



## Ermittlung der städtischen Hintergrundkonzentrationen bromierter Flammschutzmittel in Außenluft

Wolfgang Körner ([wolfgang.koerner@lfu.bayern.de](mailto:wolfgang.koerner@lfu.bayern.de)),

Sabine Kastenhofer ([sabine.kastenhofer@wwa-wm.bayern.de](mailto:sabine.kastenhofer@wwa-wm.bayern.de))

### Zusammenfassung

Von März 2011 bis März 2012 wurden mit zwei Kleinfiltergeräten parallel über jeweils zwei bzw. drei Wochen Luftproben an einer Messstation im städtischen Hintergrund in Augsburg gesammelt und nach Extraktion und flüssigchromatographischer Aufarbeitung mit GC-MS auf unpolare polybromierte Flammschutzmittel analysiert. Neben polybromierten Diphenylethern (PBDE) wurden Decabromdiphenylethan (DBDPE), Hexabromcyclododecan (HBCD), 1,2-Bis[2,4,6-tribromphenoxy]ethan (BTBPE), Hexabrombenzol (HBB), Pentabromtoluol (PBT), Pentabromethylbenzol (PBEB) und Tetrabrom-p-xylyl (p-TBX) bestimmt. Die gemessenen Jahresmittelwerte betragen 2,2 pg/m<sup>3</sup> (DBDPE), 6,9 pg/m<sup>3</sup> (Summe HBCD), 0,22 pg/m<sup>3</sup> (BTBPE), 0,26 pg/m<sup>3</sup> (HBB), 0,06 pg/m<sup>3</sup> (PBEB), 0,60 pg/m<sup>3</sup> (PBT), 0,06 pg/m<sup>3</sup> (p-TBX), 2,1 pg/m<sup>3</sup> (BDE 209) und 1,7 pg/m<sup>3</sup> (Summe BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183).

### Einleitung

Verschiedene anorganische und organische Verbindungen werden Kunststoffen und anderen brennbaren Materialien zugesetzt, um deren Entzündbarkeit herabzusetzen und die Ausbreitung der Flammen zu verzögern. Flammschutzmittel können chemisch an das Polymer gebunden oder – in den meisten Fällen – dem Material additiv zugesetzt werden. Letzteres hat den Nachteil, dass es im Lebenszyklus der Materialien und Produkte zu diffusen Emissionen kommt, vorwiegend aufgrund der Diffusion des Additivs aus den Materialien aufgrund des steilen Konzentrationsgefälles zur umgebenden Luft [1, 2]. Eine mengenmäßig wichtige Gruppe von Flammschutzmitteln sind polybromierte organische Substanzen, die durch Abspaltung von Bromradikalen und Bildung von HBr einen Abbruch der radikalischen Kettenreaktionen von Verbrennungsprozessen bewirken. Rund 75 bromierte Substanzen finden Verwendung als Flammschutzmittel, wobei unpolare Verbindungen ohne OH-, COOH- oder anderen reaktiven Gruppen ausschließlich als Additive verwendet werden können. Aufgrund ihrer Strukturen sind polybromierte Substanzen in der Umwelt i.d.R. sehr stabil und potenziell bioakkumulierbar [3].

Aufgrund ihrer ubiquitären Verbreitung in der Umwelt und der Einstufung als PBT-Stoffe (Persistenz, Bioakkumulation, Toxizität) wurden die seit Anfang der 1970er Jahre in großen Mengen verwendeten polybromierten Diphenylether (PBDE) mittlerweile in der EU in neuen Produkten weitgehend verboten: Seit 2004 dürfen die technischen Gemische der Penta- und Octabromdiphenylether nur noch mit max. 0,1 Gewichtsprozenten in Stoffen und Zubereitungen enthalten sein [4]. 2009 wurden diese Stoffe in die „Stockholm

Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)“ mit dem Ziel der weltweiten Eliminierung von Produktion und Verwendung aufgenommen [5]. Die Richtlinie 2011/65/EG, die die RoHS („Restriction of Hazardous Substances“)-Richtlinie ersetzt, schreibt zudem vor, dass in der EU keine Elektro- und Elektronikgeräte in Verkehr gebracht werden dürfen, die mehr als 0,1 Gewichtsprozent polybromiertes Biphenyl oder PBDE einschließlich DecaBDE enthalten [6]. 2012 wurde DecaBDE als besonders besorgniserregender Stoff auf die Kandidatenliste für eine Zulassungspflicht nach Art. 59 Abs. 1 der REACH-Verordnung gesetzt [7].

Hexabromcyclododecan (HBCD) wird in Gehäusen von Elektro- und Elektronikgeräten, hauptsächlich aber in Wärmedämmmaterialien aus geschäumtem Polystyrol (XPS, EPS) verwendet. HBCD wird als PBT-Stoff bewertet und wurde 2011 als zulassungspflichtiger Stoff in den Anhang XIV der REACH-Verordnung aufgenommen [8]. Deshalb ist seit dem 21.08.2015 in der EU nur noch eine auf fünf Jahre befristete Herstellung und Verwendung von HBCD für Dämmmaterialien aus geschäumtem Polystyrol erlaubt. Im Mai 2013 wurde schließlich mit der Aufnahme in die POP-Konvention ein weltweites Herstellungs- und Anwendungsverbot für HBCD beschlossen [9].

