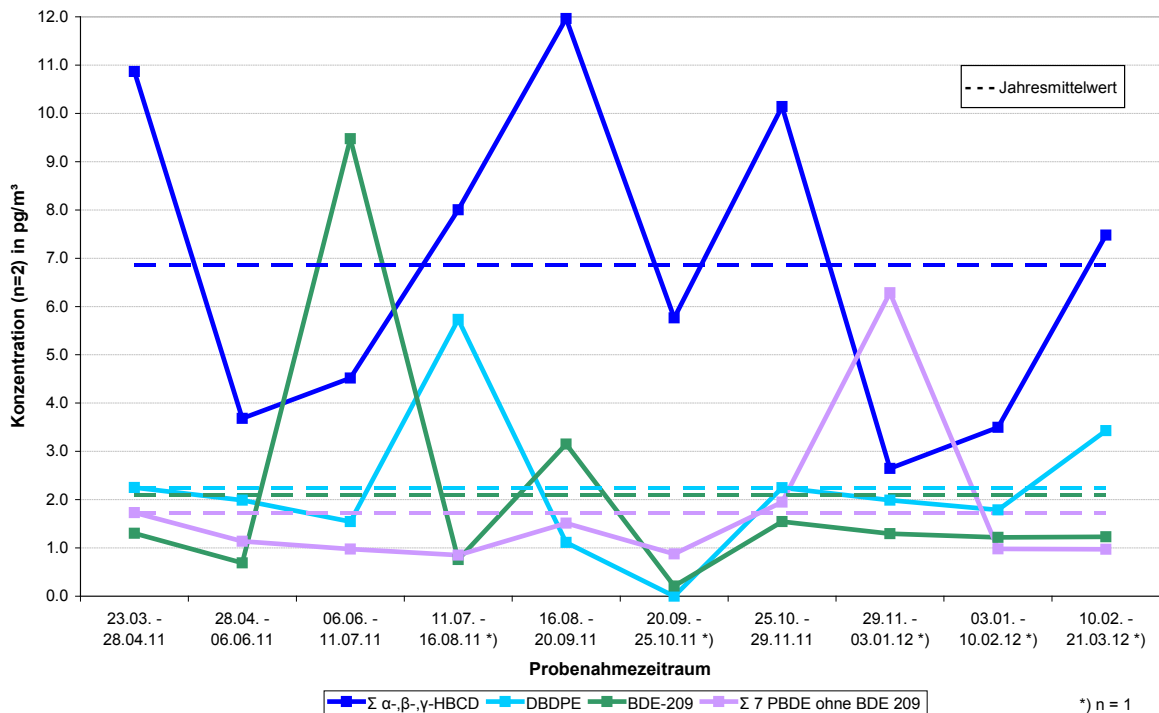


Abb. 13b: Jahresverlauf der Konzentrationen [pg/m³] von HBCD, DBDPE, BDE-209 und 7 weiteren BDE-Kongeneren in Außenluft (Luftmessstation Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Straße)

Tab. 7: Zusammenfassung der Ergebnisse der bromierten Flammschutzmittel an der Luftmessstation Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Straße (n=10)

n = 15 ¹⁾	Minimum [pg/m ³]	Maximum [pg/m ³]	Jahresmittelwert ²⁾ [pg/m ³]	Anzahl > BG
Σ HBCD	2,6	13	6,9	14 ⁴⁾
BTBPE	< 0,01	0,24	0,22	4 ⁴⁾
HBB	0,07	0,75	0,26	15
PBEB	< 0,01	0,35	0,06	3
PBT	< 0,06	1,3	0,60	14
p-TBX	< 0,02	0,29	0,06	4
DBDPE	< 1,8	5,7	2,2	10 ⁴⁾
BDE 209	< 0,42	18	2,1	10
Σ 7 PBDE-Kongenere ³⁾	< 6,2	2,2	1,7	14

¹⁾ Anzahl der Einzelproben

²⁾ Werte < BG gingen mit dem halben Wert der BG in die Berechnung ein

³⁾ BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183

⁴⁾ Eine Probe war wegen Interferenzen nicht auswertbar

Bei den bromierten Substanzen mit kleinerer Molmasse wie den bromierten Benzolderivaten, also den etwas flüchtigeren Stoffen, ist überwiegend ein klarer jahreszeitlicher Unterschied erkennbar (Abb. 12b): Im Sommer sind die Konzentrationen in der Luft höher als im Winter. Dieser letztlich temperaturabhängige Konzentrationsverlauf ist ähnlich wie für die polychlorierten Biphenyle [38, 39]. Erklärbar ist dieses Verhalten dadurch, dass bei der Erwärmung der additivhaltigen Materialien sowohl durch höhere Umgebungstemperaturen als auch durch direkte Sonneneinstrahlung die temperaturabhängige Diffusion der Additive aus den Materialien in die Umgebungsluft beschleunigt wird. Bei den hoch bromierten Stoffen wie DecaBDE und DBDPE, die aufgrund ihrer hohen Molmasse extrem schwerflüchtig sind, ist hingegen kein jahreszeitlicher Trend der Gehalte in Außenluft erkennbar (Abb. 13b).

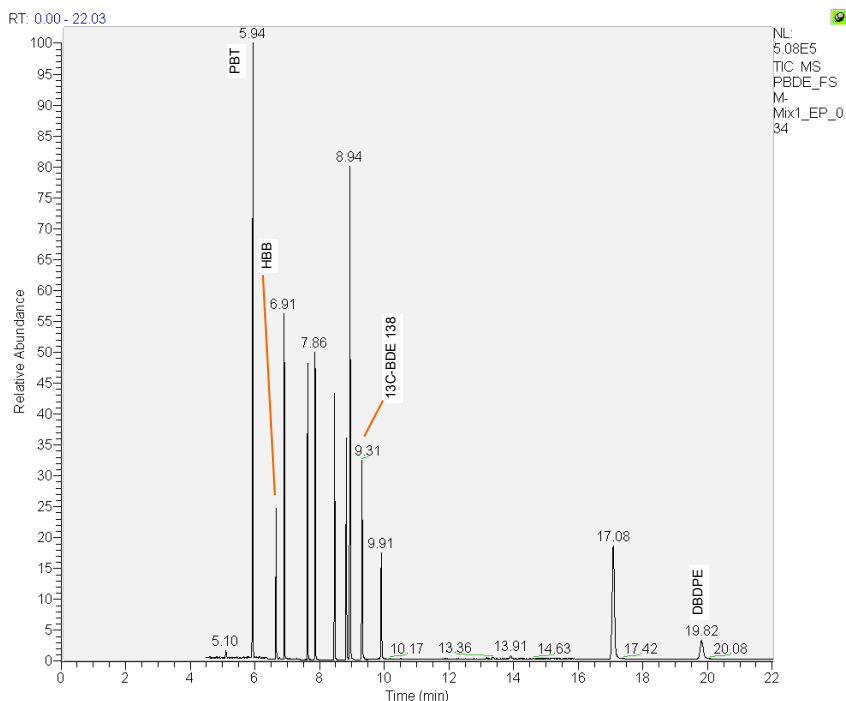


Abb. 14: Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC) der PBDE/HBB-Fraktion der Immissionsprobe EP_034

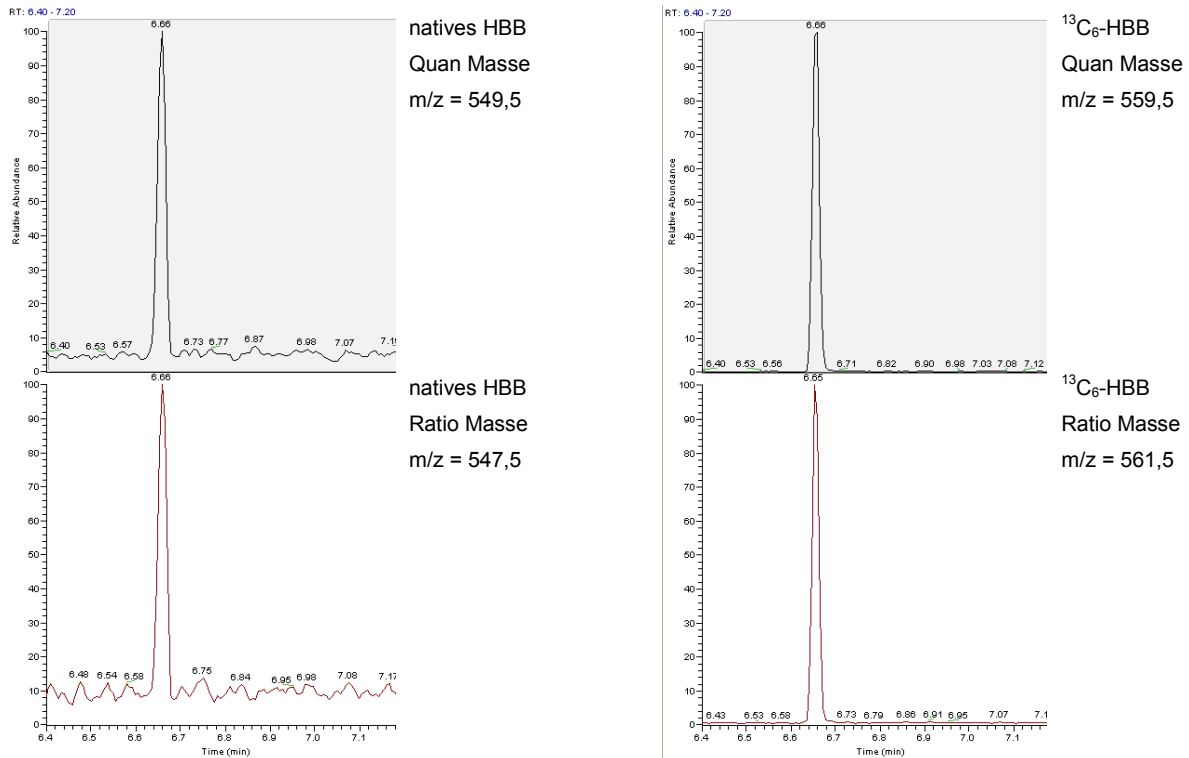


Abb. 15: Massenfragmentogramme der Immissionsprobe EP_034 (Zeitraum 11.07. – 16.08.2011)

Die Abb. 14 und 15 zeigen das Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC) und die Massenspuren von HBB einer Probe, die im Zeitraum 11.07. – 16.08.2011 auf dem Dach der Luftmessstation genommen wurde.

Die erzielten Ergebnisse liefern für eine Reihe von bromierten Flammschutzmitteln, die sich aktuell als Additive im Lebenszyklus von Materialien und Produkten befinden, erstmals Jahresmittelwerte für ihre Konzentrationen in der Außenluft in einem städtischen Wohnmischgebiet. Diese Werte können als vorläufig repräsentativ für die Belastung der Luft mit diesen persistenten Stoffen in städtischen Gebieten, in denen die Mehrheit der Bevölkerung in Europa lebt, angesehen werden.

