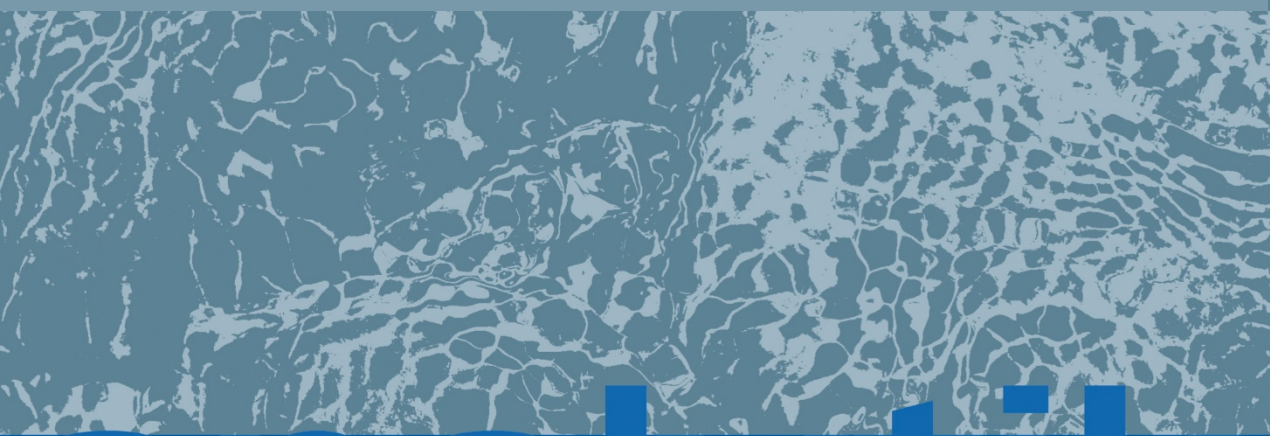




Nachweis besorgniserregender Chemikalien in der Umwelt

Abschlussbericht



analytik



Nachweis besorgniserregender Chemikalien in der Umwelt

Abschlussbericht

Impressum

Nachweis besorgniserregender Chemikalien in der Umwelt

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)

Bürgermeister-Ulrich-Straße 160

86179 Augsburg

Tel.: 0821 9071-0

E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de

Internet: www.lfu.bayern.de/

Bearbeitung/Text/Konzept:

LfU, Referat 74: Dr. Gabriela Ratz, Kathie Grothe, Dieter Heitmann, PD Dr. Wolfgang Körner

Redaktion:

LfU, Referat 74: Dr. Gabriela Ratz, Kathie Grothe, PD Dr. Wolfgang Körner

Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

Stand:

August 2019

Diese Publikation wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbern oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Publikation nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Publikation zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden. Diese Publikation ist urheberrechtlich geschützt. Die publizistische Verwertung der Veröffentlichung – auch von Teilen – wird jedoch ausdrücklich begrüßt. Bitte nehmen Sie Kontakt mit dem Herausgeber auf, der Sie – wenn möglich – mit digitalen Daten der Inhalte und bei der Beschaffung der Wiedergaberechte unterstützt.

Die Broschüre wird kostenlos abgegeben, jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt.

