



## Screening nach bromierten Flammschutzmitteln und anderen persistenten organischen Verbindungen in Filterschlämmen aus der Trinkwasseraufbereitung am Bodensee

M. Petri ([dr.michael.petri@bodensee-wasserversorgung](mailto:dr.michael.petri@bodensee-wasserversorgung)), C. Mosbach ([christian.mosbach@bodensee-wasserversorgung.de](mailto:christian.mosbach@bodensee-wasserversorgung.de)), M. Bauer ([manuela.bauer@bodensee-wasserversorgung.de](mailto:manuela.bauer@bodensee-wasserversorgung.de)), R. Schick ([dr.roland.schick@bodensee-wasserversorgung.de](mailto:dr.roland.schick@bodensee-wasserversorgung.de))

Bodensee-Wasserversorgung, Qualitätssicherungs- und Forschungslabor, Sipplingen

### Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Schlämme aus der Trinkwasseraufbereitung der Bodensee-Wasserversorgung aus den Jahren 1999 bis 2021 auf verschiedene bromierte Flammschutzmittel und andere persistente organische Spurenstoffe untersucht. Dazu wurden die getrockneten Schlämme über Ultraschall-extraktion und Clean-Up aufbereitet und mittels APGC-HRMS analysiert. In den Wasserwerksschlämmen aus der Trinkwasseraufbereitung konnten verschiedene PBDEs nachgewiesen werden. BDE-209 wurde in Konzentrationen von bis zu 714 ng/g Trockenschlamm nachgewiesen. Es wurden auch andere persistente organische Spurenstoffe wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und polychlorierte Biphenyle qualitativ nachgewiesen.

### Einleitung

Bromierte Flammschutzmittel werden in vielen Produkten und Gebrauchsgegenständen eingesetzt (z.B. Wärmedämmmaterialien, Leiterplatten, Thermoplaste, Haushaltsgeräte, Textilien und Schaumstoffe). Es gibt eine große Anzahl an verschiedenen bromierten Flammschutzmitteln. Die bekanntesten sind die polybromierten Diphenylether (PBDE) und die polybromierten Biphenyle (PBB). Die PBDEs und PBBs sind mittlerweile verboten, werden aber durch neue bromierte Verbindungen ersetzt [1, 2] (Tabelle 1). Durch die Produktion, Nutzung und Entsorgung gelangen die bromierte Flammschutzmittel in die Umwelt und haben sich ubiquitär verteilt. Die Substanzen sind sehr persistent und reichern sich in der Nahrungskette u.a. von aquatischen Lebewesen an. Bromierte Flammschutzmittel sind meistens sehr unpolar und adsorbieren in wässrigen Medien sehr gut an Partikeln und Sedimenten. Bei der Wasseraufbereitung aus Oberflächenwasser werden Partikel z.B. durch Flockungs- und Filtrationsverfahren sehr gut entfernt, so dass im aufbereiteten Trinkwasser auch keine unpolaren bromierten Flammschutzmittel nachweisbar sind. In dieser Studie sollte untersucht werden, inwieweit die verbotenen PBDEs und einige der neueren bromhaltigen Ersatzstoffe in den Schlämmen aus der Trinkwasseraufbereitung am Bodensee nachweisbar sind.

### Trinkwassergewinnung und -verteilung

Der Bodensee ist einer der größten Trinkwasserspeicher in Europa und versorgt über fünf Millionen Menschen mit Trinkwasser. Die Bodensee-Wasserversorgung entnimmt das Roh-

wasser aus einer Tiefe von 60m und bereitet es in der Förder- und Aufbereitungsanlage „Sipplinger Berg“ mittels Mikro-siebung, Ozonung und Sandschnellfiltration zu Trinkwasser auf. Das aufbereitete Trinkwasser wird über ein Leitungssystem von über 1700 km bis in den nördlichsten Bereich von Baden-Württemberg verteilt und an die Mitgliedsgemeinden und -verbände übergeben, die es dann an die Verbraucher verteilen.

