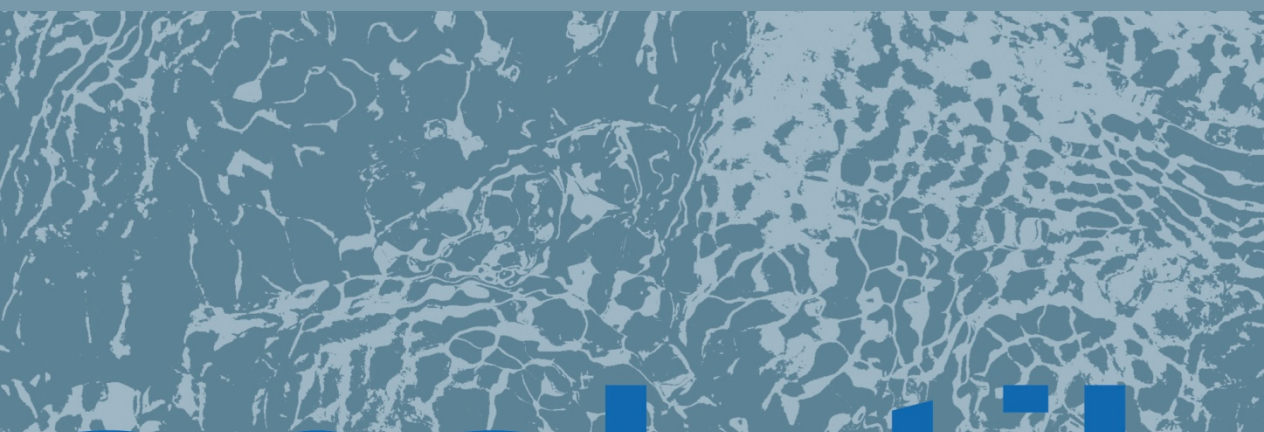




Etablierung eines GC-MS/MS-Gerätes mit erhöhter Massenauflösung für die Umweltanalytik und Anwendung bei Immissionsmessungen

Abschlussbericht zum Projekt vom
01.10.2013 - 31.12.2014



analytik



Etablierung eines GC-MS/MS-Gerätes mit erhöhter Massenauflösung für die Umweltanalytik und Anwendung bei Immissionsmessungen

**Abschlussbericht zum Projekt vom
01.10.2013 - 31.12.2014**

Impressum

Etablierung eines GC-MS/MS-Gerätes mit erhöhter Massenauflösung für die Umweltanalytik und Anwendung bei Immissionsmessungen
Abschlussbericht zum Projekt vom 01.10.2013 - 31.12.2014

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071-0
Fax: 0821 9071-5556
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de

Bearbeitung/Text/Konzept:

LfU, Referat 74, Ulrich Waller, Gwendolyn Steil, Wolfgang Körner

Redaktion:

LfU, Referat 74, Wolfgang Körner, Gwendolyn Steil, Ulrich Waller

Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

Stand:

Januar 2016

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

1	Einleitung	5
1.1	Bromierte Flammschutzmittel: Hexabromcyclododecan (HBCD) und Decabromdiphenylethan (DBDPE)	6
1.2	Polybromierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PBDD/PBDF)	7
2	Investition und Etablierung eines GC-MS/MS-Systems	8
3	Analytische Methodenentwicklung	9
3.1	GC-MS/MS-Methode für dioxinähnliche PCB und Indikator-PCB	9
3.2	Methoden für die Bestimmung von PBDD und PBDF	9
3.3	GC-MS/MS-Methode für unpolare bromierte Flammschutzmittel	11
4	Ergebnisse	12
4.1	Dioxinähnliche PCB und Indikator-PCB	12
4.1.1	Ermittlung der Verfahrenskennndaten	13
4.1.2	Ermittlung der Bestimmungsgrenzen	14
4.2	Polybromierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PBDD/PBDF)	18
4.3	Unpolare polybromierte Flammschutzmittel	22
4.4	Ausblick	25
5	Zusammenfassung	26
6	Literaturverzeichnis	27
7	Danksagung	28

1 Einleitung

Die beiden wichtigsten instrumentellen Methoden zur Analytik organischer Chemikalien in der Umwelt sind die Kopplung der Kapillargaschromatografie mit der Massenspektrometrie (GC-MS) und die Kopplung der Hochleistungsflüssigchromatografie mit der Massenspektrometrie (LC-MS). Die LC-MS ist insbesondere für die Bestimmung polarer Substanzen geeignet, die nicht oder erst nach Derivatisierung GC-gängig sind. Die LC-MS bietet bei der Bestimmung von (polaren) Spurenstoffen in Wasserproben Vorteile, da ein vorheriger Anreicherungsschritt (Extraktion) meist entfallen kann.

Die Mehrzahl der in der Umwelt potenziell persistenten und bioakkumulierenden Chemikalien sind unpolare bis schwach polare Stoffe, für welche die GC-MS die besser geeignete Bestimmungsmethode ist. Hinsichtlich der Quantifizierung ist die GC-MS im Vergleich zur LC-MS die sicherere Methode, da das Ansprechverhalten der Substanzen im Massenspektrometer (Response) weitgehend unabhängig von der Probenmatrix ist und damit eine matrixabhängige Kalibrierung des Messgerätes nicht notwendig ist.

Die üblichen GC-MS-Geräte sind relativ einfach gebaute niederauflösende Massenspektrometer mit einem Quadrupol als Massenanalysator, d. h. sie können nur Ionen voneinander unterscheiden deren Massenunterschied annähernd eine komplette Atommasseneinheit (Da) beträgt, also z.B. 500 und 501. In der Praxis beträgt die Signalbreite der Massenanalysatoren meist 0,7 Da. Auch im Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) werden in der GC-MS-Analytik von Umweltchemikalien bisher überwiegend einfache niederauflösende Quadrupol-Massenspektrometer verwendet, die wartungsarm und relativ preisgünstig sind. Dadurch bestehen allerdings hinsichtlich der Spezifität der Analytik und der Sicherheit der Analyseergebnisse deutliche Grenzen.

Bei der Analytik von Umweltproben auf organische Stoffe erzeugt die unvollständig abgetrennte Probenmatrix oft so starke Interferenzen, dass eine Identifizierung und Quantifizierung der gesuchten Substanzen nicht mehr bzw. nur mit Unsicherheiten oder mit unbrauchbar hohen Bestimmungsgrenzen möglich ist. Als besonders stark mit Matrix belastete Proben gelten z. B. Extrakte von Klärschlamm-, Kompost- und Pflanzenproben, aber auch Luftproben bei großen gesammelten Volumina.

Bei der Tandem-Massenspektrometrie mit einem MS/MS-System, bestehend aus drei Quadrupolen, wird durch chemische Ionisation der primär erzeugten Ionen im 2. Quadrupol und Registrierung ausgewählter Massenübergänge die Selektivität und Spezifität gegenüber einem einfachen Quadrupol-MS deutlich erhöht. In der Praxis ist aber die erzielte Steigerung der Empfindlichkeit, z. T. auch der Spezifität oft begrenzt.

Die auf dem Markt angebotenen GC-MS/MS-Systeme unterscheiden sich erheblich in der Empfindlichkeit. Darunter gibt es ein Gerät, das die Option einer höheren Massenauflösung bietet, denn ein normales GC-MS/MS-System hat ebenso wie ein einfaches Quadrupol-Massenspektrometer eine niedrige Massenauflösung mit einer Signalmassenbreite von 0,7 Da (s. oben).

Im Rahmen dieses Projekts wurde ein überdurchschnittlich empfindliches GC-MS/MS-System mit der Option einer höheren Massenauflösung installiert und Methoden für die Spurenanalytik mehrerer Gruppen von persistenten Organohalogenverbindungen in Umweltmatrices etabliert. Ein Schwerpunkt der Anwendungen lag auf der Untersuchung von Immissions- und Depositionsproben. Für zwei dieser Substanzgruppen ist in den beiden folgenden Kapiteln der wichtigste allgemeine Kenntnisstand zusammengefasst.

1.1 Bromierte Flammschutzmittel: Hexabromcyclododecan (HBCD) und Decabromdiphenylethan (DBDPE)

Das additive Flammschutzmittel Hexabromcyclododecan (HBCD oder HBCDD) ist nach der REACH-Verordnung aufgrund seiner PBT-Eigenschaften (persistent, bioakkumulierend, toxisch) ein besonders besorgniserregender Stoff und durch die Aufnahme in den Anhang XIV der REACH-Verordnung ab 21.08.2015 in der EU zulassungspflichtig [Verordnung (EU) Nr. 143/2011]. 2013 erfolgte die Aufnahme von HBCD in die Stockholm-Konvention über persistente organische Schadstoffe (POPs). Aus diesen beiden Gründen wird es künftig für diese Chemikalie, die 2011 weltweit mit über 30.000 t produziert wurde und zu über 90 % in Dämmmaterialien aus extrudiertem und expandiertem Polystyrol (XPS, EPS) verwendet wird [AHRENS 2013], aufgrund der daraus resultierenden Monitoringpflichten einen verstärkten Bedarf an umweltanalytischen Untersuchungen geben. Sowohl REACH als auch die POP-Konvention sehen für die Verwendung von HBCD in Dämmmaterialien eine befristete fünfjährige Ausnahme vom Stoffverbot vor, sodass bis etwa 2020 mit einer weiteren, wenngleich allmählich sinkenden Neuverwendung dieser Substanz zu rechnen ist.

Die zahlreichen in den letzten Jahren mit HBCD-haltigen Materialien verbauten Gebäudeflächen werden noch für mehrere Jahrzehnte eine relevante Quelle für die permanente diffuse Emissionen dieser Chemikalie in die Atmosphäre darstellen. Durch atmosphärischen Transport und nachfolgende Deposition sind weit verbreitete Einträge in andere Umweltmedien und entlegene Ökosysteme möglich. 2012/13 wurde HBCD in Depositionsproben an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus nachgewiesen [LFU 2014]. In den nächsten Dekaden werden zwangsläufig HBCD-haltige Dämmplatten aus Wärmeverbundsystemen in stark steigenden Mengen als Abfall anfallen, der dann als gefährlicher Abfall entsprechend entsorgt werden muss. Zudem können bei Abbruch- und Renovierungsarbeiten durch Staubemissionen verstärkt HBCD-haltige Partikel in die Umwelt freigesetzt werden. Die Verbreitung von HBCD in der Umwelt muss deshalb künftig aufmerksam beobachtet werden, wofür eine leistungsfähige und spezifische Analytik Voraussetzung ist.

Decabromdiphenylethan (DBDPE) wird seit etwa Mitte der 1980er Jahre als additives Flammschutzmittel verwendet. Seit den frühen 1990er Jahren wird es zunehmend als Ersatz für Decabromdiphenylether (DecaBDE) eingesetzt. Als Folge davon ist DBDPE mittlerweile in der Umwelt weit verbreitet und wurde z. B. in Klärschlämmen aus 12 Ländern weltweit gefunden [RICKLUND et al. 2008]. Auch in allen untersuchten kommunalen Klärschlämmen und den meisten Bioabfallkomposten aus Bayern war DBDPE 2008 und 2009 meist im mittleren $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich, bezogen auf Trockenmasse, nachweisbar [LFU 2012]. Beim Schadstoffmonitoring mit Silbermöweneiern im Gebiet der Großen Seen in Nordamerika war DBDPE vor 1996 nicht nachweisbar, während im Untersuchungszeitraum 2004 – 2006 bei zwei von sieben Kolonien hohe Konzentrationen gefunden wurden, die sogar höher lagen als die von DecaBDE [GAUTHIER et al. 2007].

In Waldoberböden aus dem bayerischen Alpenraum wurde DBDPE ebenso wie HBCD in ähnlichen Konzentrationen wie DecaBDE gefunden, was den schon länger andauernden atmosphärischen Ferntransport und die Deposition dieser Stoffe beweist [WALLNER 2012]. Die 2012/13 in Depositionsproben im Zugspitzgebiet erstmals gemessenen Depositionsraten von DBDPE waren relativ hoch [LFU 2014]. Da DBDPE bis jetzt keinen Verwendungsbeschränkungen unterliegt, ist wegen des seit 2006 in der EU existierenden Verbots von DecaBDE in Elektro- und Elektronikgeräten auch künftig mit hohen Verwendungsmengen für DBDPE zu rechnen und deshalb mit andauernden diffusen Einträgen dieser persistenten Substanz in die Umwelt. Verbreitung und Verbleib von DBDPE in der Umwelt sollten deshalb in Zukunft aufmerksam beobachtet werden.