Diese Broschüre wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



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

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Auswahl von umweltrelevanten (potenziell) persistenten und bioakkumulierenden Chemikalien	7
3	Referenzen, Geräte und Materialien	19
3.1	Geräte und Materialien	19
3.2	Native Referenzsubstanzen	20
3.3	Isotopenmarkierte Referenzsubstanzen	22
3.4	Sonstige Chemikalien und Materialien	23
4	Ergebnisse und Diskussionen	24
4.1	Methodenentwicklung	24
4.1.1	Bromierte Flammenschutzmittel	24
4.1.1.1	Zusammenstellung der FSM für die Methodenentwicklung	24
4.1.1.2	Verwendete Extraktions- und Wiederfindungsstandards	27
4.1.1.3	Instrumentelle Analytik und Geräteparameter (GC-MS/MS)	28
4.1.1.4	Kalibrierung	33
4.1.1.5	Extraktion mittels ASE (In-Cell Clean-up)	35
4.1.1.6	Aufreinigung der Probenextrakte	36
4.1.1.7	Vollständiges Messverfahren für die bromierten Flammenschutzmittel	38
4.1.1.8	Verfahrenskenndaten	39
4.1.1.9	Quantitative Bestimmung von Flammenschutzmitteln in verschiedenen festen Proben	39
4.1.2	UV-Absorber	41
4.1.2.1	Untersuchte UV-Absorber	41
4.1.2.2	Verwendete Extraktions- und Wiederfindungsstandards	44
4.1.2.3	Instrumentelle Analytik und Geräteparameter	45
4.1.2.4	Kalibrierung	48
4.1.2.5	Extraktion von Boden und Klärschlammproben	51
4.1.2.6	Aufreinigungsverfahren von Probenextrakten	52
4.1.2.7	Aufkonzentrierung von Messlösung	54
4.1.2.8	Vollständiges Messverfahren für UV-Absorber im Klärschlamm und Boden	54
4.1.2.9	Verfahrenskenndaten	55

4.1.2.10	Quantitative Bestimmung von UV-Absorbern in Boden, Klärschlamm und Sedimenten	56
4.1.3	Organische Methylsiloxane	60
4.1.3.1	Zusammenstellung der Methylsiloxane für die Methodenentwicklung	60
4.1.3.2	Verwendeter Extraktionsstandard	63
4.1.3.3	Methodenentwicklung für Oberflächengewässer	63
4.1.3.4	Probenaufbereitung	64
4.1.3.5	Instrumentelle Analytik, Geräteparameter und Kalibrierung	64
4.1.3.6	Semiquantitative Bestimmung von Methylsiloxanen in Oberflächengewässern	66
4.1.3.7	Semiquantitative Bestimmung von Methylsiloxanen in Immissions- und Emissionsproben	74
5	Veröffentlichungen und Kooperationen im Rahmen des Projektes	75
6	Zusammenfassung	76
7	Abbildungsverzeichnis	80
8	Tabellenverzeichnis	81
9	Danksagung	82
10	Literaturverzeichnis	82
11	Anhang	86

1 Einleitung

Nach der REACH-Verordnung (VO (EG) Nr. 1907/2006) ist für sogenannte besonders besorgniserregende Stoffe (engl.: SVHC = Substances of Very High Concern) eine Aufnahme in den Anhang XIV der REACH-VO und damit ein Zulassungs- oder Beschränkungsverfahren vorgesehen. Ein Stoff gilt als SVHC, wenn er gemäß Art. 57 der REACH-VO eine der folgenden Eigenschaften aufweist [27]:

- persistent, bioakkumulierend und toxisch (PBT-Stoff),
- sehr persistent und sehr bioakkumulierend (vPvB-Stoff),
- krebserzeugend, erbgutverändernd oder fortpflanzungsgefährdend (CMR-Stoffe),
- gleichermaßen besorgniserregend aus anderen wissenschaftlich anerkannten Gründen, z. B. endokrin wirkend oder irreversibel umweltschädigend.

In einem im Art. 59 der REACH-VO beschriebenen Verfahren wird geprüft, ob der Stoff die Kriterien als besonders besorgniserregend erfüllt. Bei der Bestätigung der Annahme wird der Stoff zuerst in die Liste der für die Aufnahme in Anhang XIV in Frage kommenden Stoffe (= Kandidatenliste) aufgenommen. Produzenten, Importeure und andere Akteure in der Lieferkette von Kandidatenstoffen müssen bestimmte rechtliche Informationsverpflichtungen in Bezug auf die sichere Verwendung eingehen. Bisher wurden nur wenige persistente und bioakkumulierende Stoffe in die Kandidatenliste mit aktuell 174 Stoffen aufgenommen [16]. Nach der endgültigen Aufnahme in die Kandidatenliste ist es nicht vorgesehen, den Stoff wieder von der Liste zu entfernen. Nach der Priorisierung der Kandidatenstoffe kann eine SVHC in den Anhang XIV der REACH-VO als zulassungspflichtiger Stoff aufgenommen werden. Mit der Aufnahme besteht die Pflicht unter Berücksichtigung der Übergangsregelungen für jede Verwendung eines Stoffes eine Zulassung zu erteilen. Zurzeit befinden sich 43 Stoffe im Anhang XIV, wovon vier als (sehr) persistent und (sehr) bioakkumulierend eingestuft sind [28]

