



# Ermittlung der atmosphärischen Deposition von persistenten Organo- halogenverbindungen (POP) in Bayern

MAT 95 XL



ThermoFisher

Bayerisches Landesamt  
für Umweltschutz



---

# Ermittlung der atmosphärischen Deposition von persistenten Organohalogenverbindungen (POP) in Bayern

---

**Augsburg, Oktober 2003**

**Ermittlung der atmosphärischen Deposition von persistenten Organohalogenverbindungen (POP) in Bayern**

Forschungsvorhaben im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen  
Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7030  
01.02.2002 – 31.01.2003

Projektleitung

Dr. Melanie Kerst  
Bayerisches Landesamt für Umweltschutz  
Referat Z5 - Zentrallabor  
Bürgermeister-Ulrich-Str. 160  
86179 Augsburg  
Tel.: +49-(0)821-9071-5285  
Fax: +49-(0)821-9071-5559  
Email: melanie.kerst@lfu.bayern.de

PD Dr. Wolfgang Körner  
Bayerisches Landesamt für Umweltschutz  
Referat Z5 - Zentrallabor  
Bürgermeister-Ulrich-Str. 160  
86179 Augsburg  
Tel.: +49-(0)821-9071-5287  
Fax: +49-(0)821-9071-5559  
Email: wolfgang.koerner@lfu.bayern.de

Layout: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz

Bezug: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz

Das Bayerische Landesamt für Umweltschutz (LfU) gehört zum Geschäftsbereich des Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz

© Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg 2003

Gedruckt auf Recyclingpapier

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b>	<b>5</b>
1.1	Organochlorpestizide	5
1.2	Polybromierte Diphenylether	7
<b>2</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>9</b>
2.1	Methodenentwicklung	10
2.1.1	Probenahme	10
2.1.2	Extraktion	11
2.1.3	Aufreinigung	11
2.1.4	Optimierung der gaschromatographischen Auftrennung	13
2.1.5	Optimierung der massenspektrometrischen Detektion	15
2.1.6	Quantifizierung	15
2.2	Qualitätssicherung	16
2.2.1	Organochlorpestizide	16
2.2.2	PBDE	16
2.2.3	PCB	17
2.3	Umweltproben	17
2.3.1.	Deposition	19
2.3.2	Kompostproben	19
2.3.3	Weidelgras	21
<b>3</b>	<b>Diskussion</b>	<b>21</b>
3.1	Methodenentwicklung und Qualitätssicherung	21
3.2	Umweltmatrices	21
3.2.1	Deposition	21
3.2.2	Kompost	22
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>23</b>
<b>5</b>	<b>Literatur</b>	<b>24</b>



#### 4 Ermittlung der atmosphärischen Deposition von persistenten Organohalogenverbindungen (POP) in Bayern

## 1 Einleitung und Problemstellung

Nach dem Stockholmer Übereinkommen vom 23. Mai 2001 über persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants, POP) wird als Ziel festgesetzt, die menschliche Gesundheit und die Umwelt vor persistenten organischen Schadstoffen zu schützen und den Eintrag dieser Substanzen weltweit zu minimieren. Die unter der Federführung der UNEP (United Nations Environment Programme) unterzeichnete Konvention muß von 50 Staaten ratifiziert werden (derzeitiger Stand: 23) und tritt voraussichtlich im Jahr 2004 im Kraft. Die Liste der POP der Stockholm-Konvention umfasst derzeit zwölf Chlorchemikalien. Neben POP aus beabsichtigter Produktion und Verwendung, gehören POP, die als unerwünschte Nebenprodukte auftreten, dazu. Zu den Schadstoffen aus beabsichtigter Produktion zählen die Insektizide Aldrin, Chlordan, DDT, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Mirex, Toxaphen und Industriechemikalien wie Polychlorierte Biphenyle (PCB) und Hexachlorbenzol (HCB). Als unerwünschte Nebenprodukte werden polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF), polychlorierte Biphenyle (PCB) sowie Hexachlorbenzol (HCB) erfasst [KLÖPFER & SCHERINGER 2000]. Gemeinsam ist diesen unterschiedlichen persistenten Verbindungen, dass sie durch atmosphärischen Ferntransport global in der Umwelt verbreitet und in Lebewesen angereichert werden. Die Stockholmer Konvention sieht die künftige Deklaration weiterer Chemikalien als POP vor, wenn bestimmte Kriterien zur Persistenz, Bioakkumulation, ein Potenzial für Ferntransport und bedenkliche (öko)toxikologische Eigenschaften erfüllt sind. Die als Flammenschutzmittel eingesetzten polybromierten Diphenylether (PBDE), die im Rahmen dieses Projektes untersucht wurden, erfüllen alle diese Kriterien. Eine weitergefaßte Liste der UN-ECE (United Nations Economic Commission for Europe) enthält neben den 12 POP der UNEP-Liste noch Chlordecon, Hexachlorcyclohexan, Hexabrombiphenyl und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) [KLÖPFER & SCHERINGER 2000].

Bislang werden am bayerischen Landesamt für Umweltschutz (LfU) im Rahmen des Biomonitorings regelmäßig Pflanzenproben auf PCB, PCDD/PCDF und PAK untersucht. Vor Beginn der vorliegenden Projektstudie wurden allerdings keine Daten über andere persistente Verbindungen, wie z.B. Organochlorinsektizide oder polybromierte Diphenylether (PBDE) gesammelt. Selbst über PCB und PCDD/PCDF gibt es in Bayern derzeit noch keine umfassenden Daten zur tatsächlichen stofflichen Deposition. Gerade für einen vorsorgenden Bodenschutz ist jedoch ein regelmäßiges Monitoring der atmosphärischen Deposition bekannter und neuartiger Umweltschadstoffe unerlässlich.

Gleichzeitig stellt die Aufnahme über den Luftpfad in Grünpflanzen wahrscheinlich den entscheidenden Schritt zur Anreicherung der meist stark bioakkumulierenden POP in terrestrischen

Nahrungsketten dar. Deshalb sollte auch eine Erfassung der Hintergrundbelastung der Außenluft mit persistenten organischen Schadstoffen in bestehende Monitoringprogramme aufgenommen werden. Ob und inwieweit der atmosphärische Eintrag der genannten POP von gesundheitlicher Relevanz für Mensch und Tierwelt ist, kann nur durch verlässliche und repräsentative analytische Daten in den entsprechenden Matrices ermittelt werden. Kritisch ist ferner zu sehen, dass zahlreiche POP auf verschiedene Hormonsysteme von Mensch und Tieren wirken oder zumindest in diesem Verdacht stehen.

### 1.1 Organochlorpestizide

Zwar sind mit Ausnahme des Lindan die klassischen Organochlorpestizide in Deutschland und anderen europäischen Ländern schon seit Beginn der achtziger Jahre verboten, allerdings werden diese in vielen Entwicklungsländern und auch in den Schwellenländern sowie in Osteuropa immer noch eingesetzt. Daher findet auch in Bayern ein kontinuierlicher Neueintrag persistenter organischer Schadstoffe durch atmosphärischen Ferntransport und darauffolgende Deposition statt (vgl. Abb. 1).



Abb. 1: Globaler Transport von POP [Wania & Mackay 1996]

Bislang können allerdings nur schwer Abschätzungen gemacht werden, welche Konzentrationen an persistenten organischen Verbindungen in Depositionsproben oder auch im Boden auf den Ferntransport zurückzuführen sind, da keine Daten zu diesen Verbindungen vorliegen. Die Mengen an Pestiziden in Lager- oder Altbeständen werden von der FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) auf bis zu 500.000 t geschätzt [FAO 2001], sodass aufgrund der langen Übergangsfristen der POP-Konvention ein Anstieg der bislang vorliegenden Umweltkonzentrationen durchaus möglich ist. Betrachtet man die Konzentrationen der PCDD/PCDF in den Untersuchungen der Pflanzenproben der vergangenen 10 Jahre, so hat sich in den letzten 2 bis 3 Jahren der zunächst stark rückläufige Trend nicht weiter fortgesetzt, sondern die Konzentrationen scheinen sich mittlerweile auf einem einheitlichen wenn auch relativ niedrigen Niveau zu halten (persönliche Mitteilung, L. PEICHL, LfU PS 3). Auch bei diesen Verbindungen ist fraglich, ob die Stagnation der Konzentrationen in der Umwelt

zu einem relevanten Teil auf einem kontinuierlichen Neueintrag durch atmosphärischen Ferntransport beruht.

Die Wirkung von zahlreichen persistenten Organochlorverbindungen auf das Hormonsystem von Mensch und Tieren gilt mittlerweile als erwiesen. So wird zum Beispiel der in den 60er und 70er Jahren beobachtete Populationsrückgang der Wanderfalken und anderer Greifvögel ursächlich auf den damals massiven Einsatz von DDT als Pflanzenschutzmittel und der damit zusammenhängenden Abnahme der Dicke der Eierschalen zurückgeführt [FRY & TOONE 1981]. In tierexperimentellen Studien wurde die estrogenartige Wirkung der Pestizide *o,p'*-DDT und *o,p'*-DDE [BITMAN et al. 1968; WELCH et al. 1969; BITMAN & CECIL 1970; FRY & TOONE 1981; BULGER & KUPFER 1983], Methoxychlor [TULLNER 1961, BULGER et al. 1978],  $\beta$ -HCH [LOEBER & VAN VELSEN 1984, WESTER et al. 1985, WESTER & CANTON 1986] und Endosulfan [SINGH & PANDEY 1990] nachgewiesen. Für zahlreiche weitere der im Rahmen des Projektes untersuchten Verbindungen liegen Befunde zur estrogenartigen Wirkung aus In-vitro-Untersuchungen vor [SONNENSCHNEIN & SOTO 1998]. Für *p,p'*-DDE, den persistenten Hauptmetabolit von technischem DDT, wurde vor einigen Jahren eine rezeptorvermittelte antiandrogene Wirkung *in vivo* entdeckt [KELCE et al. 1995]. Für die Bevölkerung in Deutschland ist nachgewiesen, dass in den letzten Jahrzehnten ein Rückgang der Spermienqualität sowie ein Anstieg der altersstandardisierten Inzidenz von hormonabhängigen Tumorerkrankungen (Hoden- und Prostatakarzinom beim Mann, Brustkrebs bei der Frau) stattgefunden hat [UBA 2001]. Die Ursachen für diese Trends sind nur teilweise bekannt. Auch wenn derzeit direkte Beweise für einen kausalen Zusammenhang mit der Exposition gegenüber hormonartig wirkenden Stoffen fehlen, so ist die Hypothese einer ursächlichen Beteiligung von estrogen- bzw. antiandrogen wirksamen Substanzen dennoch plausibel.

Im Rahmen der Projektstudie wurde die Analytik für verschiedene ausgewählte Organochlorpestizide entwickelt, die im folgenden aufgrund ihrer strukturellen Unterschiede im einzelnen vorgestellt werden:

Lindan [SIEPER et al. 1973] als eines der Hexachlorcyclohexane (HCH) wurde als Insektizid bevorzugt gegen Bodenschädlinge (vor allem in Form von Saatgutbehandlungsmitteln) und gegen rindenbewohnende Forstschädlinge eingesetzt. Es war Bestandteil von Holzschutzmitteln und findet im außereuropäischen Bereich weiterhin auch bei der Bekämpfung von Parasiten an Nutztieren Verwendung. Darüber hinaus wird Lindan gegen Vorratsschädlinge, Wanzen in Kakao- und Schädlinge in Kaffee-Plantagen angewendet.

Bei der Konfigurationsbezeichnung der HCH-Isomeren ist es üblich, nur die Chlor-Atome zu nennen, so kann man – unter der Annahme, dass die HCH immer in der Sesselform vorliegen – die einzelnen Konformere je nach äquatorialer oder axia-

ler Lage der Chlor-Atome unterscheiden. Bei der Herstellung von technischem HCH werden 65 - 70 %  $\alpha$ -HCH, 7 - 10 %  $\beta$ -HCH, 14 - 15%  $\gamma$ -HCH (Lindan), ca. 7 %  $\delta$ -HCH, 1-2 %  $\epsilon$ -HCH sowie 1 - 2 % sonstige Verbindungen wie Heptachlor- und Octachlorcyclohexane erhalten. Lindan wurde aus diesem Isomeren-Gemisch isoliert und in Deutschland ab 1972 in einer Reinheit von mindestens 99,5 % an Weiterverarbeiter abgegeben.

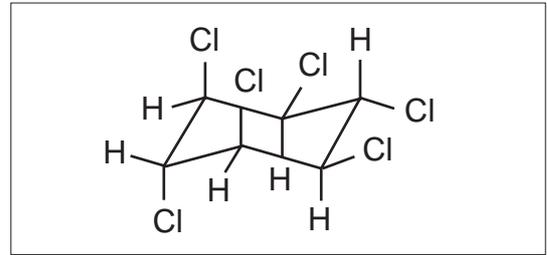


Abb. 2: Struktur von Lindan =  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan

Bezüglich der Toxizität bestehen zwischen den einzelnen HCH-Isomeren deutliche Unterschiede. In hohen Dosierungen wirken  $\alpha$ -HCH und Lindan stimulierend,  $\beta$ - und  $\delta$ -HCH vorwiegend depressiv auf das Zentralnervensystem. Die akute Toxizität von Lindan (LD<sub>50</sub> Ratte oral 90 mg/kg) ist höher als die von  $\alpha$ -HCH (600 mg/kg) und  $\beta$ -HCH (6000 mg/kg), bei der chronischen Toxizität verhält es sich wegen der besseren Wasserlöslichkeit des Lindan genau umgekehrt. In den Jahren 1974 - 78 wurde die Anwendung des technischen HCH in der Landwirtschaft, in der Veterinärmedizin, im Forst und im Holzschutz in Deutschland verboten.

Hexachlorbenzol (HCB) wurde ebenfalls als Pflanzenschutzmittel durch thermische Zersetzung von HCH in Gegenwart von Chlor gewonnen und ist in Deutschland nicht mehr zugelassen.

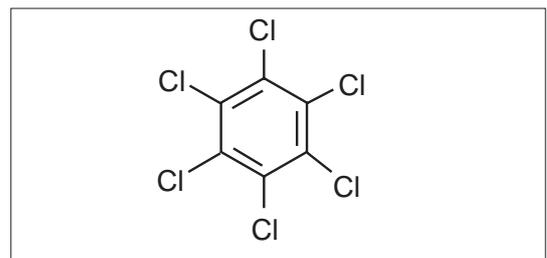


Abb. 3: Struktur von Hexachlorbenzol

Bei chronischer Einwirkung können Anreicherungen im Fettgewebe, Schäden an Leber und Fortpflanzungsorganen, Porphyrie mit Photosensibilität und Porphyrinurie auftreten. Im Tierversuch wurden bei Mäusen und Hamstern Tumore beobachtet.

Heptachlor, Aldrin, Chlordan, Dieldrin, Nonachlor und Endrin [UNEP REPORT 1998] wurden schon in den 40er Jahren als persistente nicht-systemische Insektizide mit Kontakt- und Fraßgiftwirkung gegen Termiten, Ameisen und Bodeninsekten sowie gegen Hygieneschädlinge eingeführt. Dieldrin wird leicht durch die Haut resorbiert und

reichert sich im Fettgewebe und in der Muttermilch an. Wegen der Persistenz ihrer Rückstände dürfen diese Verbindungen in Deutschland als Pflanzenschutzmittel nicht mehr angewendet werden, bzw. unterliegen Beschränkungen.