### Generelle Vorgehensweise

Die Untersuchung der Filterschlämme aus der Wasseraufbereitung basiert auf einer ultraschall-unterstützten Extraktion der bromierten Flammschutzmittel und einem anschließenden Clean-up. Für die gaschromatographische-massenspektrometrische Analyse wird ein hochauflösender Quadrupol-Flugzeitmassenspektrometer (QTOF-MS) mit einer chemischen Ionisation bei Atmosphärendruck (APGC) eingesetzt. Die chemische Ionisation bei Atmosphärendruck ist eine sehr milde Ionisierung [3], so dass das Molekülion der meisten Analyten in hoher Intensität detektiert werden kann, was für eine eindeutige Identifizierung von großem Vorteil ist. Zusätzlich können auch Fragmentspektren aufgenommen werden, die bei einer Identifizierung und Bestätigung von Analyten große Hilfe leisten können. Mit dem verwendeten APGC-QTOF-MS kann in einem analytischen Lauf eine quantitative Zielkomponenten-Analyse mit einem Suspect- und/oder Non-target-Screening miteinander verbunden werden [4-8].

**Tabelle 1:** Untersuchte bromierte Flammschutzmittel mit Retentionszeit der APGC-HRMS

Verbindung	Abkürzung	Summenformel	CAS
<i>Polybromierte Diphenylether</i>			
	<i>PBDE</i>		
2,4,4'-Tribromdiphenylether	BDE-28	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub> O	41318-75-6
2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether	BDE-47	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	5436-43-1
2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether	BDE-99	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	60348-60-9
2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether	BDE-100	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	189084-64-8
2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether	BDE-153	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	68631-49-2
2,2',4,4',5,6'-Hexabromdiphenylether	BDE-154	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	207122-15-4
2,2',3,4,4',5',6-Heptabromdiphenylether	BDE-183	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> O	207122-16-5
Decabromdiphenylether	BDE-209	C <sub>12</sub> Br <sub>10</sub> O	1163-19-5
<i>Polybromierte Biphenyle</i>			
	<i>PBB</i>		
2-Brombiphenyl	PBB-1	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Br	2052-07-5
2,4-Dibrombiphenyl	PBB-7	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>	53592-10-2
2,6-Dibrombiphenyl	PBB-10	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>	59080-32-9
4,4'-Dibrombiphenyl	PBB-15	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>	92-86-4
2,3',5-Tribrombiphenyl	PBB-26	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub>	59080-35-2
2,4,6-Tribrombiphenyl	PBB-30	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub>	59080-33-0
2,2',5,5'-Tetrabrombiphenyl	PBB-52	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub>	59080-37-4
2,2',4,5',6-Pentabrombiphenyl	PBB-103	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub>	59080-39-6
Decabromobiphenyl	PBB-209	C <sub>12</sub> Br <sub>10</sub>	13654-09-6
<i>Andere Flammschutzmittel</i>			
2-Bromallyl-2,4,6-tribromphenylether	BATE	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	99717-56-3
Pentabromtoluol	PBT	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>5</sub>	87-83-2
Pentabrommethylbenzol	PBEB	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub>	85-22-3
2,3-Dibrompropyl-2,4,6-tribromphenylether	DPTE	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>10</sub> O	35109-60-5
Hexabrombenzol	HBB	C <sub>6</sub> Br <sub>6</sub>	87-82-1
2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabrombenzoat	EHTBB	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>4</sub> O	483658-27-7
1,2-Bis-(2,4,6-tribromphenoxy)-ethan	BTBPE	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	37853-59-1
Decabromdiphenylethan	DBDPE	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>10</sub>	84852-53-9