Im Rahmen der REACH-VO findet außerdem eine Stoffbewertung statt. Das Ziel der Bewertung ist, ein Risiko für die menschliche Gesundheit oder Umwelt aus der Herstellung oder Verwendung eines Stoffes zu erkennen und entsprechende Schutzmaßnahmen einzuleiten. Die Priorisierung von Stoffen für die Bewertung erfolgt anhand der risikobasierten Kriterien, die von der Europäischen Chemikalienagentur (engl.: ECHA = European Chemical Agency) und EU-Mitgliedsstaaten festgelegt werden. Die priorisierten Stoffe werden in einem fortlaufenden Aktionsplan der Gemeinschaft (engl.: CoRAP = Community Rolling Action Plan) durch die Mitgliedsstaaten innerhalb von drei Jahren bewertet. In der derzeitigen CoRAP-Liste sind 337 Stoffe mit 138 PBT-Stoffen aufgelistet [6].

Zugleich wird in einer Analyse der Risikomanagementoptionen (engl.: RMOA) evaluiert, ob bspw. eingeleitete Maßnahmen einen sicheren Umgang mit der Chemikalie gewährleisten können oder eine Risikomanagement-Regelung für den betroffenen Stoff insgesamt notwendig ist. Die zu bewertenden Stoffe werden im Public Activity Coordination Tool (engl.: PACT) veröffentlicht, um neue Informationen von allen Interessenten bzw. Betroffenen für die weitere Vorgehensweise zu sammeln. Im PACT werden zusätzlich solche Stoffe für die öffentliche Diskussion bekannt gemacht, bei denen ein unannehmbares Risiko infolge der suspekten PBT- bzw. endokrinen Eigenschaften bestehen kann. Die Evaluierung von PBT- bzw. endokrinen Eigenschaften erfolgt durch die speziell dafür gegründete PBT-Expertengruppe bzw. Expertengruppe für die endokrinen Disruptoren. Insgesamt beinhaltet die monatlich aktualisierte PACT-Liste derzeit 403 Substanzen mit 178 potenziellen PBT-Stoffen [20].

Im europäischen Zulassungsverfahren für die bioziden Wirkstoffe bestimmt der ECHA-Ausschuss für die Biozidprodukte nach der ersten Bewertung durch die nationalen Zulassungsstellen und Fachbehörden anhand der festgelegten Auswahlkriterien, ob ein Wirkstoff ein Kandidat für die Substitution

ist. Darunter fallen bspw. Stoffe, die zwei der PBT-Kriterien erfüllen oder als respiratorische Sensibilisatoren klassifiziert sind. Die identifizierten PBT-Eigenschaften vom genehmigten Wirkstoff werden im Auftrag des EK-Ausschusses für Biozidprodukte durch die PBT-Expertengruppe bewertet, um eine Entscheidung für die mögliche Substitution niederzulegen. Infolge des bestehenden Verdachts auf eine negative Auswirkung auf die menschliche Gesundheit oder auch Umwelt werden solche Wirkstoffe für einen kürzeren Zeitraum mit einer parallel laufenden Bewertung zugelassen. Alle bis zum 14. Juli 2014 zugelassenen Wirkstoffe (174) sind in der sogenannten Positivliste (Teil 1 Anh. II VO (EU) Nr. 1062/2014) und nicht genehmigte Wirkstoffe (46) im Teil 2 des Anhangs aufgeführt [7].