Für alle anderen der zahlreich verwendeten bromierten Flammschutzmittel, die z.T. auch als Ersatzstoffe für PBDE eingesetzt werden, gibt es bisher keine Regulierung, obwohl aufgrund ihrer überwiegenden Verwendung als Additive mit einer permanenten diffusen Freisetzung und mit Persistenz und Anreicherung in der Umwelt zu rechnen ist. Zu diesen „neuen“ bromierten Flammschutzmitteln gehören u.a. Decabromdiphenylethan (DBDPE), 1,2-Bis[2,4,6-tribromphenoxy]ethan (BTBPE), Hexabrombenzol (HBB), Pentabromtoluol (PBT), Pentabromethylbenzol (PBEB) und Tetrabrom-p-xylyl (p-TBX) [3]. Da für Europa die Datenlage zu bromierten Flammschutzmitteln in Luft mit Ausnahme der PBDE bisher dünn ist, die Freisetzung in die Luft aber Voraussetzung für den atmosphärischen Ferntransport und den folgenden Eintrag in Ökosysteme durch Deposition ist, war es Ziel dieser Studie, mit einer geeigneten Probenahme- und Analysemethoden diese Substanzen zusammen mit HBCD und den PBDE über einen längeren Zeitraum in der Luft an einem repräsentativen Standort im städtischen Hintergrund zu messen.

### Methodik

#### Luftprobenahme

Die Luftprobenahme erfolgte parallel mit zwei Kleinfiltergeräten mit U-förmigem Ansaugrohr (Ingenieurbüro Sven Leckel, Berlin) und einer Edelstahlkartusche mit nach unten

gerichteter Öffnung gemäß VDI-Richtlinie 2464 Blatt 3 [10]. Die Kartuschen wurden mit einem Glasfaserfilter (Glass-Microfibre Disc,  $d = 50$  mm, Munktell & Filtrak GmbH, Bärenstein) zur Abscheidung der partikelgebundenen Flammenschutzmittel gefolgt von zwei zylinderförmigen Polyurethanschäumen ( $d = 50$  mm,  $h = 60$  mm, Klaus Ziemer GmbH, Langerwehe) zur Adsorption der in der Gasphase vorliegenden Substanzen bestückt. Auf den dem Filter zugewandten PU-Schaum wurden  $20 \mu\text{L}$  einer Lösung von  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 139 ( $0,5 \text{ ng}/\mu\text{L}$ ) als Probenhormestandard gegeben. Vor Verwendung wurden die Glasfaserfilter im Ultraschallbad zweimal mit Toluol und dann mit Aceton gereinigt, an der Luft getrocknet und für 7 Stunden bei  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  geglüht. Die PU-Schäume wurden durch beschleunigte Lösemittelextraktion (ASE, accelerated solvent extraction) mit Toluol (zwei Durchgänge) und anschließend mit Aceton vorgereinigt.

Die fertigen Probenahmekartuschen wurden in Aluminiumfolie gewickelt und bis zur Ausbringung im Kühlschrank aufbewahrt. Parallel zu zwei Kartuschen wurde eine Feldblindwertprobe aus denselben Materialien vorbereitet. Eine Feldblindwertprobe wird in gleicher Weise wie eine reale Luftprobe gewonnen, jedoch wird keine Luft durch die Kartusche gesaugt. Während der Ausbringung der Probenahmekartuschen wurde die Kartusche der Feldblindwertprobe nur solange der Umgebungsluft ausgesetzt, bis der Kartuschenwechsel an den Sammlern abgeschlossen war. Anschließend wurde die Feldblindwertprobe wieder in Alufolie gewickelt und ebenso wie die genommenen Proben bis zur Extraktion im Kühlschrank aufbewahrt.

Die beiden Kleinfiltergeräte wurden von März 2011 bis März 2012 auf dem Dach der Luftmessstation am Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) im südlichen Stadtgebiet von Augsburg betrieben (s. Abb. 1). Die Messstation befindet sich in einem Wohn-Gewerbe-Mischgebiet, erfasst also die sogenannte städtische Hintergrundbelastung. Die nächste zweispurige, relativ stark befahrene Straße liegt rund  $150 \text{ m}$  entfernt. Die Kleinfiltergeräte wurden im unregelmäßigen Modus betrieben; die durchschnittliche Sammelrate betrug dabei  $2,6 \text{ m}^3/\text{h}$ . Um das von der VDI 2464-3 für PBDE empfohlene Luftvolumen von  $1000$  bis  $3000 \text{ m}^3$  und dadurch ausreichend niedrige Bestimmungsgrenzen zu erreichen, wurde eine entsprechend lange Probenahmedauer gewählt. Aufgrund der Feinstaubbelegung der Filter sollen aber 21 Tage nicht überschritten werden. Deshalb wurden zwei Zwei-Wochen- und im Anschluss zwei Drei-Wochen-Proben genommen. Die beiden Proben jedes Sammlers wurden im Labor zu einer Fünf-Wochen-Sammelprobe vereinigt. Das im Fünf-Wochen-Zeitraum gesammelte Luftvolumen lag zwischen  $960$  und  $3900 \text{ m}^3$ .