Endosulfan [DAUNDERER 1990] wurde 1956 ebenfalls als breit wirksames nicht-systemisches nützlicherschonendes Insektizid und Akarizid mit Kontakt- und Fraßgiftwirkung eingeführt, ist allerdings im Gegensatz zu den anderen genannten Organochlorpestiziden auch in Europa immer noch im Einsatz. In Deutschland ist es allerdings seit 1995 nicht mehr zugelassen.

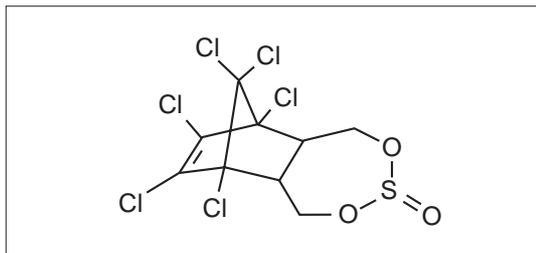


Abb. 5: Allgemeine Strukturformel der Endosulfan-Isomere  $\alpha$  und  $\beta$

Bei der technischen Herstellung von DDT als Insektizid mit langanhaltender Wirkung entstehen ca. 80 % pp'-DDT und ca. 20 % insektizid nur schwach wirksames op'-DDT. Die seuchenfördernden Begleitumstände des zweiten Weltkriegs und der Nachkriegszeit sowie die hohe Insekten- und geringe Warmblütertoxizität verhalfen DDT vor allem in der medizinischen Hygiene zu einem schnellen Siegeszug. Die Erkrankungen an Malaria, Fleckfieber, Typhus und Cholera konnten durch die wirksame Bekämpfung der die Erreger übertragenden Mücken, Läuse und Fliegen drastisch reduziert werden. DDT war jahrzehntlang weltweit das wichtigste Insektizid [VIS 2003]; 1963 wurden fast 100.000 t produziert und angewandt. Das Auftreten von Resistenzen bei einigen Insektenarten sowie Berichte, dass DDT bei bestimmten Vogelarten eine Verdünnung der Eierschalen bewirke, bei Mäusen Leberkrebs auslöse und im Fettgewebe von Warmblütern gespeichert werde, die Angst vor einer Anreicherung von DDT in der Umwelt sowie nicht zuletzt das Buch „Silent Spring“ von R. CARSON (1962) führten dazu, dass die Produktion und Anwendung von DDT nach und nach in fast allen westlichen Industrieländern verboten wurde. Dennoch wird

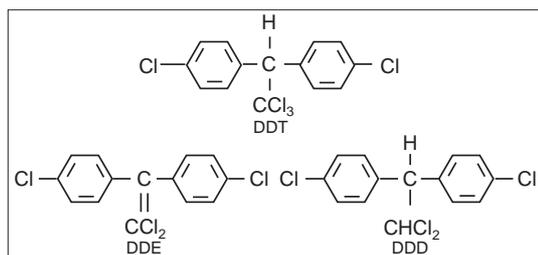


Abb. 6: Struktur von DDT und seiner Hauptmetabolite DDE und DDD

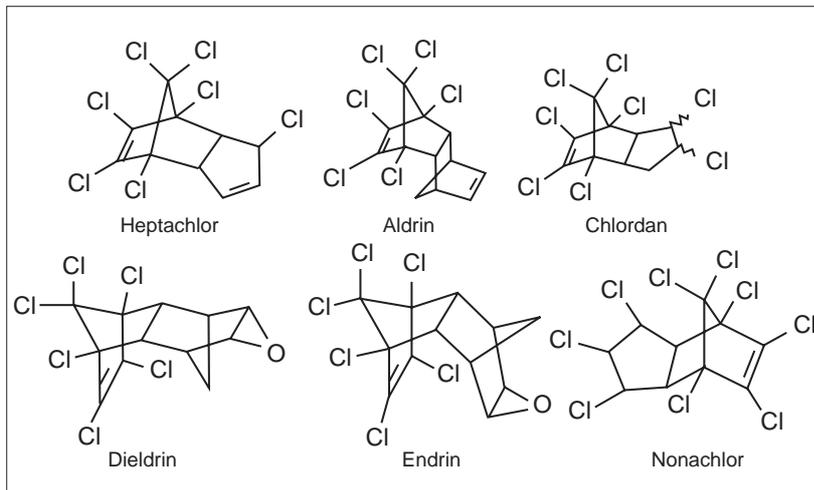


Abb. 4: Struktur der Organochlorpestizide Heptachlor, Aldrin, Chlordan, Dieldrin, Endrin und Nonachlor

es in den Ostblockstaaten und Entwicklungsländern weiterhin produziert, da es zur Zeit keine wirksame und preiswerte Alternative, vor allem zur Bekämpfung der Malaria-übertragenden Anopheles-Mücke gibt.

Hauptmetabolit des DDT ist DDE, das keine insektizide Wirkung mehr besitzt allerdings stark bioakkumuliert. Man vermutet, dass die Resistenz mancher Insektenarten gegenüber DDT darauf beruht, dass diese Insekten ein Enzym entwickelt haben, das DDT zu DDE abbaut. Ein weiterer Hauptmetabolit ist DDD, das in Insekten und Warmblütern nachgewiesen werden konnte.

In Deutschland gilt das sogenannte DDT-Gesetz seit 1972, in dem die Herstellung und Anwendung von DDT verboten ist. In der ehemaligen DDR wurde DDT jedoch noch in den 80er Jahren verwendet, u.a. auch als Bestandteil von Holzschutzmitteln in Wohngebäuden [BAUDISCH & PRÖSCH 2000].

## 1.2 Polybromierte Diphenylether

Durch erhöhte Anforderungen an den Brandschutz werden Kunststoffteile in Elektronikgehäusen aber auch Textilien mit Flammenschutzmitteln versetzt. Diese Sammelbezeichnung gilt für alle anorganischen und/oder organischen Stoffe, die insbesondere Holz und Holzwerkstoffe, Kunststoffe und Textilien flammfest machen sollen. Die flammhemmende Wirkung wird erreicht, indem die Entzündung verzögert, behindert oder die Verbrennung erschwert wird. Angesichts der zunehmenden Verwendung von Kunststoffen auch im Bauwesen kommt der Flammfestigkeit dieser Produkte erhöhte Bedeutung zu. Die zum Einsatz in Kunststoffen meist herangezogenen Halogenverbindungen wirken so, dass die bei erhöhter Temperatur freigesetzten Halogen-Atome durch Abfangen der die Verbrennung unterhaltenden Radikale die Kettenreaktionen abbrechen.

Polybromierte Diphenylether (PBDE) werden z.B. als additive Flammenschutzmittel Kunststoffen in

Mengen von bis zu 25 Gew.-% zugesetzt. Diese werden jedoch nicht nur in einem möglichen Brandfall freigesetzt, sondern gasen aus den Produkten auch während oder nach dem Gebrauch aus. Abbildung 7 zeigt die allgemeine Strukturformel der PBDE, die entsprechend der Nomenklatur der PCB ebenfalls nach Ballschmiter und Zell nummeriert werden.

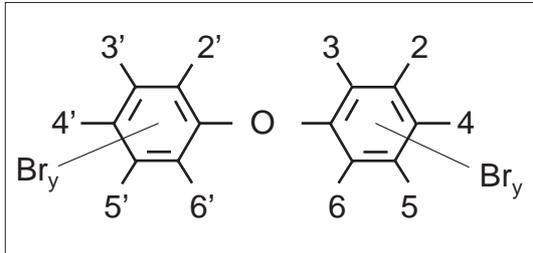


Abb. 7: Allgemeine Strukturformel der polybromierten Diphenylether (PBDE)

Insgesamt umfasst die Gruppe der polybromierten Diphenylether wie auch die der PCB 209 verschiedene Einzelverbindungen (Kongenere). Kommerzielle Verwendung finden technische Gemische von Penta-, Octa- und dem Dekabromdiphenylether. Technische Penta- und Octabromdiphenylether bestehen jeweils aus einer größeren Zahl von Kongeneren verschiedenen Bromierungsgrades. Dekabromdiphenylether ist der industriell in den größten Mengen hergestellte PBDE; 1999 wurden weltweit ca. 55.000 Tonnen produziert [SPIEGELSTEIN 2000].

Aufgrund ihrer Persistenz und einer mittlerweile ubiquitären Verteilung der bromierten Diphenylether sowie ihrer Fähigkeit zur Bioakkumulation, zumindest der Kongenere mit mittlerem Bromierungsgrad, wird z. Zt. allerdings über ein Verbot dieser Substanzen diskutiert. EU-weit ist geplant, die Anwendung des Pentabromdiphenylethers ab dem 01.07.2003 einzustellen [RICHTLINIE 76/769/EWG]. Aufgrund der sich in den kommenden Jahren etwa verdoppelnden Menge des anfallenden

Elektronikschrotts ist dennoch auch im Falle eines Verwendungsstopps der PBDE mit einem noch lange andauernden Eintrag in die Umwelt und steigenden Konzentrationen in der Umwelt zu rechnen. PBDE sind in der marinen Umwelt ubiquitär nachweisbar, so auch in Zwergwalen, die normalerweise in großen Tiefen der Ozeane leben [DE BOER et al. 1998]. Untersuchungen von Immissions- und Depositionsproben in Südschweden zeigen, dass auch die bromierten Diphenylether durch atmosphärischen Ferntransport mittlerweile weit verbreitet sind [TER SCHURE & LARSSON 2001].

PBDE zeigen in Tierversuchen neurotoxische Wirkungen [DARNERUD et al. 2001] und Effekte auf verschiedene Hormonsysteme. Verringerte Plasmaspiegel des Schilddrüsenhormons L-Thyroxin (T4), verursacht durch die Induktion der Glucuronidase-Aktivität in der Leber, wurden in Mäusen und Ratten nach Exposition mit tetra- und pentabromierten Diphenylethern beobachtet [ZHOU et al. 2001, HALLGREEN et al. 2001]. Nach metabolischer Umwandlung können hydroxylierte PBDE mit T4 um die Bindung an Transthyretin, dem wichtigsten Transportprotein für das Schilddrüsenhormon konkurrieren [MEERTS et al. 2001]. BDE47 und einige weitere PBDE-Kongenere zeigen in vitro eine schwache estrogenartige Aktivität. Die estrogenische Wirksamkeit (Potenz) von hydroxylierten PBDE ist deutlich höher als die der entsprechenden Ausgangsverbindung [Meerts et al. 2001]. Für verschiedene PBDE-Kongenere ist auch eine Bindung an den Ah-Rezeptor (Dioxin-Rezeptor) nachgewiesen [MEERTS et al. 1998, De Wit 2002]. Während einige PBDE-Kongenere eine schwach agonistische Wirkung zeigen, wirken andere Kongenere antagonistisch.

In Muttermilchproben aus Schweden wurden von 1970 bis ca. 1997 stetig steigende PBDE-Gehalte in der Muttermilch gefunden [MEIRONYTE et al. 1999], während in den letzten Jahren ein leichter Rückgang festzustellen ist [DARNERUD et al. 2002, DE BOER et al. 2002]. In Nordamerika steigen die Gehalte auf deutlich höherem Niveau allerdings weiter an [RYAN et al. 2002, BETTS 2002], während Blutuntersuchungen in Deutschland bislang keinen klaren zeitlichen Trend erkennen lassen [PAPKE et al. 2001].

Die ubiquitäre Verbreitung von PBDE in der Umwelt, ihre starke Bioakkumulation und die relativ hohen und z.T. noch steigenden Konzentrationen im menschlichen Organismus geben in Verbindung mit den bisher nachgewiesenen toxikologisch relevanten biologischen Wirkungen Anlass zur Besorgnis.

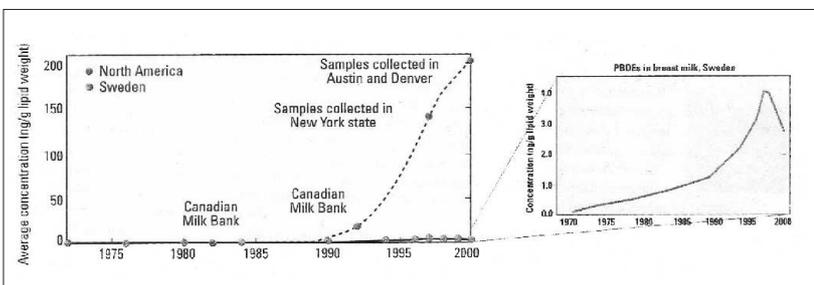


Abb. 8: Konzentrationsentwicklung der PBDE in der Muttermilch [Betts 2002]

## 2 Ergebnisse

Im Rahmen dieses Projektes wurde die Analytik für 22 persistente Organochlorverbindungen und 13 polybromierte Diphenylether etabliert. Neben den in der Stockholmer POP-Konvention derzeit enthaltenen Verbindungen wurden weitere chlorierte Stoffe aufgenommen für die klare Belege auf Persistenz in der Umwelt und Bioakkumulation sowie z.T. Hinweise auf hormonartige Wirkungen vorliegen. Die folgende Tabelle 1 gibt einen Überblick.

Die in der POP-Konvention enthaltenen Substanzen Toxaphen und Mirex werden im Rahmen dieses Projektes nicht bestimmt. Das Insektizid Mirex wurde in Europa nicht eingesetzt. Toxaphen ist ein komplexes Stoffgemisch mit mehr als 670 Einzelverbindungen, sodass eine verlässliche quantitative Analytik dieser Substanzklasse

Tab. 1: Ausgewählte Organochlorverbindungen und polybromierte Diphenylether

In POP-Konvention enthalten	
Substanz	Bemerkung
Aldrin	
Dieldrin	
Endrin	
cis- u. trans-Chlordan	
Heptachlor	
Hexachlorbenzol	
p,p'-DDT, o,p'-DDT	
PCB	6 Indikator-Kongenere

Persistente Metabolite	
Substanz	Bemerkung
p,p'-DDE, o,p'-DDE	DDT-Metabolite
p,p'-DDD, o,p'-DDD	DDT-Metabolite
cis- u. trans-Heptachlorepoxyd	Heptachlor-Metabolite
trans-Nonachlor	Insektizid und Chlordan-Metabolit

Weitere persistente Stoffe	
Substanz	Bemerkung
$\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -, $\delta$ -Hexachlorcyclohexan	Isomere des techn. HCH (Lindan)
$\alpha$ -, $\beta$ -Endosulfan	Insektizide
Tris-(4-chlorphenyl)methanol	Quellen nur zum Teil bekannt
Tris-(4-chlorphenyl)methan	Quellen nur zum Teil bekannt

Polybromierte Diphenylether	
Substanz	Bemerkung
BDE17	2,2',4'-Tribromdiphenylether
BDE28	2,4,4'-Tribromdiphenylether
BDE71	2,3',4',6'-Tetrabromdiphenylether
BDE47	2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether
BDE66	2,3',4,4'-Tetrabromdiphenylether
BDE100	2,2',4,4',6'-Pentabromdiphenylether
BDE99	2,2',4,4',5'-Pentabromdiphenylether
BDE85	2,2',3,4,4'-Pentabromdiphenylether
BDE154	2,2',4,4',5,6'-Hexabromdiphenylether
BDE153	2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether
BDE138	2,2',3,4,4',5'-Hexabromdiphenylether
BDE183	2,2',3,4,4',5',6'-Heptabromdiphenylether
BDE190	2,3,3',4,4',5,6'-Heptabromdiphenylether

außerordentlich schwierig und aufwändig ist. Neuere Untersuchungen zeigen, dass durch den Einsatz von Toxaphen im Baumwollanbau in Nordamerika ein relevanter atmosphärischer Ferntransport in Richtung Arktis stattfindet. Die für Europa verfügbaren Daten lassen keine prioritäre Umweltrelevanz erkennen [DE BOER 2002].