1.2 Polybromierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PBDD/PBDF)

Polybromierte Dibenzo-p-dioxine (PBDD) und Dibenzofurane (PBDF) sind die bromierten Analoga der oft kurz als „Dioxine“ bezeichneten polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) und bestehen ebenso aus 75 bzw. 135 unterschiedlichen Einzelverbindungen (Kongenere). Auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der PBDD/PBDF und ihr Verhalten in der Umwelt sind denen der PCDD/PCDF sehr ähnlich. PBDD/PBDF weisen in der Umwelt ebenso wie PCDD/PCDF eine hohe Persistenz auf. Lediglich die hochbromierten Kongenere können bei Einwirkung von Sonnenlicht debromiert werden, wobei jedoch mittel- und niederbromierte PBDD/PBDF entstehen.

Wie bei den PCDD/PCDF werden auch die 17 2,3,7,8-substituierten PBDD- und PBDF-Kongenere in Lebewesen schlecht metabolisiert und können sich im Fettgewebe bzw. dem Fett von Organen und Blut stark anreichern. Aufgrund ihrer ähnlichen planaren und rechteckigen Molekülgeometrie binden sie ebenso an den zytosolischen Arylhydrocarbon(Ah)-Rezeptor und lösen dadurch vergleichbare biologische Effekte aus. Tierexperimentelle Studien mit ausgewählten PBDD/PBDF-Kongeneren wie 2,3,7,8-TetraBDD und 2,3,4,7,8-PentaBDF zeigten, dass die toxische Potenz vergleichbar hoch wie die der entsprechenden chlorierten Kongenere ist [NAGAO et al. 1996; SCHULZ et al. 1993]. Allerdings wurden für die PBDD/PBDF bisher noch keine offiziellen Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) festgelegt. Die WHO hat deshalb 1998 als Übergangslösung vorgeschlagen, für die PBDD/PBDF hilfsweise die entsprechenden TEF der PCDD/PCDF heranzuziehen.

Da Brom in Biomasse und in synthetischen Produkten im allgemeinen in wesentlich geringeren Konzentrationen vorkommt als Chlor, spielt die thermische Bildung von bromierten Dioxinen und Furanen wie z. B. bei der Abfallverbrennung im Vergleich zu ihren chlorierten Analogen meist nur eine untergeordnete Rolle. Eine wichtige Ausnahme ist jedoch die Einwirkung von Hitze auf Materialien, die bromierte Substanzen im Prozent-Bereich enthalten, wie z. B. mit bromierten Flammschutzmitteln ausgerüstete Kunststoffe und Textilien sowie Geräte, die solche Materialien enthalten. Einige bromierte Flammschutzmittel besitzen eine Struktur, die derjenigen der PBDD und PBDF ähnlich ist, d. h. sie sind Vorläuferverbindungen (Precursoren) für die Bildung von PBDD/PBDF. Hierzu zählen insbesondere die polybromierten Diphenylether (PBDE). PBDE gehörten von 1970 bis vor einigen Jahren zu den am häufigsten verwendeten Flammschutzmitteln und wurden insbesondere in Elektro- und Elektronikgeräten aller Art (Leiterplatten, Gehäuse) eingesetzt.

PBDD/PBDF entstehen schon bei der Produktion von bromierten Flammschutzmitteln insbesondere von PBDE [WHO 1998]. Bei den technischen PBDE-Produkten liegen die Gehalte der PBDF im mg/kg-Bereich [HANARI et al. 2006; REN et al. 2011].

Darüber hinaus findet eine thermische Bildung von bromierten Dioxinen und Furanen im Lebenszyklus bromierter Flammschutzmittel statt [WEBER & KUCH 2003; EBERT & BAHADIR 2003]: Bei der Thermolyse von bromierten Diphenylethern entstehen in hoher Ausbeute PBDD und PBDF, wobei die Gegenwart einer Polymermatrix und von Antimontrioxid (Synergist für die Wirkung halogener Flammschutzmittel) die Ausbeute erhöht und den optimalen Temperaturbereich herabsetzt. Durch Aufspaltung des Diphenylethers und Rekombination können PBDD gebildet werden. Bevorzugt entstehen allerdings PBDF, da die Bildung aus PBDE lediglich eine intramolekulare Eliminierung von Br₂ oder HBr erfordert, wobei die Eliminierung von HBr energetisch günstiger ist als die Abspaltung von zwei Bromatomen aus hoch bromierten PBDE. Da die Gegenwart einer Polymermatrix als Wasserstoffdonor fungiert, beginnt die für die PBDF-Bildung erforderliche Debromierung von DecaBDE in Kunststoffen bereits in der Polymerschmelze.

Die Bildung von bromierten Furanen aus PBDE wurde bereits unter dem vergleichsweise milden thermischen Stress von Produktionsschritten der Kunststoffherstellung wie Extrusion und Schmelzen

bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C beobachtet, wobei Temperatur und Dauer des Prozesses wesentliche Einflussfaktoren sind. Bei Gegenwart von bromierten Styrolen oder bromiertem Phenoxyethan, die keine direkten Vorläufersubstanzen sind, wurde während des Produktionsprozesses keine PBDD/PBDF-Bildung beobachtet. Thermische Stresseinwirkung auf Polymere kann auch während Recyclingprozessen auftreten. Beim Recycling von PBDE-haltigen Kunststoffabfällen wurde eine PBDD/PBDF-Bildung beobachtet, nicht hingegen bei Leiterplatten die Tetrabrombiphenol A enthalten [WEBER & KUCH 2003; EBERT & BAHADIR 2003].

2 Investition und Etablierung eines GC-MS/MS-Systems

Die sorgfältige Erkundung des Marktes im Jahr 2013 ergab, dass es unter den angebotenen GC-MS/MS-Systemen ein Gerät gibt, das besonders hochwertig gefertigte Quadrupol-Massenanalytoren besitzt. Diese zeichnen sich durch überdurchschnittlich lange Quadrupol-Stäbe aus, sog. Hyper Quads. Dadurch wird insbesondere bei höheren Ionenmassen über 500-600 Da eine erhöhte Transmission der Ionen und dadurch eine bessere Empfindlichkeit erzielt. Dies ist vor allem für die beabsichtigten Anwendungen zur Spurenanalytik polybromierter Substanzen, deren Molekülionennmassen größtenteils über 500 Da bis ca. 1.000 Da liegen, relevant.

Dieses GC-MS/MS-System bietet zudem die Option die Quadrupol-Massenanalytoren mit einer höheren Massenauflösung zu betreiben. Statt der bei Quadrupol-Massenspektrometern üblichen Massenbreite des Signals von 0,7 Da ist eine Verringerung der Massenbreite auf bis zu 0,3 Da und dadurch eine entsprechende Erhöhung der Massenauflösung möglich (s. auch 3.1). Bei einer Testmessung im Applikationslabor des Herstellers im Juni 2013 wurde die non-ortho-PCB-Fraktion einer aufgearbeiteten Weidelgrasprobe von einem Standort mit Hintergrundbelastung mit 0,7 und mit 0,3 Da Signalmassenbreite gemessen. Für das PCB 126, das von allen dioxinähnlichen PCB-Kongeneren die höchste dioxinartige Toxizität und deshalb die größte Relevanz in Umweltproben besitzt, wurden bei der höheren Massenauflösung die bei 0,7 Da Signalmassenbreite sichtbaren Interferenzen teilweise eliminiert. Dadurch verbesserte sich einerseits die Bestimmungsgrenze und zum anderen wird die Gefahr falsch positiver Ergebnisse durch Interferenzen vermieden oder zumindest verringert.

Dieses Quantum XLS Ultra der Firma Thermo Fisher Scientific wurde im Dezember 2013 installiert und stand ab Januar 2014 für die im folgenden beschriebenen Methodenentwicklungen und Messungen zur Verfügung (Abb. 1). Das GC-MS/MS-Gerät bietet die Möglichkeit, über eine Schleuse das Kernstück der Ionenquelle, das Ion Volume, ohne Belüftung des Massenspektrometers relativ schnell zum Reinigen zu tauschen. In der Praxis ist dies hilfreich, da das Ion Volume in der Regel schneller verschmutzt als die restlichen Teile der Ionenquelle und die Häufigkeit des Belüftens des Massenspektrometers dadurch verringert wird.

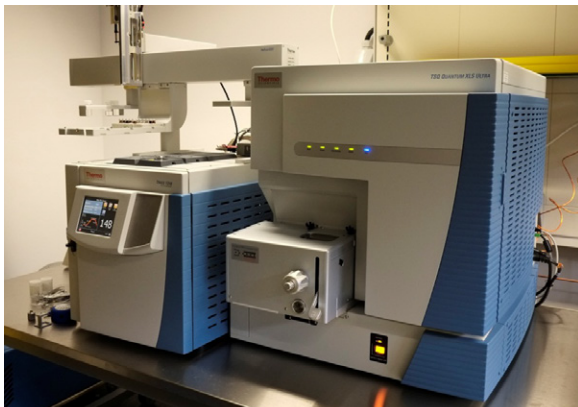


Abb. 1:
GC-MS/MS-Gerät Quantum XLS Ultra. Gaschromatograf und Probengeber befinden sich links. In der Bildmitte ist vorne die runde Öffnung für die Schleuse zum Wechsel des Ion Volume ohne Belüftung erkennbar.

3 Analytische Methodenentwicklung

Im Folgenden sind für die drei im Rahmen des Projekts etablierten GC-MS/MS-Methoden die wichtigsten Parameter und Informationen angegeben.

3.1 GC-MS/MS-Methode für dioxinähnliche PCB und Indikator-PCB

Die gaschromatografische Methode wurde unverändert von der etablierten GC-HRMS-Methode mit einem hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometer übernommen. Als Kapillartrennsäule wird eine HT8-Säule (Fa. SGE) mit 60 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser und 0,25 µm Filmdicke verwendet, welche eine praktisch vollständige Trennung aller 12 dioxinähnlichen PCB-Kongeneren und der sechs Indikator-PCB von anderen in technischen PCB-Gemischen vorkommenden Kongeneren ermöglicht. Die Injektion der Proben erfolgt mit einem temperaturprogrammierbaren Injektor (PTV).

Als intensive und spezifische Massenübergänge für die MS/MS-Methode wurde jeweils die Abspaltung von zwei Chloratomen aus dem bei der primären Elektronenstoßionisation erzeugten Molekülion gewählt. Von den verschiedenen Massen des Molekülions und den jeweils drei möglichen Massenübergängen (Abspaltung von zwei ³⁵Cl-Atomen, je einem ³⁵Cl- und ³⁷Cl-Atom und von zwei ³⁷Cl-Atomen) werden für jedes Kongener die beiden intensivsten Massenübergänge registriert.

Das Optimum der Kollisionsenergie für die jeweils ausgewählten Massenübergänge der PCB-Kongeneren wurde durch mehrere Messungen einer PCB-Kalibrierlösung, die alle relevanten nativen Kongeneren und entsprechenden ¹³C₁₂-Isotope enthält, mit unterschiedlichen Kollisionsenergien ermittelt.

Bei der Massenauflösung des ersten Quadrupols wurde zunächst zur Erzielung einer optimalen Empfindlichkeit eine Massenbreite des Signals von 0,7 Da gewählt. Für schwierige Matrices bzw. bei störenden Interferenzen ist bei dem verwendeten Massenspektrometer im Gegensatz zu den üblichen Quadrupol-Massenspektrometern eine Verringerung der Massenbreite auf 0,3 Da und dadurch eine entsprechende Erhöhung der Massenauflösung möglich. Grundsätzlich wäre sogar eine Verringerung der Massenbreite auf 0,1 Da möglich. Allerdings kann es dann im Verlauf einer Probenserie bei einem kleinen Drift der temperaturabhängigen Massenkalibrierung zu einem vollständigen Verlust der Ionsignale kommen.

3.2 Methoden für die Bestimmung von PBDD und PBDF

PBDD und PBDF sind ebenso wie andere polybromierte organische Substanzen schwerflüchtige und, thermolabile Verbindungen. Insbesondere die hochbromierten PBDD/PBDF neigen bei längerer Einwirkung hoher Temperaturen relativ leicht zur Abspaltung von Brom und weiteren thermischen Zerfallsreaktionen.