**Abbildung 1:** Luftmessstation Augsburg LfU. Die zwei Kleinfiltergeräte für die Luftprobenahme zur Bestimmung bromierter Flammenschutzmittel befinden sich im roten Kreis.

### Probenaufarbeitung

Die Extraktion der PU-Schäume und Glasfaserfilter erfolgte mittels beschleunigter Lösemittelextraktion (ASE 300, Dionex). Dabei wurden vier PU-Schäume und zwei Glasfaserfilter zusammen in einer  $100 \text{ mL}$  Extraktionszelle extrahiert. Der Probe wurden folgende  $^{13}\text{C}$ -markierten Flammenschutzmittel als interne Quantifizierungsstandards zugegeben:  $^{13}\text{C}_{12}$ - $\gamma$ -HBCD,  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209,  $^{13}\text{C}_6$ -HBB,  $^{13}\text{C}_{12}$ -BTBPE und  $^{13}\text{C}_{14}$ -DBDPE. Als Extraktionsmittel wurde Aceton und n-Hexan im Verhältnis  $1:1$  (V:V) verwendet. Die Extraktion erfolgte bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $100 \text{ bar}$  durch 5 statische Zyklen á  $5 \text{ Min}$ .

Reinigung und Fraktionierung der Extrakte erfolgte nach dem in Abb. 2 dargestellten Schema [11]. In der PBDE-Fraktion, welche die meisten anderen bromierten Substanzen enthält, sind auch das chlorierte Flammenschutzmittel Dechlorane Plus und verwandte Dechlorane zu finden [12]. Am Ende wurden die beiden flammenschutzmittelhaltigen Fraktionen im Vakuumkonzentrator auf ca.  $30 \mu\text{L}$  eingeeengt und jeweils  $20 \mu\text{L}$  einer Lösung von  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138 ( $0,5 \text{ ng}/\mu\text{L}$ ) als Wiederfindungsstandard zugegeben.

### GC-MS-Analytik

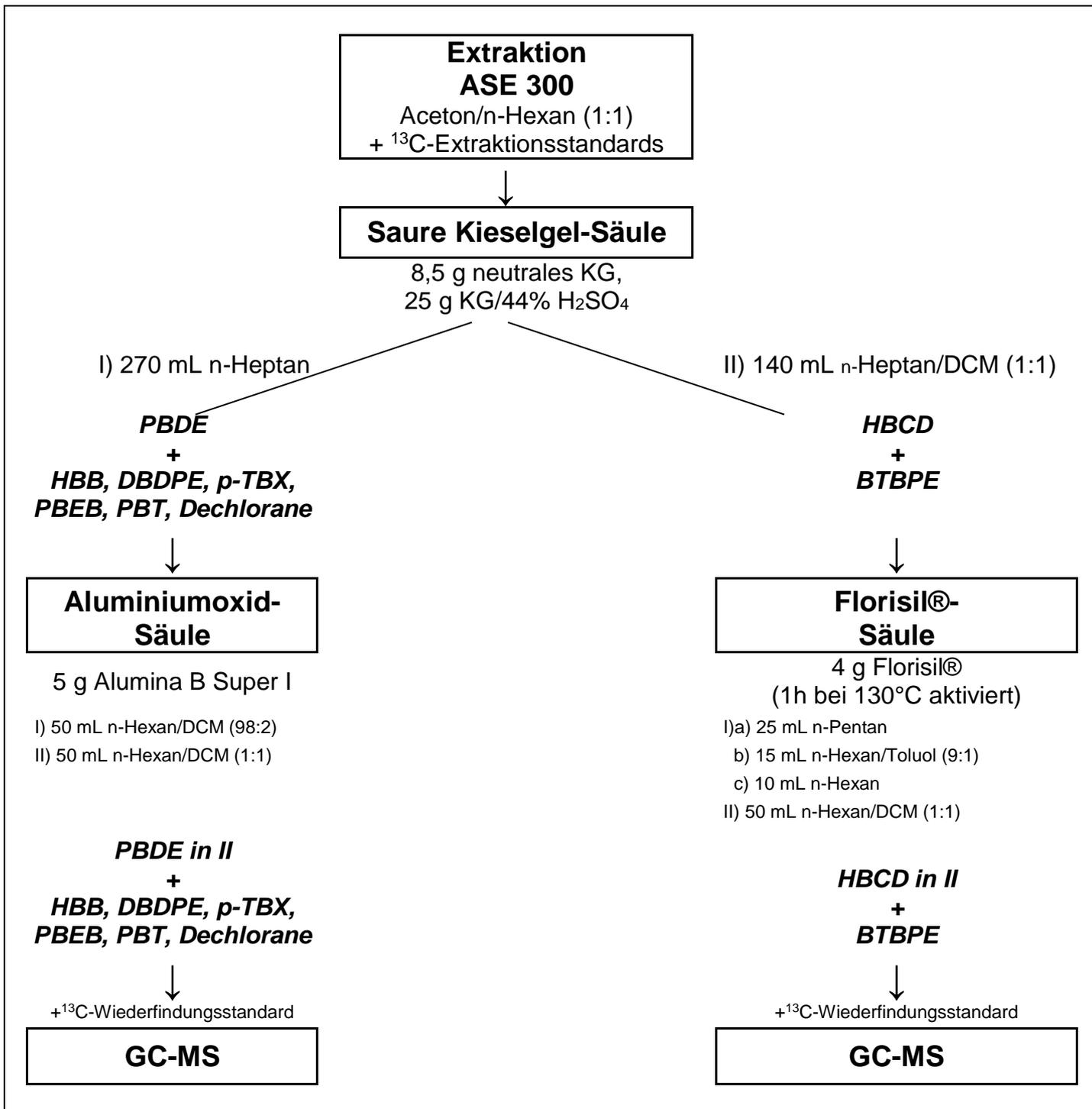
Die Analytik beider Fraktionen der bromierten Flammenschutzmittel erfolgte mit Gaschromatographie gekoppelt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Trace-GC mit PTV-Injektor gekoppelt mit DSQ II-MS, Thermo Fisher Scientific). Als Trennsäule wurde eine kurze unpolare SLB-5ms-Säule mit dünnem Film verwendet (Länge  $15 \text{ m}$ , Innendurchmesser  $0,25 \text{ mm}$ , Filmdicke  $0,1 \mu\text{m}$ , Supelco). Die Injektion der Proben erfolgte mit einem pulsierenden Druckstoß bei einer Starttemperatur des PTV-Injektors von  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Transfertemperatur von  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einem schnellen Säulofentemperaturprogramm (BDE 209 eluiert bei  $16,8 \text{ Min.}$  und DBDPE bei  $19,4 \text{ Min.}$ ), um die thermische Zersetzung insbesondere der hochbromierten Substanzen während der Analyse zu minimieren [13]. Das MS wurde im SIM-Modus (selected ion monitoring) betrieben. Pro Substanz wurden die beiden intensivsten Massen des Molekülions bzw. eines