Die wesentliche Voraussetzung zur Erfassung der Konzentrationen von Organochlorpestiziden und bromierten Diphenylethern in der Umwelt ist eine abgesicherte Analytik im Ultraspurenbereich. Hierzu waren während dieses Kurzprojektes umfangreiche Arbeiten notwendig, um die komplexe und aufwändige Analytik der POP und PBDE im LfU-Zentrallabor zu etablieren und zu validieren. Neben der Entwicklung und Optimierung der gaschromatographischen Trennung lag der Schwerpunkt auch auf der Etablierung eines spezifischen Clean-up-Verfahrens zur Aufreinigung der POP- und PBDE-Fraktion. Um im weiteren Verlauf des Projektes künftig Proben ohne wesentlichen zusätzlichen Aufwand parallel auf POP und PBDE sowie PCB analysieren zu können, mussten aufwändige Vorarbeiten durchgeführt werden.

Die wesentlichen Schritte zur Etablierung und Optimierung der Messmethodik konnten zum Jahresende erfolgreich abgeschlossen werden. Weiterer Aufwand muss im Fortlauf des Projektes bezüglich der Messungen aller in Tab. 1 vorgestellten Organochlorpestizide mit hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) veranschlagt werden. Auch die analytischen Verfahren zur Bestimmung des Dekabromdiphenylethers müssen im Fortlauf des Projektes entwickelt werden.

Die im Verlauf des Jahres 2002 etablierte Analytik wurde anschließend auf die aktuell genommenen Depositionsproben angewandt. Zusätzlich wurden exemplarisch ausgewählte Umweltmatrices auf bromierte Diphenylether untersucht, um einerseits noch gegebenenfalls erforderlichen Optimierungsbedarf in der Analytik erkennen zu

können und andererseits auf der Basis der ersten Ergebnisse den weiteren Schwerpunkt des Projektes vor dem Übergang in die analytische Routine festlegen zu können.

## 2.1 Methodenentwicklung

Bislang liegt der Schwerpunkt der Analytik persistenter organischer Stoffe im LfU bei den PCB und den PCDD/PCDF, die im Rahmen des Biomonitorings routinemäßig in Pflanzenproben untersucht werden. Zur Bestimmung der Organochlorpestizide und der bromierten Diphenylether ist allerdings eine andere Analytik erforderlich, sodass für die Bestimmung dieser Substanzklassen in Umweltproben eine umfangreiche Methodenentwicklung und -validierung erforderlich war. Diese reicht von der Probenahme der Depositionsproben über die Probenvorbereitung bis hin zur eigentlichen Messanalytik.

Wie jedes quantitative Analysenverfahren in der organischen Spurenanalytik beinhaltet auch die Analyse der Organochlorpestizide und der bromierten Diphenylether folgende Teilschritte:

- Probenahme
- Anreicherung aus der Probenmatrix (Extraktion)
- Isolierung der zu untersuchenden Substanzen (Clean-up)
- Identifizierung und Quantifizierung.

### 2.1.1 Probenahme

Im Rahmen dieser Vorstudie wurde die Depositionsprobenahme exemplarisch zunächst an einem Standort durchgeführt. Eingeführt wurde dabei ein neues Verfahren zur Erfassung der atmosphärischen Deposition organischer Schadstoffe, das gegenüber dem bislang im LfU routinemäßig eingesetzten Bergerhoff-Verfahren zur Erfassung der Deposition von Schwermetallen verschiedene Vorteile bietet. Beim Trichter-Adsorber-Verfahren nach DIN 19739-2 werden sowohl die nasse als auch die trockene partikelgebundene und die trockene gasförmige Deposition erfasst. Dabei werden die aus der Luft deponierenden Stoffe über einen Glastrichter gesammelt und auf einem angeschlossenen Adsorber festgehalten (vgl. Abb. 9). Zur Probenahme von hydrophoben organischen Substanzen wie PCB, Organochlorpestiziden und PBDE wird als Adsorbens Amberlite XAD-2 Harz mit einer Korngröße von 0,3 bis 0,78 mm verwendet. Überschüssiges Wasser fließt durch die Kartusche hindurch während die hydrophoben organischen Spurenstoffe auf dem Adsorbens zurückgehalten werden.

Im Rahmen der Fortführung des Projektes ist geplant, einen Vergleich zwischen dem angewendeten Trichter-Adsorber-Verfahren und dem Bergerhoff-Verfahren mittels paralleler Probenahme durchzuführen, da das Trichter-Adsorber-Verfahren bislang nur für die Probenahme von PCDD/PCDF validiert wurde.



Abb. 9: Probenahme der atmosphärischen Deposition organischer Spurenstoffe mittels Trichter-Adsorber-Verfahren

Im Rahmen dieses Projektes wurden die Depositionsproben bislang ausschließlich am Standort Augsburg genommen, um bei eventuell auftretenden Problemen aufgrund des neuen Verfahrens und der zu analysierenden Substanzgruppen schnell vor Ort sein zu können. In Augsburg wurde die Probenahme an der dort installierten Dauerbeobachtungsstation (DBS) aufgebaut, um während einer Fortsetzung der Probenahme in den nächsten Jahren die dort ermittelten Gehalte in der atmosphärischen Deposition auch mit Pflanzenproben dieser DBS vergleichen zu können.

Bislang erfolgt die Probenahme der Depositionsproben zur Erfassung der Organochlorpestizide und der bromierten Diphenylether im 2-wöchigen Rhythmus. Dieser kurze Probenahmezeitraum ist aufgrund der leichten Flüchtigkeit verschiedener Organochlorpestizide nötig, da sich ansonsten durch Verdampfen der Komponenten zumindest in den Sommermonaten Verluste ergeben [PRÜEB et al. 1999]. Am Ende eines Probenahmezeitraumes wird die komplette Kartusche mit Adsorbentmaterial gegen eine neue ausgetauscht. Zusätzlich wird nach Entfernen der alten Kartusche der Glastrichter mehrmals mit Toluol gespült, um eventuell an der Glaswand adsorbierte Verbindungen ebenfalls zu erfassen. Aufgrund der geräte-technisch bedingten Nachweisgrenze der Organochlorpestizide und der bromierten Diphenylether werden im Labor jeweils zwei Probenahmen vereinigt, sodass monatliche Mittelwerte der Deposition persistenter organischer Schadstoffe erfasst werden können.

Des Weiteren musste überprüft werden inwieweit die Ergebnisse der Depositionskonzentrationen bei veränderter Probenahme-Dauer von 2 oder 4 Wochen variieren. Um dies zu überprüfen, wurden die im Rahmen dieses Projektes 2-wöchig genommenen Depositionsproben am Standort Augsburg auch auf die 6 Indikator-PCB-Kongenere nach DIN 12726 untersucht. Diese Konzentrationen konnten mit den Daten aus dem parallel laufenden Projekt zur „Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern“ verglichen werden. Im Rahmen dieses Projektes wurden zur gleichen Zeit am Standort Augsburg Depositionsproben im 4-wöchigen Rhythmus genommen und ebenfalls auf Indikator-PCB untersucht.

Um Verluste der adsorbierten Verbindungen durch Verflüchtigung oder Auswaschen aus der Adsorptionskartusche verfolgen zu können, wird dem Adsorbentmaterial vor Ausbringen der Kartusche ein isotope markierter Probenahmestandard zugesetzt. Hierbei handelt es sich um  $^{13}\text{C}12$ -PCB 70, dessen Wiederfindungsraten über einen zweiten erst nach Extraktion und Aufreinigung der Probe zugesetzten Injektionsstandard ( $^{13}\text{C}12$ -PCB 80) bestimmt werden. So kann die Wiederfindung über das gesamte Verfahren – Probenahme, Extraktion und Aufarbeitung – bestimmt werden.

## 2.1.2 Extraktion

Für die Extraktion der Depositionsproben wurde auf im LfU Zentrallabor etablierte Methoden zurückgegriffen. Eine Extraktion mit der beschleunigten Lösemittelextraktion (accelerated solvent extraction, ASE) ist für die benötigte Menge an Adsorbentmaterial nicht zielführend, da eine einzelne Probe auf mehrere Extraktionskartuschen verteilt werden müsste. Daher wird die Extraktion der Depositionsproben mit Toluol 24 h im Soxhletextraktor durchgeführt. Toluol, das im LfU Dioxinlabor zur Extraktion von PCDD/PCDF und PCB aus verschiedenen Matrices verwendet wird, bietet sich aufgrund seiner schwachen Polarität auch zur Extraktion der Organochlorpestizide und der bromierten Diphenylether an. Zur besseren Benetzung der Kartusche werden einige ml Aceton zum Herausspülen des Harzes benutzt.

Vor Beginn der Extraktion wird die Probe mit  $^{13}\text{C}$ -markierten internen Standards zur Quantifizierung gespickt. Die Konzentration der zuzusetzenden Standards richtet sich dabei nach den zu erwartenden Gehalten. Für die Bestimmung der PCB werden 10 ng  $^{13}\text{C}12$ -markierter DIN PCB-Standard (enthält alle 6 Indikator-Kongenere) zugesetzt. Zur Bestimmung der Organochlorpestizide werden 10 ng  $^{13}\text{C}$ -POP-Standard, der die Verbindungen  $^{13}\text{C}6$ - $\gamma$ -HCH, pp'- $^{13}\text{C}12$ -DDE sowie pp'- $^{13}\text{C}12$ -DDT enthält, zugesetzt. Für die Bestimmung der PBDE werden 10 ng  $^{13}\text{C}12$ -PBDE-Standard der Verbindungen PBDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 (tri- bis heptabromierte Diphenylether) zugesetzt.

Die Lösung, mit der der Glastrichter gespült wurde, wird getrennt von der eigentlichen Depositionsprobe mit Natriumsulfat getrocknet, da im Trichter nach einer Regenperiode Wasserreste zurückbleiben und somit auch in die Spülösung gelangen. Diese Wasserreste stören die weitere säulenchromatographische Aufreinigung der Proben und müssen daher zuvor entfernt werden. Anschließend wird die getrocknete Lösung mit dem Extrakt vereinigt und weiter aufgereinigt.

## 2.1.3 Aufreinigung

Im Rahmen dieser Vorstudie wurden PCB, Organochlorpestizide und bromierte Diphenylether in Depositionsproben bestimmt. Ziel bei der Optimierung der Aufreinigung war zunächst, die sich chemisch doch deutlich unterscheidenden Substanzgruppen der PCB, der Organochlorpestizide und der PBDE aus einem Aufarbeitungsschritt bestimmen zu können, um im Rahmen der kurzen Projektdauer möglichst viele Daten sammeln zu können. Aus diesem Grund konnte nicht auf das bestehende Verfahren zur Bestimmung von PCDD/PCDF und PCB zurückgegriffen werden, und es war die Entwicklung eines entsprechend neuen Clean-up-Verfahrens erforderlich.

### 2.1.3.1 Organochlorpestizide

Bei der Aufreinigung der verschiedenen Umweltmatrices, die im LfU auf PCB und PCDD/PCDF untersucht werden, ist ein entscheidender Schritt die Behandlung der Proben mit schwefelsaurem Kieselgel. Durch die Schwefelsäure kann ein Großteil störender Matrix anderer organischer Verbindungen abgetrennt werden. Allerdings werden auch Organochlorpestizide durch diese Behandlung angegriffen, sodass eine andere Aufreinigung zur Bestimmung dieser Verbindungen nötig ist.

Die Aufreinigung der Depositionsproben erfolgt zunächst anhand der Gelpermeations-Chromatographie über eine Bio-Beads S-X3 Säule. Dabei handelt es sich um eine Größenausschlusschromatographie, bei der ein Großteil störender Makromoleküle (z.B. Fette, Wachse) aus der Matrix abgetrennt werden kann. Die Fraktionierung der Proben auf dieser Säule wurde im Vorfeld in Anlehnung an die für die Pestizidrückstandsanalytik von Lebensmitteln beschriebene Methode [SPECHT & TILKES 1985] mittels Standardmischungen der Organochlorpestizide validiert.

Nach der Extraktion der Depositionsproben mit Toluol muss für diesen Aufreinigungsschritt allerdings zunächst das Lösungsmittel gewechselt und die Proben in eine Cyclohexan/Ethylacetat-Mischung (1:1) überführt werden. Nach Aufgabe der Probe auf die Säule werden 3 Fraktionen mit Cyclohexan/Ethylacetat (1:1) eluiert:

- Vorfraktion 0-95 ml nach erfolgreicher Messung verworfen
- Hauptfraktion 95-180 ml PCB, POP, BDPE
- Nachfraktion 180-250 ml nach erfolgreicher Messung verworfen

Nach Einengen der Hauptfraktion und Überführung der Probe in Toluol muss die Lösung über einen weiteren säulenchromatographischen Aufreinigungsschritt fein gereinigt werden. Dazu wird eine Adsorptionschromatographie mit einer kleinen Kieselgel-Säule (Durchmesser 1 cm) durchgeführt, an der eine Trennung der Substanzen nach deren Polarität erfolgt. Das verwendete Kieselgel (2 g) muss zuvor mit 1.5 % Wasser deaktiviert werden. Hierbei muss exakt auf die Einhaltung des Wassergehaltes von 1.5 % geachtet werden, da sich ansonsten die Elutionsvolumina verschieben.

Nach Aufgabe der Probe in Toluol auf das Kieselgel werden 3 Fraktionen eluiert:

- 10 ml Toluol
- 10 ml Toluol
- 10 ml n-Hexan/Aceton (1:1)

Die Organochlorpestizide, die PCB und auch die bromierten Diphenylether befinden sich bei erfolgreicher Trennung alle in den ersten 10 ml Toluol. Daher wird zunächst nur diese Fraktion eingengt, mit 8 ng <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCB 80 als Injektionsstandard versehen und gaschromatographisch mit massenselektiver Detektion untersucht.

### 2.1.3.2 Bromierte Diphenylether

Aufgrund des begrenzten Zeitraumes des Projektes lag ein Hauptaugenmerk darauf, die Bestimmung der bromierten Diphenylether in den Depositionsproben aus der gleichen Probenvorbereitung durchzuführen, wie sie für die Organochlorpestizide angewendet wird. Daher wurde bei den bislang untersuchten Depositionsproben das gleiche Clean-up-Verfahren angewendet, das in Kapitel 2.1.3.1 beschrieben wurde, um so beide Substanzgruppen parallel zu erfassen.

Da sich die bromierten Diphenylether aufgrund ihrer Struktur, Polarität und Stabilität gegenüber konzentrierter Schwefelsäure in Bezug auf den Clean-up jedoch ähnlich wie die Dioxine und Furane verhalten, ist eine parallele Bestimmung dieser Substanzgruppen ebenfalls möglich. Da die Proben für die Dioxin- und Furananalytik wesentlich gründlicher aufgereinigt werden als es durch den oben skizzierten Clean-up möglich ist, ist eine Bestimmung der PBDE aus der PCDD/PCDF-Aufreinigung prinzipiell vorzuziehen. Im Rahmen des ab 01.05.2003 weitergeführten Projektes zur Erfassung der Deposition von polybromierten Diphenylethern ist daher geplant, Synergieeffekte mit dem Projekt zur „Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern“ zu nutzen. Im Rahmen dieses Projektes werden auch am Standort Augsburg Immissions- und Depositionsproben genommen, so dass aus diesen Proben ohne Mehraufwand in der Probenvorbereitung ebenfalls die bromierten Diphenylether bestimmt werden können.