Immissionsziel- oder Richtwerte gibt es bisher für keine der untersuchten Substanzen und auch nicht für andere halogenierte Flammschutzmittel (abgesehen von den seit 1989 verbotenen PCB), sodass nur i. R. der Stockholmer POP-Konvention Monitoringpflichten für PBDE (ohne DecaBDE) und HBCD in Luft bestehen. In der Literatur sind deshalb zu bromierten Flammschutzmitteln in Luft meist nur Daten aus Forschungsprojekten zu finden.

In der Nähe der großen Seen wurden in den USA 2005 - 2006 Luftproben aus zwei städtischen, zwei ländlichen und einem entlegenen Gebiet mit High Volume Sammlern genommen (alle 12 Tage für jeweils 24 Stunden) und auf DBDPE, BTBPE und PBDE untersucht. Die Substanzen wurden an allen fünf Orten gefunden mit den höchsten mittleren Konzentrationen in den städtischen Gebieten. Die mittleren BTBPE-Gehalte lagen zwischen 0,5 und 1,2 pg/m³ und somit höher als in dieser Studie, was möglicherweise eine Folge der BTBPE-Produktion in den USA von 1986 bis 1994 ist [40]. Die DBDPE-Konzentrationen waren höher als die für BTBPE, mit einem Mittelwert von 1,0 bis 22 pg/m³. Für die beiden städtischen Messorte lagen die DBDPE-Gehalte somit höher als im städtischen Hintergrund in Augsburg gemessen wurde.

2008 und 2009 wurden an den gleichen Orten Luftproben genommen und auf bromierte Benzolderivate untersucht. Die mit durchschnittlich 3,7 pg/m³ höchste Konzentration wies HBB auf. Auch PBEB (1,0 pg/m³), p-TBX (0,36 pg/m³) und PBT (0,33 pg/m³) waren nachweisbar [19]. Somit lagen für drei

der vier bromierten Benzolderivate die Luftkonzentrationen im Gebiet der Großen Seen etwa eine Größenordnung höher als in dieser Studie gemessen wurde; lediglich die PBT-Gehalte lagen in Augsburg höher.

Im Jahr 2008 wurden an Deck eines Schiffes auf dem Atlantik und in der Antarktis Luftproben genommen und auf neun PBDE und sechs weitere bromierte Flammschutzmittel untersucht, darunter auch HBB und PBT. Die mittlere Konzentration lag für HBB bei $0,92 \text{ pg/m}^3$ und damit mehr als dreimal so hoch wie die am LfU Augsburg gefundene mittlere Konzentration von $0,26 \text{ pg/m}^3$. Der durchschnittliche PBT-Gehalt hingegen war mit $0,01 \text{ pg/m}^3$ deutlich niedriger als der am LfU gemessene Mittelwert von $0,60 \text{ pg/m}^3$. [8]

Vergleichsweise niedrige HBB-Konzentrationen wurden bereits in Klärschlammproben aus bayerischen Kläranlagen gefunden. [31]

Von Juni bis September 2010 wurden an Deck eines Schiffes in der Region zwischen Ostchinesischer See und Hocharktik High-Volume-Sammler betrieben. PBT ($0,10 - 4,5 \text{ pg/m}^3$) und HBB ($0,10 - 5,9 \text{ pg/m}^3$) konnten in allen 17 Proben nachgewiesen werden, BTBPE (Max. $1,6 \text{ pg/m}^3$) hingegen nur vereinzelt. Potenzielle Quellen für PBT und HBB sind ein Produktionsstandort in China (600 t/a) und der Einsatz von HBB in Japan ($2001: 350 \text{ t/a}$). Von BTBPE ist bekannt, dass es in den USA produziert wird. [25]

In einer weiteren Studie veröffentlichten Möller et al. Ergebnisse von marinen Luftproben, die zwischen November 2010 und März 2011 zwischen Südostasien und der Antarktis genommen wurden. Auch in diesen Proben waren PBT (n.b. $- 2,8 \text{ pg/m}^3$) und HBB ($0,12 - 26 \text{ pg/m}^3$) in relativ hohen Konzentrationen nachweisbar. [26]

Für DBDPE, das seit den 1990er Jahren zunehmend als Ersatzstoff für DecaBDE eingesetzt wird, werden mit diesem Projekt erstmals für einen kompletten Jahreszeitraum DBDPE-Konzentrationen in Außenluft in einem städtischen Wohnmischgebiet vorgelegt. Die mittleren Gehalte von DBDPE und DecaBDE sind mit $2,2$ und $2,1 \text{ pg/m}^3$ praktisch gleich, was zeigt, dass aktuell eine diffuse Freisetzung beider Substanzen in die Atmosphäre stattfindet. DBDPE-Konzentrationen im mittleren $\mu\text{g/kg}$ -Bereich wurden bereits 2008/09 in praktisch allen untersuchten 33 Klärschlammproben aus bayerischen Kläranlagen gefunden, was offensichtlich überwiegend eine Folge des diffusen Eintrags in die Umwelt ist. [31]

Die Luftkonzentrationen aller untersuchten bromierten Flammschutzmittel liegen in dieser Studie jeweils im unteren pg/m^3 -Bereich. Während dies bei den bromierten Benzolderivaten wahrscheinlich auf eine geringe Freisetzung in die Atmosphäre aufgrund der begrenzten Verwendung beruht, sind bei den anderen Substanzen, insbesondere den hochbromierten DBDPE und DecaBDE, ihre sehr niedrigen Dampfdrücke die Ursache für die geringen Diffusionsraten aus Materialien.

Die höchste mittlere Konzentration wurde mit $6,9 \text{ pg/m}^3$ für HBCD (Summe aller Isomere) gefunden. Die HBCD-Gesamtgehalte in der Luft liegen im gleichen Bereich wie die Einzelkonzentrationen der mittel- und hochchlorierten Kongenere der Indikator-PCB (PCB 101, 138, 153 und 180), die von 2002 bis 2004 an einem Standort in Augsburg gemessen wurden, der nur einige hundert Meter von der Luftmessstation dieser Studie entfernt liegt. Die Konzentrationen von DBDPE und DecaBDE liegen jeweils um etwa den Faktor drei niedriger. [38]

Die in den beiden Proben aus dem Zeitraum 23.03. - 28.04.2011 gemessenen relativ hohen HBCD-Konzentrationen stehen wahrscheinlich mit dem Anbringen eines Wärmeverbundsystems aus geschäumtem, HBCD-haltigen Polystyrol bei der Errichtung neuer Gebäude in direkter Nachbarschaft des LfU-Geländes in diesem Zeitraum im Zusammenhang. 2011 wurden weltweit noch mindestens 30.000 t HBCD für diesen Zweck produziert. [41]

Im Gegensatz zu den Messungen im städtischen Hintergrund waren bei jeweils dreimonatigen Luftprobenahmen im Hochgebirge an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (2650 m) von November 2012 bis Februar 2014 bei vergleichbaren Luftvolumina und Bestimmungsgrenzen weder hochbromierte Flammschutzmittel noch HBCD und BTBPE nachweisbar. Die flüchtigeren tri- und tetrabromierten Diphenylether (BDE 28, 47 und 99) wurden meistens gefunden, die Konzentrationen lagen allerdings um etwa einen Faktor drei niedriger als am LfU Augsburg. Für die noch flüchtigeren bromierten Benzolderivate wurden am Schneefernerhaus ähnliche Gehalte wie im städtischen Hintergrund in Augsburg gemessen. [42]

5.3 Dechlorane in Außenluft

Um Daten zur Belastung der Außenluft mit Dechloranen im städtischen Hintergrund zu erhalten, wurden die Proben, die von März 2011 bis März 2012 auf dem Dach der Luftmessstation (LÜB-Station) Bürgermeister-Ulrich-Straße mit zwei Kleinfiltergeräten genommen wurden, neben der Bestimmung bromierter Flammschutzmittel auch auf diese Stoffe analysiert. Die Ergebnisse der mittleren Konzentrationen der beiden Isomere Dechlorane Plus syn und anti in jeweils zwei parallel genommenen Luftproben sind in Abb. 16 und Tab. 8 und der Jahresverlauf in Abb. 17 dargestellt.

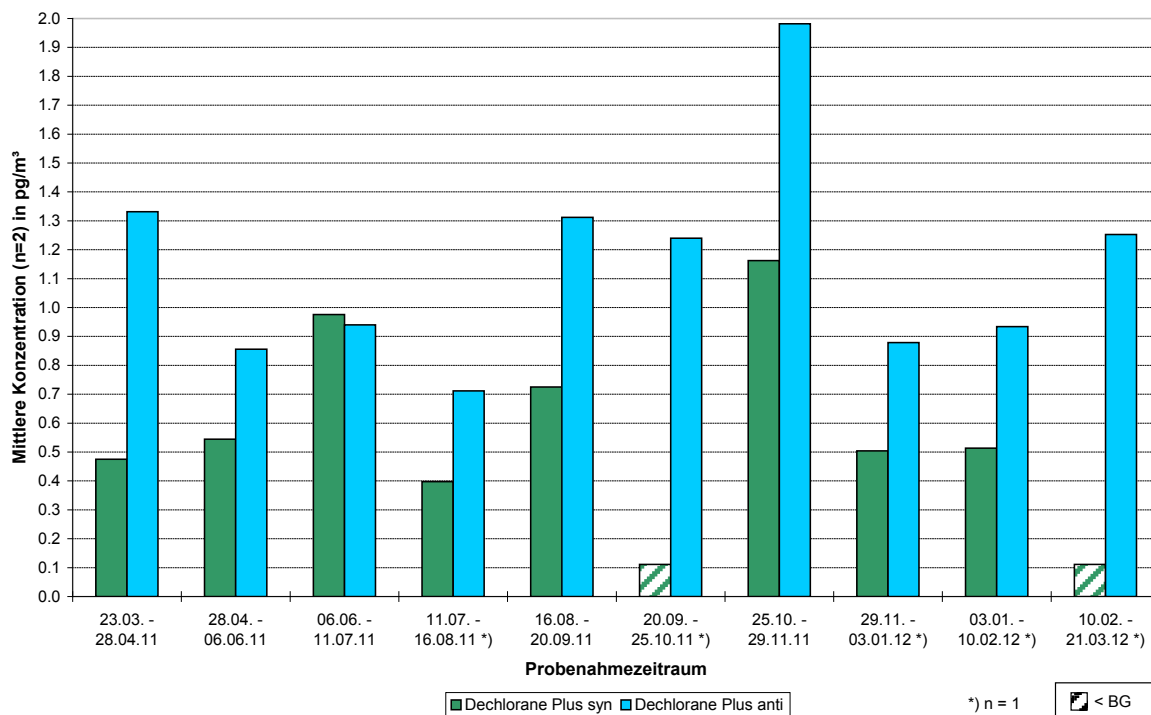


Abb. 16: Konzentrationen [pg/m³] von Dechlorane Plus syn und anti in Außenluft (Luftmessstation Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Straße)

Tab. 8: Zusammenfassung der Ergebnisse für Dechlorane Plus an der Luftmessstation Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Straße (n=15), vom 23.03.2011 bis 21.03.2012

n = 15 ¹⁾	Minimum [pg/m³]	Maximum [pg/m³]	Jahresmittelwert ²⁾ [pg/m³]	Anzahl > BG
DP syn	< 0,11	1,5	0,66	13
DP anti	0,71	2,1	1,2	15
Σ Dechlorane Plus ³⁾	0,77	3,5	1,8	15