Bei der analytischen Bestimmung polybromierter Verbindungen mit GC-MS muss deshalb grundsätzlich die Dauer und das Ausmaß der thermischen Belastung während der Messung minimiert werden. Die Einwirkung hoher Temperaturen findet bei der Gaschromatografie hauptsächlich im Injektor und auf der Kapillarsäule im Ofen statt. Zur Verkürzung der Temperatureinwirkung im Ofen wird eine möglichst kurze Kapillarsäule mit einem sehr dünnen Film (0,1 µm statt der üblichen 0,25 µm) verwendet um die Retentionszeiten bei unwesentlich schlechterer chromatografischer Trennung zu verringern. Eine Verringerung der Endtemperatur ist hingegen nicht möglich, da es zu einer erheblichen Verlängerung der Retentionszeiten führen würde bzw. sehr schwerflüchtige Substanzen gar nicht mehr eluieren würden. Für die Injektion der Proben wäre eine On-column-Injektion die schonendste Methode. Alternativ wird bei einem temperaturprogrammierbaren Injektor die thermische Belastung durch An-

wendung eines pulsierenden Druckstoßes minimiert. Mit dieser Injektionsmethode und einer unpolaren 15 m Kapillarsäule mit 0,1 µm Filmdicke und 0,25 mm Innendurchmesser wurde am LfU die GC-MS-Analytik der polybromierten Diphenylether (PBDE) inkl. des DecaBDE erfolgreich etabliert [SCHÜTZ 2004]. Später wurde diese GC-MS-Methode auf Hexabromcyclododecan (HBCD) [HUBER 2008], Decabromdiphenylethan (DBDPE) und weitere unpolare bromierte Flammschutzmittel erweitert [LFU 2012].

Die GC-Parameter dieses Verfahrens bildeten die Grundlage für eine GC-HRMS-Methode zur Bestimmung der PBDD/PBDF. Im Zusammenhang mit den Auswirkungen diffuser Staubemissionen einer damals nicht vollständig eingehausten Elektroschrott- und Altkabel-Aufbereitungsanlage in Nordbayern hat das LfU 2012 ein Bio- und Bodenmonitoring sowie ab Anfang 2013 Depositionsmessungen im Umfeld der Anlage etabliert. In diesen Messprogrammen wurden aufgrund des Wunsches der zuständigen Genehmigungsbehörde und wegen des in 1.2 beschriebenen Kenntnisstandes zum Vorkommen von PBDD/PBDF in flammgeschützten Kunststoffen auch die Analytik der PBDD/PBDF etabliert und entsprechende Messungen vorgenommen. Bromierte Dioxine und Furane werden deutschlandweit und international routinemäßig nicht untersucht; nur wenige Labore können PBDD/PBDF analysieren. Für die Identifizierung und Quantifizierung sind die wichtigsten 2,3,7,8-substituierten PBDD- und PBDF-Kongenere als $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte Referenzsubstanzen zur Verwendung als interne Quantifizierungsstandards kommerziell erhältlich. Allerdings sind für einige PBDF-Kongenere (2,3,4,6,7,8- und 1,2,3,7,8,9-HexaBDF, 1,2,3,4,7,8,9-HeptaBDF) nicht einmal native Standardsubstanzen erhältlich, sodass deren Retentionszeiten höchstens geschätzt werden können.

Die mit der GC-HRMS bis zum Beginn des Projekts gesammelten Erfahrungen zur PBDD/PBDF-Analytik lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der Response der PBDD/PBDF ist um etwa eine Größenordnung schlechter als der der analogen chlorierten PCDD/PCDF, was entsprechend höhere analytische Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bedingt.
- Für die beiden octabromierten Kongenere ist der Response bereits bei den Standardlösungen wesentlich niedriger als für die Tetra- bis HeptaBDD/F. Bei den meisten Proben war der Response so schlecht, dass die internen Standards $^{13}\text{C}_{12}$ -OctaBDD und $^{13}\text{C}_{12}$ -OctaBDF nicht mehr als Signale zu sehen waren. OctaBDD und OctaBDF waren also mit Ausnahme weniger Bodenproben nicht bestimmbar, da sie vermutlich bei den thermischen Einwirkungen der Probenaufarbeitung zerstört wurden.
- Von den 2,3,7,8-substituierten PBDD/F weisen insbesondere 1,2,3,4,6,7,8-HeptaBDF und in einer Bodenprobe auch OctaBDF die höchsten Konzentrationen auf, während praktisch keine PBDD gefunden wurden, was für eine thermische Bildung aus DecaBDE spricht (s. 1.2).
- Bei der hochauflösenden Massenspektrometrie (GC-HRMS) wird während der Messungen ständig eine kleine Menge einer Referenzsubstanz in die Ionenquelle eingelassen um die Massenkali-brierung des Massenspektrometers aufrechtzuerhalten. Diese Referenzsubstanz muss mit genügender Intensität Fragmentationen im gleichen Massenbereich erzeugen wie die zu registrierenden Ionen der zu analysierenden Substanzen. Meist werden dafür Gemische perfluorierter Alkane verwendet. Die für die GC-HRMS-Analytik der chlorierten Dioxine/Furane verwendete Referenzsubstanz FC 43 hat jedoch im hohen Massenbereich ($m/z > 600$) keine Ionen und ist deshalb für die Analytik der hochbromierten PBDD/PBDF ungeeignet. Deshalb muss Perfluorkerosin (PFK) verwendet werden. Da die Intensität der PFK-Fragmentationen im hohen Massenbereich relativ niedrig ist, muss eine im Vergleich zu FC 43 höhere PFK-Menge in die Ionenquelle eingelassen werden. Dies führt zu einem Empfindlichkeitsverlust und einer schnellen Verschmutzung der Ionenquelle. Der Kalibrier- und Wartungsaufwand ist also bei der GC-HRMS-Analytik der PBDD/F wesentlich höher als für

chlorierte Dioxine/Furane. In der Praxis stößt deshalb die Bestimmung der PBDD/F und die gleichzeitige empfindliche Analytik der PCDD/F mit GC-HRMS, die im LfU jederzeit zuverlässig verfügbar sein muss, an Grenzen.

- Wegen Vakuumproblemen in der Ionenquelle des HRMS-Gerätes bei Verwendung einer kurzen 15 m Kapillarsäule musste die GC-Methode mit einer 30 m Säule erfolgen, was hinsichtlich der thermischen Einwirkung auf die Analyten wie oben beschrieben nicht optimal ist.

Bei der Entwicklung der GC-MS/MS-Methode für die PBDD und PBDF war es ein wesentliches Ziel, die thermische Belastung der Substanzen während der Messung zu minimieren. Deshalb wurde eine sehr kurze unpolare Kapillarsäule (DB-5ms-Phase) mit nur 15 m Länge und einem dünnen Film von 0,1 µm (Innendurchmesser 0,25 mm) verwendet um die Verweilzeiten der Verbindungen auf der GC-Säule zu minimieren. Die Beschleunigung der Injektionsphase wurde durch einen starken Druckstoß erreicht. Die Parameter des PTV-Injektors sind in der Abb. 2 dargestellt:

The screenshot shows the PTV injector control interface with the following parameters:

- PTV mode:** Splitless
- Carrier mode:** Constant Flow
- Inlet:**
 - Temperature: 80 °C
 - Split flow: 50.0 mL/min
 - Split ratio: 6.7
 - Splitless time: 0.80 min
- Surge:**
 - Surge pressure: 5.00 kPa
 - Surge duration: 0.00 min
- Septum purge:**
 - Purge flow: 5.0 mL/min
 - Constant septum purge:
 - Stop purge for: 1.50 min
- Carrier flow:**
 - Flow: 1.300 mL/min
- Carrier options:**
 - Vacuum compensation:
 - Carrier gas saver:
 - Gas saver flow: 25.0 mL/min
 - Gas saver time: 30.00 min
- Injection phases:**

	Press. kPa	Rate °C/sec	Temp. °C	Time min	Flow mL/min	Back flush
Injection	5.00			0.30	50.0	<input type="checkbox"/>
Transfer	600.00	14.5	300	0.80		
Cleaning		14.5	320	10.00	50.0	<input type="checkbox"/>

 - Evaporation phase: Transfer temp. delay: 0.00 min
 - Cleaning phase: Post-cycle temperature: Maintain
 - Ramped pressure:

Abb. 2: Parameter des PTV-Injektors für die PBDD/PBDF-Bestimmung mit GC-MS/MS.

Als intensive und spezifische Massenübergänge für die MS/MS-Methode wurde jeweils die Abspaltung von zwei Bromatomen aus dem bei der primären Elektronenstoßionisation erzeugten Molekülion gewählt. Von den verschiedenen Massen des Molekülions und den jeweils drei möglichen Massenübergängen (Abspaltung von zwei ^{79}Br -Atomen, je einem ^{79}Br - und ^{81}Br -Atom und von zwei ^{81}Br -Atomen) werden für jedes Kongener die beiden intensivsten Massenübergänge registriert.

Das Optimum der Kollisionsenergie für die jeweils ausgewählten Massenübergänge wurde durch mehrere Messungen einer PBDD/PBDF-Kalibrierlösung, welche die meisten der 17 2,3,7,8-substituierten nativen Kongenere und entsprechenden $^{13}\text{C}_{12}$ -Isotope enthält, mit unterschiedlichen Kollisionsenergien ermittelt. Bei der Massenauflösung der Quadrupole wurde zur Erzielung einer optimalen Empfindlichkeit eine Massenbreite des Signals von 0,7 Da gewählt.

3.3 GC-MS/MS-Methode für unpolare bromierte Flammschutzmittel

Am LfU wurde von 2008 bis 2010 die GC-MS-Analytik verschiedener unpolarer bromierter Flammschutzmittel mit einem Probenaufbereitungsverfahren zusammen mit den polybromierten Diphenylethern (PBDE) etabliert [LfU 2012] und wird seit mehreren Jahren auf verschiedene Umweltproben angewandt [Storr 2010; LfU 2012; Wallner 2012]. Bei den PBDE werden neben dem Decabromdiphenylether (DecaBDE, BDE 209) die sieben wichtigsten Kongenere des technischen Pentabrom- und

Octabromdiphenylethers bestimmt (BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154 und BDE 183). Diese Beschränkung auf acht PBDE-Hauptkongenere hat sich international für Umwelt- sowie Lebens- und Futtermittelproben vor Jahren durchgesetzt. Bei der flüssigchromatografischen Reinigung der Probenextrakte fallen zwei Fraktionen an. In der PBDE-Fraktion befinden sich folgende Substanzen:

Decabromdiphenylethan (DBDPE), Hexabrombenzol (HBB), Pentabrommethylbenzol (PBEB), Pentabromtoluol (PBT), Tetrabrom-p-xylol (TBX).

Außerdem enthält diese Fraktion noch die beiden Isomere des chlorierten Flammschutzmittels Dechlorane Plus [RIPPERGER 2012].

In der zweiten Fraktion befindet sich neben dem Hexabromcyclododecan (HBCD) noch Bis-(2,4,6-tribromphenoxy)ethan (BTBPE).

Für das GC-MS-Verfahren wurde bis August 2014 ein einfaches Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt. Für viele Umweltmatrices ist diese Methode ausreichend empfindlich und spezifisch. Jedoch zeigten sich bei einzelnen Substanzen und Matrices immer wieder Probleme mit störenden Interferenzen und schlechten Bestimmungsgrenzen. Deshalb wurde in diesem Projekt eine GC-MS/MS-Methode für alle oben aufgeführten bromierten Flammschutzmittel und des Dechlorane Plus etabliert.

Die Parameter des temperaturprogrammierbaren Injektors mit Anwendung eines pulsierenden Druckstoßes sowie die kurze unpolare SLB-5ms-Kapillarsäule mit 15 m Länge, 0,1 µm Filmdicke und 0,25 mm Innendurchmesser inkl. des Ofentemperaturprogrammes wurden von der GC-MS-Methode praktisch unverändert übernommen [LFU 2012].

Die Auswahl der Massenübergänge für die MS/MS-Methode und die Optimierung der Kollisionsenergie erfolgten wie unter 3.2 beschrieben.

4 Ergebnisse

4.1 Dioxinähnliche PCB und Indikator-PCB

Die etablierte GC-MS/MS-Methode zur Bestimmung der 12 dioxinähnlichen PCB-Kongenere nach WHO (dioxinlike PCB, dl-PCB) und der sechs Indikator-PCB wurde mit einer Probe des monatlich analysierten laborinternen Referenzmaterials, ein Filterstaub einer metallurgischen Anlage, auf Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit der seit 2001 am LfU praktizierten Analytik mit einem hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometer (GC-HRMS) überprüft. In Abb. 3 sind die Ergebnisse der GC-HRMS-Messung der Probe Nr. 14004_01 (Aufarbeitung im Januar 2014) denen der GC-MS/MS-Messung der Probe Nr. 140004_03 vom März 2014 für die 12 dl-PCB- und die sechs Indikator-PCB-Kongenere gegenübergestellt.