Hierzu werden die Proben nach Zusatz aller 2378-substituierten <sup>13</sup>C-markierten Dioxin- und Furan-Kongenere sowie <sup>13</sup>C-markierter Standards aller 6 Indikator-PCB und aller 12 dioxinähnlichen PCB und in Zukunft auch nach Zusatz der <sup>13</sup>C-markierten Standards der PBDE 24 h im Soxhlet mit Toluol extrahiert. Die Aufreinigung erfolgt dann zunächst über eine Schwerkraftsäule mit Kieselgel/44% konz. Schwefelsäure, gefolgt von einer Aluminiumoxidsäule, an der die PCB-Fraktion durch Vorelution von der PCDD/PCDF- und PBDE-Fraktion abgetrennt wird. Letztere wird weiter aufgereinigt und mittels Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie untersucht. Diese Probenvorbereitung ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt.

Bei der Probenaufarbeitung auf bromierte Diphenylether ist zu beachten, dass die Verbindungen insbesondere in Lösung lichtempfindlich sind. Besonders die Bestimmung des Dekabromdiphenylethers, die in Zukunft ebenfalls stattfinden soll, erfordert eine Aufarbeitung der Proben konsequent unter Lichtausschluss. Daher werden alle Proben, in denen PBDE bestimmt werden sollen, in braunen Glasgefäßen aufgearbeitet.

## 2.1.4 Optimierung der gaschromatographischen Auftrennung

Im Rahmen dieses Projektes wurden insgesamt 3 verschiedene Substanzgruppen gaschromatographisch untersucht. Obwohl bei der Aufarbeitung alle Substanzen in einer Fraktion anfallen, sind unterschiedliche Analyseverfahren zur Auftrennung der Einzelkomponenten nötig. Die verschiedenen gaschromatographischen Verfahren werden im folgenden getrennt für die untersuchten Substanzgruppen vorgestellt.

### 2.1.4.1 Polychlorierte Biphenyle

Zur Bestimmung der einzelnen PCB in Depositionsproben konnten die Methoden herangezogen werden, die im Rahmen der Routinemessungen entwickelt wurden. Verwendet wird hier das gleiche Temperaturprogramm, das im nächsten Abschnitt auch für die Organochlorpestizide beschrieben wird.

### 2.1.4.2 Organochlorpestizide

Zur Optimierung eines Temperaturprogrammes zur Analytik der Organochlorpestizide wurden zunächst alle vorhandenen Substanzen einzeln injiziert, um die Retentionszeiten zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Dabei wurde die gleiche GC-Säule benutzt, die auch zur Analytik der PCB verwendet wird. Es handelt sich um eine 60 m DB-XLB Säule mit

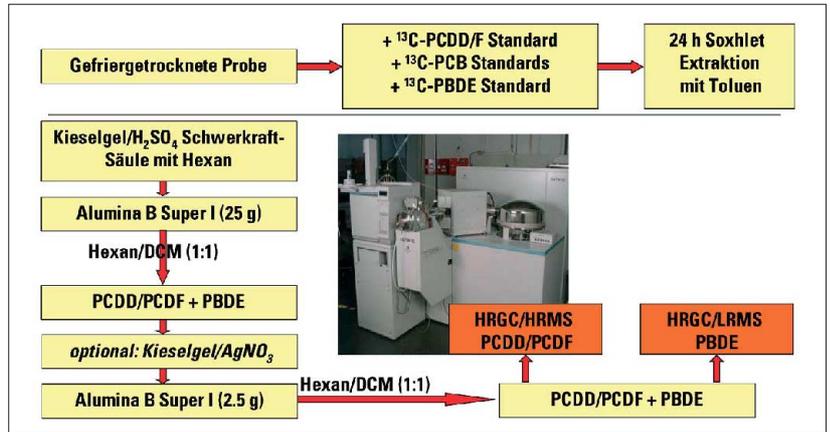


Abb. 10: Probenvorbereitung zur Analytik von PCDD/PCDF und PBDE

einem Innendurchmesser von 0.25 mm und einer Filmdicke von 0.25 µm. Da die Organochlorpestizide auf dem gleichen hochauflösenden GC/HRMS-Gerät gemessen werden müssen, mit dem im Rahmen eines anderen Projektes auch die dioxinähnlichen PCB bestimmt werden, bietet die Verwendung der gleichen GC-Säule wesentliche Vorteile. So entfallen längere Ausfallzeiten des Messgerätes durch Umbaumaßnahmen und sich daran anschließende Kalibrierungs- bzw. Wartungsarbeiten.

Nach Bestimmung der Retentionszeiten der einzelnen Verbindungen der Organochlorpestizide

Tab. 2: Retentionszeiten und Massenfragmente der Organochlorpestizide

POP	Retentionszeit [min]	Massenfragmente zur Identifizierung und Quantifizierung	Retentionszeitfenster
<sup>13</sup> C <sub>9</sub> -HCH	35.30	187, 189	1
α-HCH	32.86	181, 183	1
γ-HCH	35.33	181, 183	1
β-HCH	38.03	181, 183	1
δ-HCH	39.90	181, 183	1
HCB	33.34	284, 286	1
Heptachlor	39.93	272, 274	1
Aldrin	42.56	263, 265	1
Heptachlorepoxyd B	46.78	353, 355	1
Heptachlorepoxyd A	47.32	183, 185	1
trans-Chlordan	50.00	373, 375	2
cis-Chlordan	50.30	373, 375	2
trans-Nonachlor	51.06	407, 409	2
Dieldrin	53.16	263, 265	2
Endrin	55.34	263, 265	2
pp'- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -DDE	52.83	258, 260	2
op'-DDE	49.04	246, 248	2
pp'-DDE	52.86	246, 248	2
pp'- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -DDT	61.51	247, 249	2
op'-DDD	53.71	235, 237	2
op'-DDT	56.77	235, 237	2
pp'-DDD	58.34	235, 237	2
pp'-DDT	61.53	235, 237	2
TCP-Methan	77.44	311, 313	3
TCP-Methanol	84.43	311, 313, 251, 253	3

stellte sich heraus, dass diese mit dem gleichen Temperaturprogramm aufgetrennt werden können, mit dem auch die PCB-Analytik erfolgt. Die Injektion der Probe erfolgt bei einer Ofentemperatur von 100 °C, nach 1 min Wartezeit wird mit 3 °C min<sup>-1</sup> bis auf 200 °C aufgeheizt und anschließend mit 1.5 °C min<sup>-1</sup> auf 280 °C, zuletzt mit 20 °C min<sup>-1</sup> auf 300 °C. Diese Temperatur wird noch für 5 min beibehalten, um auch schwerflüchtige Verunreinigungen vollständig zu eluieren.

### 2.1.4.3 Bromierte Diphenylether

Bei der Optimierung eines Temperatur-Programmes zur Bestimmung der bromierten Diphenylether konnte nicht auf Einzelverbindungen der verschiedenen Kongenere zurückgegriffen werden, da nur eine Standardlösung mit nativen Komponenten der folgenden PBDE vorlag: BDE17, BDE28, BDE71, BDE47, BDE66, BDE100, BDE99, BDE85, BDE154, BDE153, BDE138, BDE183, BDE190. Für eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Verbindungen mit gleichem Bromierungsgrad wurden Standardlösungen von <sup>13</sup>C12-markierten PBDE hinzugezogen, in denen jeweils nur eine Verbindung pro Bromierungsgrad vorlag.

<sup>13</sup>C-PBDE-Standard 1: <sup>13</sup>C-BDE47, <sup>13</sup>C-BDE99,

<sup>13</sup>C-BDE153

<sup>13</sup>C-PBDE-Standard 2: <sup>13</sup>C-BDE28, <sup>13</sup>C-BDE154,

<sup>13</sup>C-BDE183

<sup>13</sup>C-PBDE-Standard 3: <sup>13</sup>C-BDE100

Mit Hilfe dieser <sup>13</sup>C-markierten PBDE Standards konnten die Retentionszeiten der Einzelverbindungen in der nativen Standardlösung eindeutig

bestimmt werden. Die Optimierung des Temperaturprogramms erfolgte zunächst ebenfalls auf einer 60 m DB-XLB Säule mit den gleichen Maßen wie oben angegeben. Hier wurde aus den gleichen Gründen wie oben zunächst auf die gleiche Säule zurückgegriffen, die auch in der PCB-Analytik verwendet wird. Die gaschromatographischen Messungen zur Bestimmung der PBDE werden zur Zeit noch auf dem gleichen GC/MS-Gerät durchgeführt, das auch zur Analytik der Indikator-PCB verwendet wird. Bei der Optimierung des Temperaturprogramms zur PBDE-Analytik wurde zunächst auf literaturbekannte Aufheizraten zur Bestimmung der PBDE zurückgegriffen. Daher wurde als Starttemperatur 150 °C gewählt und anschließend mit einer Aufheizrate von 15 °C min<sup>-1</sup> bis auf 300 °C gearbeitet. Es stellte sich jedoch heraus, dass auch bei einer schnelleren Aufheizrate von 30 °C min<sup>-1</sup> alle relevanten Einzelkongenere voneinander getrennt werden. So konnte die GC-Laufzeit insgesamt auf 46 min verkürzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass mit der bislang verwendeten GC-Säule eine Analytik des Dekabromdiphenylethers nicht möglich ist. Diese Verbindung ist sehr temperaturempfindlich und zersetzt sich aufgrund der längeren Verweilzeiten auf längeren GC-Säulen. Zur Bestimmung des BDE209 muss daher auf eine sehr kurze GC-Säule (ca. 15 m) mit dünnerem Film (0.1 µm) zurückgegriffen werden. Durch die Anschaffung eines neuen GC-MS Gerätes Ende 2002 ist es nunmehr möglich, die Analytik des Dekabromdiphenylethers auf einem separaten GC/MS-System durchzuführen, sodass ein Säulen-

Tab. 3: Retentionszeiten und Massenfragmente der Polybromierten Diphenylether (PBDE)

PBDE	Retentionszeit [min]	Massenfragmente zur Identifizierung und Quantifizierung	Retentionszeitfenster
<sup>13</sup> C-BDE28	9.63	417.8, 419.8, 258	1
BDE17	9.33	406, 408, 246, 248	1
BDE28	9.65	406, 408, 246, 248	1
<sup>13</sup> C-BDE47	11.81	495.8, 497.8	1
BDE71	11.44	486, 326	1
BDE47	11.83	486, 326	1
BDE66	12.26	486, 326	1
<sup>13</sup> C-BDE100	14.28	573.7, 575.7	2
BDE100	14.3	562, 404	2
<sup>13</sup> C-BDE99	15.26	573.7, 575.7	2
BDE99	15.27	562, 404	2
BDE85	17.83	562, 404	2
<sup>13</sup> C-BDE154	18.29	655.6, 492	2
BDE154	18.31	646, 484	2
<sup>13</sup> C-BDE153	20.76	655.6, 492	2
BDE153	20.79	646, 484	2
BDE138	25.29	646, 484	2
<sup>13</sup> C-BDE183	30.3	733.5, 573.7	2
BDE183	30.34	724, 566	2
BDE190	41.2	724, 566	2

umbau entfällt. Daher wird im Fortlauf des Projektes die gaschromatographische Bestimmung des Dekabromdiphenylethers auf einer kürzeren GC-Säule optimiert und in den im folgenden beschriebenen, bereits untersuchten Proben analysiert. Dabei ist es eventuell möglich, alle bromierten Diphenylether auf dieser kürzeren GC-Säule mit dünnerem Film aufzutrennen, sodass nur eine Analyse zur Bestimmung aller PBDE nötig ist.

### 2.1.5 Optimierung der massenspektrometrischen Detektion

In der organischen Ultrapurenanalytik erfolgt die Detektion der Organochlorpestizide und der bromierten Diphenylether wie auch ebenfalls die Detektion der PCDD/PCDF und PCB im Single-Ion-Mode (SIM, Einzelionen-Detektion), das heißt es werden nur die intensivsten bzw. charakteristischsten Molekül- und Fragmentenmassen einer Substanz detektiert.

Zu Beginn des Projektes war zunächst geplant, alle neu aufgenommenen Verbindungsklassen mit niedrigauflösender Massenspektrometrie zu bestimmen. Daher wurden zunächst anhand von Standardverbindungen GC/MS Verfahren für ein LRMS (low resolution mass spectrometer, niedrig auflösendes Massenspektrometer) entwickelt. Nach Untersuchung der ersten Depositionsproben auf Organochlorpestizide stellte sich jedoch heraus, dass aufgrund verschiedener Interferenzen auf den zur Identifizierung und Quantifizierung detektierten Massenspuren eine Analytik dieser Verbindungen nur mit hochauflösender Massenspektrometrie möglich ist. Die Optimierung der massenspektrometrischen Detektion wird daher getrennt für die beiden Substanzklassen behandelt.

#### 2.1.5.1 Organochlorpestizide

Um die intensivsten und charakteristischsten Massenfragmente der Organochlorpestizide zu bestimmen, wurden zunächst GC/MS-Messungen im Scan-Modus über den gesamten in Frage kommenden Massenbereich für jede Einzelverbindung durchgeführt. Im Bereich der Organochlorpestizide wurden also für die 22 relevanten Verbindungen  $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\delta$ -HCH, HCB, Heptachlor, Aldrin, Heptachlorepoxyd B, Heptachlorepoxyd A, trans-Chlordan, cis-Chlordan, trans-Nonachlor, Dieldrin, Endrin, *op'*-DDE, *pp'*-DDE, *op'*-DDD, *op'*-DDT, *pp'*-DDD, *pp'*-DDT, TCP-Methan, TCP-Methanol Scanmessungen durchgeführt und so die intensivsten Fragmentmassen ermittelt. Ebenso mussten diese für die eingesetzten Standardverbindungen  $^{13}\text{C}_6$ - $\gamma$ -HCH, *pp'*- $^{13}\text{C}$ -DDE, *pp'*- $^{13}\text{C}$ -DDT ermittelt werden. Anschließend konnte die Detektion im Single-Ion-Mode durchgeführt werden.

Bei der Bestimmung der Organochlorpestizide in den Depositionsproben stellte sich jedoch heraus, dass aufgrund der geringen Konzentrationen der POP relativ zu anderen in der Matrix vorliegenden

organischen Verbindungen, zu viele Interferenzen vorhanden waren, um eine abgesicherte Quantifizierung der Verbindungen mittels niedrigauflösender Massenspektrometrie durchführen zu können. Daher sollte die Methode für ein HRMS-Gerät (high resolution mass spectrometer, hochauflösendes Massenspektrometer) optimiert werden. Allerdings stellte sich heraus, dass nur für einige der zu untersuchenden Verbindungen die exakten Massen der Molekülfragmente bekannt sind, sodass diese für die übrigen Verbindungen erst ermittelt werden müssen. Dieses ist wiederum über Scanmessungen möglich, die jedoch an hochauflösenden Massenspektrometern wesentlich aufwändiger und schwieriger durchzuführen sind. Daher war dies im Rahmen der einjährigen Projektstudie bislang nicht möglich, ist jedoch innerhalb der Fortführung des Projektes geplant. So konnten bislang nur die Organochlorpestizide quantifiziert werden, für die exakte Massen bekannt sind.

#### 2.1.5.2 Bromierte Diphenylether

Eine Bestimmung der bromierten Diphenylether ist dagegen auch in den Depositionsproben zunächst an einem LRMS-Gerät möglich, da die PBDE aufgrund ihrer hohen Molekülmasse auch äußerst charakteristische Massenfragmente aufweisen, sodass es in den Proben nur zu relativ geringen Interferenzen kommt. Für die PBDE sind jedoch auch die exakten Massenfragmente bekannt, sodass eine Analytik mittels HRMS ebenfalls möglich ist. Dies soll im Fortlauf des Projektes für ausgewählte Proben ebenfalls erfolgen, um aufgrund der besseren Nachweisgrenzen der HRMS-Geräte auch geringere Konzentrationen an PBDE detektieren zu können.