¹⁾ Anzahl der Einzelproben

²⁾ Werte < BG gingen mit dem halben Wert der BG in die Berechnung ein

³⁾ DP syn, DP anti

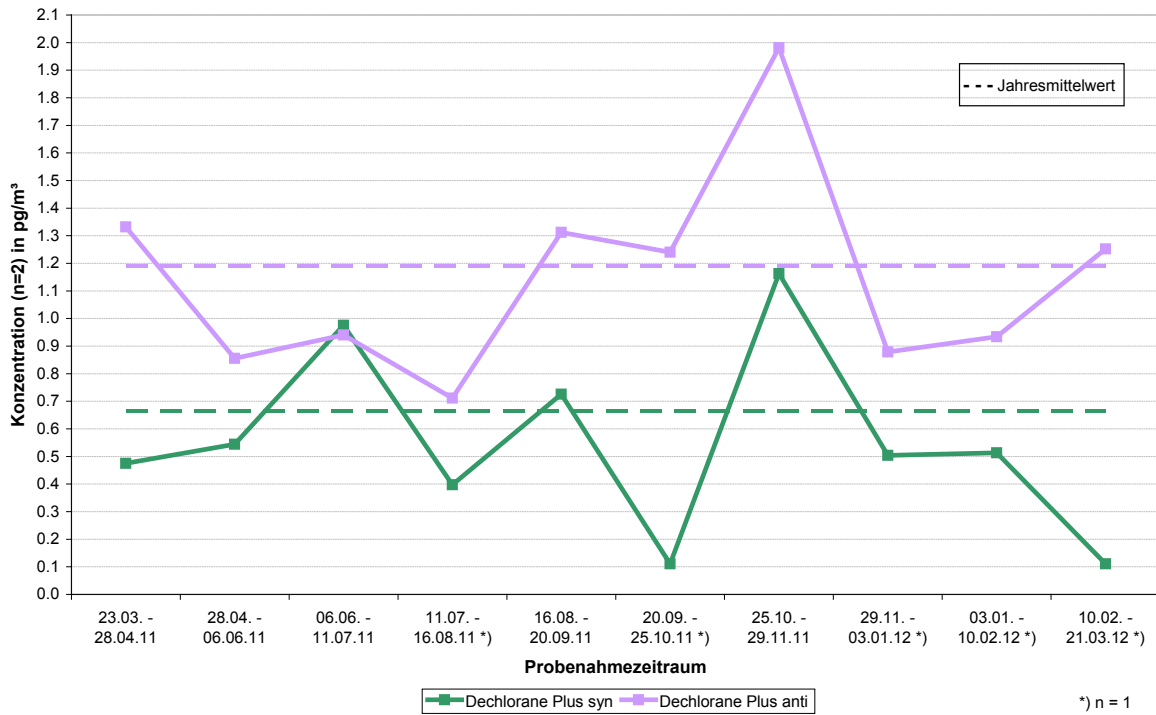


Abb. 17: Jahresverlauf der Konzentrationen [pg/m³] von Dechlorane Plus syn und anti in Außenluft an der Luftmessstation Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Straße

Die Dechlorane 602, 603 und 604 wurden nur in ausgewählten Proben untersucht, konnten aber in keiner von diesen nachgewiesen werden. Die jeweiligen mittleren Bestimmungsgrenzen [pg/m³] (n=2) sind in Tab. 9 angegeben.

Tab. 9: Mittlere Bestimmungsgrenzen [pg/m³] der Dechlorane 602, 603 und 604 in den untersuchten Luftproben

Probenahmezeitraum	23.03.-28.04.11	28.04.-06.06.11	25.10.-29.11.11	29.11.11-03.01.12 *)	03.01.-10.02.12 *)	10.02.-21.03.12 *)
Dec 602	0,03	0,10	0,02	0,06	0,12	0,27
Dec 603	0,01	0,04	0,01	0,02	0,06	0,09
Dec 604	0,06	0,06	0,04	0,08	0,04	0,22

*) n=1

In allen 15 untersuchten Luftproben wurde Dechlorane Plus nachgewiesen mit einem Mittelwert für die Summenkonzentration beider Isomere von 1,8 pg/m³. Die Dechlorane Plus-Gehalte liegen also im gleichen Bereich wie die Konzentrationen von DBDPE und DecaBDE und somit um etwa den Faktor drei niedriger als die Einzelkonzentrationen der mittel- und hochchlorierten Indikator-PCB (PCB 101, 138, 153 und 180), die von 2002 bis 2004 an einem wenige hundert Meter entfernt gelegenen Standort gemessen wurden. [38]

Der durchgehende Nachweis von Dechlorane Plus weist auf die weit verbreitete Verwendung als additives Flammschutzmittel in Kunststoffen hin. Durch Diffusion gelangt dieser Stoff trotz seines geringen Dampfdrucks offensichtlich in die Umgebungsluft und wird auf dem Luftweg weiträumig in die Umwelt ausgebreitet.

Dieser atmosphärische Ferntransport hat zur Folge, dass die Substanz selbst in entlegenen Regionen nachgewiesen werden kann. Bei den Luftprobenahmen an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (2650 m) von Oktober 2012 bis Februar 2014 wurden beide Isomere von Dechlorane Plus gefunden. In sechs von sieben Proben lag die Gesamtkonzentration allerdings unter $0,5 \text{ pg/m}^3$ und somit niedriger als im städtischen Hintergrund in Augsburg gemessen wurde. [42]

Immissionsziel- oder Richtwerte gibt es für Dechlorane Plus bislang ebensowenig wie für die bromierten Flammschutzmittel, sodass in der Literatur nur Daten aus Forschungsarbeiten zu finden sind. In den Jahren 2010 bis 2012 erschienen verschiedene Studien, in denen Dechlorane Plus über dem Ärmelkanal ($1,6 \text{ pg/m}^3$), in der marinen Atmosphäre von Südostasien bis hin zur Antarktis und von der ostchinesischen Küste Richtung Norden in die Arktis gefunden wurde (Max. $1,4 \text{ pg/m}^3$). Außerdem war das Flammschutzmittel in 11 von 14 Luftproben aus Kanada nachweisbar (Max. $2,1 \text{ pg/m}^3$), also insgesamt in einem ähnlichen Konzentrationsbereich wie im städtischen Hintergrund in diesem Projekt gemessen wurde. [24 - 27]

Aber nicht nur in der Außenluft ist Dechlorane Plus in nennenswerten Konzentrationen zu finden, sondern auch im Klärschlamm. Durch nasse und trockene atmosphärische Deposition gelangt Dechlorane Plus aus der Luft auf Oberflächen und über das Regenwasser in die Kanalisation und in die Kläranlage. In den Jahren 2008 und 2009 wurden in 194 bayerischen Kläranlagen unterschiedlicher Größe Klärschlammproben genommen und auf verschiedene persistente organische Schadstoffe untersucht. Zwölf ausgewählte Proben wurden auf Dechlorane Plus analysiert, das in allen Proben nachgewiesen werden konnte ($6,9 - 73 \text{ µg/kg}$ Trockenmasse). [31]

5.4 Phosphororganische Verbindungen (POV)

5.4.1 Wiederfindungsversuche

Die Ergebnisse des in Abschnitt 4.4 beschriebenen Wiederfindungsversuches mit POV-Standardsubstanzen für das gesamte Analysenverfahren (Extraktion und Reinigung an 4 g desaktiviertem Kieselgel) sind in Tab. 10a und 10b dargestellt.

Substanz	Soll [ng]	Ist [ng]			
		BW	1	2	3
TiBP	10	0	20,2	12,4	15,9
TnBP	10	0	11,0	11,4	9,67
TCEP	10	0	7,43	7,95	7,27
TCPP	10	37,3	58,3	51,6	67,2
TDCPP	10	0	11,7	12,7	12,5
TPP	10	1,07	10,0	10,5	10,6
EHDP	10	1,03	2,52	3,36	6,21
TBEP	10	0	4,51	6,81	9,75
TEHP	10	0	7,20	6,75	12,2
TCP	10	0	1,76	2,27	4,53

Tab. 10a:
Absolutwerte [ng] des POV-Wiederfindungsversuches

Wie zu erwarten war, weist TCPP den höchsten Blindwert auf, da diese Substanz sehr häufig eingesetzt wird, u.a. auch in PU-Schäumen.

Nach Abzug des Blindwertes ergaben sich folgende Wiederfindungen:

Substanz	Wiederfindung [%]			
	1	2	3	Mittelwert
TiBP	202	124	159	162
TnBP	110	114	97	107
TCEP	74	80	73	75
TCPP	210	143	299	217
TDCPP	117	127	125	123
TPP	89	94	95	93
EHDP	15	23	52	30
TBEP	45	68	98	70
TEHP	72	67	122	87
TCP	18	23	45	29

Tab. 10b:
Wiederfindungen [%] des POV-Wiederfindungsversuches

Mit Ausnahme der Wiederfindungen von EHDP und TCP liegen alle Werte über 50%. Auffällig sind jedoch die hohen Wiederfindungsraten von TiBP und TCPP und z.T. die Schwankungen der einzelnen Wiederfindungsraten.

Wiederfindungsraten bei der Gelpermeationschromatographie

Auf eine Glassäule (2,5 cm Innendurchmesser), gefüllt mit 50 g des Copolymers Bio-Beads S-X3 und konditioniert mit Cyclohexan/Ethylacetat-(1:1), wurden 10 µl einer Lösung der zehn oben aufgeführten POV-Standardsubstanzen (10 ng pro Substanz) gegeben. Nach einer Vorfraktion von 100 ml Cyclohexan/Ethylacetat-(1:1) wurden zwei Hauptfraktionen und ein Nachlauf von je 50 ml Cyclohexan/Ethylacetat-(1:1) aufgefangen, eingengt, mit den isotonenmarkierten Quantifizierungsstandards und dem Wiederfindungsstandard versetzt (s. 4.4) und mit GC-MS analysiert.

Die prozentualen Wiederfindungsraten in den einzelnen Fraktionen und die Gesamtwiederfindungen sind in Tab. 11 dargestellt.

Substanz	Wiederfindung [%]			
	Hauptfr. 1	Hauptfr. 2	Nachlauf	Summe
TiBP	64	38	0	102
TnBP	49	29	0	78
TCEP	44	27	15	86
T CPP	136	68	58	261
TDCPP	78	35	5	119
TPP	38	41	28	107
EHDP	29	15	9	54
TBEP	35	16	0	51
TEHP	22	23	44	89
TCP	19	15	17	50

Tab. 11:
Wiederfindungen [%] der POV bei der Gelpermeationschromatographie an Bio-Beads S-X3

Mit Ausnahme von TCPP betragen die Wiederfindungen 50 bis 119 % und lagen somit in einem guten Bereich. Aufgrund der Resultate wurde bei den weiteren Reinigungen an Bio-Beads S-X3 eine Hauptfraktion von 150 ml Cyclohexan/Ethylacetat-(1:1) gesammelt.