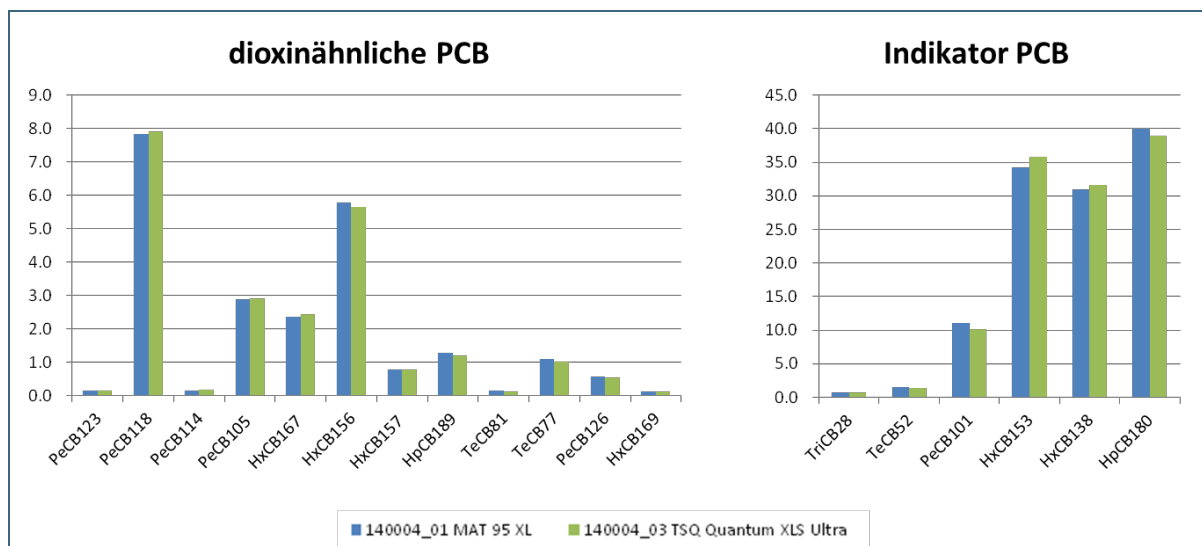


Abb. 3: Vergleich der Ergebnisse der GC-MS/MS- (grün) und GC-HRMS-Bestimmung (blau) der dioxinähnlichen PCB und Indikator-PCB in einer Filterstaubprobe. Angegeben sind die Konzentrationen in µg/kg TM. Die Extraktaliquote wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgearbeitet.

Die Ergebnisse der GC-MS/MS-Analyse stimmten für alle PCB-Kongener sehr gut mit denen der bisher praktizierten GC-HRMS-Analytik überein.

Die weiteren Analysen zeigten, dass die Empfindlichkeit der GC-MS/MS-Methode zwar nicht die der GC-HRMS-Analytik erreicht, aber i. d. R. auch für niedrig belastete Umweltmatrices wie Weidelgras und Grünkohl zur Erfassung der Immissionsbelastung ausreicht (Bestimmungsgrenzen von ca. 0,1 ng/kg Trockenmasse pro Kongener, s. 4.1.2). Da ein GC-HRMS-System insgesamt einen hohen Bedienungs- und Wartungsaufwand erfordert, wurde im Verlauf des Projekts die routinemäßige Bestimmung der dl-PCB in Umweltproben auf das GC-MS/MS-Verfahren umgestellt und die i. R. der bestehenden Akkreditierung erforderliche zugehörige Standardarbeitsanweisung erstellt. Für sehr gering belastete Proben bzw. zur normgerechten Absicherung der Ergebnisse, insbesondere bei Emissions- [DIN EN 1948-4] und Immissionsproben [VDI 2464-2], ist jedoch nach wie vor ein GC-HRMS-System für die Analytik der dl-PCB notwendig.

4.1.1 Ermittlung der Verfahrenskennndaten

Die Verfahrenskennndaten der GC-MS/MS-Methode für die PCB wurden im Verlauf des Projekts bestimmt. Ein Vergleich der über elf Monate monatlich analysierten Extraktaliquote des laborinternen Referenzmaterials ergab für alle 18 PCB-Kongener eine niedrige relative Standardabweichung des arithmetischen Mittelwertes von 3 - 6 %; also eine sehr gute Reproduzierbarkeit (Präzision) des Gesamtverfahrens.

Die Linearität wurde durch Messung eines Sets von sechs kommerziell erhältlichen PCB-Kalibrierlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen der nativen Kongener (injizierte Absolutmenge von 0,1 bis 200 pg) bei jeweils 50 pg der $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCB-Kongener ermittelt. Jede Lösung wurde dabei dreimal gemessen. Aus der linearen Regression der Auftragung der mit Kalibrierung ermittelten Konzentrationen gegen die Sollkonzentrationen wurde das Bestimmtheitsmaß R^2 berechnet, das für die einzelnen PCB-Kongener in Tab. 1 dargestellt ist.

PCB-Kongener	R ² (0,1 – 200 pg, n=6)
TriCB 28	0.9738
TetraCB 52	1.0291
PentaCB 101	0.9618
HexaCB 138	1.0014
HexaCB 153	1.0000
HeptaCB 180	0.9878
TetraCB 77	0.9541
TetraCB 81	0.9791
PentaCB 126	0.9713
HexaCB 169	0.9925
PentaCB 105	0.9256
PentaCB 114	0.9658
PentaCB 118	0.9558
PentaCB 123	0.9710
HexaCB 156	0.9911
HexaCB 157	0.9846
HexaCB 167	0.9539
HeptaCB 189	0.9616

Tab. 1:
Bestimmtheitsmaß R² der linearen Regression der GC-MS/MS-Messung von sechs PCB-Kalibrierlösungen mit injizierten Absolutmengen der nativen PCB-Kongener von 0,1 bis 200 pg. Von oben nach unten sind zuerst die sechs Indikator-PCB, die dioxinähnlichen vier non-ortho PCB und acht mono-ortho PCB nach WHO aufgeführt.

Die ermittelte Linearität über einen Bereich von mehr als drei Größenordnungen kann für alle 18 PCB-Kongener als gut bewertet werden.

4.1.2 Ermittlung der Bestimmungsgrenzen

Bei der Einzelionendetektion mit GC-MS-Verfahren werden in der Umwelt- und Lebensmittelanalytik Nachweis- und untere Bestimmungsgrenze häufig über die Höhe des mittleren Rauschens der für die jeweilige Substanz zur Quantifizierung aufgenommenen Massenspur ermittelt. Die Nachweisgrenze ist als das Dreifache der Höhe des mittleren Rauschens, die Bestimmungsgrenze als das Dreifache der Nachweisgrenze, also das Neun- bzw. Zehnfache der Höhe des Rauschens definiert [DIN EN 1948-3]. Zur Angabe als Substanzmenge absolut bzw. als Konzentration ist der Bezug auf die Signalthöhe der charakteristischen Massenspur eines geeigneten (isotopenmarkierten) internen Standards, welcher der Probe vor der Extraktion zugegeben wird, notwendig.

Bei der Tandem-Massenspektrometrie mit einer zweiten Ionisation der primär erzeugten Ionen zeigen die Massenspuren der aufgenommenen Tochterionen bzw. der Massenübergänge häufig nur ein geringes oder nahezu gar kein Rauschen. Die Ermittlung über die Höhe des mittleren Rauschens würde also bei einem GC-MS/MS-Verfahren oft zu sehr niedrigen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen führen, die nicht realistisch sind. Dies ist in den folgenden beiden Abb. veranschaulicht. Während in den Massenspuren der aufgenommenen Massenübergänge einer PCB-Kalibrierlösung ein Rauschen der Basislinien noch deutlich erkennbar ist (Abb. 4, obere beiden Massenspuren), so ist bei der Messung einer PBDD/PBDF-Kalibrierlösung in den Massenspuren nur noch ein minimales Rauschen von nicht einmal einer Höheneinheit erkennbar und die Basislinie ist nahezu eine glatte Linie (Abb. 5). Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der Messung von bromierten Flammschutzmitteln bei denen die aufgenommenen Massen bzw. Massenübergänge wie bei den PBDD/PBDF in einem deutlich höheren Bereich liegen als die der PCB. Bei einem so extrem geringen Rauschen in den Massenspuren würde die Ermittlung der Bestimmungsgrenze über die Höhe des Rauschens zu sehr niedrigen und letztlich unrealistischen Werten führen.

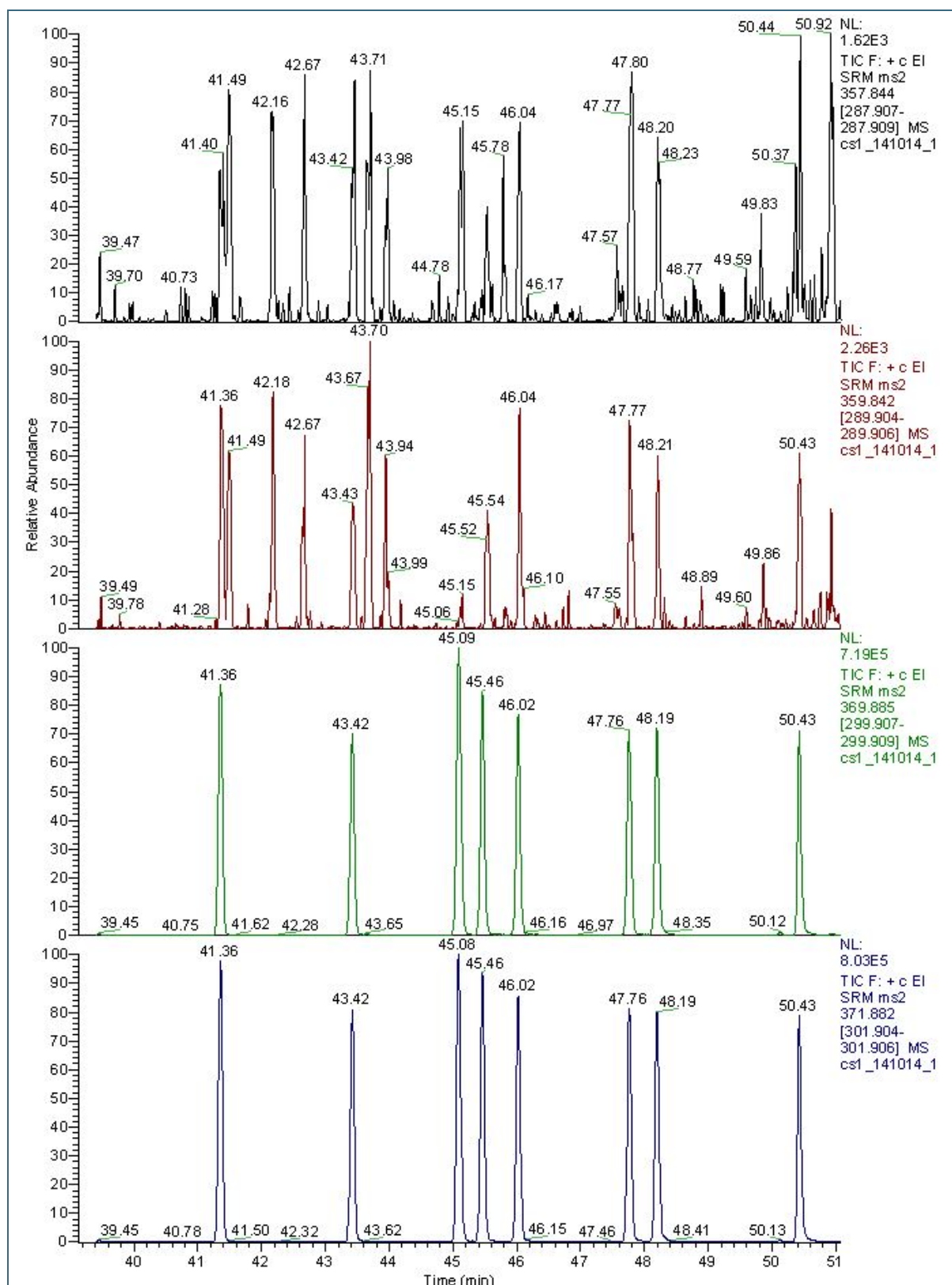


Abb. 4: Aufgenommene Massenspektren der Massenübergänge $M^+ - 2Cl$ der nativen (oben) und $^{13}C_{12}$ -markierten Hexachlorbiphenyle (unten) der GC-MS/MS-Messung der PCB-Kalibrierlösung CS1 vom 14.10.2014 mit injizierten Absolutmengen von 0,1 pg pro nativem Kongener und 50 pg pro $^{13}C_{12}$ -markiertem Kongener.