# Originalbeiträge

intensiven Fragmentions registriert. Details zu den GC- und MS-Bedingungen finden sich in [11].

Die Quantifizierung erfolgte über die internen analogen <sup>13</sup>C-markierten Standards unter Verwendung der aktuellen Responsefaktoren, die mit einer Dreifachkalibrierung bestimmt wurden. Die drei bromierten Benzolderivate wurden über <sup>13</sup>C<sub>6</sub>-HBB quantifiziert. Als Bestimmungsgrenze (BG)

wurde das Zehnfache der Höhe des mittleren Rauschens der jeweiligen zur Quantifizierung verwendeten Massenspur bei jeder Messung ermittelt. Im Falle eines quantifizierbaren Blindwertes in der zugehörigen Feldblindwertprobe wurde gemäß VDI 2464-3 [10] das Doppelte des Feldblindwertes als BG angegeben.



DCM = Dichlormethan

**Abbildung 2:** Probenaufarbeitungsschema für die Analytik von unpolaren bromierten Flammschutzmitteln in Luftproben [11]

## Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der bromierten Flammschutzmittel in der Luft im städtischen Hintergrund von Augsburg sind in Tab. 1 für den Zeitraum 23.03.2011 – 21.03.2012 zusammengefasst.

Die Abb. 3a und b zeigen den Jahresverlauf der einzelnen Substanzen.

**Tabelle 1:** Zusammenfassung der Ergebnisse der bromierten Flammschutzmittel an der Luftmesstation Augsburg LfU (Doppelbestimmungen für 10 Fünf-Wochen-Zeiträume)