Von den im Zeitraum vom 1. Juni bis 1. Dezember 2008 unter der REACH-VO mehr als 145.000 vorregistrierten Substanzen wurden erst 17.152 Stoffe bis zum 21.12.2017 bei der ECHA registriert. Davon sind nach Angaben auf der Website der ECHA 62 Stoffe als PBT oder vPvB eingestuft. Für mehr als 1.300 Stoffe mit PBT-Verdacht wurde keine PBT-Bewertung durchgeführt. *Schulte et al.* (2012) gehen jedoch davon aus, dass manche registrierten Stoffe noch nicht als PBT- bzw. vPvB-Stoffe erkannt worden sind und die tatsächliche Zahl an registrierten persistenten, bioakkumulierenden Stoffen höher liegt [22]. Mehrere Studien kommen übereinstimmend zum Schluss, dass die Gesamtzahl der nach REACH bereits registrierten bzw. bis zum Ende der letzten Übergangsfrist zur Registrierung am 31. Mai 2018 noch zu registrierenden persistenten, bioakkumulierenden Stoffe voraussichtlich im dreistelligen Bereich liegt: *Lahl und Zeschmar-Lahl* (2011) gehen von insgesamt mehr als 300 zu registrierenden PBT- bzw. vPvB-Stoffen aus [14]. Dies deckt sich mit den Resultaten von *Howard und Muir* (2010), die in einer in den USA und Kanada durchgeführten Studie aus über 22.000 Substanzen mit kommerzieller Verwendung 610 Stoffe identifizierten, bei denen die Screening-Kriterien für Persistenz und Bioakkumulation erfüllt waren [10]. Davon waren 62 % halogenierte Substanzen und 8 % Siloxane. Von diesen 610 als potenziell persistent und bioakkumulierend identifizierten Stoffen wurden bisher nur 101 Substanzen in Umweltmedien analysiert; davon sind nur 47 Bestandteile von Umweltmonitoringprogrammen. Für die anderen rund 500 Stoffe gibt es bisher praktisch keine Untersuchungen zum Vorkommen in der Umwelt; für zahlreiche Substanzen vermutlich nicht einmal eine etablierte Nachweismethode.

Das Screening von über 94.000 Chemikalien aus zwei europäischen Datensätzen (EINECS, ELINCS) und einer SMILES Datenbank durch *Stempel et al.* (2012) ergab rund 3,1 % PBT-Kandidaten [23]. Auf Grundlage der im Anhang XIII REACH-VO definierten Kriterien wurden ca. 1.200 Chemikalien als vPvB-Stoffe eingestuft. Mehr als die Hälfte der identifizierten PBT-Stoffe waren nicht halogeniert. 84 Stoffe wurden in Übereinstimmung mit *Howard und Muir* (2010) als potenziell persistent und bioakkumulierend identifiziert [10].

In einer weiteren Studie ermittelten *Scheringer et al.* (2012) beim Screening von rund 93.000 Chemikalien (EINECS und SMILES Datenbank) nach den in der Stockholm-Konvention festgelegten POP-Kriterien 574 persistente organische Schadstoffe (engl.: POPs = Persistent Organic Pollutants) [21]. Von 64 liegen bereits analytische Daten zu langfristigen Wirkungen in der Umwelt vor. Bei rund 45 % der POPs wird noch eine Registrierung bei ECHA vorgenommen. Persistente organische Stoffe werden seit Inkrafttreten der Stockholm-Konvention zur Beendigung oder Einschränkung der Produktion, Verwendung und Freisetzung im Jahr 2004 als globales Problem angesehen. POPs besitzen neben den PBT-Eigenschaften das Potential zum Ferntransport über dem Luftweg und zur Deposition weit von der Freisetzungsquelle. Zum heutigen Zeitpunkt unterliegen 28 organische Stoffe den Regelungen der Stockholm-Konvention.