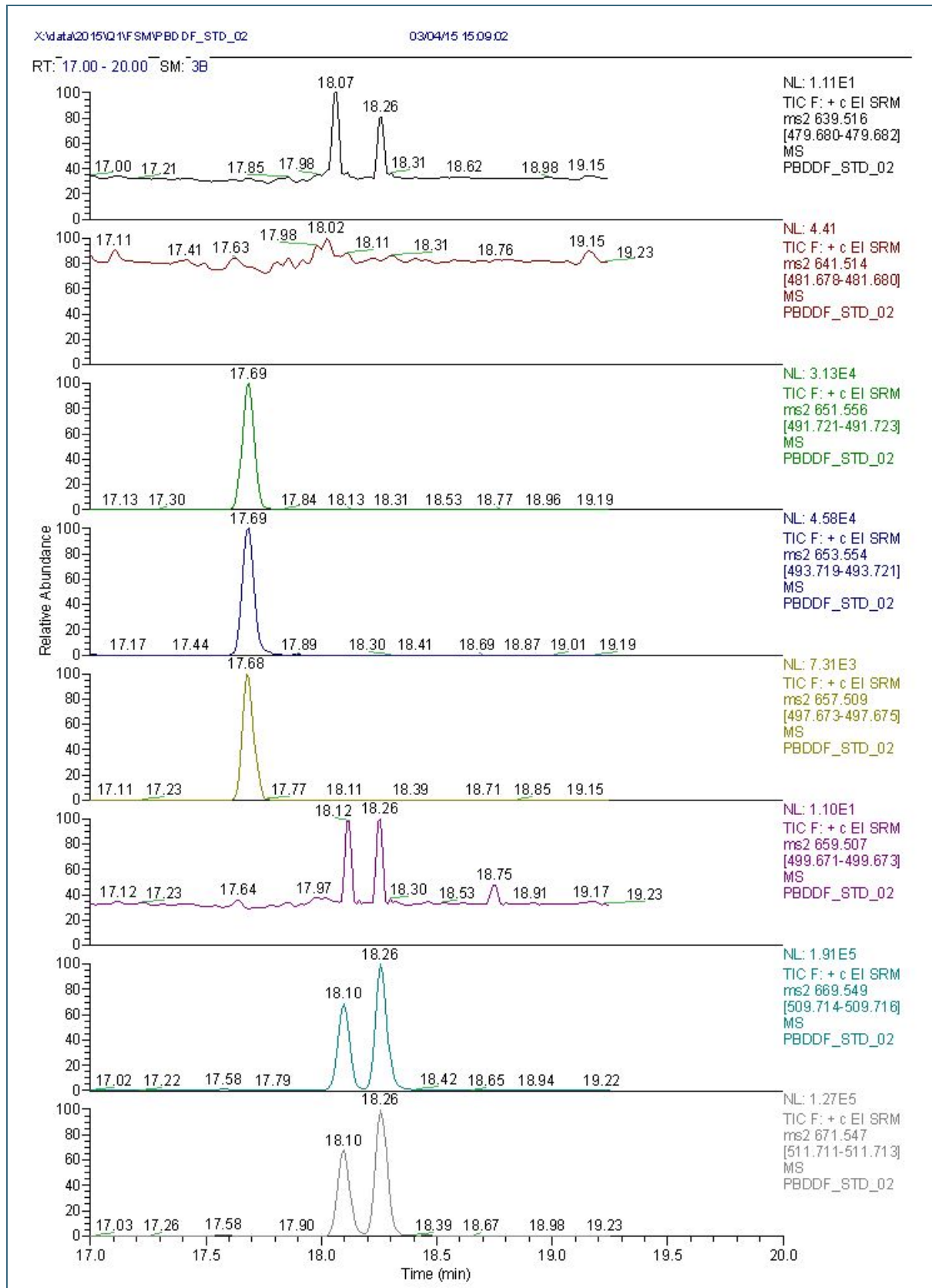


Abb. 5: Aufgenommene Massenspektren der Massenübergänge $M^+ - 2Br$ der nativen und $^{13}C_{12}$ -markierten HexaBDF (oben) und der nativen und $^{13}C_{12}$ -markierten HexaBDD (unten) der GC-MS/MS-Messung einer PBDD/PBDF-Kalibrierlösung.

Es muss deshalb bei der GC-MS/MS eine andere Methode für die Ermittlung der Bestimmungsgrenzen gewählt werden. Bisher gibt es jedoch in der Umwelt- und Lebensmittelanalytik von persistenten organischen Spurenstoffen mit GC-MS/MS noch keine Norm, die dazu eine Vorgehensweise festlegt. Eine Möglichkeit ist die Festlegung einer Mindestgröße für die Signalfäche bzw. für die zugehörige Menge des Analyten, die eine solche Signalintensität mit guter Reproduzierbarkeit liefert.

Zu diesem Zweck wurde die PCB-Kalibrierlösung CS1, welche zahlreiche native PCB-Kongenere mit jeweils 0,1 pg/µl enthält, neunmal hintereinander mit Injektion von jeweils 1 µl gemessen. In Tab. 2 sind für die 18 interessierenden PCB-Kongenere für den zur Quantifizierung verwendeten Massenübergang, der arithmetische Mittelwert der jeweils erhaltenen Signalfächen und die relative Standardabweichung dargestellt.

PCB-Kongener	Mittlere Peakfläche (n=9)	RSD (%)
TriCB 28	26426	23
TetraCB 52	15445	21
PentaCB 101	11809	27
HexaCB 138	9409	31
HexaCB 153	11171	26
HeptaCB 180	7443	21
TetraCB 77	21836	22
TetraCB 81	22326	24
PentaCB 126	12230	17
HexaCB 169	10429	27
PentaCB 105	13371	27
PentaCB 114	12899	26
PentaCB 118	14212	26
PentaCB 123	13469	27
HexaCB 156	10284	27
HexaCB 157	11101	31
HexaCB 167	11409	26
HeptaCB 189	8843	28

Tab. 2:
Arithmetischer Mittelwert der Signalfächen der neunfachen GC-MS/MS-Messung einer PCB-Kalibrierlösung mit einer injizierten Absolutmenge der nativen PCB-Kongenere von 0,1 pg sowie die relative Standardabweichung RSD.

Die Ergebnisse zeigen, dass 0,1 pg der tri- bis pentachlorierten PCB-Kongenere eine Signalintensität von deutlich über 10.000 Flächeneinheiten ergeben, bei den hexa- und heptachlorierten PCB-Kongeneren von etwa 10.000 Einheiten. Die relative Standardabweichung der Flächeneinheiten lag zwischen 17 und 31 %. Die untere Bestimmungsgrenze der GC-MS/MS-Messmethode liegt also sowohl für die Indikator-PCB als auch für die dl-PCB bei jeweils etwa 0,1 pg absolut.

Für die verfahrensbezogene Bestimmungsgrenze haben die aufgearbeitete Probenmasse, das Endvolumen der messfertigen Lösung und das injizierte Volumen einen wesentlichen Einfluss. Bei einer Einwaage von 20 g Trockenmasse (TM), wie es für Pflanzenproben als Mindestmasse verwendet wird, einem Einengen der messfertigen Lösung auf 20 µl und der Injektion von 1 µl resultiert bei einer gerätebezogenen Bestimmungsgrenze von 0,1 pg eine probenbezogene Bestimmungsgrenze von ca. 0,1 ng/kg TM. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass in realen Proben durch die Matrixbelastung die Bestimmungsgrenzen stets schlechter sind als bei der Messung von Standardlösungen. Aktuell (Stand März 2015) werden auf EU-Ebene für die Bestimmung von PCDD/PCDF und dl-PCB in Lebens- und Futtermitteln mit GC-MS/MS Anforderungen an die Methoden festgelegt. Dabei wird als untere Grenze des Arbeitsbereiches voraussichtlich eine relative Standardabweichung von 15 % für

die quantifizierte Menge eines Kongeners festgelegt [Schächtele 2015]. Nach dieser Definition würde die untere Bestimmungsgrenze des vorgestellten GC-MS/MS-Verfahrens für die dl-PCB und Indikator-PCB bei jeweils etwa 0,2 – 0,3 pg absolut liegen.

4.2 Polybromierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PBDD/PBDF)

Seit Anfang 2013 wird vom LfU im Umfeld einer bis dahin nicht vollständig eingehausten Elektroschrott- und Altkabel-Aufbereitungsanlage in Nordbayern ein Depositionsmessprogramm zur Erfassung der Auswirkungen diffuser Staubemissionen durchgeführt. Neben Schwermetallen werden folgende Gruppen von schwerflüchtigen persistenten organischen Spurenstoffen bestimmt: PCDD/PCDF, dl-PCB und Indikator-PCB, polybromierte Diphenylether und PBDD/PBDF. Zur Probenahme wird das Bergerhoff-Verfahren mit offenen Gläsern mit 10 cm Innendurchmesser eingesetzt, das nach VDI-Richtlinie 2090 Blatt 1 für die PCDD/PCDF genormt und validiert ist. Pro Messpunkt werden zwei Gläser zeitgleich für jeweils 28 Tage exponiert (s. Abb. 6). Zum Schutz der bromierten Verbindungen vor Zersetzung durch den UV-Anteil des Sonnenlichts werden die Gläser außen mit Aluminiumfolie umwickelt. Um genügend niedrige Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zu erzielen, werden die sechs Gläser aus drei folgenden Expositionsperioden zu einer 12-Wochen-Mischprobe vereinigt und gemeinsam nach VDI 2090-1 aufgearbeitet. Im 1. Halbjahr 2013 wurden die aufgearbeiteten Proben mit GC-HRMS auf PBDD/PBDF analysiert. Die Proben ab dem 3. Quartal 2013 werden mit der unter 3.2 beschriebenen GC-MS/MS-Methode gemessen. In Abb. 7 ist das Totalionenstromchromatogramm (TIC) der GC-MS/MS-Messung einer Kalibrierlösung, die die Mehrzahl der 17 2,3,7,8-substituierten PBDD- und PBDF-Kongeneren als native und $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte Verbindungen enthält, dargestellt. In Abb. 8 ist zum Vergleich das TIC der GC-HRMS-Messung der gleichen Lösung gezeigt.



Abb. 6: Probenahme zur Erfassung der atmosphärischen Gesamtdosition schwerflüchtiger organischer Verbindungen nach dem Bergerhoff-Verfahren mit offenen Gläsern nach VDI-Richtlinie 2090-1 (zwei Glasgefäße rechts). Das weiße Gefäß aus Polypropylen (links) wird zur Depositionsmessung von Metallen verwendet

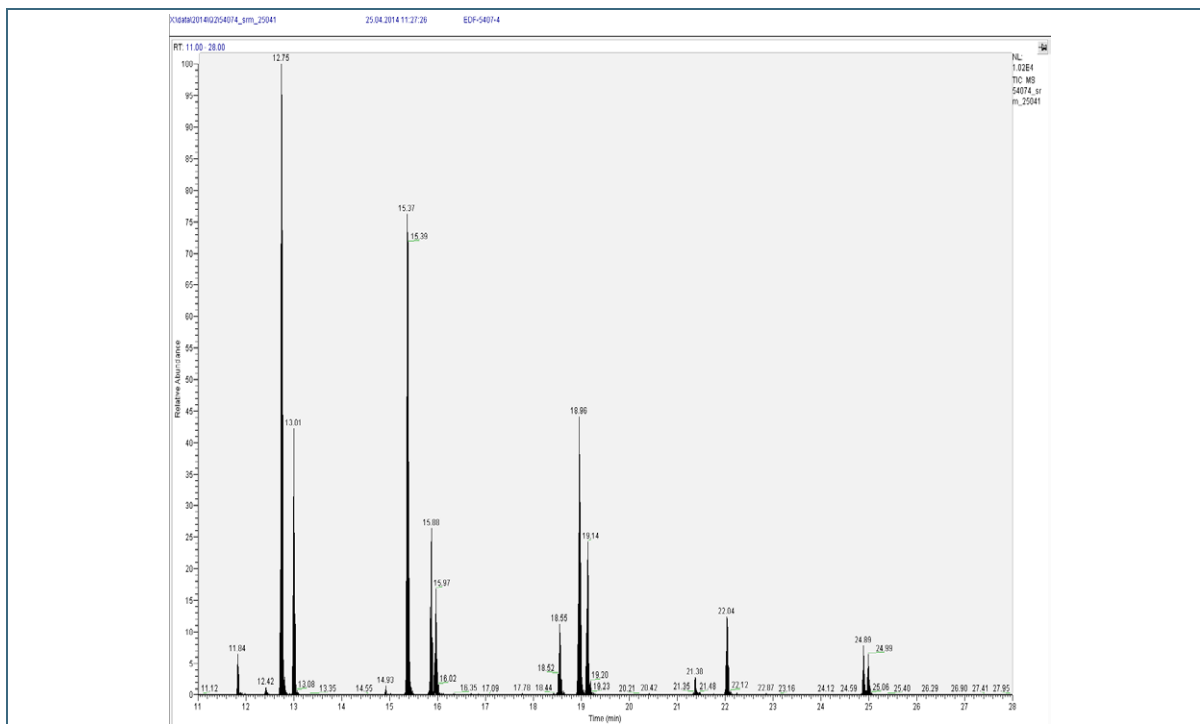


Abb. 7: Totalionenstromchromatogramm der SRM-Messung (single reaction monitoring) mit GC-MS/MS einer Kalibrierlösung, die die Mehrzahl der 17 2,3,7,8-substituierten PBDD- und PBDF-Kongenerne als native und $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte Verbindungen enthält. Die Injektion erfolgt mit einem PTV-Injektor mit Druckstoß.