Die hohe Wiederfindungsrate für TCPP resultiert überwiegend aus einem Blindwerteintrag über die Laborluft. Tatsächlich konnte dies in einem weiteren Wiederfindungsversuch, bei dem parallel eine Blindprobe an einer zweiten Bio-Beads S-X3-Säule aufgearbeitet wurde, gezeigt werden: Nach Abzug des Blindwertes lag die Wiederfindung des TCPP bei 154 %. Die Wiederfindungen der anderen Substanzen betragen 41 – 122 % und lagen damit in einem ähnlichen Bereich wie im ersten Versuch.

5.4.2 Immissionsproben

Um festzustellen, wie sich Realproben bei Extraktion und Clean-up verhalten, wurde das Analyseverfahren an Immissionsproben (zwei Parallelproben á zwei Wochen, eine Feldblindwertprobe) von der Luftmessstation am LfU Augsburg angewandt.

Nach der Extraktreinigung an 4 g deaktiviertem Kieselgel wiesen die Proben noch immer eine leichte Gelbfärbung auf. Daraufhin wurde die Lösung über eine weitere Kieselgelsäule gereinigt (Gelbfärbung schwächer) und anschließend mit GC-MS gemessen. Abb. 18 zeigt das Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC) der Probe EP_057.

Aufgrund der hohen Matrixbelastung konnten die Proben nicht ausgewertet werden.

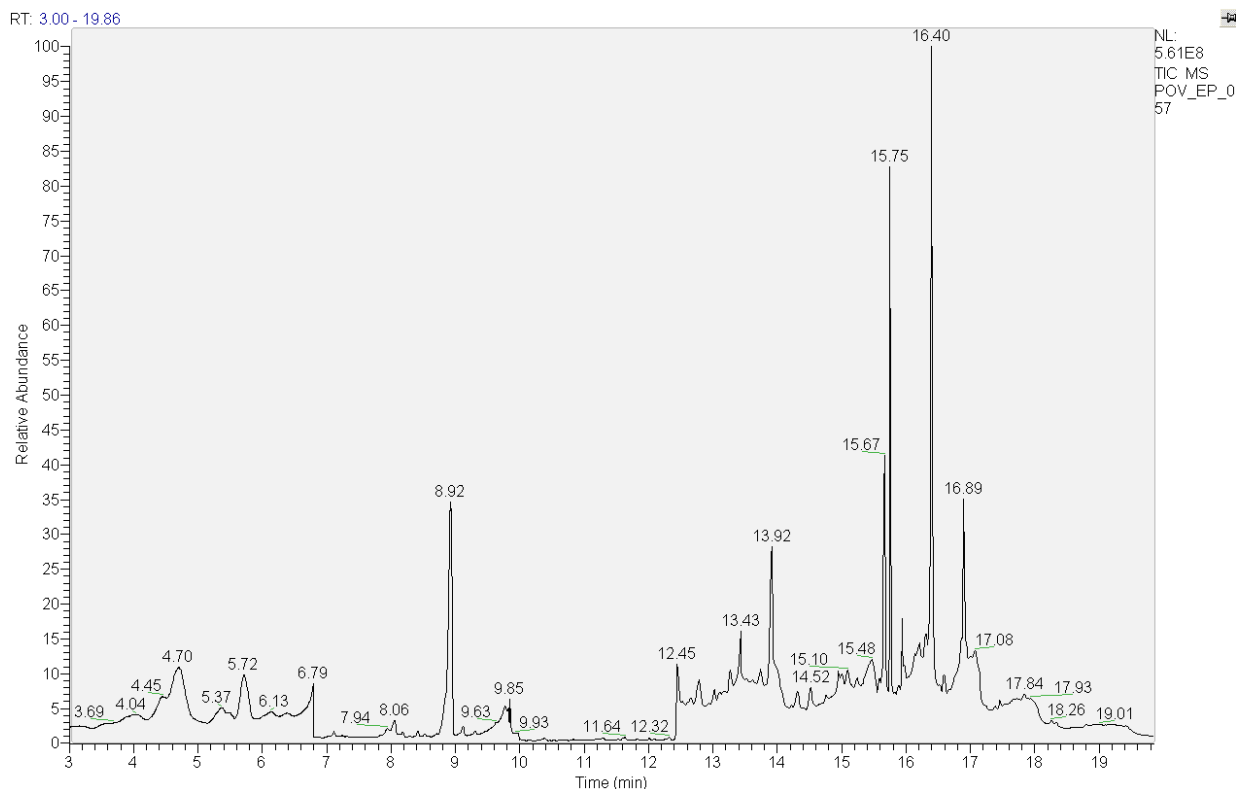


Abb. 18: Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC) der Immissionsprobe EP_057

5.4.3 Immissionsproben mit erweiterter Probenaufarbeitung

Weitere Luftproben von April bis Juni 2012 wurden statt mit Dichlormethan mit einem Gemisch aus n-Hexan/Dichlormethan-(1:1) extrahiert, um durch Reduzierung der Polarität des Extraktionsmittels die Matrixbelastung der Extrakte zu verringern. Außerdem wurde das Reinigungsverfahren der Extrakte nach den ersten Erfahrungen mit Realproben erheblich erweitert:

- Erhöhung der Menge an desaktiviertem Kieselgel von 4 g auf 10 g.
- Gelpermeationschromatographie an Bio-Beads S-X3 (analog zur Analytik von Dioxinen/Furanen).
- Erneute Säule mit 10 g Kieselgel (desaktiviert mit 10 % Wasser).

Für die Gelpermeationschromatographie erfolgte zuvor eine Validierung mit einer Standardlösung der phosphororganischen Verbindungen durch Bestimmung der Wiederfindungsraten (s. 5.4.1).

Mit dem so erweiterten Aufbereitungsverfahren waren Totalionenchromatogramm und die einzelnen Massenfragmentogramme wesentlich weniger durch Interferenzen gestört, sodass die meisten POV nun quantifizierbar waren. Die blindwertkorrigierten Resultate in pg/m^3 sind in Tab. 12 dargestellt.

Die Übereinstimmung der Konzentrationen zwischen den parallel genommenen Proben war zufriedenstellend bis gut. Der TCPP-Blindwert in den parallel aufgearbeiteten Feldblindwertproben war im Vergleich zu den gefundenen hohen Konzentrationen in den Luftproben gering. Die Konzentrationen der fünf gefundenen phosphororganischen Verbindungen TCEP, TCPP, TPP, EHDP und TCP lagen mit 1,2 – 2300 pg/m^3 etwa ein bis drei Größenordnungen höher als die am gleichen Standort 2011/12 gemessenen Gehalte der polybromierten Flammschutzmittel und von Dechlorane Plus (vgl. 5.2.2 und 5.3). Die deutlich höheren Konzentrationen der phosphororganischen Verbindungen in Außenluft sind

durch die im Vergleich zu polybromierten Substanzen wesentlich höheren Dampfdrücke und die daraus resultierende stärkere Verflüchtigung aus Materialien und Produkten erklärbar. So hat Triphenylphosphat bei 25 °C einen Sättigungsdampfdruck von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ Pa, während der Dampfdruck von Hexabromcyclododecan (technisches Gemisch) $3 \cdot 10^{-5}$ Pa liegt (www.wikipedia.de).

Tab. 12: Konzentrationen [pg/m³] der phosphororganischen Verbindungen in Außenluft 2012 (Luftmessstation Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Straße)

Probenahmezeitraum	18.04. – 02.05.2012		31.05. – 14.06.2012	
Proben-Nr.	EP_063	EP_064	EP_072	EP_073
Luftvolumen [m ³]	933,8	917,3	949,3	914,5
TiBP	<16	<19	<57	<29
TnBP	<11	<13	<38	<20
TCEP	25	17	85	45
T CPP	933	858	2340	1510
TDCPP	<1,7	<2,5	<2,9	<0,72
TPP	139	107	33	20
EHDP	1,5	1,2	<5,6*	<5,8*
TBEP	<1,4	<2,2	<2,0	<0,44
TEHP	<0,14	<0,22	<0,20	<0,04
TCP	128	166	59	19

* BG = doppelter Feldblindwert

Immissionsziel- oder Richtwerte gibt es für die untersuchten phosphororganischen Verbindungen bisher ebensowenig wie für die halogenierten Flammschutzmittel, sodass in der Literatur meist nur Daten aus Forschungsarbeiten zu finden sind. Ein ähnlich hoher Konzentrationsunterschied zwischen phosphororganischen Verbindungen und polybromierten Diphenylethern wurde von Möller et al. in Luftproben, die im März, Mai und Juli 2010 an Deck eines Schiffes auf der Nordsee (Deutsche Bucht) genommen wurden, gefunden. Auch in dieser Studie wurden die höchsten Gehalte für TCPP mit bis zu 1165 pg/m³ gemessen. Die Summe von acht POV (TnBP, TiBP, TEHP, TBEP, TCEP, TCPP, TDCPP und TPP) betrug zwischen 108 und 1382 pg/m³, lag also tendenziell niedriger als die in diesem Projekt gemessenen Gehalte. [17]

Die gemessenen Einzelkonzentrationen von drei der fünf gefundenen POV liegen jeweils im Bereich der Summe der Konzentrationen der sechs Indikator-PCB (Median: 48 pg/m³), die von Mai 2002 bis Mai 2004 an einem Standort in Augsburg gemessen wurden, der nur einige hundert Meter von der Luftmessstation dieser Studie entfernt liegt. Die Gehalte von TCPP sind jedoch um den Faktor 10 - 50 höher als die Summenkonzentration der sechs Indikator-PCB. [38]

In den vier Luftproben hatten die Massenfragmentogramme der internen Standards TnBP-D₂₇ und ¹³C₆-TCEP ein so hohes Rauschen der Basislinie und störende Interferenzen, dass sie nicht ausgewertet werden konnten. Alle nativen Substanzen mussten deshalb über die anderen beiden internen Standards TCEP-D₁₂ und ¹³C₁₈-TPP quantifiziert werden. Die zur Quantifizierung verwendete Massenspur von TiBP und TnBP hatte ein hohes Rauschen der Basislinie was zu entsprechend hohen Bestimmungsgrenzen von 11 – 57 pg/m³ für diese beiden Substanzen führte. Die Identifizierungsmaschinen mehrerer POV wiesen ein sehr hohes Rauschen der Basislinie und störende Interferenzen auf.

Da diese störenden Phänomene in geringerem Maße auch in den zugehörigen Feldblindwertproben auftraten, lag die Vermutung nahe, dass die Matrixbelastung teilweise von den Probenahmematerialien verursacht wurde.

Da 2012 zur Probenahme PU-Schäume verwendet wurden, die noch mit Toluol und Aceton vorgereinigt worden waren, die Extraktion der Proben für die POV jedoch mit n-Hexan/Dichlormethan-(1:1) erfolgte, verblieben nach Vorreinigung mit Toluol und Aceton möglicherweise noch organische Substanzen in den PU-Schäumen, die erst bei der Extraktion durch Dichlormethan herausgelöst wurden. Deshalb wurden für die Luftprobenahmen im September und Oktober 2013 am LfU Augsburg die PU-Schäume zweimal mit Dichlormethan und einmal mit Aceton vorgereinigt wie in 4.3.2 beschrieben. Die Aufreinigung der Extrakte erfolgte ebenso wie auf S. 47 beschrieben. Bei Probe EP_093 wurde jedoch die zweite Kieselgelsäule von 10 g auf 4 g Kieselgel verkleinert. Die Resultate in pg/m^3 sind in Tab. 13 dargestellt.