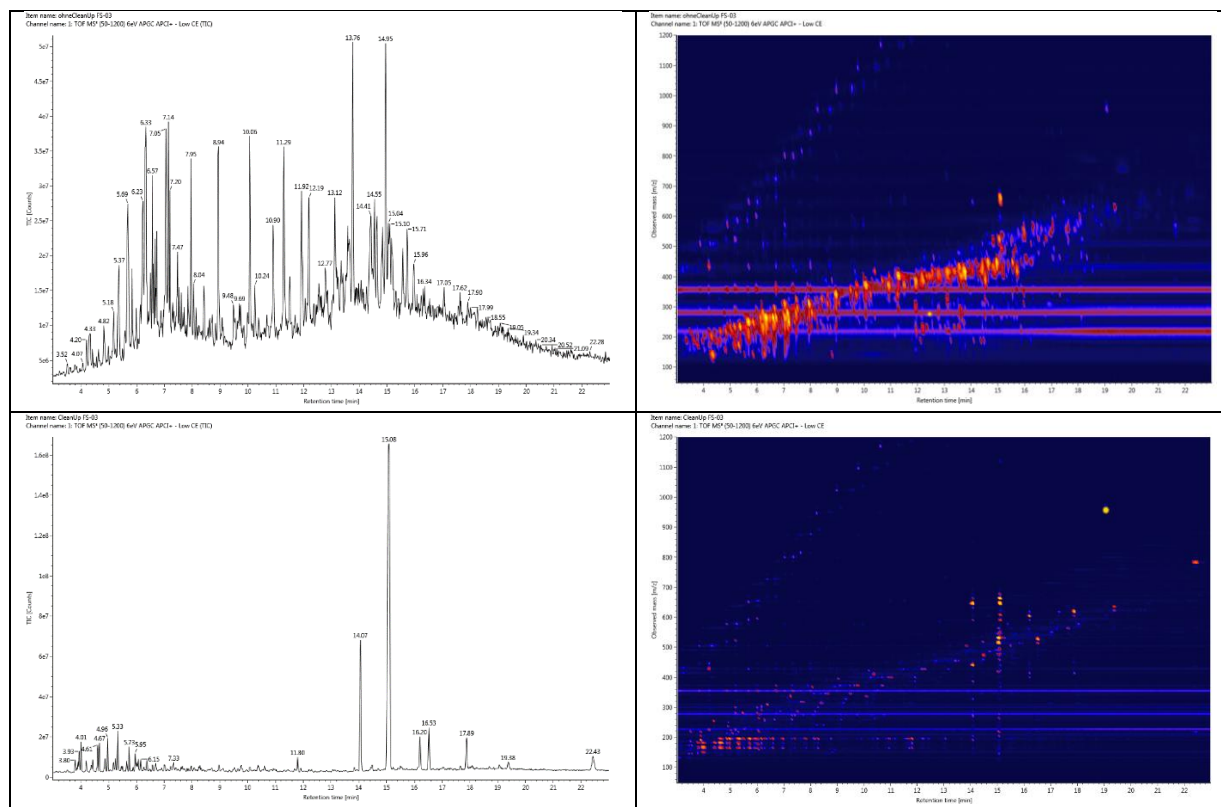
**Analysenmethode**

Die Sandschnellfilter der Bodensee-Wasserversorgung werden regelmäßig durch Rückspülungen gereinigt. Aus den Jahren 1999 bis 2021 wurden Filterschlämme aus der Reinigung gesammelt und untersucht. Die bromierten Flammschutzmittel wurden über eine Ultraschallextraktion aus den Filterschlämmen gelöst. Nach einem Clean-Up wurden die Extrakte mittels Gaschromatographie und hochauflösender Massenspektrometrie (GC-HRMS) analysiert.

**Extraktion**

1g getrockneter Filterschlamm werden in ein Zentrifugenglas eingewogen (15 mL, Glas mit Schraubdeckel). Es wird ein

interner Standard aus <sup>13</sup>C-markierten bromierten Flammschutzmitteln zugegeben. Im Ultraschall werden die Filterschlämme mit 3 mL n-Hexan/Aceton (v/v 3/1) versetzt und für 5 min extrahiert. Zur Phasentrennung werden die Proben für 15 min bei 2500 rpm zentrifugiert und der Überstand in ein Sammelgefäß überführt. Die Ultraschallextraktion wird insgesamt dreimal wiederholt. Die vereinigten Überstände werden mit Stickstoff bei 45°C auf ca. 1 mL eingeeengt. Die eingeeengten Extrakte müssen vor der GC-HRMS-Analyse mit einem Clean-Up gereinigt werden.