### 2.1.6 Quantifizierung

Im Gegensatz zu der schon seit längerer Zeit im LfU Zentrallabor etablierten Analytik der PCB und PCDD/PCDF, wo für jede relevante Einzelverbindung der entsprechende  $^{13}\text{C}$ -markierte Standard zur Quantifizierung verwendet wird, ist dies bei der Analytik der POP und auch der PBDE nicht möglich.  $^{13}\text{C}$ -markierte Standards aller Einzelverbindungen sind kommerziell nicht oder nur unter enormen Kosten erhältlich. Daher wird auf ausgewählte  $^{13}\text{C}$ -markierte Standards zurückgegriffen, die möglichst den gesamten Retentionszeitbereich der Messung abdecken sollten. Ebenfalls ist zu beachten, dass sie sich während der Probenvorbereitung so verhalten wie die nativen Verbindungen, die mit ihrer Hilfe quantifiziert werden sollen.

Zusätzlich ist zu beachten, dass sich die Verbindungen allerdings – wie ähnlich sie auch immer sein mögen – in der Intensität ihrer Massenfragmente unterscheiden. Daher ist es nötig sogenannte Responsefaktoren der nativen Komponenten relativ zu dem  $^{13}\text{C}$ -Standard zu bestimmen, über den sie quantifiziert werden sollen. Dies gilt ebenso für die Bestimmung der Organochlorpestizide.

Tab. 4: Quantifizierungsstandards der POP und PBDE

Standard	Zusatz [ng]/Probe	Quantifizierung von
<sup>13</sup> C-BDE28	10	Br3DE17, Br3DE28
<sup>13</sup> C-BDE47	10	Br4DE71, Br4DE47, Br4DE66
<sup>13</sup> C-BDE100	10	Br5DE100
<sup>13</sup> C-BDE99	10	Br5DE99, Br5DE85
<sup>13</sup> C-BDE154	10	Br6DE154
<sup>13</sup> C-BDE153	10	Br6DE153, Br6DE138
<sup>13</sup> C-BDE183	10	Br7DE183, Br7DE190
<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -HCH	10	α-HCH, γ-HCH, β-HCH, δ-HCH, HCB
pp'- <sup>13</sup> C-DDE	10	op'-DDE, pp'-DDE
pp'- <sup>13</sup> C-DDT	10	op'-DDD, op'-DDT, pp'-DDD, pp'-DDT

Die Quantifizierung der POP erfolgte über die drei Standards <sup>13</sup>C-γ-HCH, pp'-<sup>13</sup>C-DDE, pp'-<sup>13</sup>C-DDT, von denen zu jeder Probe zu Beginn der Extraktion je 10 ng pro Verbindung zugesetzt wurden. Für die Bestimmung der PBDE wurde für jeden Bromierungsgrad 1 bzw. 2 Standards ebenfalls in einer Menge von je 10 ng zugesetzt. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die quantifizierten Verbindungen und den jeweiligen <sup>13</sup>C-markierten Standard, auf den sie bezogen wurden.

## 2.2 Qualitätssicherung

Im Rahmen des einjährigen Projektes wurde das Hauptaugenmerk zum einen auf die Methodenentwicklung und zum anderen natürlich auf die Ermittlung erster Daten zu den Umweltkonzentrationen von Organochlorpestiziden und bromierten Diphenylethern gelegt. Da nunmehr offensichtlich ist, dass diesen Verbindungen ebenfalls eine Bedeutung im Rahmen des Umwelt- und Biomonitorings zukommen wird, muss im Fortlauf des Projektes auch vermehrte Arbeit in die Qualitätssicherung der Analytik gesteckt werden. Bislang wurde die Analytik exemplarisch anhand jeweils einer Realprobe für die beiden im LfU neu zu analysierenden Substanzgruppen überprüft.

Tab. 5: Ermittelte Konzentrationen [ng/g] an Organochlorpestiziden im Referenzmaterial BAM-U0007

Probe	1	2	3	4	Median	Zertifizierter Wert	Toleranzbereich
α-HCH	28	27	26	42	28	32	23.9 - 39.9
γ-HCH	6.6	5.2	5.0	4.5	5	7	
β-HCH	389	402	503	403	403	386	327 - 444
δ-HCH	5.2	5.7	3.5	2.9	4	6	
op'-DDE	2.1	3.7	2.6	2.9	3	2	
pp'-DDE	72	164	76	74	75	56.3	48.2 - 64.3
op'-DDD	1.6	5.4	2.4	1.6	2	4	
pp'-DDD	4.9	5.4	13.7	8.6	7	8	
op'-DDT	27	107	25	22	26	35.7	27.3 - 44.0
pp'-DDT	165	202	164	179	172	153.5	132 - 175

### 2.2.1 Organochlorpestizide

Im Rahmen der Qualitätssicherung der Analytik der Organochlorpestizide wurde das Referenzmaterial BAM-U0007 der Bundesanstalt für Materialforschung- und prüfung auf ausgewählte Organochlorpestizide untersucht. Dabei handelt es sich um einen natürlich kontaminierten Sandboden mit gealterter DDT- und HCH-Belastung aus einem Sanierungsaushub aus dem Süden Berlins, der getrocknet, gesiebt und homogenisiert erhältlich ist.

Zur Bestimmung der zertifizierten Werte in diesem Standardreferenzmaterial werden verschiedene Extraktionstechniken vorgeschlagen. Daran schließen sich verschiedene Aufreinigungsschritte mit anschließender gaschromatographischer Bestimmung der Organochlorpestizide an. Die Bestimmung der 5 zertifizierten Werte der Verbindungen α-HCH, β-HCH, pp'-DDE, op'-DDT und pp'-DDT erfolgte mit dem oben beschriebenen im LfU entwickelten Verfahren. Bislang wurden insgesamt 4 Aufarbeitungen des Referenzmaterials durchgeführt, bei denen jeweils ca. 4 g Material eingewogen wurden. Die BAM empfiehlt, mindestens 5 g Material zu extrahieren, da jedoch insgesamt nur ca. 40 g geliefert wurden, wurde die empfohlene Einwaagemenge etwas reduziert. Tabelle 5 gibt die ermittelten Gehalte an Organochlorpestiziden, sowie die zertifizierten Werte mit dem jeweiligen Toleranzbereich wieder.

Vergleicht man den Median der 4 Aufarbeitungen mit den zertifizierten Werten, bzw. deren angegebenen Toleranzbereichen, so liegen die ermittelten Werte für α-HCH, β-HCH, op'-DDT und pp'-DDT innerhalb des Toleranzbereiches. Lediglich die bestimmte Konzentration für pp'-DDE liegt oberhalb des Toleranzbereiches. Die kursiv gedruckten Werte sind von der BAM zwar bestimmt worden, gelten jedoch aufgrund der geringen Konzentrationen dieser Verbindungen als nicht abgesichert. Dennoch stimmen die hier ermittelten Werte auch dieser Verbindungen γ-HCH, δ-HCH, op'-DDE, op'-DDD, pp'-DDD im Rahmen der Fehlergrenzen mit den angegebenen Gehalten überein.

### 2.2.2 PBDE

Im Jahr 2002 hat das LfU Zentrallabor erfolgreich an einem Internationalen Ringversuch zur Bestimmung von PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB in Böden und Fischproben teilgenommen. Im Rahmen dieses Ringversuches wurde auch eine Fischprobe sowie eine Standardlösung zur Analyse auf bromierte Diphenylether verschickt. Zum damaligen Zeitpunkt wurde im LfU die Analytik dieser Verbindungsklasse noch entwickelt, so dass diese beiden Proben erst im nachhinein auf PBDE untersucht wurden. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse die nach Analyse der Standardlösung quantifiziert werden konnten.

Angegeben sind die Konzentrationen, die nach zweimaliger Injektion berechnet und anschließend

gemittelt wurden, zum Vergleich die Mediane mit Standardabweichungen [%] von insgesamt 16 Ringversuchsteilnehmern, die diese Lösung auf PBDE untersucht haben. Vergleicht man die vom LfU erzielten Abweichungen von den Medianwerten mit den Standardabweichungen des Ringversuches, so sieht man, dass die hier erzielte Abweichung immer geringer liegt. Die Kriterien für eine erfolgreiche Teilnahme am Ringversuch sind also erfüllt.

Um die Analytik der PBDE auch anhand einer Realprobe überprüfen zu können, wurde die aufbewahrte Fischprobe ebenfalls auf PBDE aufgearbeitet. Diese wurde 24 h im Soxhlet mit Toluol extrahiert und dann nach dem oben beschriebenen Clean-up für PCDD/PCDF aufgereinigt. Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse der PBDE nach Analytik dieser Fischprobe. Rot gekennzeichnet sind hier die Kongenere, die sowohl vom LfU Zentrallabor als auch während des Ringversuches bestimmt wurden.

Betrachtet man auch hier die Ergebnisse der quantifizierten Kongenere, so liegen für alle bestimmten PBDE die Abweichungen vom Labormedian deutlich unter den Standardabweichungen des Ringversuches. Auffällig ist dennoch, dass alle ermittelten Konzentrationen über den Labormedianen liegen. Die höher bromierten BDE 154 und 183 konnten hier in dieser Probe bislang nicht nachgewiesen werden. Die entwickelte Methode zur Bestimmung der PBDE hat sich also im Rahmen dieser Ringversuchproben gut bewährt.

### 2.2.3 PCB

Im Rahmen dieses Projektes wurden die Probenahme der Depositionsproben zu Beginn des Projektes in einem 2-wöchigen Rhythmus durchgeführt. Dieser kurze Probenahmezeitraum wurde vor allen Dingen aufgrund der Leichtflüchtigkeit der Organochlorpestizide gewählt. Doch auch für die PCB ist bekannt, dass es bei einer längeren Probenahmezeit in den Sommermonaten zu Verlusten aufgrund von Verdunstung einzelner Kongenere kommen kann [PRÜEB et al. 1999]. Im Rahmen des Projektes zur „Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern“ wurden die Depositionsproben zu Beginn des Projektes in einem 4-wöchigen Rhythmus genommen, sodass diese unterschiedlichen Probenahmezeiträume am Standort Augsburg direkt miteinander verglichen werden konnten.

Zwei Probenahmen aus dem 2-wöchigen Rhythmus wurden daher vor der Aufarbeitung immer zu einer Probe vereinigt, die dem gleichen Zeitraum der 4-wöchigen Probenahme entsprach. Anschließend wurden in beiden Probenahmen die 6 DIN Indikator-PCB quantifiziert. Abbildung 11 zeigt den graphisch dargestellten Vergleich der unterschiedlichen Probenahmerhythmen. Zusätz-

Tab. 6: Konzentrationen [pg/ $\mu$ l] an PBDE in der Standardlösung K des Internationalen Ringversuches 2002, Umea, Schweden

PBDE [pg/ $\mu$ l]	1	2	MW	Median RV (n=16)	Abweichung [%]	SD RV [%]
Br3DE28	1050	1337	1194	1061	13	21
Br4DE47	1154	1293	1224	966	27	22
Br5DE100	1107	1141	1124	1021	10	23
Br5DE99	1134	1237	1186	1008	18	35
Br6DE154	2319	2863	2591	2042	27	36
Br6DE153	2072	2389	2231	2058	8	38
Br7DE183	2078	2611	2344	1960	20	50

Tab. 7: Konzentrationen [ng/g] an PBDE in der Fischprobe des Internationalen Ringversuches 2002, Umea, Schweden

PBDE [ng/g]	30025_1	Median RV (n=13-17)	Abweichung [%]	SD RV [%]
Br3DE17	0.07	ND	ND	ND
Br3DE28	3.5	3.2	9	34
Br4DE71	6.2	ND	ND	ND
Br4DE47	168	126	25	52
Br4DE66	3.1	ND	ND	ND
Br5DE100	50	34	32	177
Br5DE99	59	38	36	237
Br6DE154	ND	20	ND	101
Br6DE153	27	17	38	83
Br7DE183	ND	0.64	ND	70

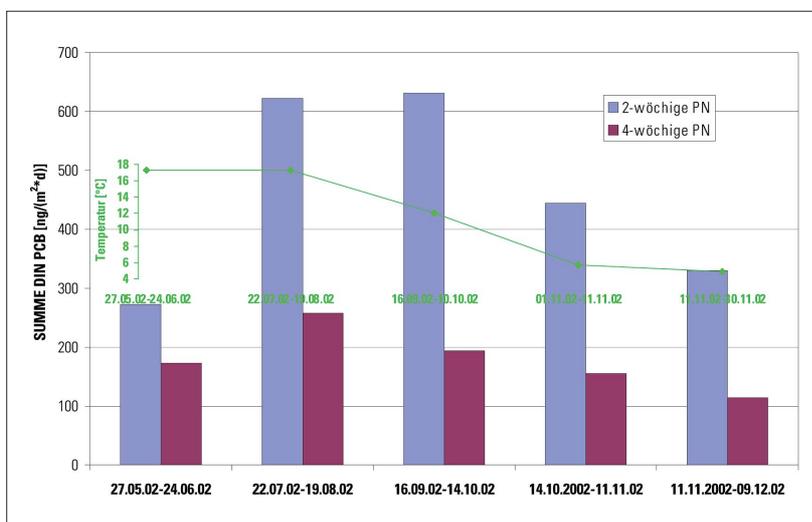


Abb. 11: Vergleich der Konzentrationen an Gesamt-PCB (Summe Indikator-Kongenere mal 5) während der beiden verschiedenen Probenahmedauern

lich eingezeichnet ist hier der für den jeweiligen Probenahmezeitraum gemittelte Temperaturverlauf innerhalb der Probenahmezeit von Mai bis Dezember 2002.

Abbildung 11 macht deutlich, dass auch bei den PCB gravierende Verluste während der 4-wöchigen Probenahme auftreten. Bei einigen Proben macht dies einen Unterschied von bis zu 70 % aus.