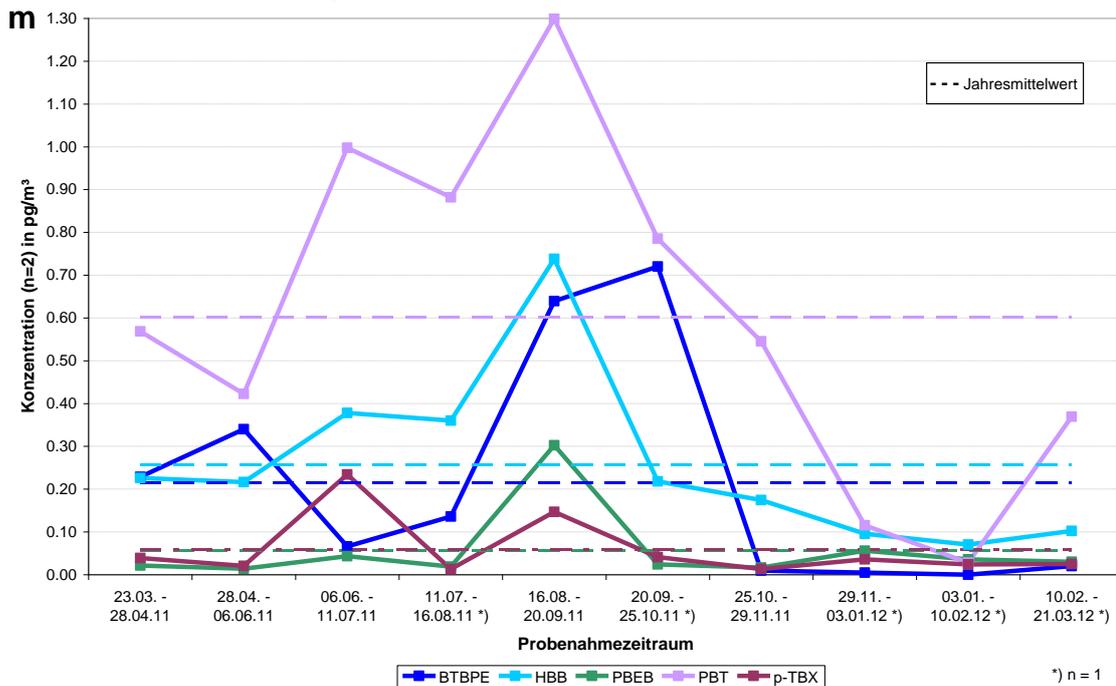
n = 15 <sup>1)</sup>	Minimum [pg/m <sup>3</sup> ]	Maximum [pg/m <sup>3</sup> ]	Jahresmittelwert <sup>2)</sup> [pg/m <sup>3</sup> ]	Anzahl > BG
Σ HBCD	2,6	13	6,9	14 <sup>4)</sup>
BTBPE	< 0,01	0,24	0,22	4 <sup>4)</sup>
HBB	0,07	0,75	0,26	15
PBEB	< 0,01	0,35	0,06	3
PBT	< 0,06	1,3	0,60	14
p-TBX	< 0,02	0,29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

<sup>1)</sup>Anzahl der analysierten Einzelproben

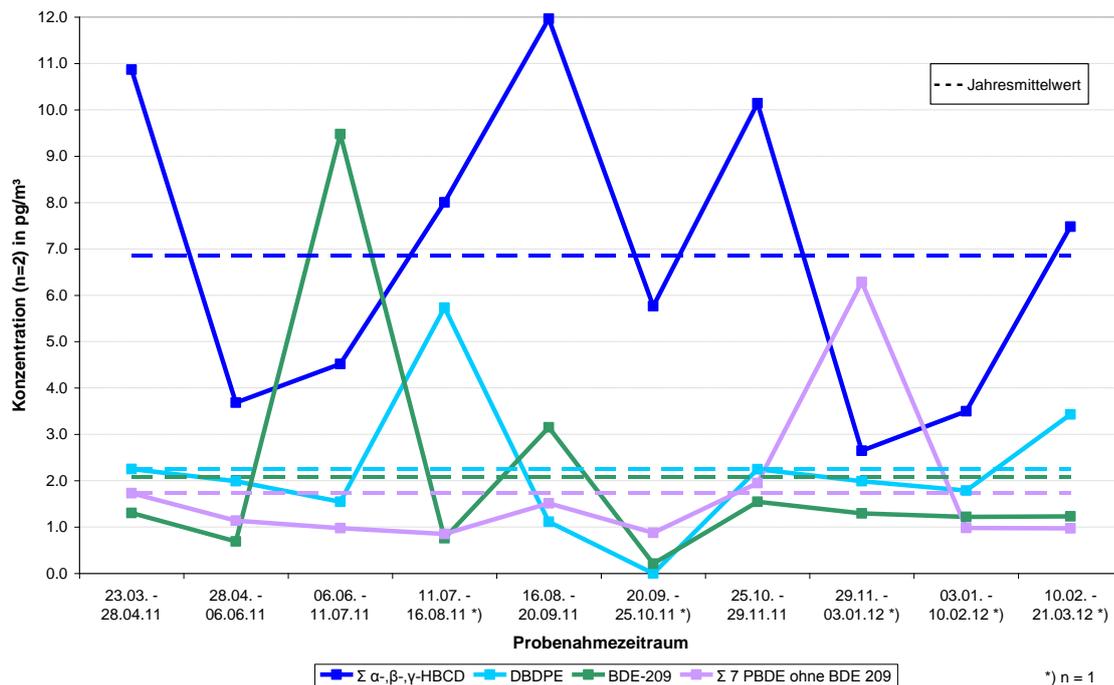
<sup>2)</sup> Werte < BG gingen mit dem halben Wert der BG in die Berechnung ein

<sup>3)</sup> BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183

<sup>4)</sup> Eine Probe war wegen Interferenzen nicht auswertbar



**Abbildung 3a:** Jahresverlauf der Konzentrationen und berechneter Jahresmittelwert [pg/m<sup>3</sup>] von BTBPE, HBB, PBEB, PBT und p-TBX in Außenluft (Luftmesstation Augsburg LfU)



**Abbildung 3b:** Jahresverlauf der Konzentrationen und berechneter Jahresmittelwert [pg/m³] von HBCD, DBDPE, BDE-209 und 7 weiteren BDE-Kongeneren in Außenluft an der Luftmesstation Augsburg LfU