**Abb.1:** Totalionenchromatogramme (TIC) und 3D-Viewer-Ansichten in UNIFI eines Filterschlammextraktes (FS-03 von 2003) mit (untere Abbildungen) und ohne (obere Abbildungen) Clean-Up.

## Clean-Up

Das Clean-Up erfolgt in Anlehnung an die DIN EN ISO 22032:2009-06 [9]. Eine 6 mL-Säule wird mit 1g Kieselgel/AgNO<sub>3</sub> (unten), 1g Kieselgel/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mittig) und 1g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (oben) gefüllt. Die Füllung wird mit 10 mL n-Heptan konditioniert. Der Extrakt wird vollständig aufgegeben. Das Extrakt-Gefäß wird mit 2 mL Toluol gespült und ebenfalls auf die Säule gegeben. Es wird viermal mit je 3 mL n-Heptan eluiert und das gesamte Eluat in einem Sammelgefäß auffangen. Dem farblosen Eluat wird der Injektions-Standard zugeben. Bei 45°C mit Stickstoff wird der aufbereitete Extrakt auf 1 mL eingedunstet und in ein braunes GC-Vial mit Schraubkappe überführt. Der Extrakt kann bei 2-8°C bis zu 4 Wochen gelagert werden.

## GC-HRMS-Analyse

Die Extrakte werden mittels APGC-HRMS analysiert. GC: 7890B mit Autosampler (Fa. Agilent, Waldbronn), HRMS: Xevo-G2 XS-QToF-MS mit APGC-2 (Fa. Waters, Eschborn). Als chromatographische Säule wird eine Rtx-1614, 15m x 0,25 mm x 0,1 µm (Fa. Restek, Homburg) verwendet. Ofen: 75°C (1 min halten), auf 210°C mit 21°C/min, auf 310°C mit 9°C/min (5 min halten). Als Trägergas wird Helium 5.0 mit einem Volumenstrom von 3mL/min verwendet. Es werden 2 µL Extrakt bei 280°C im pulsed-split-splitless-Modus injiziert. Der Ausgang der GC-Säule wird über eine unbeschichtete und deaktivierte Säule als Transferline (0,25 mm) mit der APGC als Ionisierungsquelle verbunden (Temperatur 300°C, AUX-Gas-Flow 100 mL/min). Die Ionisierung erfolgt in der APGC-Quelle

(Temperatur: 150°C, Corona Current: 3,5 µA, Cone Voltage: 40 V, Auxillary Gas Flow: 350 L/h, Cone Gas Flow: 100 L/h). Die massenspektrometrische Analyse wird mit folgenden Einstellungen durchgeführt: positiv, 50 -1200 m/z, Scan Time 0,4s, MSe, Low CE 6 eV, High CE 20-50eV, Lock Mass: 503,1081 m/z ± 0,2 m/z. Für die Steuerung des Analysensystems, Datenaufnahme und Datenauswertung wird UNIFI 1.9.4 (Fa. Waters, Eschborn) verwendet.

## Auswertung

Für eine quantifizierende Zielkomponentenanalyse der bekannten und häufig in der Umwelt nachgewiesenen bromierten Flammschutzmittel (Tabelle 1) wurde eine externe Kalibrierung mit interner Standardisierung über das Gesamtverfahren durchgeführt. Über Standardadditionen wurden für die Zielkomponenten Wiederfindungsraten zwischen 96 bis 110% ermittelt. Die Chromatogramme der extrahierten Filterschlammproben wurden zusätzlich über ein Suspect-Screening für weitere persistente organische Verbindungen ausgewertet. Für das qualitative Suspect-Screening wurden u.a. die Summenformeln der Mono- bis Decabrombiphenyle (C<sub>12</sub>H<sub>10-n</sub>Br<sub>n</sub>, 1 ≤ n ≤ 10), der Mono- bis Decabrombiphenylether (C<sub>12</sub>H<sub>10-n</sub>Br<sub>n</sub>O, 1 ≤ n ≤ 10) aber auch der Mono- bis Decachlorbiphenyle (C<sub>12</sub>H<sub>10-n</sub>Cl<sub>n</sub>, 1 ≤ n ≤ 10) verwendet, um einen Überblick über die bis zu 209 möglichen Isomere zu bekommen, ohne alle Substanzen einzeln einer Retentionszeit zuordnen zu müssen. Ebenso wurden auch verschiedene polyzyklische aromatische

Kohlenwasserstoffe und Organochlorpestizide in die Suspect-Liste eingetragen.