Tab. 8: Konzentrationen in ng/(m<sup>2</sup>\*d) der Indikator-PCB in den bislang untersuchten Depositionsproben vom Standort Augsburg

Probe- nahme- Datum	27.05.- 24.06.02	08.07.- 22.07.02	22.07.- 05.08.02	05.08.- 19.08.02	16.09.- 14.10.02	14.10.- 11.11.02	11.11.- 09.12.02	09.12.- 23.12.02	23.12.02- 07.01.03	Median 27.05.02 – 07.01.03
<b>PCB 28</b>	0.88	3.9	4.1	1.7	ND	ND	1.4	3.6	3.0	3.0
<b>PCB 52</b>	2.0	7.6	7.8	2.8	5.6	4.7	2.9	6.2	3.9	4.7
<b>PCB 101</b>	11.9	30	35	16.4	26	18.5	15.2	32	19.8	20
<b>PCB 153</b>	15.9	63	64	20	41	28	22	50	31	31
<b>PCB 138</b>	9.7	37	38	12.3	23	17.9	13.3	30.5	19.0	19
<b>PCB 180</b>	14.1	19.2	24	23	30	19.4	10.9	24.4	15.7	19
<b>SUMME</b>	<b>54</b>	<b>161</b>	<b>172</b>	<b>77</b>	<b>126</b>	<b>89</b>	<b>66</b>	<b>147</b>	<b>92</b>	92
<b>SUMME nach DIN</b>	<b>272</b>	<b>806</b>	<b>861</b>	<b>384</b>	<b>631</b>	<b>445</b>	<b>330</b>	<b>735</b>	<b>461</b>	<b>461</b>

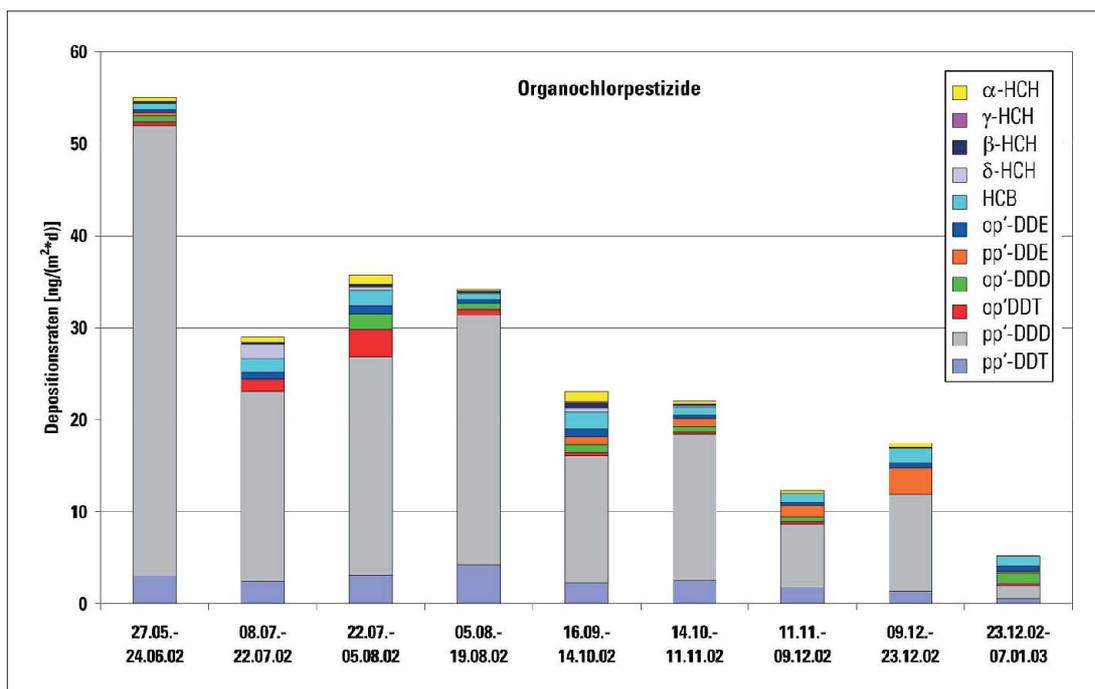


Abb. 12: Übersicht über Depositionsraten der Organochlorpestizide in den bislang untersuchten Proben

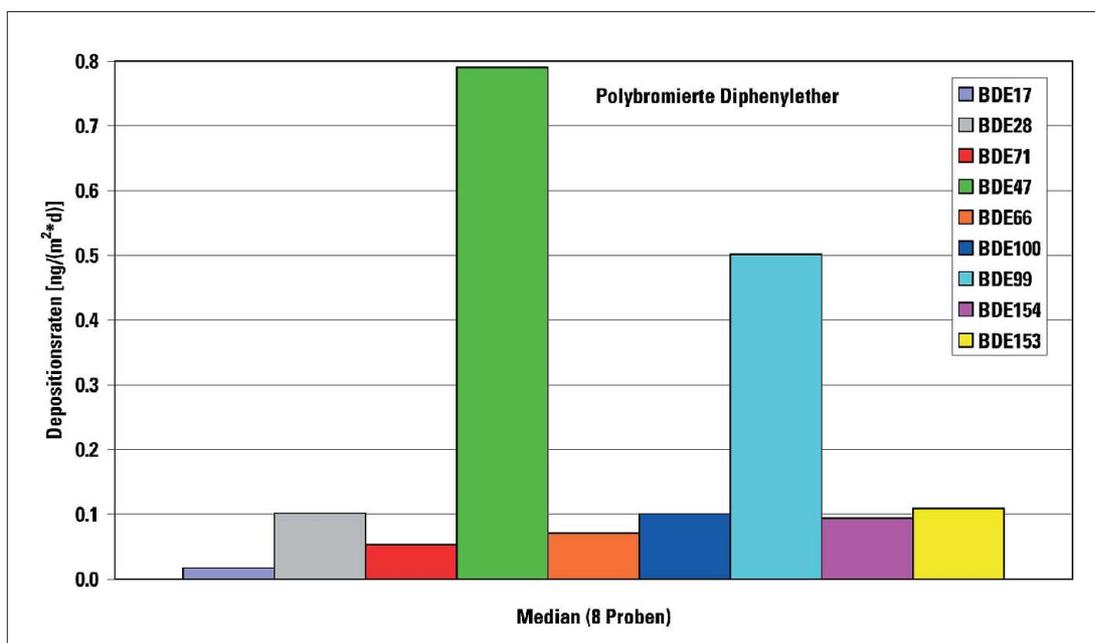


Abb. 13: Verteilung der PBDE in Depositionsproben

Tab 9: Konzentrationen in ng/(m<sup>2</sup>\*d) ausgewählter Organochlorpestizide in Depositionsproben

Probe- nahme- Datum	27.05.- 24.06.02	08.07.- 22.07.02	22.07.- 05.08.02	05.08.- 19.08.02	16.09.- 14.10.02	14.10.- 11.11.02	11.11.- 09.12.02	09.12.- 23.12.02	23.12.02- 07.01.03	Median 27.05.02 – 07.01.03
α-HCH	3.1	2.4	3.2	4.2	2.3	2.5	1.83	1.35	0.60	2.4
γ-HCH	49	20.6	23.7	27.1	13.8	15.9	6.8	10.5	1.4	16
β-HCH	0.43	1.3	3.0	0.65	0.41	0.22	0.24	ND	0.22	0.42
δ-HCH	0.68	ND	1.6	0.62	0.84	0.65	0.56	ND	1.1	0.68
HCB	0.34	ND	ND	ND	0.88	0.86	1.2	2.9	0.23	0.87
op'-DDE	0.28	0.78	0.94	0.38	0.83	0.37	0.37	0.53	0.52	0.52
pp'-DDE	0.71	1.5	1.7	0.68	1.9	0.86	0.89	1.6	1.05	1.05
op'-DDD	0.08	1.5	0.39	0.11	0.46	0.14	0.046	0.035	0.026	0.11
pp'-DDD	0.04	ND	0.08	0.08	0.15	0.06	0.020	0.057	0.032	0.06
op'-DDT	0.16	0.25	0.16	0.11	0.46	0.16	0.034	0.047	0.017	0.16
pp'-DDT	0.35	0.52	1.06	0.19	1.2	0.27	0.24	0.42	0.062	0.35
<b>SUMME</b>	<b>55</b>	<b>29</b>	<b>36</b>	<b>34</b>	<b>23</b>	<b>22</b>	<b>12.3</b>	<b>17.5</b>	<b>5.3</b>	<b>23</b>

Tab 10: Konzentrationen in ng/(m<sup>2</sup>\*d) ausgewählter bromierter Diphenylether in Depositionsproben

Probe- nahme- Datum	27.05.- 24.06.02	08.07.- 22.07.02	22.07.- 05.08.02	05.08.- 19.08.02	16.09.- 14.10.02	14.10.- 11.11.02	11.11.- 09.12.02	09.12.- 23.12.02	Median 27.05.- 23.12.02
<b>BDE 17</b>	0.005	0.014	0.020	ND	0.028	ND	ND	ND	0.017
<b>BDE 28</b>	0.013	0.28	0.12	ND	0.102	0.031	ND	ND	0.102
<b>BDE 71</b>	0.053	ND	0.053						
<b>BDE 47</b>	0.53	8.1	6.5	0.70	0.32	0.79	0.80	1.4	0.79
<b>BDE 66</b>	0.038	ND	ND	0.103	ND	ND	ND	ND	0.071
<b>BDE 100</b>	0.097	ND	0.29	0.092	0.101	0.16	ND	ND	0.101
<b>BDE 99</b>	0.28	0.81	1.07	0.39	0.26	0.62	ND	ND	0.50
<b>BDE 85</b>	ND								
<b>BDE 154</b>	ND	ND	ND	ND	0.094	ND	ND	ND	0.094
<b>BDE 153</b>	ND	ND	ND	0.114	ND	0.104	ND	ND	0.109
<b>SUMME</b>	<b>1.03</b>	<b>9.2</b>	<b>8.0</b>	<b>1.4</b>	<b>0.91</b>	<b>1.7</b>	<b>0.79</b>	<b>1.4</b>	<b>1.4</b>

## 2.3 Umweltproben

Bislang wurden im Rahmen dieses Projektes hauptsächlich Depositionsproben auf Organochlorpestizide und bromierte Diphenylether untersucht. Zusätzlich wurden ausgewählte Kompostproben und Weidelgräser auf bromierte Diphenylether aufgearbeitet, um erste Daten dieser Verbindungen in dieser Matrix zu erfassen.

### 2.3.1 Deposition

Bislang konnten 9 Depositionsproben auf organische Schadstoffe untersucht werden. Diese Proben wurden am Standort Augsburg in einem Zeitraum von Ende Mai 2002 bis Mitte Januar 2003 genommen. Die Probenahme erfolgte dabei im 2-wöchigen Rhythmus. Aufgrund der hohen Nachweisgrenzen einiger Organochlorpestizide und des geringen Response der höher bromierten Diphenylether wurden in bestimmten Zeiträumen jeweils 2 Probenahmen vereinigt, um möglichst viele Verbindungen quantifizieren zu können.

Zusätzlich zu den Organochlorpestiziden und den bromierten Diphenylethern wurden in diesen Proben auch Indikator-PCB analysiert.

Die Tabellen 8 - 10 geben die Konzentrationen der Indikator-PCB, der Organochlorpestizide und der PBDE in den bislang untersuchten Depositionsproben an.

Abbildung 12 gibt eine graphische Übersicht über die Verteilung der bislang quantifizierten Organochlorpestizide. Man sieht deutlich, dass γ-HCH einen erheblichen Anteil der Organochlorpestizide ausmacht. Der Summenparameter der Depositionsrate aller quantifizierter Organochlorpestizide liegt zwischen 5 und 55 ng/(m<sup>2</sup>\*d). Die Depositionsraten der Polybromierten Diphenylether (Summenparameter) liegen zwischen 1 und 8 ng/(m<sup>2</sup>\*d). Mittlere Depositionsraten (Mediane) der einzelnen Kongenere zeigen, dass BDE47 gefolgt von BDE99 den größten Beitrag zum PBDE-Eintrag in der Umwelt hat (vgl. Abb. 13). Allerdings liegen zur Zeit noch keine Daten für den Dekabromdiphenylether BDE209 vor.

### 2.3.2 Kompostproben

Im Rahmen eines Projektes des Josef-Vogl-Technikums wurden im vergangenen Jahr 22 verschiedene bayerische Kompostierungsanlagen beprobt. In diesen Proben wurden PCDD/PCDF,

Tab 11: Konzentrationen in µg/kg Trockensubstanz der bromierten Diphenylether in ausgewählten Kompostproben von verschiedenen bayerischen Kompostierungsanlagen

Konz. [µg/kg]	1	3	5	8	9	12	13	14	15	21	Median
<b>BDE 17</b>	0.014	0.017	0.053	0.017	0.030	0.11	0.10	0.040	0.052	0.084	0.046
<b>BDE 28</b>	0.052	0.064	0.089	0.070	0.079	0.073	0.038	0.086	0.043	0.072	0.071
<b>BDE 71</b>	ND	0.086	0.130	0.055	0.11	1.3	0.79	0.37	0.60	1.2	0.37
<b>BDE 47</b>	3.3	4.9	5.4	4.7	5.9	4.7	2.9	10.9	2.9	6.1	4.8
<b>BDE 66</b>	0.13	0.26	0.36	0.55	0.25	0.12	0.066	0.30	0.077	0.11	0.19
<b>BDE 100</b>	ND	ND	0.95	ND	ND	1.1	0.61	3.5	0.56	1.9	1.0
<b>BDE 99</b>	3.7	6.3	5.1	4.1	5.5	3.9	1.8	16	2.1	7.3	4.6
<b>BDE 85</b>	2.6	4.8	4.0	ND	ND	0.40	ND	3.0	0.18	0.45	2.6
<b>BDE 154</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>BDE 153</b>	ND	ND	ND	ND	ND	0.49	0.30	2.1	0.26	0.85	0.49
<b>BDE 138</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>BDE 183</b>	ND	ND	ND	ND	ND	0.44	ND	ND	ND	ND	0.44
<b>Summe</b>	<b>9.8</b>	<b>16.4</b>	<b>16.1</b>	<b>9.5</b>	<b>11.8</b>	<b>12.6</b>	<b>6.6</b>	<b>37</b>	<b>6.8</b>	<b>18.1</b>	<b>12.2</b>

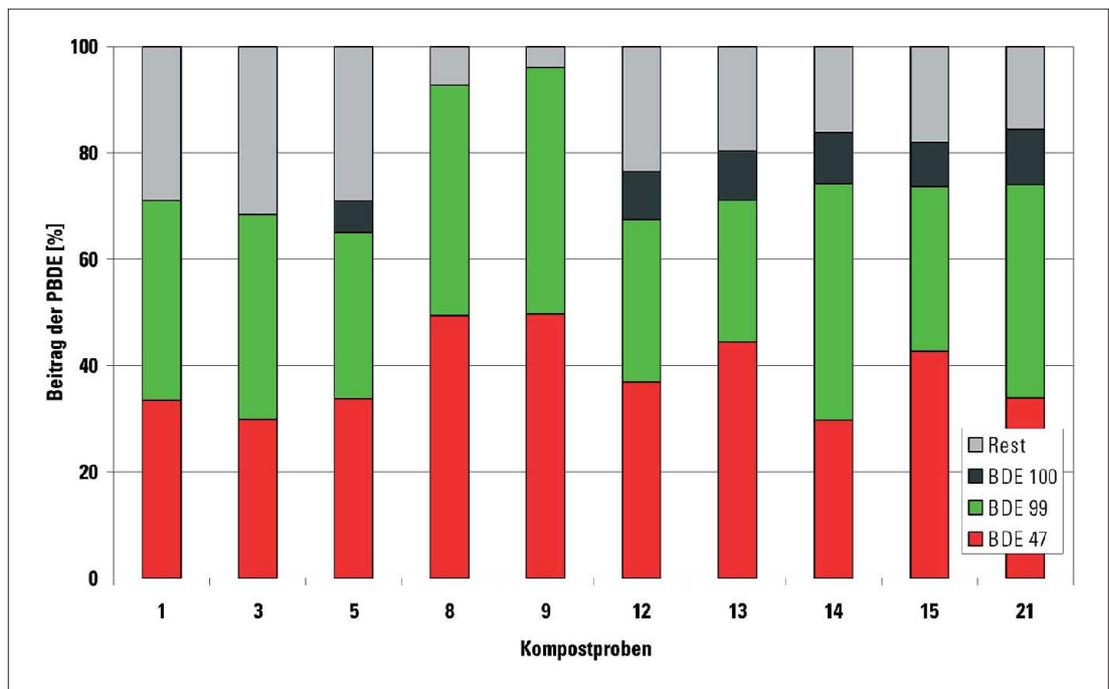


Abb. 14: Beitrag [%] der einzelnen bromierten Diphenylethern in Kompostproben von verschiedenen bayerischen Kompostierungsanlagen

Indikator-PCB und WHO PCB bestimmt. 10 ausgewählte Proben wurden des weiteren ebenfalls auf bromierte Diphenylether untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt. In allen Proben waren die niederbromierten Verbindungen bis Br5 gut nachzuweisen, höher bromierte Kongenere konnten nur noch in einigen Proben quantifiziert werden. Im Durchschnitt enthalten die Kompostproben in der Summe 12.2 µg/kg PBDE. Hier muss allerdings berücksichtigt werden, dass der mengenmäßig wahrscheinlich am meisten vorliegende Dekabromdiphenylether noch nicht erfasst wurde.