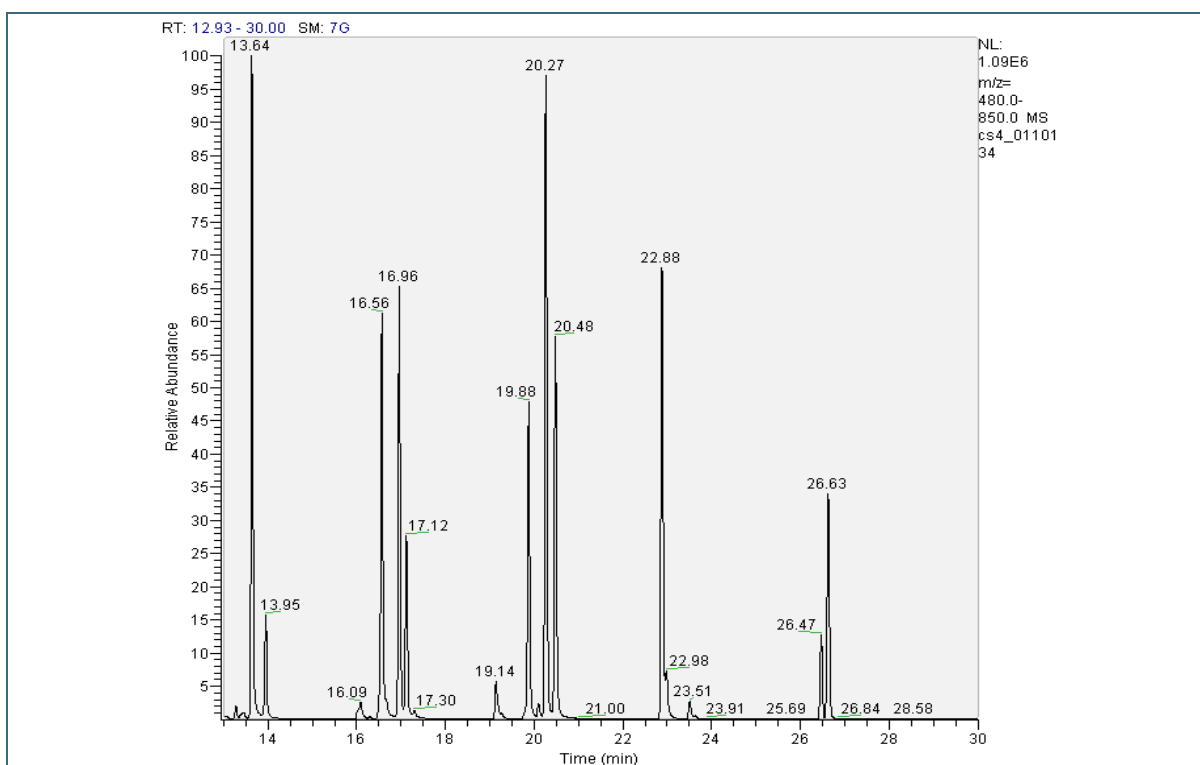


Abb. 8: Totalionenstromchromatogramm der GC-HRMS-Messung einer Kalibrierlösung, die die Mehrzahl der 17 2,3,7,8-substituierten PBDD- und PBDF-Kongenerne enthält. Die Injektion erfolgte mit einem PTV-Injektor mit einer simulierten On-Column-Injektion mit Vor-säule.

Bei der GC-MS/MS-Messung ist deutlich eine Abnahme der Signalintensität mit steigendem Bromierungsgrad zu erkennen. Dies ist durch eine Abnahme der Transmission der Ionen am Quadrupol-Analysator mit steigender Masse erklärbar. Dennoch sind die hochwertigen, besonders langen Quadrupol-Stäbe des verwendeten Massenspektrometers hinsichtlich der Ionentransmission klassischen Quadrupol-Analysatoren überlegen. Weiterhin ist ein besonders starker Abfall der Signalintensität von den hexa- zu den heptabromierten Kongeneren bei der GC-MS/MS-Messung erkennbar. Offensichtlich wird die Signalintensität der hepta- und octabromierten PBDD/PBDF durch die 2. Ionisierung reduziert. Beide Effekte treten bei der HRMS nicht auf. Allerdings war die GC-Methode der GC-HRMS-Analyse in zwei wichtigen Punkten nicht mit der bei der GC-MS/MS-Messung verwendeten vergleichbar: Zum einen musste bei der GC-HRMS eine 30 m Kapillarsäule mit normaler Filmdicke benutzt werden (s. auch 3.2 letzter Spiegelstrich), was hinsichtlich der thermischen Einwirkung auf die Analyten nicht optimal ist. Andererseits erfolgte die Injektion mit einer simulierten On-Column-Methode unter Verwendung einer Vorsäule. Diese Methode ist als schonender einzuordnen als die Verwendung des PTV-Injektors mit Druckstoß beim GC-MS/MS-Verfahren. Allerdings zeigte sich bei der simulierten On-Column-Injektion, dass bereits nach einer Probenserie die Vorsäule so stark verschmutzt war, dass der Response der hochbromierten PBDD/PBDF drastisch abnahm und somit ein Wechsel der Vorsäule notwendig war.

Insgesamt zeigte sich, dass mit der entwickelten GC-MS/MS-Methode eine Bestimmung der PBDD/PBDF in Depositionsproben mit ausreichender Empfindlichkeit möglich ist. In Abb. 9 sind die Depositionsraten der beiden auffälligsten Kongenere 1,2,3,4,6,7,8-HeptaBDF und OctaBDF der mit GC-HRMS gemessenen Proben vom 2. Quartal 2013 denen der mit GC-MS/MS analysierten Proben vom 3. Quartal gegenübergestellt. Abb. 10 zeigt die analoge Darstellung für die mit den Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) der PCDD/PCDF nach WHO 2005 berechneten Toxizitätsäquivalente (TEQ).

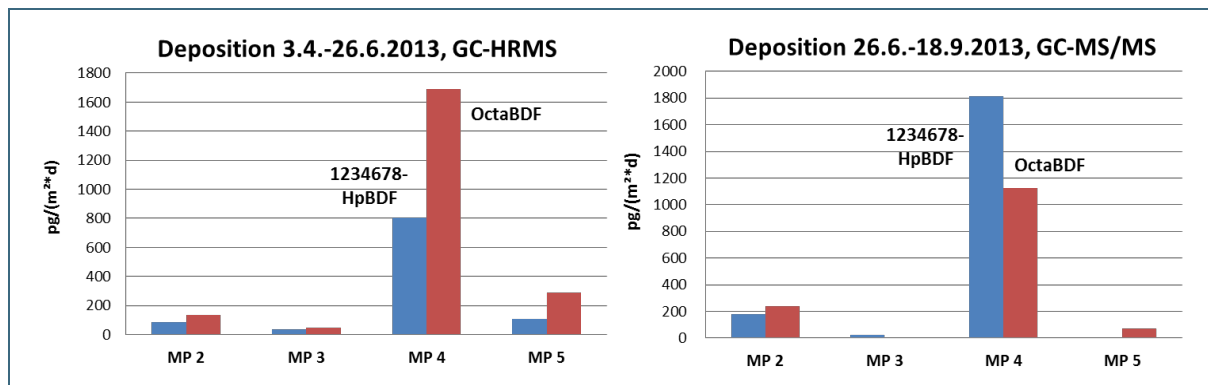


Abb. 9: Depositionsraten von 1,2,3,4,6,7,8-HeptaBDF und OctaBDF in $\text{pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ in der Umgebung einer Elektroschrott- und Kabel-Aufbereitungsanlage im 2. Quartal 2013, gemessen mit GC-HRMS, und im 3. Quartal 2013, gemessen mit GC-MS/MS. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze sind nicht dargestellt.

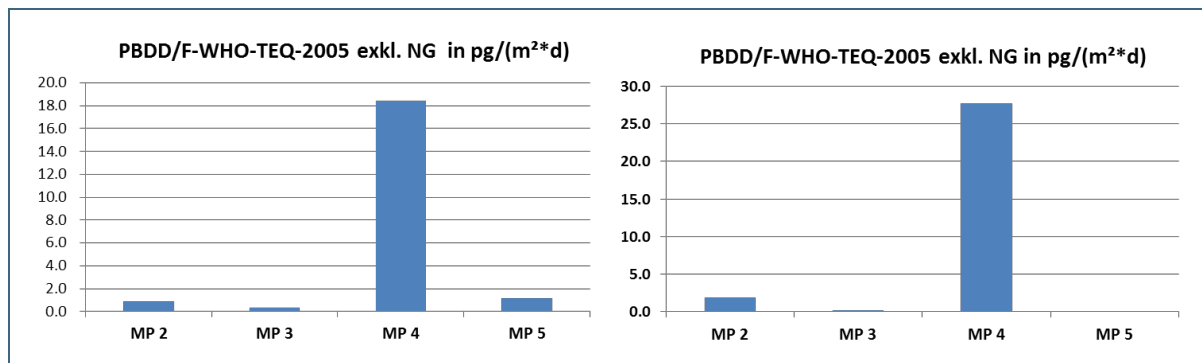


Abb. 10: Depositionsraten der PBDD/PBDF in pg WHO-TEQ/(m²*d) in der Umgebung einer Elektroschrott- und Kabel-Aufbereitungsanlage im 2. Quartal 2013, gemessen mit GC-HRMS (linkes Bild), und im 3. Quartal 2013, gemessen mit GC-MS/MS (rechtes Bild). Für die TEQ-Berechnung wurden die TEF der PCDD/PCDF nach WHO 2005 verwendet. Kongenere unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden bei der TEQ-Berechnung nicht berücksichtigt.

Unabhängig von der verwendeten Messmethode zeigen beide Probenserien große Übereinstimmungen in den PBDD/PBDF-Depositionsraten, den Kongenerenprofilen und in der räumlichen Verteilung. In beiden Quartalen 2013 sind – ebenso wie in den weiteren 2013 und 2014 analysierten Proben – die PBDD/PBDF-Depositionsraten am Messpunkt MP 4 mit Abstand am höchsten, während an den anderen drei Messpunkten kaum auffällige PBDD/PBDF-Werte gefunden wurden. Wie Abb. 11 (aus: www.risby.bayern.de) zeigt, liegt der Messpunkt MP 4 in direkter Nachbarschaft zum Werksgelände, während die anderen drei Messpunkte MP 2, MP 3 und MP 5 sich in etwas größerer Entfernung befinden. Die höchsten Depositionsraten der aus der Anlage emittierten Stoffe sind deshalb am Messpunkt MP 4 zu erwarten. Eine ähnliche räumliche Verteilung wurde für die PBDE und vom LfU-Referat 72 für charakteristische Schwermetalle wie Kupfer gefunden. Die TEQ-Werte der PBDD/PBDF liegen am MP 4 mit rund 20 pg WHO-TEQ/(m²*d) deutlich über dem für PCDD/PCDF und dl-PCB geltenden Depositionswert des LAI (Länderausschuss Immissionsschutz) von 9 pg WHO-TEQ/(m²*d). Da dieser Orientierungswert für Acker- oder Gemüseanbauflächen oder als für die Milchwirtschaft genutzte Wiesen anzusetzen ist, kann er dem zufolge nur für die beiden Messpunkte MP 3 (Acker) und MP 5 (ehem. Nutzgarten) herangezogen werden. An diesen Messpunkten wird der LAI-Orientierungswert deutlich unterschritten.



Abb. 11: Räumliche Lage der Messpunkte um die Elektroschrott- und Kabel-Aufbereitungsanlage in Nordbayern zur Messung der atmosphärischen Gesamtdeposition von PBDD/PBDF, PBDE, PCDD/PCDF und PCB sowie von Schwermetallen seit Anfang 2013. Die Grenzen des Werksgeländes sind blau markiert.