## Ergebnisse

Es wurden verschiedene Schlämme aus der Trinkwasseraufbereitung der Bodensee-Wasserversorgung aus den Jahren 1999 bis 2021 auf bromierte Flammschutzmittel und andere persistente organische Spurenstoffe untersucht. Dazu wurden die getrockneten Schlämme mittels Ultraschallextraktion und Clean-Up aufbereitet und mit APGC-HRMS analysiert. Durch das Clean-Up wurde der Untergrund in den Chromatogrammen und Massenspektren deutlich reduziert (Abbildung 1). Die Extrakte waren z.B. durch die im Filterschlamm enthaltenen Huminstoffe und Algenpigmente von gelb-bräunlich bis dunkelgrün verfärbt und nach dem Clean-Up vollkommen farblos. Allerdings muss man berücksichtigen, dass ein Clean-Up bei unbekanntem Verbindungen zu Minderbefunden in unbekannter Größe führen kann, da das angewendete Clean-Up der DIN EN ISO 22032:2009-06 [9] zur Aufreinigung der Extrakte für eine PBDE-Analytik optimiert wurde.

Die analysierten Extrakte wurden über eine quantitative Zielkomponentenanalyse und einem Suspect-Screening ausgewertet, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf PBDEs, PBBs und andere bromierte Flammschutzmittel gelegt wurde, die seit

dem Verbot der PBDE eingesetzt werden (Tabelle 1). In den Wasserwerksschlämmen aus der Trinkwasseraufbereitung von Bodenseewasser konnte vor allem BDE-209 in Konzentrationen von bis zu 714 ng/g Trockenschlamm nachgewiesen werden (Tabelle 2). Andere bromierte Flammschutzmittel lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 ng/g Trockenschlamm oder waren nicht nachweisbar. Zusätzlich wurden die Filterschlämme über ein Suspect-Screening auch auf polychlorierte Biphenyle (PCB), Organochlorpestizide und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) untersucht. In den Proben konnte neben den PBDEs noch verschiedene PCBs und PAKs nachgewiesen werden (Tabelle 2). Die PAKs stammen vermutlich aus natürlichen Zersetzungsprozessen von organischem Material. Die PCBs wurden bis in den 1980er Jahren in großen Mengen produziert und in vielfältiger Weise verwendet. Sie sind daher wie die PBDEs ubiquitär verbreitet, so dass ein Nachweis in den Filterschlämmen der Bodensee-Wasseraufbereitung nicht verwunderlich ist. Die qualitativen Nachweise der PCBs und PAKs konnten mit Referenzstandards bestätigt werden. Um die qualitativen Nachweise quantifizieren zu können, sind noch weitere Untersuchungen zur Ultraschallextraktion und zum Einfluss des Clean-Up notwendig.

**Tabelle 2:** Ergebnisse der Untersuchungen von Wasserwerksschlämmen auf bromierte Flammschutzmittel und auf andere persistente organische Substanzen (Messwerte in ng/g Trockenschlamm).