Tab. 13: Konzentrationen [pg/m^3] der phosphororganischen Verbindungen in Außenluft 2013 (Luftmessstation Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Straße)

Probenahmezeitraum	25.09. – 09.10.2013		09.–23.10.2013
Proben-Nr.	EP_090	EP_091	EP_093
Luftvolumen [m^3]	905,3	797,8	1048,8
TiBP	<33	<19	<5,3
TnBP	<21	<12	<3,4
TCEP	25	29	5,3
TCPP	353	n.a.*	n.a.*
TDCPP	<4,5	<3,0	<2,8
TPP	30	27	36
EHDP	<0,30	<0,17	<0,11
TBEP	<2,5	<2,0	<1,6
TEHP	<0,11	<0,08	<0,08
TCP	36	27	n.a.*

* n.a. = wegen Interferenzen nicht auswertbar

Die Konzentrationen der vier gefundenen phosphororganischen Verbindungen TCEP, TCPP, TPP und TCP lagen mit 5,3 – 353 pg/m^3 meist niedriger als in den Proben vom April bis Juni 2012, was wahrscheinlich auf einem jahreszeitlichen Temperatureffekt beruht. EHDP war bei niedrigen Bestimmungsgrenzen nicht nachweisbar.

Bemerkungswert ist, dass Trikresylphosphat (TCP) in allen 2012 und 2013 untersuchten Proben im mittleren pg/m^3 -Bereich gefunden wurde. Diese Substanz wurde bei den schon erwähnten Luftmessungen auf der Nordsee im Jahr 2010 [17] und im Feinstaub der marinen Atmosphäre zwischen Nordpazifik und Polarregion 2010/11 [35] nicht analysiert, während TCEP, TCPP und TPP dort gefunden wurden.

Die Veränderung der Vorreinigung der PU-Schäume brachte hinsichtlich Interferenzen und hoher Basislinien insgesamt keine erkennbare Verbesserung. Beispielhaft sind für die Probe EP_090 das Totalionenstrom-Chromatogramm und die Massenfragmentogramme der Quantifizierungs- und Identifi-

zierungsmasse von TPP in Abb. 19 dargestellt. Die Verkleinerung der zweiten Kieselgelsäule von 10 g auf 4 g Kieselgel bei Probe EP_093 führte zu einer Verstärkung der störenden Interferenzen, wodurch TCPP und TCP nicht mehr auswertbar waren.

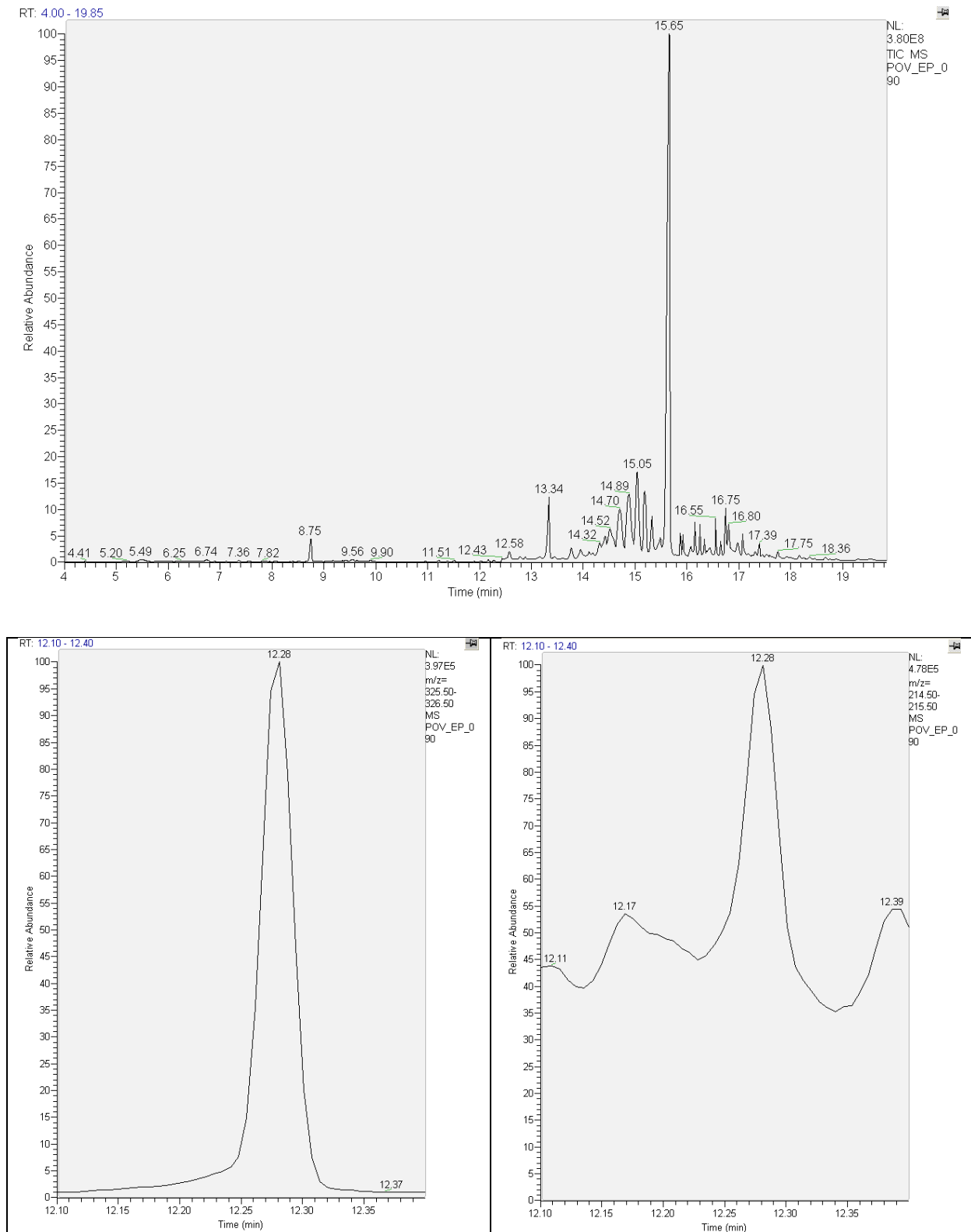


Abb. 19: Totalionenstrom-Chromatogramm (oben) sowie Massenfragmentogramme der Quantifizierungsmasse ($m/z = 326$) und Identifizierungsmasse ($m/z = 215$) von TPP der Immissionsprobe EP_090

6 Zusammenfassung und Ausblick

Von Dezember 2010 bis Juni 2011 wurden auf dem Betriebshof des Bayerischen Landesamtes für Umwelt (LfU) in Augsburg Kleinfiltergeräte betrieben. Im März 2011 kamen weitere Kleinfiltergeräte auf dem Dach der Luftmessstation Augsburg Bürgermeister-Ulrich-Straße dazu. Die damit genommenen Immissionsproben wurden auf verschiedene unpolare bromierte Flammschutzmittel analysiert. Eine entsprechende analytische Methode zur Bestimmung ausgewählter Substanzen in Feststoffproben war am LfU bereits etabliert, musste jedoch für die niedrigen zu erwartenden Gehalte in Außenluft im Rahmen dieses Projekts angepasst und optimiert werden. Die Proben wurden zum einen auf neue bromierte Flammschutzmittel untersucht und zum anderen auch auf polybromierte Diphenylether (PBDE) und Hexabromcyclododecan (HBCD), da diese Substanzen mit der gleichen Analyse-methode bestimmt werden können. Die neuen bromierten Flammschutzmittel Hexabrombenzol (HBB), Pentabromtoluol (PBT), Pentabrommethylbenzol (PBEB), Tetrabrom-p-xylo (p-TBX), Decabromdiphenylethan (DBDPE) und 1,2-Bis[2,4,6-tribromphenoxy]ethan (BTBPE) konnten dabei zusammen mit PBDE und HBCD aus den gleichen Extrakten bestimmt werden.

Aufgrund der angrenzenden Hecke sowie der im Frühjahr 2011 aufgestellten Container und der daraus resultierenden schlechten Anströmbarkeit wurden die Sammler im LfU-Betriebshof nur bis Anfang Juni 2011 betrieben. Um die Belastung der Luft mit bromierten Flammschutzmitteln im städtischen Hintergrund durchgängig über einen längeren Zeitraum und abhängig von der Jahreszeit zu erfassen, wurden die Kleinfiltergeräte auf der Luftmessstation bis März 2012 betrieben.

Die in diesem Zeitraum gemessenen Jahresmittelwerte betragen 0,22 pg/m³ (BTBPE), 0,26 pg/m³ (HBB), 0,06 pg/m³ (PBEB), 0,60 pg/m³ (PBT), 0,06 pg/m³ (p-TBX), 2,2 pg/m³ (DBDPE), 6,9 pg/m³ (Summe α -, β -, γ -HBCD), 2,1 pg/m³ (DecaBDE) und 1,7 pg/m³ (Summe sieben PBDE-Kongeneren BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183).

Um die Belastung der Innenraumluft der LfU-Labore in Augsburg mit bromierten Flammschutzmitteln und einen damit verbundenen möglichen störenden Blindwerteintrag während der Probenaufarbeitung zu erfassen, wurde im August 2011 jeweils ein Kleinfiltergerät in zwei Laborräumen (Messraum und Gefrier-trocknung) betrieben. Der Gehalt von DecaBDE liegt mit <1,2 pg/m³ bzw. <0,61 pg/m³ deutlich unter dem durchschnittlichen Gehalt, der von April bis Dezember 2005 in Wohnräumen in München und Umgebung ermittelt wurde. Die mittlere Konzentration für die Summe von sieben weiteren PBDE-Kongeneren (BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183) lag mit 34 pg/m³ bzw. 14 pg/m³ unter bzw. im Bereich der 2005 in Wohnräumen bestimmten Konzentrationen (Median: 39 pg/m³) [18].

Von 2011 bis 2012 wurde am LfU eine Diplomarbeit zum Thema „Dechlorane in der Umwelt – Untersuchungen zu Quellen, atmosphärischer Verbreitung und Akkumulation in Bayern“ durchgeführt [30]. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden die an der Luftmessstation am LfU Augsburg zwischen März 2011 und März 2012 gesammelten Luftproben neben der Bestimmung bromierter Flammschutzmittel auch auf Dechlorane analysiert.

In allen 15 untersuchten Luftproben wurde Dechlorane Plus nachgewiesen. Die Jahresmittelwerte betragen 0,66 pg/m³ (Dechlorane Plus syn), 1,2 pg/m³ (Dechlorane Plus anti) und 1,8 pg/m³ (Summe Dechlorane Plus). Das ständige Vorkommen von Dechlorane Plus ist offensichtlich auf die weit verbreitete Verwendung als additives Flammschutzmittel in Kunststoffbauteilen im Elektro- und Elektronikbereich zurückzuführen. Durch Diffusion gelangt diese Substanz in die Umgebungsluft und kann sich auf dem Luftweg weiträumig in der Umwelt ausbreiten. Die Dechlorane 602, 603 und 604 wurden nur in ausgewählten Proben untersucht, konnten aber in keiner von diesen nachgewiesen werden.