Abbildung 14 zeigt den Beitrag der einzelnen PBDE Kongenere. Den größten Anteil haben die Kongenere BDE 47, 99 und 100 entsprechend ihrer Zusammensetzung in technischen PBDE-Gemischen

### 2.3.3 Weidelgras

Um erste Daten zu den Konzentrationen von polybromierten Diphenylethern in Pflanzenproben zu erhalten, wurden exemplarisch zwei Weidelgrasproben des Jahres 2001 auf PBDE untersucht. In diesen beiden Proben waren allerdings nur wenige Kongenere zu quantifizieren. Die Summe aller PBDE, die in den beiden Weidelgrasproben bestimmt werden konnte, liegt zwischen 111 und 182 ng/kg Trockensubstanz und damit in einem ähnlichen Konzentrationsbereich wie die dioxinähnlichen PCB in diesen Proben. Angesichts der Tatsache, dass über eine Aufnahme der PBDE in das Konzept der WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren diskutiert wird, da die PBDE ebenso eine dioxinähnliche Struktur aufweisen und damit an den Ah-Rezeptor binden können, sind diese Konzentrationen also keinesfalls zu vernachlässigen.

Tab. 12: Konzentrationen in ng/kg Trockensubstanz der bromierten Diphenylether in ausgewählten Weidelgrasproben aus Bayern

Konz. [ng/kg]	30025_4	30025_5
<b>BDE 17</b>	1.2	0.70
<b>BDE 28</b>	8.9	4.0
<b>BDE 47</b>	140	67
<b>BDE 66</b>	3.8	ND
<b>BDE 99</b>	28	40
<b>Summe</b>	<b>182</b>	<b>111</b>

## 3 Diskussion

### 3.1 Methodenentwicklung und Qualitätssicherung

Die Hauptarbeit, die bislang im Projekt durchgeführt wurde, bezog sich auf die Methodenentwicklung zur Bestimmung der Organochlorpestizide und der bromierten Diphenylether in Umweltproben. Dies umfaßte sowohl die Probenahme (Deposition), die Aufreinigung der Extrakte als auch die eigentliche instrumentelle Analyse mit GC/MS. Da aus Rationalisierungsgründen im weiteren Verlauf des Projektes die Bestimmung zumindest der bromierten Diphenylether in eine Aufarbeitung – die bestehende zur Analytik der PCDD/PCDF - integriert werden sollte, waren zusätzliche Optimierungsarbeiten bezüglich der Analytik der PBDE nötig. Daher wurden bislang neben den Optimierungen nur ausgewählte Proben – Deposition und Kompost - auf PBDE und Organochlorpestizide untersucht. Die Untersuchungen sollen in der Fortsetzung des Projektes auf weitere Umweltmatrices sowie auf Immissionsproben ausgeweitet werden.

Die mehrfachen Untersuchungen eines zertifizierten Bodenreferenzmaterials zeigten für alle 10 Organochlorpestizide (DDT-Gruppe und HCH-Isomere) eine gute Übereinstimmung mit den zertifizierten Werten. Bei der Untersuchung einer Standardlösung und einer Fischprobe aus einem früheren internationalen Ringversuch wurden für alle wichtigen PBDE-Kongenerne ebenfalls gute Übereinstimmungen mit den Mittelwerten erzielt.

Im Rahmen der Qualitätssicherung müssen im Folgenden die Laborblindwerte, die bereits regelmäßig für PCB und PCDD/PCDF bestimmt werden, auch für PBDE und Organochlorpestizide erfasst werden. Zusätzlich ist die Bestimmung dieser Substanzgruppen im Rahmen von Ringversuchen oder die Untersuchung weiterer Referenzmaterialien geplant. Allein aufgrund der Maßnahmen der Qualitätssicherung werden pro Jahr etwa 20 Proben zusätzlich auf PBDE und POPs untersucht.

In der Fortsetzung des Projektes werden für eine

umfassende Analytik der PBDE und Organochlorpestizide die bestehenden GC/MS Verfahren optimiert, um die Untersuchungen auch auf den Dekabromdiphenylether und alle 22 Organochlorpestizide ausweiten zu können.

### 3.2 Umweltmatrices

Die Ergebnisse werden im folgenden getrennt für die verschiedenen untersuchten Umweltmatrices diskutiert.

#### 3.2.1 Deposition

##### 3.2.1.1 Organochlorpestizide

Obwohl die analytische Bestimmung der Organochlorpestizide mittels GC/MS mit einem modernen Instrument durchgeführt wurde, zeigte sich zur eigenen Überraschung, dass für die Mehrzahl der untersuchten Substanzen die Empfindlichkeit und Massenselektivität des verwendeten nieder-auflösenden Massenspektrometers (LRMS) nicht ausreichte. Dies lag zum einen an den erwarteten Absolutmengen der Analyten, die in Depositionsproben um Größenordnungen niedriger liegen als in anderen Umweltmatrices wie z.B. Böden. Zum anderen waren trotz einer sorgfältigen Aufreinigung der Extrakte, wie sie für die Pestizidrückstandsanalytik von Lebensmitteln üblich ist, viele der zur Identifizierung detektierten Massenspuren erheblich mit Interferenzen und/oder erhöhten Basislinien gestört. Deshalb wurde die GC/MS-Analytik mit einem hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometer (HRMS) durchgeführt, das wesentlich empfindlicher ist und zusätzlich aufgrund der hohen Massenselektivität zahlreiche störende Interferenzen von anderen Substanzen mit ähnlichen Ionenmassen eliminiert.

Erstaunlicherweise sind aber für zahlreiche der untersuchten Substanzen von deren intensivsten Ionen die genaue Struktur und damit die exakten Massen nicht bekannt. Diese Kenntnis ist aber für eine HRMS-Analyse essentiell. Diesbezüglich konnten auch die beiden in Deutschland ansässigen Firmen, die HRMS-Geräte herstellen bzw. betreuen, auf Nachfrage nicht weiterhelfen. Aufgrund der begrenzten Zeit wurde deshalb die weitere Analytik zunächst auf die 11 Substanzen beschränkt, für welche die exakten Massen der charakteristischen Ionen bekannt sind: Dabei handelt es sich um die 6 Substanzen der DDT-Gruppe, 4 HCH-Isomere sowie Hexachlorbenzol (HCB).

Alle diese 11 Stoffe waren in den neun untersuchten Depositionsproben von der Dauerbeobachtungsstation (DBS) Augsburg quantifizierbar, nur vereinzelt lagen die Mengen von  $\delta$ -HCH und HCB unter der Bestimmungsgrenze. Die Depositionsraten der Einzelverbindungen lagen meist um oder unter 1 ng/(m<sup>2</sup>\*d). Jahreszeitliche Unterschiede waren in dem untersuchten Zeitraum von acht Monaten nicht zu erkennen. Bei DDT und DDE war jeweils das p,p'-Isomer in höheren Kon-

zentrationen vorhanden als das o,p'-Isomer, so wie es auch im technischen DDT-Gemisch der Fall ist. Bei DDD lag allerdings in 7 der 9 Proben das o,p'-Isomer deutlich höher.

Bei Depositionsmessungen in Kehl am Rhein im Sommerhalbjahr 1998 wurde von der LfU Baden-Württemberg  $\gamma$ -HCH in 89%,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ -HCH sowie p,p'-DDT und Heptachlor in 34 bis 57% aller Proben gefunden [PRÜEB et al. 1999]. DDE und DDD sowie HCB waren hingegen nur in 3 bis 11% der Proben (n=35) nachweisbar. Die im vorliegenden Projekt in Augsburg gefundenen Depositionsraten lagen für alle Stoffe tendenziell niedriger als die von der LfU Baden-Württemberg in Kehl gemessenen Einträge. Nach Literatursauswertungen von KREUTZMANN et al. (zitiert in PRÜEB et al. 1999) sind in unbelasteten Gebieten bei der Nassdeposition für  $\alpha$ -HCH Einträge von 2-4 ng/(m<sup>2</sup>\*d), für  $\gamma$ -HCH von 11-30 ng/(m<sup>2</sup>\*d) und für HCB von <2 ng/(m<sup>2</sup>\*d) zu erwarten. Die an der DBS Augsburg gemessenen Werte der Gesamtdeposition liegen etwa in diesem Bereich.

Die bei weitem höchsten Depositionsraten aller untersuchten Einzelverbindungen wurden in Augsburg für  $\gamma$ -HCH mit bis zu 49 ng/(m<sup>2</sup>\*d) gemessen, wobei in den Monaten Mai bis August wesentlich höhere Einträge gefunden wurden als von September bis Januar. Dieser jahreszeitliche Unterschied könnte ein Einfluß der Temperatur sein aber auch eine Folge der in Deutschland und anderen europäischen Ländern immer noch erlaubten Anwendung als Insektizid. Bei Depositionsmessungen der LfU Baden-Württemberg in Kehl von Ende Mai bis November 1998 wurde zum Spätsommer hin ebenfalls eine Abnahme der Pestizideinträge festgestellt [PRÜEB et al. 1999].

Die in einem Waldökosystem im Fichtelgebirge in Nordbayern von März 2000 bis 2001 monatlich ermittelten Depositionsraten lagen für o,p'-DDD im Mittel (Medianwerte) bei 18 ng/(m<sup>2</sup>\*d) und für o,p'-DDE bei 5,1 ng/(m<sup>2</sup>\*d) [HERRMANN & STRECK 2002]. Eine Abhängigkeit von bestimmten Jahreszeiten war dabei nicht erkennbar wie es z.B. für aktuell in Deutschland benutzte Pestizide in der Regel belegt werden kann. Andere Organochlorpestizide wie cis- und trans-Chlordan,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Endosulfan, Aldrin, Dieldrin, p,p'-DDT und Lindan waren nur in einzelnen Proben nachweisbar. Die Werte für o,p'-DDD und o,p'-DDE lagen damit etwa 10-fach höher als die von der LfU Baden-Württemberg in Kehl ermittelten Depositionsraten [PRÜEB et al. 1999] und auch ca. eine Größenordnung höher als die in diesem Projekt gefundenen Gehalte. Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Unterschiede liegt darin, dass in der Vergangenheit im untersuchten Waldgebiet im Fichtelgebirge DDT angewandt wurde, was von den Autoren durch erhöhte Gehalte von Bodenproben belegt werden konnte [HERRMANN & STRECK 2002].

Die meisten Werte der von Herrmann und Streck [2002] in Depositionsproben gefundenen Pestizide lagen nur knapp über der Bestimmungsgrenze. Selbst die am häufigsten nachweisbaren

Pestizide o,p'-DDD und o,p'-DDE waren nur in 35 bzw. 31% aller Depositionsproben quantifizierbar. p,p'-DDT und Lindan wurden nur in einzelnen Proben gefunden obwohl beide Stoffe im vorliegenden Projekt stets quantifizierbar waren. Herrmann und Streck analysierten mit einem GC/LRMS-System. Dies bestätigt die im vorliegenden Projekt gesammelte Erfahrung, dass für eine sichere quantitative Analytik von Pestiziden in Depositionsproben die Detektion mit LRMS nicht empfindlich und spezifisch genug ist. Die vereinzelt gefundenen Funde von Chlordan, Endosulfan, Aldrin und Dieldrin mit GC/LRMS durch HERRMANN und STRECK [2002] lassen darauf schließen, dass diese Organochlorpestizide mit GC/HRMS in Depositionsproben häufig nachweisbar wären.

### 3.2.1.2 Polybromierte Diphenylether

Zum Vorkommen von PBDE in der Außenluft sind aus mehreren Ländern Daten publiziert worden während zur Deposition lediglich eine einzige Untersuchung vorliegt. Im August 2000 wurden in Südschweden für die Summe der PBDE mittlere Depositionsraten von 0,6 ng/(m<sup>2</sup>\*d) gemessen [TER SCHURE & LARSSON 2001], was deutlich niedriger liegt als die an der DBS Augsburg gefundenen Einträge von 0,8 bis 8 ng/(m<sup>2</sup>\*d).

Die in den USA, Schweden, Großbritannien und Rußland gemessenen Immissionskonzentrationen liegen für die Summe der PBDE zwischen 1 und 70 pg/m<sup>3</sup> [DE WIT 2002]. In der Außenluft sind wie in der Deposition die Kongenere 47 und 99 dominierend. Eine neue Untersuchung aus Großbritannien und Irland zeigt, dass auch in einem von menschlichen Aktivitäten nahezu unbeeinflussten Gebiet an der Westküste Irlands PBDE in Außenluft nachweisbar sind [LEE et al. 2002] und belegt somit den atmosphärischen Ferntransport dieser persistenten Schadstoffe. Die Gesamtkonzentrationen lagen meist bei 2 – 4 pg/m<sup>3</sup> und somit bei etwa einem Drittel der Gehalte die in zwei Gebieten in England gemessen wurden.

## 3.2.2 Kompost

In 10 Kompostproben aus bayerischen Kompostierungsanlagen wurden PBDE-Gesamtgehalte von 6,6 bis 37  $\mu$ g/kg Trockensubstanz (TS) gefunden (Median: 12,2  $\mu$ g/kg TS). In der Literatur gibt es bisher keine Daten zu PBDE in Kompost. Um die gemessenen Werte dennoch vorläufig beurteilen zu können, werden sie mit einigen für Klärschlamm publizierten Daten verglichen. Bei Untersuchungen von Klärschlämmen aus acht kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg im Jahr 2001 wurden PBDE-Gesamtgehalte von 78 bis 338  $\mu$ g/kg TS gefunden [Kuch et al. 2001]. In Schlämmen von sechs schwedischen Kläranlagen wurden vergleichbare Gehalte von 38 bis 239  $\mu$ g/kg TS gemessen [DE WIT 2002]. Diese Konzentrationen in Klärschlämmen sind etwa einen Faktor zehn höher als die in den Kompostproben gemessenen Gehalte. In beiden Matrices dominieren die Kongenere 47 und 99. Während aber

bei den Kompostproben das Kongener 85 die dritthöchsten Gehalte aufweist, ist es in den Klärschlammproben das Kongener 100. In einer der acht Klärschlammproben fanden KUCH et al. [2001] auch DekaBDE, welches in dieser Probe sogar den höchsten Gehalt aller PBDE-Kongener aufwies.

Die Kompostproben stammten z.T. aus Anlagen, bei denen ausschließlich Grünabfälle kompostiert werden, z.T. aus Anlagen, die zusätzlich Bioabfälle verwenden. Es waren allerdings keine signifikanten Unterschiede der PBDE-Gehalte zwischen beiden Anlagentypen zu erkennen. Dies deckt sich mit den Befunden von KUCH et al., die bei den PBDE in Klärschlammproben ebenfalls keine Abhängigkeit von Anlagengröße und der Nachbarschaft industrieller Niederlassungen fanden. Diese Ergebnisse unterstreichen, dass für den Eintrag von PBDE in die Umwelt diffuse Quellen sowie atmosphärischer Transport und Deposition entscheidend sind.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Stockholmer Konvention vom 23. Mai 2001 über persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants, POP) setzt als Ziel fest, die menschliche Gesundheit und die Umwelt vor persistenten und bioakkumulierenden organischen Schadstoffen zu schützen und den Eintrag dieser Substanzen weltweit zu minimieren. Bislang sind allerdings wenig Daten über aktuelle Depositionsraten sowie Konzentrationen der POP in anderen Umweltmatrices bekannt. Polybromierte Diphenylether als eine relativ neue Substanzklasse werden weiterhin in großen Mengen produziert, daher ist eine Verfolgung ihres Verbleibs in der Umwelt sogar vorderrangig nötig. Die Hauptbelastungsquelle mit persistenten organischen Schadstoffen für den Menschen stellt der Eintrag über die Nahrungskette dar, sodass eine Datenerfassung in Umweltproben immer mehr an Bedeutung gewinnt.