Auf der SIN (Substitute It Now)-Liste der ChemSec (engl.: International Chemical Secretariat), einer Nichtregierungsorganisation (NGO), sind 912 Chemikalien aufgeführt, für die aufgrund ihrer Eigenschaften (u. a. Persistenz und Bioakkumulation) eine schnellstmögliche Substitution durch weniger gefährliche Stoffe vorgeschlagen wird [24]. Neben der ChemSec befasst sich ein Netzwerk von Refe-

renzlaboratorien, Forschungszentren und verwandten Organisationen zur Überwachung von Umweltschadstoffen (NORMAN Netzwerk) mit der Identifizierung von neuartigen Schadstoffen (engl.: emerging pollutants) im Hinblick auf deren Vorkommen in der Umwelt. Das NORMAN Netzwerk führt eine Liste mit derzeit 967 Substanzen, die in der Umwelt bereits detektiert wurden, dennoch in die Umweltmonitoringprogramme auf der europäischen Ebene nicht aufgenommen sind [18]. Dazu gehören in erster Linie grenzflächenaktive Stoffe, Flammschutzmittel, Arzneimittel, Biozide, Benzin-Additive, Inhaltsstoffe aus Körperpflegeprodukten und endokrin wirkende Stoffe.

Dies alles zeigt, dass trotz einer intensiven Identifizierung von persistenten, bioakkumulierenden und toxischen Stoffen zahlreiche (un)bekannte Stoffe in die Umwelt gelangen und dort langfristig Schaden anrichten können. Entscheidend bleibt weiterhin der Nachweis der PBT-Stoffe in der Umwelt, welcher aufgrund fehlender analytischer Methoden oft nicht möglich ist. Daher ist das wesentliche Ziel von diesem Projekt, potenziell persistente und bioakkumulierende Stoffe (PB-Stoffe) unter Berücksichtigung der Produktionsmengen und Eintragswege in die Umwelt zu ermitteln. Für die priorisierten Substanzen sollten geeignete analytische Methode zum Nachweis in verschiedenen, insbesondere festen Umweltmedien entwickelt werden. Zum Schluss sollte eine Anwendung der entwickelten Nachweismethoden auf ausgewählte Umweltmedien in Bayern zur Untersuchung von diffuser Verbreitung und Akkumulation der priorisierten Substanzen in der Umwelt stattfinden.

2 Auswahl von umweltrelevanten (potenziell) persistenten und bioakkumulierenden Chemikalien

In der ersten Phase des Projektes wurden umweltrelevante Substanzen mit einem Potenzial für die Persistenz und Bioakkumulation unter einer großen Anzahl der Chemikalien ausgewählt und in einer Datenbank zusammengeführt. Eine schematische Darstellung dieser Phase ist Abb. 1 zu entnehmen.

Als erstes wurden die Listen, in denen in Frage kommende Substanzen bereits veröffentlicht wurden, bestimmt. Einbezogen wurden daher die durch Stoffprüfung im Chemikalienrecht entstandene Kandidatenliste mit 191 sogenannten besonders besorgniserregenden Stoffen [16] und die Auflistung zulassungspflichtiger Chemikalien gem. Anh. XIV REACH VO mit acht PBT-Stoffen unter Berücksichtigung von deren Salze, drei HBCD-Isomeren und -gemische. Dazu kamen 170 Stoffe mit PBT-Verdacht aus der PACT-Liste mit insgesamt 403 Chemikalien [20] und 166 Stoffe aus der CoRAP-Liste mit insgesamt 337 Chemikalien [6]. Auch hier wurden alle Isomere mit der eigenständigen CAS-Nummer sowie Salze der aufgelisteten Säuren berücksichtigt und solche Kandidaten mit PBT-Eigenschaften wie Cashewnusschale, Kreosotöl, wässrige Kaliumsalzlösung etc. ausgeschlossen. Biozide Wirkstoffe gem. VO (EU) Nr. 528/2012 wurden ebenfalls bei der Erstellung der Gesamtliste berücksichtigt. Dabei stammten 132 Substanzen aus der sogenannten Positivliste mit insgesamt 174 notifizierten Wirkstoffen gem. Teil 1 Anh. II VO (EU) Nr. 1062/2014 und 13 Substanzen aus der Liste mit insgesamt 46 nicht genehmigten bzw. (eventuell) zu notifizierenden Wirkstoffen gem. Teil 2 Anh. II VO (EU) Nr. 1062/2014 [7]. Organische Säuren wie Zitronensäure, Salicylsäure, Ethanol, Mikroorganismen und Gase wie Stickstoff und Chlor sowie Polymere, Extrakte wurden aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften bzw. ihres schnellen Abbaus in der Umwelt im Vorfeld eliminiert.