Eine weitere wichtige Aufgabe im Rahmen dieses Projektes war die Entwicklung einer Multimethode für die Bestimmung von phosphororganischen Verbindungen (POV) in Außenluft, die als additive

Flammschutzmittel und Weichmacher breit verwendet werden. Folgende zehn Substanzen wurden untersucht: Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP), Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP), Tris(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP), Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat (TDCPP), Triphenylphosphat (TPP), Tri-n-butylphosphat (TnBP), Tri-iso-butylphosphat (TiBP), Tris(2-ethylhexyl)-phosphat (TEHP), 2-Ethylhexyldiphenylphosphat (EHDP) und Trikresylphosphat (TCP).

Im ersten Schritt wurde die instrumentelle Bestimmungsmethode mit GC-MS etabliert. Zu Beginn standen nur zwei deuterierte POV-Standards zur Verfügung. Dies hatte teils hohe Responseschwankungen einzelner Verbindungen zur Folge. Erst seit 2013 sind weitere isotoopenmarkierte Standards kommerziell erhältlich, darunter auch eine ¹³C-markierte Substanz. Nach Aufnahme weiterer interner Standards in die Kalibrierung wurden für alle Substanzen relative Standardabweichungen der Responsefaktoren von unter 8% erzielt. Von allen Einzelsubstanzen wurde zunächst ein komplettes Massenspektrum aufgenommen und die theoretischen Intensitätsverhältnisse der beiden intensivsten Massen (Quantifizierungs- und Identifizierungs-Masse) berechnet. Diese Massen wurden dann in die entsprechende SIM-Methode (Selected Ion Monitoring) aufgenommen.

2012 erschien eine Studie, in der Feinstaubpartikel aus der marinen Atmosphäre zwischen Nordpazifik und Polarregion auf POV untersucht wurden. Die Proben wurden mit Dichlormethan mittels Soxhlet extrahiert und einer Reinigung an deaktiviertem Kieselgel (10% Wasser) unterzogen [35]. Um zu testen, ob dieses Verfahren auch für Immissionsproben geeignet ist, wurden mit Hilfe von Standardlösungen Wiederfindungsversuche durchgeführt. Statt mit Soxhlet wurden die Proben mittels beschleunigter Lösemittelextraktion (ASE) extrahiert, da dieses Verfahren deutlich weniger Zeit und weniger Lösungsmittel benötigt. Zunächst wurden zwei PU-Schäume (davon einer mit nativen POV dotiert) und ein Glasfaserfilter zusammen extrahiert und über eine Säule mit 4 g deaktiviertem Kieselgel gereinigt (Dreifach-Bestimmung und Blindwertprobe). Mit Ausnahme von EHDP und TCP lagen für die anderen Substanzen die mittleren Wiederfindungsraten über 50%.

Um einen ersten Überblick zu erhalten, wie sich Realproben bei Extraktion und Extraktreinigung verhalten, wurde das Verfahren an Immissionsproben (zwei Parallelproben á zwei Wochen, eine Feldblindwertprobe) von der Luftmessstation am LfU Augsburg angewandt. Nach der Reinigung an 4 g deaktiviertem Kieselgel wiesen die Probenextrakte noch eine Gelbfärbung auf. Trotz Wiederholung der Reinigung an der Kieselgel-Säule (Gelbfärbung schwächer) war die Matrixbelastung noch so hoch, dass die GC-MS-Messungen nicht ausgewertet werden konnten. Aus diesem Grund wurden weitere Luftproben mit einem Gemisch aus n-Hexan/Dichlormethan-(1:1) extrahiert, um durch die Reduzierung der Polarität des Extraktionsmittels die Matrixbelastung der Extrakte zu verringern. Die Kieselgel-Säule zur Extraktreinigung wurde auf 10 g deaktiviertes Kieselgel vergrößert. Anschließend wurde eine Gelpermeationschromatographie an Bio-Beads S-X3 und schließlich noch einmal eine Säule mit 10 g deaktiviertem Kieselgel durchgeführt. Die meisten POV waren nun quantifizierbar wenngleich teilweise mit hohen Bestimmungsgrenzen.

In Luftproben von vier zweiwöchigen Probenahmen in 2012 und 2013 an der Luftmessstation LfU Augsburg wurde TCEP, TPP und TCP jeweils im mittleren pg/m³-Bereich, TCPP bis in den unteren ng/m³-Bereich gefunden, also zwei bis drei Größenordnungen höhere Gehalte als die 2011/12 untersuchten bromierten Flammschutzmittel und Dechlorane Plus. Dies ist ein wichtiger Hinweis auf die Relevanz der POV als unerwünschte Schadstoffe in der Umwelt. Zur weiteren Klärung müssten Untersuchungen über einen längeren Zeitraum zum Vorkommen der POV in Luft (und anderen Umweltmedien) durchgeführt werden. Dazu sollte das Analyseverfahren optimiert werden. Dafür könnte eine spezifischere massenspektrometrische Detektionsmethode (z.B. GC-MS/MS) zielführend sein. Angesichts der relativ hohen gefundenen Konzentrationen ist auch die Verringerung des Probevolumens durch eine Verkürzung der Probenahme und daraus resultierender Verringerung der Matrixbelastung eine Option.

7 Literatur

- [1] S.D. Richardson: Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. Anal. Chem. 81 (2009), 4645 – 4677
- [2] Bayerisches Landesamt für Umwelt (Veranst.): Chemikalien in der Umwelt – Vorkommen, Belastungspfade, Regelungen (Augsburg 18.10.2006). Augsburg, 2006
- [3] A. Leisewitz, H. Kruse, E. Schramm: Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel; Band I: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht. Frankfurt/M., 2000
- [4] Umweltbundesamt (UBA): Presseinformation Nr. 20/08: Bromierte Flammschutzmittel: Schutzengel mit schlechten Eigenschaften? Dessau-Roßlau, 31.03.2008
<http://www.umweltbundesamt.de/presse/presseinformationen/bromierte-flammschutzmittel-schutzengel-schlechten>
- [5] European Flame Retardants Association (EFRA): Was sind Flammschutzmittel?
<http://www.cefic-efra.com/index.php/de/flame-retardants-de> (30.08.2015)
- [6] Umweltbundesamt Österreich: Fact Sheet Polybromierte Diphenylether (PBDE)
http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umweltthemen/gesundheit/fact_sheets/Fact_Sheet_bromierte_Diphenylether.pdf (04.08.2011)
- [7] Umweltbundesamt (UBA): Chemikalienpolitik und Schadstoffe, REACH
<http://www.umweltbundesamt.de/chemikalien/pops.htm> (20.10.2011)
- [8] Z. Xie, A. Möller, L. Ahrens, R. Sturm, R. Ebinghaus: Brominated Flame Retardants in Seawater and Atmosphere of the Atlantic and the Southern Ocean. Environ. Sci. Technol. 45 (2011), 1820-1826
- [9] Umweltbundesamt (UBA): Presseinformation Nr. 50/2008: Flammschutzmittel DecaBDE ab 1. Juli 2008 in Elektro- und Elektronikgeräten verboten. Dessau, 30.06.2008
- [10] Chemikalien (REACH): Sechs gefährliche Stoffe werden von EU schrittweise verboten IP/11/196. Brüssel, 17.02.2011
<http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=IP/11/196&format=HTML&aged=1&language=DE&guiLanguage=en>
- [11] A. Covaci, S. Harrad, M. A.-E. Abdallah, N. Ali, R. J. Law, D. Herzke, C. A. de Wit: Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour. Environ. Intern. 37 (2011), 532-556
- [12] J.W. Metzger, E. Möhle: Flammschutzmittel in Oberflächenwässern, Grundwässern und Abwässern – Eintragspfade und Gehalte, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart – Lehrstuhl für Hydrochemie und Hydrobiologie, 2001
- [13] Bayerisches Landesamt für Umwelt 2012. Medienübergreifende Umweltanalytik verschiedener persistenter polybromierter Flammschutzmittel. Augsburg,
http://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu_all_00109.htm
- [14] VDI 2464 Blatt 3: Messen von Immissionen - Messen von Innenraumluft - Messen von polybromierten Diphenylethern, Hexabromcyclododecan und Hexabrombenzol. Beuth, Berlin, 2012

- [15] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG): Landesweite Untersuchung auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlamm (Kapitel 6), Bewertung von Stoffen/Stoffgruppen, Phosphorsäureester
http://www.hlug.de/fileadmin/dokumente/wasser/fliessgewaesser/gewaesserbelastung/orientieren_de_messungen/6.11Phosphorsaeureester.pdf (10.11.2011)
- [16] VDI 4301 Blatt 5: Messen von Innenraumlufiverunreinigungen - Messen von Flammschutzmitteln und Weichmacher auf Basis phosphororganischer Verbindungen - Phosphorsäureester. Beuth, Berlin, 2009
- [17] A. Möller, Z. Xie, A. Caba, R. Sturm, R. Ebinghaus: Organophosphorus flame retardants and plasticizers in the atmosphere of the North Sea. DIOXIN 2011, abstract no. 3103, Organohalogen Compounds 73 (2011), www.dioxin20xx.org
- [18] A. Wanner, D. Heitmann, H. Fromme, W. Körner: Polybromierte Diphenylether (PBDE) in Raumluft und Hausstaub von Wohnräumen in Südbayern. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 68 (2008), 71 - 77
- [19] M. Venier, Y. Ma, A. Salamova, R. Hites: Alternative flame retardants in the atmosphere near the Great Lakes. DIOXIN 2011, abstract no. 1403, Organohalogen Compounds 73 (2011), www.dioxin20xx.org
- [20] Umweltbundesamt (UBA): Presseinformation Nr. 23/2013: Weltweites „Aus“ für Flammschutzmittel HBCD. Dessau-Roßlau, 08.05.2013
<http://www.umweltbundesamt.de/presse/presseinformationen/weltweites-aus-fuer-flammschutzmittel-hbcd>
- [21] E. Hoh, L.N. Zhu, R.A. Hites: Dechlorane Plus, a Chlorinated Flame Retardant, in the Great Lakes. Environ. Sci. Technol. 40 (2006), 1184 - 1189
- [22] E. Sverko, G.T. Tomy, E.J. Reiner, Y. Li, B.E. McCarry, J.A. Arnot, R.J. Law, R.A. Hites: Dechlorane Plus and Related Compounds in the Environment: A Review. Environ. Sci. Technol. 45 (2011), 5088 - 5098
- [23] E. Sverko, G.T. Tomy, C.H. Marvin, D. Zaruk, E. Reiner, P.A. Helm, B. Hill, B.E. McCarry: Dechlorane Plus Levels in Sediment of the Lower Great Lakes. Environ. Sci. Technol. 42 (2008), 361 - 366
- [24] A. Möller, Z. Xie., R. Sturm, R. Ebinghaus: Large-Scale Distribution of Dechlorane Plus in Air and Seawater from the Arctic to Antarctica. Environ. Sci. Technol. 44 (2010), 8977 - 8982
- [25] A. Möller, Z. Xie, M. Cai, G. Zhong, P. Huang, M. Cai, R. Sturm, J. He, R. Ebinghaus: Polybrominated Diphenyl Ethers vs Alternate Brominated Flame Retardants and Dechloranes from East Asia to the Arctic. Environ. Sci. Technol. 45 (2011), 6793 - 6799
- [26] A. Möller, Z. Xie, M. Cai, R. Sturm, R. Ebinghaus: Brominated Flame Retardants and Dechlorane Plus in the Marine Atmosphere from Southeast Asia toward Antarctica. Environ. Sci. Technol. 46 (2012), 3141 - 3148
- [27] H. Xiao, L. Shen, Y. Su, E. Barresi, M. DeJong, H. Hung, Y.-D. Lei, F. Wania, E.J. Reiner, E. Sverko, S.-C. Kang: Atmospheric concentration of halogenated flame retardants at two remote locations: The Canadian High Arctic and the Tibetan Plateau. Environ. Pollution 161 (2012), 154 - 161