Bei den bromierten Substanzen mit kleinerer Molmasse wie den bromierten Benzolderivaten, also den etwas flüchtigeren Stoffen, ist überwiegend ein klarer jahreszeitlicher Unterschied erkennbar (Abb. 3a): Im Sommer sind die Konzentrationen in der Luft höher als im Winter. Dieser letztlich temperaturabhängige Konzentrationsverlauf ist ähnlich wie für die Polychlorierten Biphenyle [14, 15]. Erklärbar ist dieses Verhalten dadurch, dass durch Erwärmung der additivhaltigen Materialien sowohl durch höhere Umgebungstemperaturen als auch durch direkte Sonneneinstrahlung die temperaturabhängige Diffusion der Additive aus den Materialien in die Umgebungsluft beschleunigt wird. Bei den hoch bromierten Stoffen wie DecaBDE und DBDPE, die aufgrund ihrer hohen Molmasse extrem schwerflüchtig sind, ist hingegen kein jahreszeitlicher Trend der Gehalte in Außenluft erkennbar (Abb. 3b).

Die Mehrzahl der untersuchten Substanzen war zumindest in zwei Dritteln der Proben quantifizierbar. Lediglich BTBPE, p-TBX und PEBB wurden nur in 4 bzw. 3 von 15 Proben gefunden. Die Luftkonzentrationen aller untersuchten bromierten Flammenschutzmittel lagen jeweils im unteren pg/m³-Bereich. Während dies bei den bromierten Benzolderivaten wahrscheinlich auf einer geringen Freisetzung in die Atmosphäre aufgrund der begrenzten Verwendung beruht, sind bei den anderen Substanzen, insbesondere den hochbromierten DBDPE und DecaBDE, ihre sehr niedrigen Dampfdrücke die Ursache für geringe Diffusionsraten aus Materialien. Die höchste mittlere Konzentration wurde mit 6,9 pg/m³ für HBCD (Summe aller Isomere) gefunden. Die HBCD-Gesamtgehalte

in der Luft liegen im gleichen Bereich wie die Einzelkonzentrationen der mittel- und hochchlorierten Kongenere der Indikator-PCB (PCB 101, 138, 153 und 180), die von 2002 bis 2004 an einem Standort in Augsburg gemessen wurden, der nur knapp einen Kilometer von der Luftmesstation dieser Studie entfernt liegt [14]. Die Konzentrationen von DBDPE und DecaBDE liegen jeweils um etwa den Faktor drei niedriger.

Bemerkenswert ist, dass die mittlere Luftkonzentration des DecaBDE mit 2,1 pg/m³ praktisch genauso hoch ist wie die von DBDPE (2,2 pg/m³), das seit den 1990er Jahren zunehmend als Ersatzstoff für DecaBDE eingesetzt wird. Diese Resultate zeigen, dass DBDPE mittlerweile im ähnlichen Ausmaß in die Atmosphäre freigesetzt wird wie DecaBDE. So wurde DBDPE in allen untersuchten 33 Klärschlammproben aus bayerischen Kläranlagen aus den Jahren 2008 und 2009 im mittleren µg/kg-Bereich gefunden, was offensichtlich überwiegend eine Folge des diffusen Eintrags in die Umwelt ist [16]. Die in den beiden Proben aus dem Zeitraum 23.03. - 28.04.2011 gemessenen relativ hohen HBCD-Konzentrationen stehen wahrscheinlich mit dem Anbringen eines Wärmeverbundsystems aus geschäumtem, HBCD-haltigen Polystyrol in direkter Nachbarschaft des LfU-Geländes in diesem Zeitraum im Zusammenhang. 2011 wurden weltweit noch mindestens 30.000 t HBCD produziert [17].

Immissionsrichtwerte gibt es bisher für keine der untersuchten Substanzen und auch nicht für andere halogenierte Flammenschutzmittel (abgesehen von den seit 1989 verbotenen PCB),

so dass nur im Rahmen der Stockholmer POP-Konvention Monitoringpflichten für PBDE (ohne DecaBDE) und HBCD in Luft bestehen. In der Literatur sind deshalb zu bromierten Flammschutzmitteln in Luft meist nur Daten aus Forschungsprojekten zu finden. In der Nähe der großen Seen wurden in den USA 2005-2006 Luftproben aus zwei städtischen, zwei ländlichen und einem entlegenen Gebiet mit High Volume-Sammlern genommen (alle 12 Tage für jeweils 24 Stunden) und auf DBDPE, BTBPE und PBDE untersucht. Die Substanzen wurden an allen fünf Orten gefunden mit den höchsten mittleren Konzentrationen in den städtischen Gebieten. Die mittleren BTBPE-Gehalte lagen zwischen 0,5 und 1,2  $\text{pg}/\text{m}^3$  und somit höher als in dieser Studie, was möglicherweise eine Folge der BTBPE-Produktion in den USA von 1986 bis 1994 ist [18]. Die DBDPE-Konzentrationen waren höher als die für BTBPE, mit Mittelwerten von 1,0 bis 22  $\text{pg}/\text{m}^3$ . Für die beiden städtischen Messorte lagen die DBDPE-Gehalte höher, als im städtischen Hintergrund in Augsburg gemessen wurde. 2008 und 2009 wurden an den gleichen Orten Luftproben genommen und auf bromierte Benzolderivate untersucht. Die mit durchschnittlich 3,7  $\text{pg}/\text{m}^3$  höchste Konzentration wies HBB auf. Auch PBEB (1,0  $\text{pg}/\text{m}^3$ ), p-TBX (0,36  $\text{pg}/\text{m}^3$ ) und PBT (0,33  $\text{pg}/\text{m}^3$ ) waren nachweisbar [19]. Somit lagen für drei der vier bromierten Benzolderivate die Luftkonzentrationen im Gebiet der Großen Seen etwa eine Größenordnung höher als in dieser Studie gemessen wurde; lediglich die PBT-Gehalte lagen in Augsburg höher.