Weiterhin wurden die von Nichtregierungsorganisationen etablierten Listen in die Datenbank aufgenommen. Von der NORMAN-Liste flossen 967 als derzeit neuartige Umweltschadstoffe (emerging substances) identifizierte Substanzen ein [18]. Auf der SIN-Liste der ChemSec befinden sich nach der letzten Aktualisierung im Februar dieses Jahres 912 SVHC, von denen 905 in die Datenbank eingeflossen sind [24]. 28 POPs, deren Isomere und Salze, die im Rahmen der Stockholm-Konvention als solche eingestuft wurden, sind in der Datenbank enthalten [17]. Aktuelle Studien aus den USA und

Europa zur Identifizierung von neuen Schadstoffen in der Umwelt brachten für die Datenbank nach *Howard und Muir (2010)* 610 potenzielle PB-Stoffe, nach *Stempel et al. (2012)* 348 potenzielle PBT-Stoffe (nur diese wurden veröffentlicht) und nach *Scheringer et al. (2012)* 574 potenzielle POPs [10, 21, 23].

Das Zusammenlegen aller vorher erwähnten Listen (Tab. 1) ergab eine Gesamtmenge von 4.157 Substanzen. Anhand der CAS-Nummer wurden Duplikate entfernt, sodass eine Gesamtliste mit 3.139 Substanzen entstanden ist (Abb. 1 Teil 1).

Im darauf folgenden Schritt wurde die Gesamtliste mit 3.139 Substanzen durch die Eliminierung von 1.018 anhand deren Stoffkategorie (Tab. 2) zu einer Endliste mit 2.121 Einträgen gekürzt. Zu den eliminierten Substanzen gehörten in erster Linie anorganische Verbindungen (inklusive Minerale und Mineralfaser), die für das Projekt zum Nachweis neuer PB-Stoffe organischen Ursprungs nicht relevant waren. Als weitere Kategorien zur maschinellen Eliminierung sind die (Tier-) Arzneimittel, Pflanzenschutzmittel und Drogen zu nennen, da sie durch andere Rechtsvorschriften als das Chemikalienrecht geregelt werden. Demzufolge wurden auch Biozide, die zusätzlich als Arzneimittel oder Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden, ausgeschlossen. Petroleum als ein flüssiges, nicht homogenes Gemisch aus Kohlenwasserstoffen, ein Sabotage-Mittel aufgrund seiner Abbaubarkeit unter Umweltbedingungen und gut untersuchte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) wurden ebenfalls ausgenommen (Abb. 1 Teil 2).