OctaBDD konnte allerdings in den Proben nicht bestimmt werden, da der vor der Probenaufarbeitung zugesetzte $^{13}\text{C}_{12}$ -OctaBDD-Standard praktisch nicht gefunden wurde. Offensichtlich findet im analytischen Prozess eine thermische Zersetzung von OctaBDD statt. Da das in der PBDD/PBDF-Kalibrierlösung enthaltene OctaBDD jedoch messbar ist (s. Abb. 7 und Abb. 8), spricht viel dafür, dass nicht die thermische Einwirkung während der Messung, sondern während der Probenaufarbeitung für den Verlust verantwortlich ist. Wahrscheinlich ist die mäßige aber lange (20 h) thermische Einwirkung während der Soxhlet-Extraktion des Probenmaterials mit Toluol die Hauptursache [ALBRECHT 2015]. Diese Extraktionsmethode entspricht allerdings den Vorgaben der VDI-Richtlinie 2090-1 für die PCDD/PCDF und kann nicht ohne weiteres verkürzt oder ersetzt werden.

4.3 Unpolare polybromierte Flammschutzmittel

Die Entwicklung der GC-MS/MS-Methode für unpolare bromierte Flammschutzmittel erfolgte im Spätsommer 2014. Zu diesem Zeitpunkt waren i. R. eines Praxissemesters insgesamt 39 Proben von Komposten und Vergärungsrückständen zur Bestimmung dieser Substanzen aufgearbeitet. Die Proben wurden im Herbst 2013 vom Josef-Vogl-Technikum des LfU bei verschiedenen Kompostierungswerken, Abfallvergärungs- und Biogasanlagen in Bayern genommen und gefriergetrocknet um ein umfassendes Schadstoffmonitoring ähnlich wie 2009 und 2006 durchzuführen.

Von elf Kompostproben war die PBDE-Fraktion bereits mit der einfachen GC-MS-Methode analysiert worden. Diese Proben wurden zum Vergleich auch mit der neuen GC-MS/MS-Methode gemessen. In den Abb. 12 - 14 sind exemplarisch die mit beiden Methoden erhaltenen Konzentrationen des BDE 47 (2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether), des BDE 209 (DecaBDE) und von DBDPE für alle elf Proben jeweils gegenübergestellt.

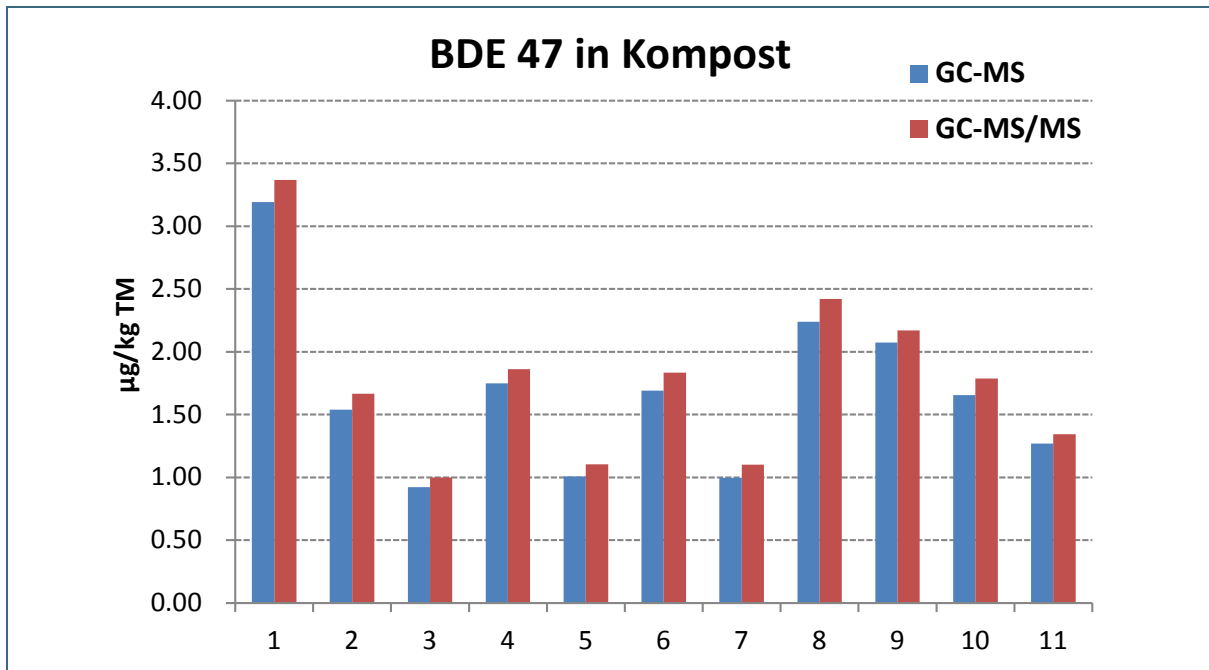


Abb. 12: Konzentrationen des BDE 47 in µg/kg TM in zehn Kompostproben und einem Vergärungsrückstand einer Abfallvergärungsanlage (Nr. 10) gemessen mit GC-MS und mit GC-MS/MS im Vergleich.

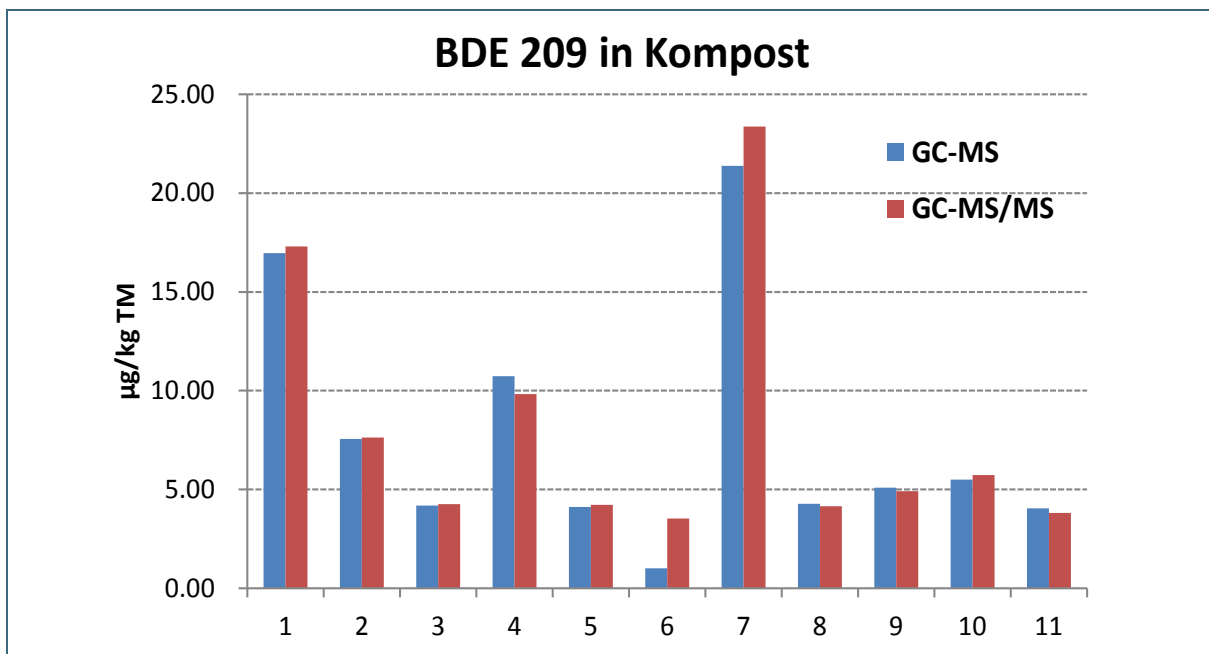


Abb. 13: Konzentrationen des Decabromdiphenylethers (BDE 209) in µg/kg TM in zehn Kompostproben und einem Vergärungsrückstand einer Abfallvergärungsanlage (Nr. 10) gemessen mit GC-MS und mit GC-MS/MS im Vergleich.

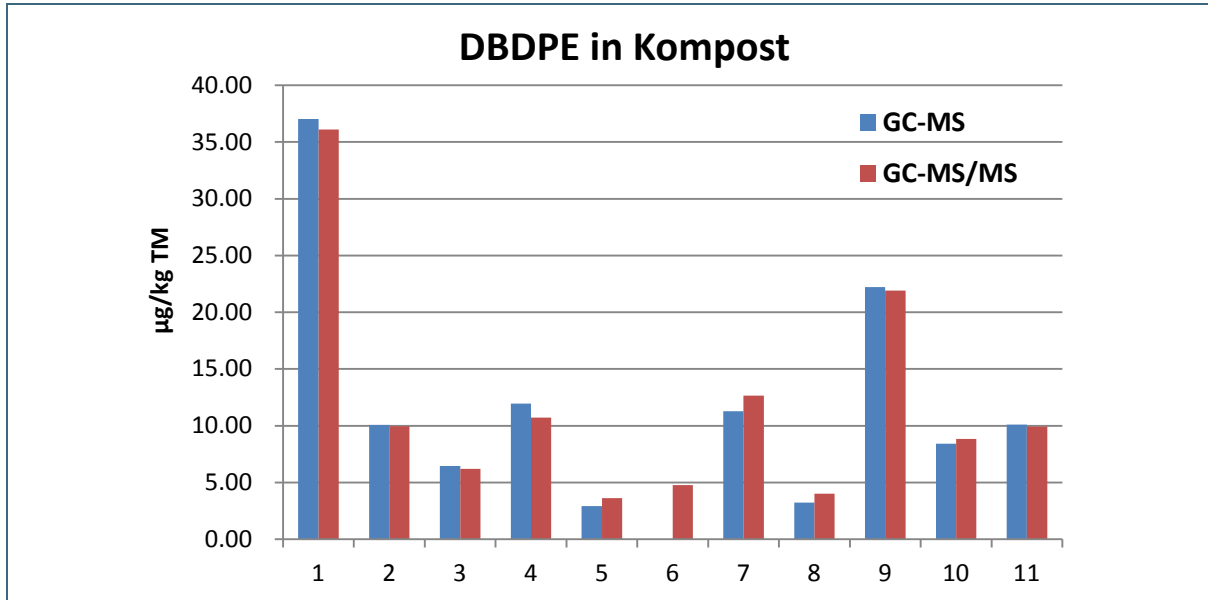


Abb. 14: Konzentrationen von Decabromdiphenylethan (DBDPE) in $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM in zehn Kompostproben und einem Vergärungsrückstand einer Abfallvergärungsanlage (Nr. 10) gemessen mit GC-MS und mit GC-MS/MS im Vergleich.

Es ist gut erkennbar, dass die Übereinstimmung der Resultate der GC-MS- und der GC-MS/MS-Messung für alle drei Substanzen in praktisch allen Proben jeweils sehr gut ist. Lediglich bei Probe Nr. 6 gab es offensichtlich bei der einfachen GC-MS-Methode Probleme mit der Bestimmung der beiden hochbromierten Substanzen. In Tab. 3 ist der Vergleich der mit beiden Methoden in den elf Proben erhaltenen Konzentrationen für alle Substanzen der PBDE-Fraktion aufgeführt. Dabei wurde die mit GC-MS erhaltene Konzentration in % des mit GC-MS/MS gemessenen Wertes ausgedrückt. Lediglich Pentabrommethylbenzol (PBEB) und Tetrabrom-p-xylo (TBX) wurden weggelassen, da PBEB mit beiden Methoden in keiner Probe nachweisbar war. TBX wurde mit GC-MS nur in Probe Nr. 11 gefunden, während es mit GC-MS/MS aufgrund der besseren Bestimmungsgrenzen in drei weiteren Proben mit 0,005 bis 0,015 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM quantifizierbar war. Für alle acht BDE-Kongenere und für DBDPE ist die Abweichung beider Methoden in den meisten Fällen niedriger als 20 %. Lediglich für Hexabrombenzol und Pentabromtoluol treten größere Abweichungen auf. Allerdings liegen die Konzentrationen dieser beiden Stoffe mit jeweils maximal 0,02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM durchweg niedrig. Diese niedrigen Gehalte liegen beim GC-MS-Verfahren bereits nahe an der Bestimmungsgrenze, z.T. sogar darunter. In der Nähe der Bestimmungsgrenze kann bei einem GC-MS-Verfahren die Ergebnisunsicherheit jedoch erheblich ansteigen.