Im Jahr 2008 wurden an Deck eines Schiffes auf dem Atlantik und in der Antarktis Luftproben genommen und u.a. auf HBB und PBT analysiert. Die mittlere HBB-Konzentration lag mit 0,92  $\text{pg}/\text{m}^3$  mehr als dreimal so hoch wie die am LfU Augsburg gefundene mittlere Konzentration von 0,26  $\text{pg}/\text{m}^3$ . Der durchschnittliche PBT-Gehalt hingegen war mit 0,01  $\text{pg}/\text{m}^3$  deutlich niedriger als der in Augsburg gemessene Mittelwert von 0,60  $\text{pg}/\text{m}^3$  [20]. Vergleichsweise niedrige HBB-Konzentrationen wurden auch in Klärschlammproben aus bayerischen Kläranlagen gefunden [16]. Von Juni bis September 2010 wurden an Deck eines Schiffes zwischen Ostchinesischer See und Hocharktik High Volume-Sammler betrieben. PBT (0,10 – 4,5  $\text{pg}/\text{m}^3$ ) und HBB (0,10 – 5,9  $\text{pg}/\text{m}^3$ ) wurden in allen 17 Proben nachgewiesen, BTBPE (max. 1,6  $\text{pg}/\text{m}^3$ ) hingegen nur vereinzelt. Potenzielle Quellen für PBT und HBB sind ein Produktionsstandort in China (600 t/a) und der Einsatz von HBB in Japan (2001: 350 t/a) [21].

## Fazit

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

Hinweise auf die Folgen des nachgewiesenen atmosphärischen Vorkommens bromierter Flammschutzmittel ergaben Analysen von Rückstellproben der oberen Bodenhorizonte aus dem Bergwald des Nationalparks Berchtesgaden aus dem Jahr 2009: DBDPE und HBCD waren in der Humusschicht und in der Streuauflage - ebenso wie DecaBDE und die Summe der anderen PBDE - jeweils im oberen  $\text{ng}/\text{kg}$ -Bereich bezogen auf Trockenmasse vorhanden (HBCD z. T. sogar höher) [22], was nur ein Resultat des seit Jahren andauernden atmosphärischen Ferntransports und depositionsbedingten Eintrags in dieses Ökosystem sein kann. Die Konzentrationen von BTBPE lagen etwa eine Größenordnung niedriger, während HBB nur vereinzelt und die drei bromierten Benzolderivate nicht nachweisbar waren.

Seit kurzem wird am Bayerischen LfU die Messung von unpolaren bromierten Flammschutzmitteln in Umweltproben mit GC-MS/MS an Stelle der GC-MS durchgeführt. Dadurch können auch bei Luftproben störende Interferenzen eliminiert und somit Spezifität und Empfindlichkeit gesteigert werden. In der Konsequenz könnte künftig das für die Analytik notwendige Luftvolumen reduziert und dadurch die zeitliche Auflösung der Messungen erhöht werden.

## Danksagung

Wir danken Frau Marion Knoll für die Probenaufarbeitung und Frau Irene Mayr für die sorgfältige Reinigung aller für die Probenaufarbeitung erforderlichen Glasgeräte und Materialien. Dank auch an die Kollegen vom LfU-Referat 24 für ihre Unterstützung bei den Probenahmen. Dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz wird für die Finanzierung des Forschungsvorhabens „Emerging Pollutants in Luft“, in dessen Rahmen diese Messungen durchgeführt wurden, gedankt.

## Literatur

- [1] European Flame Retardants Association (EFRA). What are Flame Retardants? <http://www.cefic-efra.com/index.php/de/flame-retardants-de> (30.08.2015)
- [2] Umweltbundesamt (UBA). Presseinformation Nr. 20/2008: Bromierte Flammschutzmittel: Schutzengel mit schlechten Eigenschaften? Dessau-Roßlau, 31.03.2008 <http://www.umweltbundesamt.de/presse/presseinformationen/bromierte-flammschutzmittel-schutzengel-schlechten>
- [3] A. Covaci, S. Harrad, M. A.-E. Abdallah, N. Ali, R. J. Law, D. Herzke, C. A. de Wit 2011. Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour. *Environ. Intern.* 37, 532-556
- [4] Richtlinie 2003/11/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 6. Februar 2003 zur 24. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Pentabromdiphenylether, Octabromdiphenylether). <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:042:0045:0046:DE:PDF>