Probe (Jahr)	Bemerkung	PBDE	PCB	PAK
FS-1 (1999)	Sandfilter 18 Filterspülung	BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154: < 1ng/g  BDE-209: 5ng/g	PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118/123, PCB-138, PCB-153, PCB-180	Fluoren, Anthracen/Phenanthren, Fluoranthen Chrysen Benzo-(b)-/-(k)-fluoranthen
FS-2 (2000)	Sedimentationsbecken nach 4 Filterspülungen	BDE-209: < 1ng/g		Fluoren, Anthracen/Phenanthren, Fluoranthen Chrysen Benzo-(b)-/-(k)-fluoranthen
FS-3 (2003)	Filterschlamm Rückhaltebecken	BDE-154, BDE-183: < 1ng/g  BDE-209: 177ng/g	PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180	Fluoren, Anthracen/Phenanthren, Fluoranthen Chrysen Benzo-(b)-/-(k)-fluoranthen
FS-4 (2012)	Filterschlamm Rückhaltebecken	BDE-99, BDE-153, BDE-154 < 1ng/g  BDE-183: 1ng/g  BDE-209: 714 ng/g	PCB-28, PCB-52, PCB-138, PCB-153, PCB-180	Fluoren, Anthracen/Phenanthren, Fluoranthen Chrysen Benzo-(b)-/-(k)-fluoranthen
FS-5 (2015)	Filterschlamm Rückhaltebecken	BDE-183:< 1ng/g  BDE-209: 485ng/g	PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180	Fluoren, Anthracen/Phenanthren, Fluoranthen Chrysen Benzo-(b)-/-(k)-fluoranthen
FS-6 (2021)	Spülwasserschlamm aus der Ultrafiltration Lamellenabscheider	BDE-209: < 1ng/g		Fluoren, Anthracen/Phenanthren, Fluoranthen Chrysen Benzo-(b)-/-(k)-fluoranthen

## Literatur

- [1] Megson, D., Robson, M., Jobst, K. J., Helm, P. A. and Reiner, E. J. (2016): Determination of halogenated flame retardants using gas chromatography with atmospheric pressure chemical ionization (APCI) and a high resolution quadrupole time of flight mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 88, 11406-11411.
- [2] McGrath, T. J., Ball, A. S. and Clark, B. O. (2017): Critical review of soil contamination by polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and novel brominated flame retardants (NBFRs); concentrations, sources and congener profiles. *Environmental Pollution*, 230, 741-757.
- [3] Li, D.-X., Gan, L., Bronja, A. and Schmitz, O.-J. (2015): Gas chromatography coupled to atmospheric pressure ionization mass spectrometry (GC-API-MS): Review. *Analytica Chimica Acta*, 891, 43-61.
- [4] Portolés, T., Sancho, J. V., Hernández, F., Newton, A. and Hancock, P. (2010): Potential of atmospheric pressure chemical ionization source in GC-QTOF MS for pesticides residue analysis. *Journal of Mass Spectrometry* 45, 926-936.
- [5] Domeno, C., Canellas, E., Alfaro, P., Rodriguez-Lafuente, A. and Nerin, C. (2012): Atmospheric pressure gas chromatography with quadrupole time of flight mass spectrometry for simultaneous detection of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in mosses. *Journal of Chromatography A*, 1252, 146-154.
- [6] Portolés, T., Mol, J. G. J., Sancho, J. V., López, F. J. and Hernández, F. (2014): Validation of a qualitative screening method for pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography quadrupole-time of flight mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization. *Analytica Chimica Acta* 838, 76-85.
- [7] Organtini, K. L., Haimovici, L., Jobst, K. J., Reiner, E. J., Ladak, A., Stevens, D., Cochran, J. W. and Dorman, F. L. (2015): Comparison of atmospheric pressure ionization gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometer to traditional high-resolution mass spectrometry for identification and quantitation of halogenated dioxins and furans. *Analytical Chemistry*, 87, 7901-7908.
- [8] Schreckenbach, S. A., Simmons, D., Ladak, A., Mullin, L., Muir, D. C. G., Simpson, M. J. and Jobst K.J. (2020): Data-independent identification of suspected organic pollutants using gas chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 93, 1498-1506.
- [9] DIN EN ISO 22032:2009-06, Wasserbeschaffenheit – Bestimmung ausgewählter polybromierter Diphenylether in Sediment und Klärschlamm - Verfahren mittels Extraktion und Gaschromatographie/Massenspektrometrie, Beuth Verlag, Berlin.

## Korrespondenzadresse

Dr. Michael Petri  
Bodensee-Wasserversorgung  
Qualitätssicherungs- und Forschungslabor  
Süßenmühle 1  
78354 Sipplingen  
Tel. 07551 833 1201  
E-Mail: [dr-michael.petri@bodensee-wasserversorgung.de](mailto:dr-michael.petri@bodensee-wasserversorgung.de)