Tab. 3: Vergleich der Resultate der GC-MS- und GC-MS/MS-Messung für die Substanzen der PBDE-Fraktion von zehn Kompostproben und einem Vergärungsrückstand einer Abfallvergärungsanlage (Nr. 130454_10).

Probe	130454_01	130454_02	130454_03	130454_04	130454_05	130454_06	130454_07	130454_08	130454_09	130454_10	130454_11
GC-MS in % GC-MS/MS	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
BDE 28	120	136	n.n.*	n.n.	64	67	n.n.	148	98	94	104
BDE 47	95	93	92	94	91	92	91	92	96	93	95
BDE 100	111	99	110	97	95	100	106	101	99	104	100
BDE 99	107	107	103	105	111	105	105	103	106	106	111
BDE 154	94	98	97	78	97	95	91	99	90	100	85
BDE 153	87	97	79	94	95	98	81	90	93	95	95
BDE 183	83	72	92	87	n.n.	81	54	77	58	114	88
BDE 209	98	99	98	109	97	28	91	103	104	96	106
Hexabrombenzol	179	108	n.n.	n.n.	n.n.	89	n.n.	199	112	151	n.n.
Pentabromtoluol	128	149	n.n.	n.n.	n.n.	148	194	42	99	151	103
Decabromdiphenylethan	103	101	104	112	81	n.n.	89	80	101	95	102
* mit GC-MS nicht nachweisbar											

4.4 Ausblick

Das beschriebene GC-MS/MS-System wird aktuell u.a. bei der Fortsetzung der Immissions- und Depositionsmessungen an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus auf neue persistente organische Schadstoffe wie die verschiedenen in 3.3 aufgeführten bromierten Flammschutzmittel und Dechlorane Plus seit dem Ende des Projekts „Monitoring neuartiger Schadstoffe im Bayerischen Alpenraum (EMPOP)“ [LFU 2014] eingesetzt.

2-Ethylhexyltetrabrombenzoat (TBB) und Bis(2-ethylhexyl)tetrabromphthalat (TBPH) werden seit 2003 als Gemisch im Mengenverhältnis von 4:1 (Firemaster 550) als additives Flammschutzmittel in Polyurethan-Schäumen als Ersatz für den technischen Pentabromdiphenylether verwendet. In Sedimenten der kanadischen Großen Seen wurden bis 2010 bereits steigende Konzentrationen von TBPH gemessen [SHEN et al. 2011]. Zur flüssigchromatografischen Reinigung von Probenextrakten kann das für die in 3.3 aufgeführten halogenierten Flammschutzmittel geeignete Verfahren [LFU 2012] nicht angewandt werden, da TBB und TBPH gegenüber der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure nicht stabil sind.

Nach Anwendung einer schonenderen Reinigung mit Kieselgel, desaktiviert mit 1,5 % Wasser, waren jedoch mit der einfachen GC-MS-Methode bei Kompostproben die Interferenzen noch so stark, dass eine vernünftige Bestimmung nicht möglich war. Zur Analytik dieser beiden potenziell persistenten Stoffe in festen Umweltmedien ebenso wie in Luft kann die GC-MS/MS sehr wahrscheinlich eine geeignete Lösung bieten ohne die Extraktreinigung aufwändiger gestalten zu müssen. In 2015 ist am LfU die Etablierung einer solchen Methode geplant.

5 Zusammenfassung

Im vorliegenden Projekt wurde ein überdurchschnittlich leistungsfähiges Triple-Quadrupol-Massenspektrometer gekoppelt mit einem Gaschromatograf (GC-MS/MS) beschafft und für die empfindliche und spezifische Umweltanalytik von persistenten Organohalogenverbindungen etabliert. Der Schwerpunkt der untersuchten Umweltmatrices lag dabei im Bereich Immission und Deposition.

Zuerst wurde mit dem GC-MS/MS-System eine Methode zur Bestimmung der 12 dioxinähnlichen PCB-Kongenere nach WHO (dioxinlike PCB, dl-PCB) zusammen mit den sechs Indikator-PCB etabliert. Zunächst wurde das laborinterne Referenzmaterial, ein Filterstaub einer metallurgischen Anlage analysiert. Die Ergebnisse stimmten sehr gut mit denen der bisher praktizierten Analytik mit einem hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometer (GC-HRMS) überein. Die weiteren Analysen zeigten, dass die Empfindlichkeit der GC-MS/MS-Methode zwar nicht die der GC-HRMS-Analytik erreicht, aber i.d.R. auch für niedrig belastete Umweltmatrices wie Weidelgras und Grünkohl zur Erfassung der Immissionsbelastung ausreicht (Bestimmungsgrenzen von je ca. 0,1 ng/kg Trockenmasse für die non-ortho-substituierten PCB). Da ein GC-HRMS-System insgesamt einen hohen Bedienungs- und Wartungsaufwand erfordert, wurde im Verlauf des Projekts die routinemäßige Bestimmung der dl-PCB in Umweltproben auf das GC-MS/MS-Verfahren umgestellt und die erforderliche Standardarbeitsanweisung für die bestehende Akkreditierung erstellt. Für sehr gering belastete Proben bzw. zur normgerechten Absicherung der Ergebnisse ist jedoch nach wie vor ein GC-HRMS-System notwendig.

Seit 2013 führt das LfU im Umfeld einer Elektroschrott- und Kabel-Aufbereitungsanlage Messungen der atmosphärischen Gesamtdeposition von Metallen und persistenten Organohalogenverbindungen durch. Dabei ist auch die Bestimmung der polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PBDD/PBDF) erforderlich. Diese Analytik, die nur von wenigen Laboren beherrscht wird und bei den GC- und MS-Parametern von der für PCDD/PCDF üblichen Methodik abweicht, wurde vor dem Projekt zunächst mit GC-HRMS erfolgreich etabliert. Da sich aber in der Praxis Probleme mit der parallelen empfindlichen Bestimmung der PCDD/PCDF am gleichen Gerät zeigten, wurde im Projekt ein GC-MS/MS-Verfahren etabliert. Die Bestimmungsgrenzen liegen zwar höher als bei der GC-HRMS-Methode, reichen aber zum Nachweis der mittel- und hochbromierten PBDF-Kongenere in Depositionsproben aus. Diese PBDF sind produktionsbedingte Verunreinigungen der als Flammenschutzmittel im Elektrobereich über lange Zeit eingesetzten polybromierten Diphenylether (PBDE).

Am LfU wurde bis 2010 die GC-MS-Analytik verschiedener unpolarer bromierter Flammenschutzmittel mit einem Aufarbeitsverfahren zusammen mit den PBDE etabliert und seitdem auf Umweltproben angewandt. Für das GC-MS-Verfahren wird ein einfaches Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt. Für viele Umweltmatrices ist diese Methode ausreichend empfindlich und spezifisch. Jedoch zeigten sich bei einzelnen Substanzen und Matrices immer wieder Probleme mit störenden Interferenzen und schlechten Bestimmungsgrenzen. Deshalb wurde im Projekt eine GC-MS/MS-Methode für diese bromierten Flammenschutzmittel etabliert. Zunächst wurden elf Kompostproben, die bereits mit GC-MS analysiert wurden, auch mit GC-MS/MS gemessen. Die Ergebnisse stimmten für alle Substanzen, die mit GC-MS noch gut quantifizierbar waren, gut bis sehr gut überein. Bei bromierten Benzolderivaten, deren geringen Gehalte oft im Bereich der Bestimmungsgrenze der GC-MS-Methode lagen, gab es durch das empfindlichere GC-MS/MS-Verfahren z.T. größere Unterschiede. Die GC-MS/MS wird aktuell u.a. bei laufenden Immissions- und Despositionsmessungen auf der Zugspitze angewandt.

Ein leistungsfähiges GC-MS/MS-Gerät kann also in der Umweltanalytik wichtige Lücken in Bereichen schließen, wo die begrenzte Spezifität der einfachen GC-MS-Analytik für eine sichere Bestimmung oft nicht ausreicht, aber die sehr gute Spezifität und Empfindlichkeit eines GC-HRMS-Systems noch nicht zwingend notwendig ist.

6 Literaturverzeichnis

- AHRENS R. (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>
- ALBRECHT M. (2015). Persönliche Mitteilung, März 2015.
- DIN EN 1948-3. Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentrationen von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB – Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF; Deutsche Fassung EN 1948-3:2006. Beuth-Verlag, Berlin 2006.
- DIN EN 1948-4. Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentrationen von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB – Teil 4: Probenahme und Analyse dioxinähnlicher PCB; Deutsche Fassung EN 1948-4:2010+A1:2013. Beuth-Verlag, Berlin 2014.
- EBERT J., BAHADIR M. (2003). Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress, *Environ International* 29, 711-716.
- GAUTHIER L.T., HEBERT C.E., WESELOH D.V.C., LETCHER R.J. (2007). Current-Use Flame Retardants in the Eggs of Herring Gulls (*Larus Argentatus*) from Laurentian Great Lakes; *Environ Sci Technol* 41, 4561-4567.
- HANARI N.K.K., MIYAKE Y., OKAZAWA T., KODAVANTI P.R.S., ALDOUS K.M., YAMASHITA N. (2006). Occurrence of polybrominated biphenyls, polybrominated dibenzo-p-dioxins, and polybrominated dibenzofurans as impurities in commercial polybrominated diphenyl ether mixtures. *Environ Sci Tech* 40, 4400–4405.
- HUBER D. (2008). Gemeinsame Bestimmung der Flammschutzmittel Hexabromocyclododecan (HBCD) und polybromierte Diphenylether (PBDE) in Luft und anderen Umweltmatrices. Diplomarbeit, FH Isny/Bayerisches Landesamt für Umwelt.
- LFU, Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg) (2012). Medienübergreifende Umweltanalytik verschiedener persistenter polybromierter Flammschutzmittel. http://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu_all_00109.htm
- LFU, Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg) (2014). Monitoring neuartiger Schadstoffe im Bayerischen Alpenraum (EMPOP) - Endbericht. http://www.lfu.bayern.de/umweltqualitaet/umweltbeobachtung/schadstoffe_luft/projekte/index.htm#empop
- NAGAO T., YAMASHITA K., GOLOR G., BITTMANN H., KÖRNER W., HAGENMAIER H., NEUBERT D. (1996). Tissue distribution after a single subcutaneous administration of 2,3,7,8-tetrabromodibenzo-p-dioxin in female wistar rats in comparison with toxicokinetics of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Life Sci* 58, 325–336.
- REN M., PENG P., CAI Y., CHEN D., ZHOU L., CHEN P., HU J. (2011). PBDD/F impurities in some commercial deca-BDE. *Environ Pollut* 159, 1375-1380.
- RICKLUND N., KIERKEGAARD A., MCLACHLAN M.S. (2008). An international survey of decabromodiphenyl ethane (deBDethane) and decabromodiphenyl ether (deca-BDE) in sewage sludge samples. *Chemosphere* 73, 1799-1804.

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

SCHÄCHTELE A. (2015). Persönliche Mitteilung, Februar 2015.

SCHULZ T., GOLOR G., KÖRNER W., HAGENMAIER H., NEUBERT D. (1993). Comparative study on enzyme induction and tissue distribution of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran and 2,3,4,7,8-pentabromodibenzofuran in marmoset monkeys (*Callithrix jacchus*). *Organohalogen Compounds* 13, 145–148.

SCHÜTZ A. (2004). Bestimmung polybromierter Diphenylether (PBDE) in Umweltproben unter besonderer Berücksichtigung des DecaBDE. Diplomarbeit, Universität Ulm, Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie.

SHEN L., REINER E., HELM P., MARVIN C., MACPHERSON K., KOLIC T., MUIR D., BRINDLE I. (2011). Historical trends of non-BDE halogenated flame retardants in sediment of lakes in the Great Lakes region. *Organohalogen Compounds* 73, 432-435. www.dioxin20xx.org

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

VDI-Richtlinie 2090 Blatt 1. Messen von Immissionen – Bestimmung der Deposition von schwerflüchtigen organischen Substanzen - Bestimmung der PCDD/F-Deposition; Bergerhoff-Probenahme und GC/HRMS-Analyse. In: VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft - Band 5: Analysen- und Messverfahren. Beuth-Verlag, Berlin 2001.

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

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

WALLNER A.M. (2012). Spurenanalytische Untersuchungen zu Quellen und Verbleib neuer bromierter Flammschutzmittel in der terrestrischen Umwelt. Diplomarbeit, FH Isny/Bayerisches Landesamt für Umwelt.

WEBER R., KUCH B. (2003). Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environ International* 29, 699–710.

WHO (World Health Organization) (1998) Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environ Health Criteria* 1998; 205.

7 Danksagung

Dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz gilt Dank für die Finanzierung des Forschungsvorhabens.