Für die Bestimmung von 22 persistenten Organochlorpestiziden sowie der bromierten Diphenylether in Umweltmatrices war zunächst eine umfangreiche Methodenentwicklung und -validierung nötig. Um den Aufwand der Probenaufarbeitung innerhalb dieser Vorstudie möglichst gering zu halten, wurde zunächst ein Clean-up-Verfahren entwickelt und optimiert, mit dem die Organochlorpestizide, die bromierten Diphenylether und die PCB Indikatorkongenere parallel bestimmt werden können.

Die optimierte Methodik der Analytik wurde anhand der Bestimmung der Organochlorpestizide und der bromierten Diphenylether in einer Bodenprobe bzw. einer Fischprobe überprüft. Die Ergebnisse stimmten für beide Substanzgruppen gut mit den zertifizierten Werten bzw. mit den Medianen der Ringversuchteilnehmer überein. Bislang konnten aufgrund der umfangreichen

Arbeiten zur Methodenentwicklung nur exemplarisch Daten für verschiedene Umweltmatrices erfasst werden. Anhand der erhaltenen Ergebnisse zeigt sich jedoch, dass der Gehalt der Organochlorpestizide und PBDE in den Depositionsproben sowie in den weiteren untersuchten Umweltmatrices – Kompost und Weidelgras – keinesfalls zu vernachlässigen ist. Die Gehalte an polybromierten Diphenylethern (BDE209 konnte noch nicht bestimmt werden) im Kompost betragen im Mittel 12 µg/kg Trockensubstanz. In den 2 bislang untersuchten Weidelgrasproben wurden 111 bzw. 180 ng/kg PBDE quantifiziert.

Die PCB Konzentrationen in den Depositionsproben aus Bayern liegen nach den bisher vorliegenden ersten Ergebnissen in einem ähnlichen Rahmen – 300 bis 800 ng/(m<sup>2</sup>\*d) - wenn gleich auch etwas höher, als sie für andere Gebiete in Deutschland publiziert wurden. Ein Vergleich der PCB Depositionsgehalte für verschiedene Probenahmezeiträume hat gezeigt, dass ein 2-wöchiger Austausch der XAD-2 Harz Kartuschen anstelle der bei Dioxinen und Furanen üblichen 4-wöchigen Probenahmedauer für eine verlustfreie Probenahme nötig ist. Dies ist ein wichtiges Ergebnis, dass auch Konsequenzen für die Probenahmestrategien im parallel laufenden Projekt zur „Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern“ mit sich bringt.

Organochlorpestizide wurden in den Depositionsproben vom Standort Augsburg in einem Konzentrationsbereich von 5 bis 55 ng/(m<sup>2</sup>\*d) nachgewiesen, wobei γ-HCH den größten Beitrag an diesem Summenparameter hat. Bislang wurden allerdings nur 11 der insgesamt 22 ausgewählten Verbindungen quantifiziert. Polybromierte Diphenylether wurden bis zu 8 ng/(m<sup>2</sup>\*d) deponiert, mit einem Maximum beim 4-fachbromierten BDE47. Für die PBDE wird sich der Summenparameter voraussichtlich jedoch deutlich erhöhen, wenn auch der Dekabromdiphenylether BDE209 in die Quantifizierung mit einbezogen werden kann.

Die ermittelten Gehalte der Organochlorpestizide und der bromierten Diphenylether in Depositionsproben zeigen, dass auch diese Verbindungen in relevanten Konzentrationen in der Umwelt vorliegen und dass ein kontinuierliches Monitoring zur Klärung des Verbleibs dieser Verbindungen dringend erforderlich ist. Um jedoch auch eine systematische Bewertung der Umweltbelastung in Bayern bezüglich dieser zumindest in den betrachteten Matrices kaum untersuchten Verbindungsklassen vornehmen zu können, werden in der dreijährigen Fortführung des Projektes über einen längeren Zeitraum an zwei Dauerbeobachtungsstationen kontinuierlich Depositionsproben genommen und zusätzlich zu den bestehenden Monitoringprogrammen für PCDD/PCDF und PCB auf weitere POP analysiert. Ferner sollen, vorerst beschränkt auf einen Standort, parallel Luftproben genommen und analysiert werden.

An den gleichen beiden Standorten, an denen Depositionsproben genommen werden, sollen auch Indikatorpflanzen (Grünkohl, Weidelgras) auf POP untersucht werden. So kann der atmosphärische Eintrag dieser Substanzen in die Nahrungsketten abgeschätzt werden. Zusätzlich soll die Bestimmung der polybromierten Diphenylether auf weitere Matrices wie z.B. Klärschlamm oder Fische ausgedehnt werden, um die Belastung anderer Umweltkompartimente mit diesen bisher unzulänglich untersuchten Verbindungen besser beurteilen zu können.

## 5 Literatur

- BAUDISCH C. & PRÖSCH J. (2000): DDT- und Lindanexpositionen nach Anwendung von Holzschutzmitteln (Hylotox 59). *Umweltmed. Forsch. Prax.* 5, 161-166.
- BETTS K.S. (2002): Rapidly rising PBDE levels in North America. *Environmental Science & Technology* Feb 1, 50A-52A.
- BITMAN J. & CECIL H.C. (1970): Estrogenic activity of DDT analogs and polychlorinated biphenyls. *J. Agr. Food Chem.* 18, 1108-1112.
- BITMAN J., CECIL H.C., HARRIS S.J., FRIES G.F. (1968): Estrogenic activity of o,p'-DDT in mammalian uterus and avian oviduct. *Science* 162, 371 - 372.
- BSEF WORKSHOP ON POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS (PBDES). Global distribution of PBDEs, Proceedings of a workshop 25-27 June 2000, Ijmuiden, Netherlands.
- BULGER W.H. & KUPFER D. (1983): Estrogenic action of DDT analogs (review). *Amer. J. Ind. Med.* 4, 163 - 173.
- BULGER W.H., MUCCITELLI R.M., KUPFER D. (1978): Studies on the in vivo and in vitro estrogenic activities of methoxychlor and its metabolites. Role of hepatic mono-oxygenase in methoxychlor activation. *Biochem. Pharmacol.* 27, 2417-2423.
- DARNERUD P.O.; ERIKSEN G.S.; JOHANNESSON T.; LARSEN P.B.; VILUKSELA M. (2001): Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environ. Health Perspect.* 109, Suppl. 1:49-68.
- DARNERUD P.O., AUNE M., ATUMA S., BECKER W., BJERSELIUS R., CNATTINGIUS S., GLYNN A. (2002): Time trend of polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in breast milk from Uppsala, Sweden, 1996-2001. *Organohalogen Compounds* 58, 233-236.
- DAUNDERER M. (1990): *Umweltgifte; Kompendium der klinischen Toxikologie; Teil 3, Band 13.* eco-med Verlagsgesellschaft, München.
- DE BOER J., WESTER P.G., KLAMER H.J.C., LEWIS W.E., BOON J.P. (1998): Do flame retardants threaten ocean life? *Nature* 394, 28-29.
- DE BOER J., WELSS D.E., NORÉN, K. (2002) : BSEF/Quasimeme Interlaboratory study on brominated flame retardants. *Organohalogen Compounds* 58, 197-200.
- DE BOER (2002): Other halogenated POPs of Concern. Vortrag Dioxintagung.
- DE WIT C.A. (2002): An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 46, 583-624.
- FAO, FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (2001): Pesticide Disposal Series N.9, Baseline Study on the Problem of obsolete Pesticide Stocks.
- FRY D.M. & TOONE C.K. (1981). DDT-induced feminization of gull embryos. *Science* 213, 922-924.
- HALLGREN S.; SINJARI T.; HAKANSSON H.; DARNERUD P.O. (2001): Effects of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) on thyroid hormone and vitamin A levels in rats and mice. *Arch Toxicol.* 75(4), 200-208.
- HERRMANN R. & STRECK G. (2002): Vorkommen, Verteilung und Deposition von xenoöstrogenen Kohlenwasserstoffen in einem Waldökosystem. Endbericht zum Forschungsprojekt ADV-Nr. 109170, Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Hydrologie.
- KELCE W.R., STONE C.R., LAWS C., EARL GRAY L., KEMPPAINEN J.A., WILSON E.M. (1995): Persistent DDT metabolite p,p'-DDE is a potent androgen receptor antagonist. *Nature* 375, 581-585.
- KLOPPFFER W. & SCHERINGER M. (2000): Persistente organische Schadstoffe. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 12, 307-309.
- KUCH B., KÖRNER W., HAGENMAIER H. (2001): Monitoring von bromierten Flammenschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlamm in Baden-Württemberg. Abschlußbericht FZKA – BWPLUS zum Forschungsprojekt BWB 99011. Forschungszentrum Karlsruhe.
- LEE R.G.M., THOMAS G.O., JONES K.C. (2002): Atmospheric concentrations of PBDEs in western Europe. *Organohalogen Compounds* 58, 193-196.
- LOEBER J.G. & VAN VELSEN F.L. (1984): Uterotropic effect of b-HCH, a food chain contaminant. *Food Addit. Contam.* 1, 63-66.
- MEERTS I.A.T.M., LUIJKS E.A.C., MARSH G., JAKOBSSON E., BERGMAN Å., BROUWER A. (1998): Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) as Ah-receptor agonists and antagonists. *Organohalogen Compounds* 37, 147-150.

- MEERTS I.A.T.M., VAN ZANDEN J.J., LUIJKS E.A.C., VAN LEEUWEN-BOL I., MARSH G., JAKOBSSON E., BERGMAN Å., BROUWER A. (2000): Potent competitive interactions of some brominated flame retardants and related compounds with human transthyretin in vitro. *Toxicol. Sci.* 56, 95-104.
- MEERTS I.A.T.M.; LETCHER R.J.; HOVING S.; MARSH G.; BERGMAN A.; LEMMEN J.G.; VAN DER BURG B.; BROUWER A. (2001): In vitro estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDEs, and polybrominated bisphenol A compounds. *Environ. Health Perspect.* 109, 399-407.
- MEIRONYTÉ D.; NOREN K.; BERGMAN A. (1999): Analysis of polybrominated diphenyl ethers in Swedish human milk. A time-related trend study, 1972-1997. *J. Toxicol. Environ. Health* 58, 329-341.
- PÄPKE O.; BATHE L.; BERGMAN Å.; FÜRST P.; MEIRONYTÉ D.; HERRMANN T.; NORÉN K. (2001): Determination of PBDEs in human milk from the United States. Abstract Dioxintagung.
- PRÜEB A., CREUTZNACHER H., BORHO W., BOHMÜLLER A. (1999): Depositionsmessungen auf organische Spurenstoffe in Kehl mit verschiedenen Sammelverfahren. In: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg und Umweltbundesamt (Hrsg.), Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden, S. 35-53, ISSN 0949-0280 (1999).
- RICHTLINIE 76/769/EWG (2001): Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur 24. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Pentabromdiphenylether).
- RYAN J.J., PATRY B., MILLS P., BEAUDOIN N.G. (2002): Recent trends in levels of brominated diphenyl ethers (BDES) in human milks from Canada. *Organohalogen Compounds* 58, 173-176.
- SIEPER, H., HAAG, M., GRUCH, W.: Rückstände und Metabolismus. in: Ulmann (Hrsg.) : Lindan - Monografie eines insektiziden Wirkstoffs. Freiburg (1973) S.83- 118.
- Singh S.K. & Pandey R.S. (1990): Effect of subchronic endosulfan exposures on plasma gonadotropins, testosterone, testicular testosterone and enzymes of androgen biosynthesis in rat. *Ind. J. Exp. Biol.* 28, 953-956.
- SPECHT T. & TILLKES M. (1985): Gaschromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Clean-up über Gel-Chromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie. *Fresenius Z. Anal.Chem.* 322, 443-455.
- SONNENSCHNEIN C. & SOTO A.M. (1998): An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. *J. Steroid Biochem. Molec. Biol.* 65, 143-150.
- TER SCHURE A. & LARSSON P. (2001): Atmospheric levels and depositions of polybrominated diphenyl ethers in southern Sweden. Vortrag am 11th Annual Meeting of SETAC Europe, 6-10 May 2001, Madrid, Abstract 286.
- TULLNER W.W. (1961): Uterotrophic action of the insecticide methoxychlor. *Science* 133, 647-648.
- UBA, UMWELTBUNDESAMT (2001): Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Risikobewertung und Risikomanagement von Chemikalien. UBA-Texte 30/01, ISSN 0722-186X.
- UNEP, UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (1998): Report UNEP/POPS/INC.1/INF/10, Homepage [http://irptc.unep.ch/pops/pops\\_inc/inc\\_1/ritter-en.html](http://irptc.unep.ch/pops/pops_inc/inc_1/ritter-en.html)
- VIS, VERBRAUCHERSCHUTZINFORMATIONSSYSTEM BAYERN (2003): Homepage [http://www.vis-ernaeh-rung.bayern.de/\\_de/left/fachinformationen/risiken/stoffe-nonbio/ddt.htm](http://www.vis-ernaeh-rung.bayern.de/_de/left/fachinformationen/risiken/stoffe-nonbio/ddt.htm)
- WANIA, F., MACKAY D. (1996): Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environmental Science & Technology* 30 (9), 390A-396A.
- WELCH R.M., LEVIN W., CONNEY A.H. (1969): Estrogenic action of DDT and its analogs. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 14, 358-367.
- WESTER P.J., CANTON J.H., BISSCHOP A. (1985): Histopathological study of *Poecilia reticulata* (guppy) after long-term  $\beta$ -hexachlorocyclohexane exposure. *Aquat. Toxicol.* 6, 271-296.
- WESTER P.J. & CANTON J.H. (1986): Histopathological study of *Oryzias latipes* (medaka) after long-term  $\beta$ -hexachlorocyclohexane exposure. *Aquat. Toxicol.* 9, 21 - 45.
- ZHOU T.; ROSS D.G.; DEVITO M.J.; CROFTON K.M. (2001): Effects of short-term in vivo exposure to polybrominated diphenyl ethers on thyroid hormones and hepatic enzyme activities in weanling rats. *Toxicol Sci.* 61(1), 76-82.

### Danksagung

Für die Unterstützung bei der Probenahme möchten wir uns bei den Kolleginnen und Kollegen der Referate PS3 und K7, Herrn Heiner Binniker, Herrn Michael Raasch, Herrn Dieter Piechaczek und Frau Dr. Jutta Köhler bedanken.

Frau Christa Büker und Frau Sandra Rössler vom LfU-Zentrallabor danken wir für die tatkräftige Unterstützung bei der Probenaufarbeitung und der Vorbereitung der Probenahmematerialien.

Ein weiterer Dank gilt Frau Irmgard Lachenmair und Herrn Ulrich Waller für die Mitarbeit bei der Entwicklung der GC/MS-Methoden.

Dem Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen möchten wir sehr herzlich für die Finanzierung dieses Projektes danken.



**Bayerisches Landesamt  
für Umweltschutz**

Bürgermeister-Ulrich-Str. 160  
86179 Augsburg  
Telefon 0821/90 71-0  
Telefax 0821/90 71-55 56