- [28] N. Ren, E. Sverko, Y.-F. Li, Z. Zhang, T. Harner, D. Wang, X. Wan., B.E. McCarry: Levels and Isomer Profiles of Dechlorane Plus in Chinese Air. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008), 6476 - 6480
- [29] OxyChem® Sicherheitsdatenblatt Dechlorane Plus® (Alle Güten)
http://msds.oxy.com/DWFiles%5CM41759_EU_DE%234.pdf (25.07.2013)
- [30] D.L.M. Ripperger: Dechlorane in der Umwelt – Untersuchungen zu Quellen, atmosphärischer Verbreitung und Akkumulation in Bayern. Diplomarbeit 2012, Universität Trier / Bayerisches Landesamt für Umwelt
- [31] W. Körner, D. Huber, A. Wanner, G. Hübner, M. Gierig, D. Ripperger, K. Fischer: Novel Brominated Flame Retardants and Dechlorane Plus in Sewage Sludge in the State of Bavaria, Germany. *Organohalogen Compounds* 73 (2011), 428 – 431, www.dioxin20xx.org
- [32] Richtlinie 2011/65/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. 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>
- [33] 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>
- [34] Candidate List for authorisation updated with fifty-four new substances of very high concern (SVHCs)
http://www.echa.europa.eu/view-article/-/journal_content/b5d76d7f-7b28-4081-bd5c-9500e01e1ab2
- [35] A. Möller, R. Sturm, Z. Xie, M. Cai, J. He, R. Ebinghaus: Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Airborne Particles over the Northern Pacific and Indian Ocean toward the Polar Regions: Evidence for Global Occurrence. *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012), 3127 – 3134
- [36] D. Huber: Gemeinsame Bestimmung der Flammschutzmittel Hexabromocyclododecan (HBCD) und polybromierte Diphenylether (PBDE) in Luft und anderen Umweltmatrices. Diplomarbeit 2008, FH Isny / Bayerisches Landesamt für Umwelt
- [37] S. Brandsma, J. de Boer, P. Leonards: Determination of Organophosphorous flame retardants (PFRs) in the food web of the Western Scheldt – Including in vitro biotransformation. DIOXIN 2011, abstract no. 3105, *Organohalogen Compounds* 73 (2011), www.dioxin20xx.org
- [38] Bayerisches Landesamt für Umwelt 2006: Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern.
http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/forschung_und_projekte/ermittlung_immissionsbelastung/index.htm
- [39] W. Körner: Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (PCB) in der Umwelt. *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* 5 (2005), 116 - 121
- [40] M. Venier und R.A. Hites: Flame Retardants in the Atmosphere near the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008), 4745 - 4751
- [41] R. Ahrens 2013: UN: Verbot für Flammhemmer HBCD ab 2014. VDI-Nachrichten. <http://www.vdi-nachrichten.com/content/UN-Verbot-fuer-Flammhemmer-HBCD-ab-2014/64079/1>

- [42] Bayerisches Landesamt für Umwelt und Helmholtz Zentrum München 2014: Monitoring neuartiger Schadstoffe im Bayerischen Alpenraum (EMPOP) - Endbericht. S. 65.
http://www.lfu.bayern.de/umweltqualitaet/umweltbeobachtung/schadstoffe_luft/projekte/index.htm#empop

8 Danksagung

Wir danken Frau Marion Knoll für die Probenaufarbeitung und Frau Irene Mayr für die sorgfältige Reinigung aller für die Probenaufarbeitung erforderlichen Glasgeräte und Materialien.

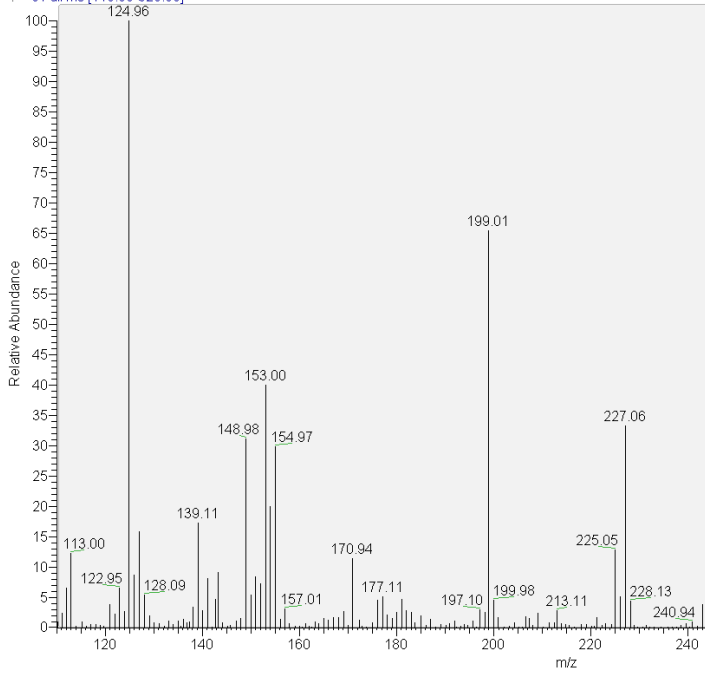
Dank auch an die Kollegen vom LfU-Referat 24 für ihre Unterstützung bei den Probenahmen.

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

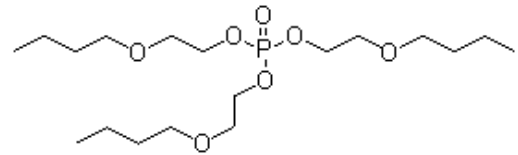
9 Anhang

Nachfolgend sind für die im Projekt analysierten phosphororganischen Verbindungen jeweils der Ausschnitt aus dem Massenspektrum (Quan Masse und Ratio Masse) und die Strukturformel dargestellt.

TBEP_scan_180412_01#1259 RT: 12.25 AV: 1 NL: 4.19E5
+ c Full ms [110.00-320.00]

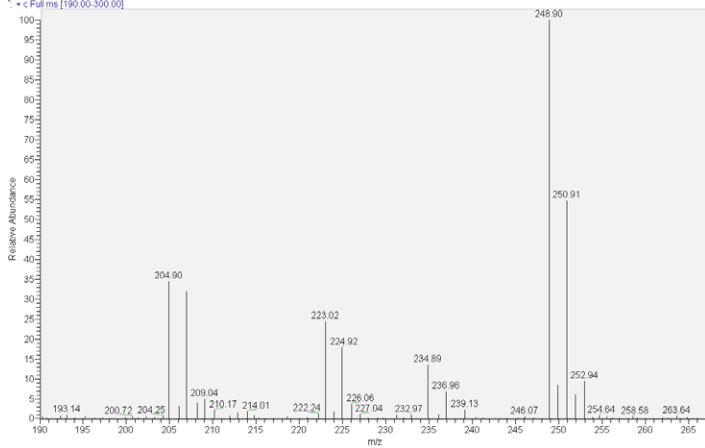


QM 125 RM 199

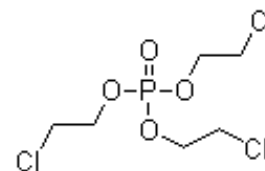


Tris(2-butoxyethyl)phosphat

TCEP_scan_180412_01#1073 RT: 7.31 AV: 1 NL: 2.18E5
+ c Full ms [190.00-300.00]

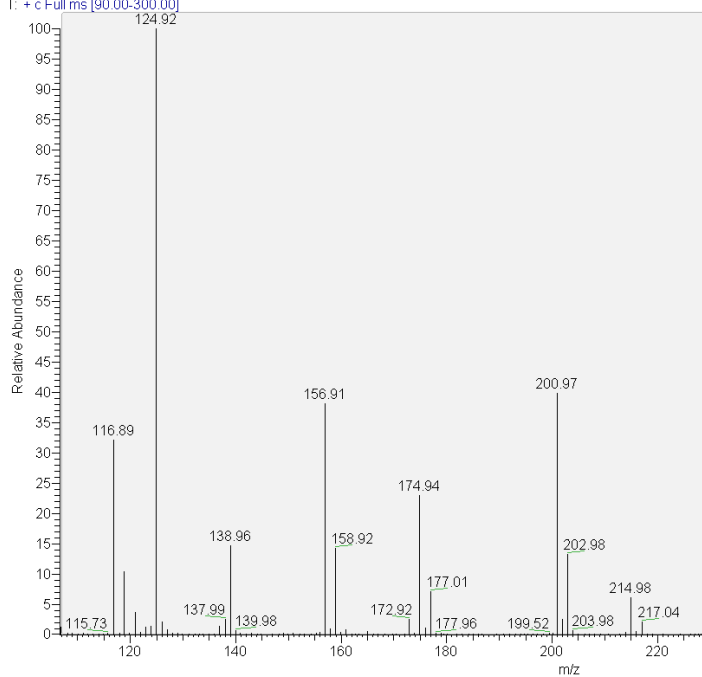


QM 249 RM 205

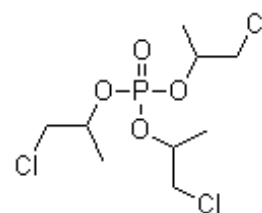


Tris(2-chlorethyl)phosphat

TCPP_010611_01#387 RT: 5.34 AV: 1 NL: 4.33E6
T: + c Full ms [90.00-300.00]