- [5] Umweltbundesamt (UBA). Stockholm-Konvention, 27.02.2015  
<http://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-management/stockholm-konvention>
- [6] Richtlinie 2011/65/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:174:0088:0110:DE:PDF>
- [7] Candidate List for authorisation updated with fifty-four new substances of very high concern (SVHCs)  
[http://www.echa.europa.eu/view-article/-/journal\\_content/b5d76d7f-7b28-4081-bd5c-9500e01e1ab2](http://www.echa.europa.eu/view-article/-/journal_content/b5d76d7f-7b28-4081-bd5c-9500e01e1ab2)
- [8] Chemikalien (REACH): Sechs gefährliche Stoffe werden von EU schrittweise verboten IP/11/196. Brüssel, 17.02.2011  
<http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=IP/11/196&format=HTML&aged=1&language=DE&guiLanguage=en>
- [9] Umweltbundesamt (UBA). Presseinformation Nr. 23/2013: Weltweites „Aus“ für Flammschutzmittel HBCD. Dessau-Roßlau, 08.05.2013  
<http://www.umweltbundesamt.de/presse/presseinformationen/weltweites-aus-fuer-flammschutzmittel-hbcd>
- [10] VDI-Richtlinie 2464 Blatt 3: Messen von Immissionen - Messen von Innenraumluft - Messen von polybromierten Diphenylethern, Hexabromcyclododecan und Hexabrombenzol. Beuth-Verlag, Berlin, 2012
- [11] Bayerisches Landesamt für Umwelt 2012. Medienübergreifende Umweltanalytik verschiedener persistenter polybromierter Flammschutzmittel. Augsburg, [www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu\\_all\\_00109.htm](http://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu_all_00109.htm)
- [12] D.L.M. Ripperger 2012. Dechlorane in der Umwelt – Untersuchungen zu Quellen, atmosphärischer Verbreitung und Akkumulation in Bayern. Diplomarbeit, Universität Trier / Bayerisches Landesamt für Umwelt
- [13] A. Schütz 2004. Bestimmung polybromierter Diphenylether (PBDE) in Umweltproben unter besonderer Berücksichtigung des DecaBDE. Diplomarbeit, Universität Ulm / Bayerisches Landesamt für Umwelt
- [14] Bayerisches Landesamt für Umwelt 2006. Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern. [http://www.lfu.bayern.de/analytik\\_stoffe/forschung\\_und\\_projekte/ermittlung\\_immissionsbelastung/index.htm](http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/forschung_und_projekte/ermittlung_immissionsbelastung/index.htm)
- [15] W. Körner 2005. Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (PCB) in der Umwelt. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 5, 116-121.
- [16] W. Körner, D. Huber, A. Wanner, G. Hübner, M. Gierig, D. Ripperger, K. Fischer 2011. Novel Brominated Flame Retardants and Dechlorane Plus in Sewage Sludge in the State of Bavaria, Germany. Organohalogen Compounds 73, 428-431. [www.dioxin20xx.org](http://www.dioxin20xx.org)
- [17] R. Ahrens 2013. UN: Verbot für Flammschutzmittel HBCD ab 2014. VDI-Nachrichten. <http://www.vdi-nachrichten.com/content/UN-Verbot-fuer-Flammschutzmittel-HBCD-ab-2014/64079/1>
- [18] M. Venier and R.A. Hites 2008. Flame retardants in the atmosphere near the Great Lakes. Environ. Sci. Technol 42, 4745-4751.
- [19] M. Venier, Y. Ma, A. Salamova, R.A. Hites 2011. Alternative flame retardants in the atmosphere near the Great Lakes. DIOXIN 2011, abstract no. 1403, Organohalogen Compounds 73, [www.dioxin20xx.org](http://www.dioxin20xx.org)
- [20] Z. Xie, A. Möller, L. Ahrens, R. Sturm, R. Ebinghaus 2011. Brominated flame retardants in seawater and atmosphere of the Atlantic and the Southern Ocean. Environ. Sci. Technol. 45, 1820-1826.
- [21] A. Möller, Z. Xie, M. Cai, G. Zhong, P. Huang, M. Cai, R. Sturm, J. He, R. Ebinghaus 2011. Polybrominated diphenyl ethers vs alternate brominated flame retardants and dechloranes from East Asia to the Arctic. Environ. Sci. Technol. 45, 6793-6799.
- [22] A.M. Wallner 2012. Spurenanalytische Untersuchungen zu Quellen und Verbleib neuer bromierter Flammschutzmittel in der terrestrischen Umwelt. Diplomarbeit Fachhochschule NTA Prof. Dr. Grübler gGmbH Isny / Bayerisches Landesamt für Umwelt..

## Korrespondenzadresse

PD Dr. Wolfgang Körner  
Bayerisches Landesamt für Umwelt  
Referat 74 - Organische Analytik  
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160  
86179 Augsburg  
E-Mail: [wolfgang.koerner@lfu.bayern.de](mailto:wolfgang.koerner@lfu.bayern.de)