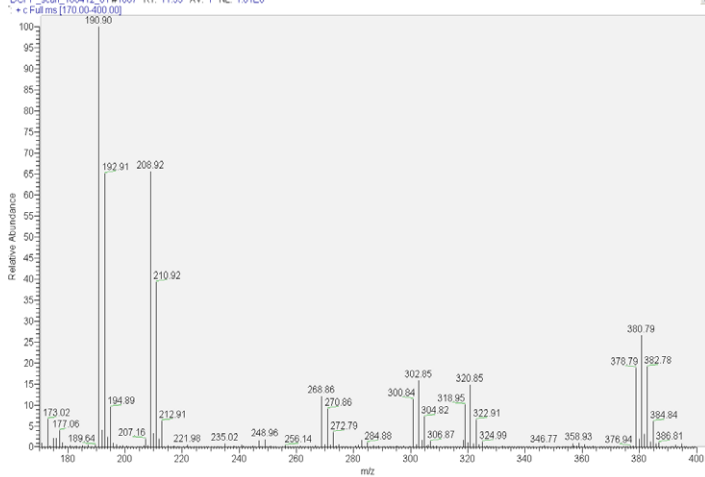


QM 125 RM 201

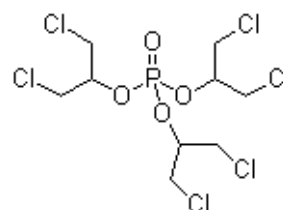


Tris(2-chloropropyl)phosphat

DCPP_scan_180412_01#1067 RT: 11.55 AV: 1 NL: 1.01E6

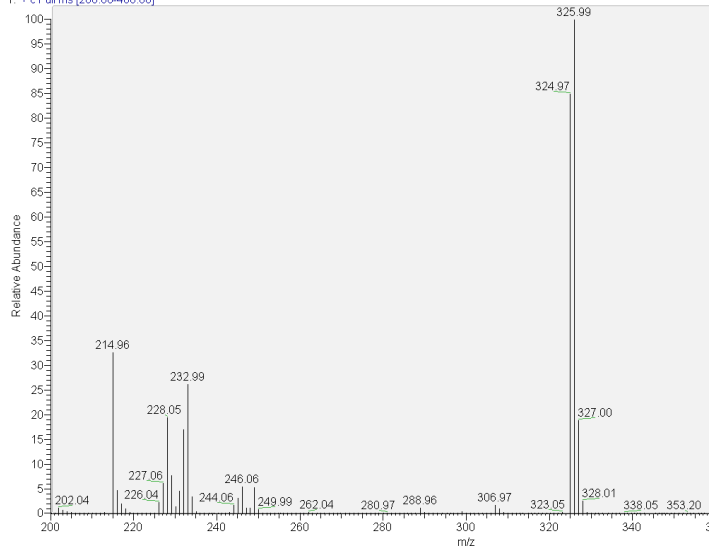


QM 191 RM 381

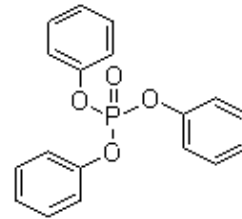


Tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphat

TPP_scan_080312_01#545 RT: 8.82 AV: 1 NL: 2.27E8
T: + c Full ms [200.00-400.00]

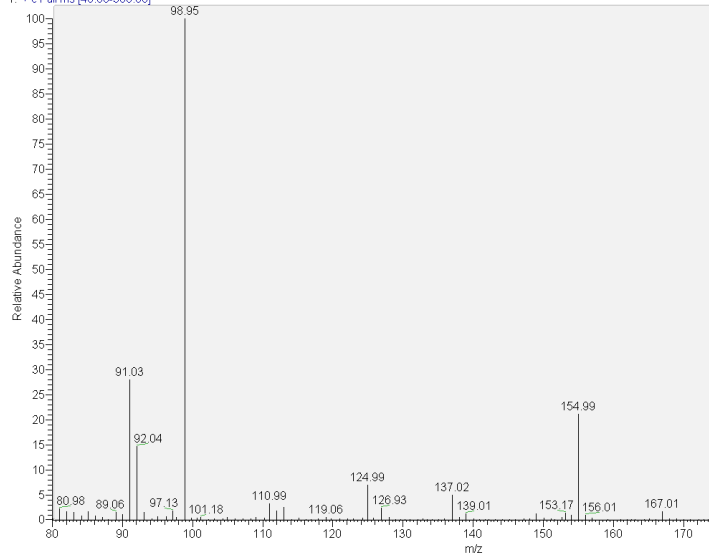


QM 326 RM 215

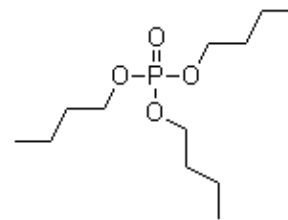


Triphenylphosphat

TriBP_scan_050312_02#170 RT: 4.03 AV: 1 NL: 2.11E6
T: + c Full ms [40.00-300.00]

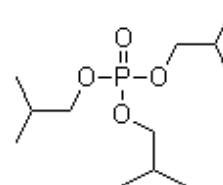
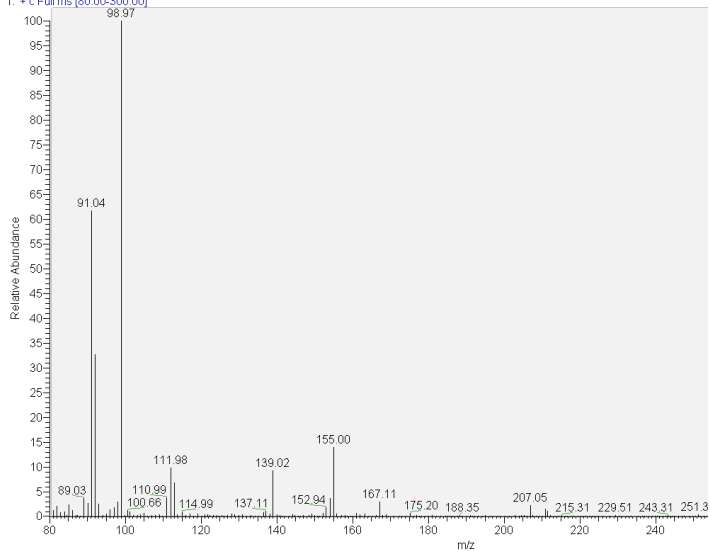


QM 99 RM 155



Tri-n-butylphosphat

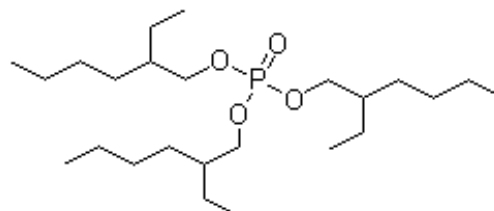
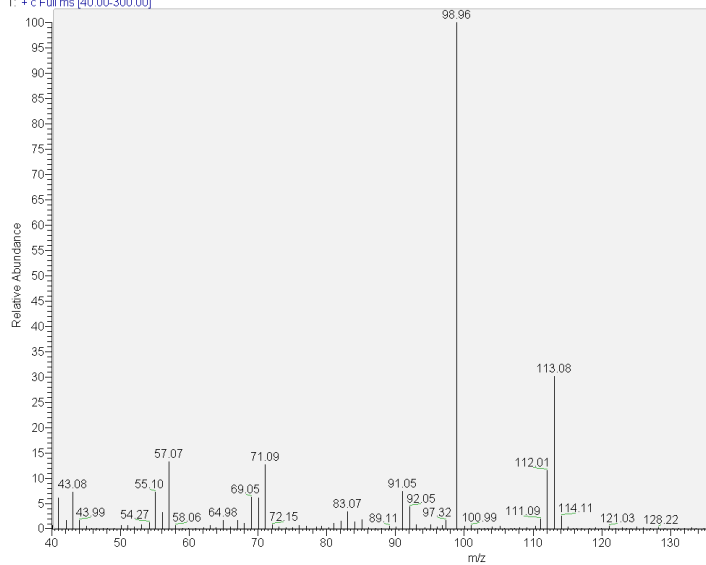
TriBP_TIEP_scan_030412_01#16 RT: 2.12 AV: 1 NL: 1.11E6
T: + c Full.ms [80.00-300.00]



QM 99 RM 155

Tri-iso-butylphosphat

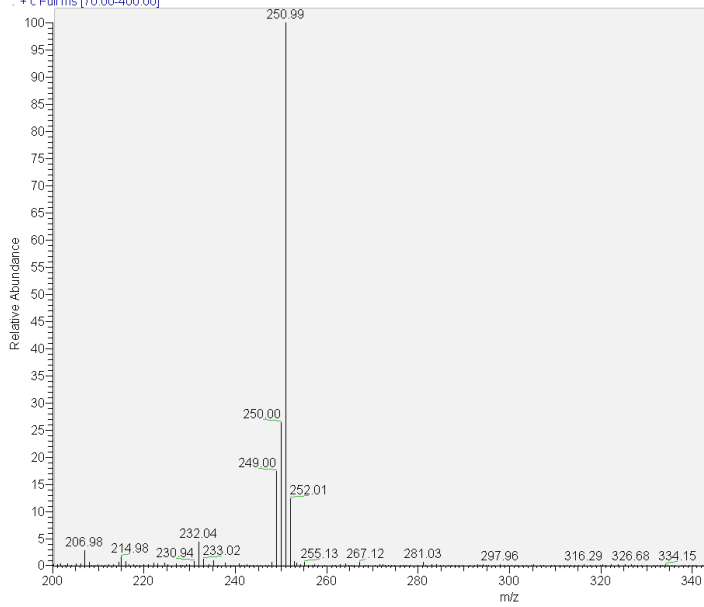
TEHP_scan_050312_02#735 RT: 9.13 AV: 1 NL: 4.24E6
T: + c Full.ms [40.00-300.00]



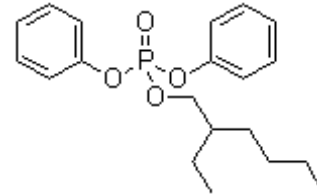
QM 99 RM 113

Tris(2-ethylhexyl)phosphat

HDP_scan_130412_01#903 RT: 12.25 AV: 1 NL: 6.58E5
+ c Full ms [70.00-400.00]

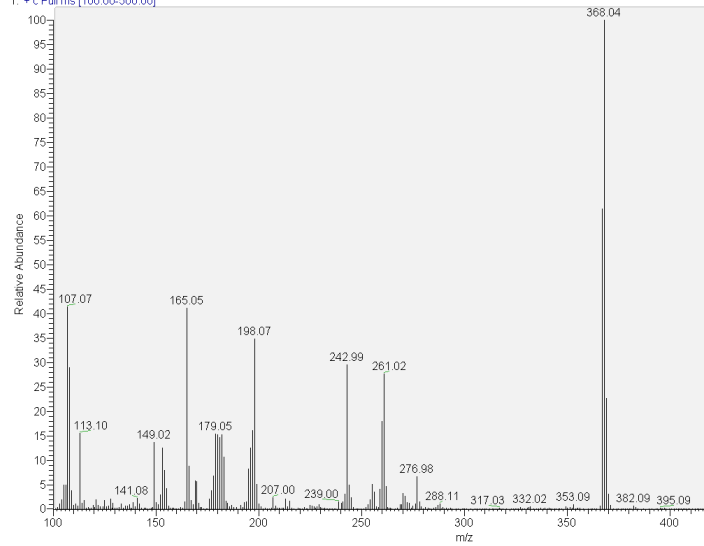


QM 251 RM 250

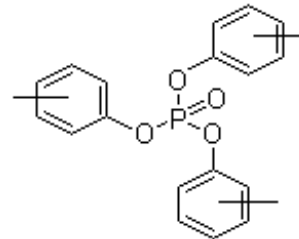


2-Ethylhexyldiphenylphosphat

TCP_scan_050312_01#555 RT: 10.09 AV: 1 NL: 1.18E6
T: + c Full ms [100.00-500.00]



QM 368 RM 243



Trikresylphosphat