Nach der maschinellen Eliminierung von Substanzen blieben in der Endliste 2.121 Stoffe übrig, die in der darauf folgenden Bewertung anhand der Auswahl- und Ausschlusskriterien (Tab. 3) beurteilt wurden (Abb. 1 Teil 3). Bei der Auswahl von für das Projekt relevanten Chemikalien standen die Stoffeigenschaften wie Persistenz und Bioakkumulation im Vordergrund. Zudem wurde darauf geachtet, dass die Substanzen grundsätzlich medienübergreifend in Umweltproben, bevorzugt mittels GC-MS/MS, analysierbar sind. Die Möglichkeit der Zusammenfassung von mehreren Stoffen zu Analytengruppen sowohl bei der Probenaufarbeitung als auch bei der instrumentell-analytischen Messung war auch ein wichtiges Auswahlkriterium. Die Verfügbarkeit der Standardsubstanzen sowie chemisch identischer, möglichst isotonenmarkierter, interner Standards zählte ebenso zu den wesentlichen Kriterien. Neben den analytischen Auswahlkriterien wurden das Produktionsvolumen und der Anteil, der in die Umwelt gelangen kann, berücksichtigt. Auch die Art der Freisetzung in die Umwelt ist von großer Bedeutung: Der diffuse Eintrag aufgrund der Verflüchtigung aus Materialien, z. B. bei Verwendung als Additiv in Kunststoffen (Weichmacher, Flammschutzmittel, UV-Stabilisatoren, Antioxidanzien) und die daraus resultierende weiträumige Verteilung in der Umwelt auf dem Luftweg, ist i.d.R. problematischer als die lokale Freisetzung aus wenigen Punktquellen.

Das bedeutende Kriterium ist die Abbaubarkeit unter den Umweltbedingungen, die oft aus der chemischen Struktur abgeleitet werden kann. Durch die regelmäßigen gesetzlich verordneten Untersuchungen im Rahmen der OGewV, TrinkwV 2001 und anderen Monitoringprogrammen werden einige Stoffe systematisch mittels etablierter Methoden erfasst, sodass eine Überwachung dieser Schadstoffe in der Umwelt in Deutschland gewährleistet ist. Mehrere am Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) durchgeführte Forschungsprojekte ermöglichten in den letzten Jahren bereits den Nachweis von bestimmten phosphororganischen Verbindungen, bromierten FSM und perfluorierten Tensiden in verschiedenen Umweltmatrices. Zum Ausschluss wurden Salze und Metallkomplexe organischer Verbindungen sowie nur für die HPLC-Analytik geeignete Substanzen festgelegt. Substanzen, die als Gemische und Reaktionsmassen unter der REACH-VO bei der ECHA registriert sind und keine CAS-Nummer haben, wurden im Rahmen der Bewertung ausgeschlossen, da für die analytische Methodenentwicklung keine verifizierten Referenzsubstanzen zur Verfügung stehen.

Anhand der festgelegten Kriterien wurde eine gezielte Suche nach Substanzen mit Potential auf Persistenz und Bioakkumulation unter 2.121 Stoffen durchgeführt. Die Beurteilung startete bei den Substanzen, die in den meisten der insgesamt zehn Listen vorkamen und wurde nach der abnehmenden Häufigkeit des Vorkommens in den Listen fortgesetzt. Bislang wurden 1.431 Substanzen aus der Endliste bei der Auswahl potenzieller PB-Stoffe begutachtet. Danach gelten 81 Substanzen als mögliche Kandidaten für einen langen Verbleib in der Umwelt aufgrund deren persistenten und bioakkumulierenden Eigenschaften. Diese priorisierten Chemikalien wurden aufgrund ihrer chemischen Struktur unter Berücksichtigung analytischer Vorgaben in sieben Analytengruppen eingeteilt (Tab. 4). Die Analytengruppe ‚Flammschutzmittel‘ (FSM) beinhaltet 14 Chemikalien, die Gruppe ‚UV-Filter‘ zwölf Chemikalien, ‚Methylsiloxan‘-Gruppe 17 Verbindungen und die Gruppe ‚Kohlenwasserstoffe‘ (KW) sieben Stoffe. In der Analytengruppe ‚per- und polyfluorierte Chemikalien‘ (PFC) sind 13 Stoffe zu finden. Für die beiden Gruppen ‚Weichmacher/Antioxidanzien‘ und ‚ohne Stoffklasse‘ fallen jeweils neun Substanzen an. Angesichts der großen Anzahl von Analytengruppen wurde mit der Methodenentwicklung für ‚UV-Filter‘, ‚FSM‘ und ‚Methylsiloxane‘ begonnen.

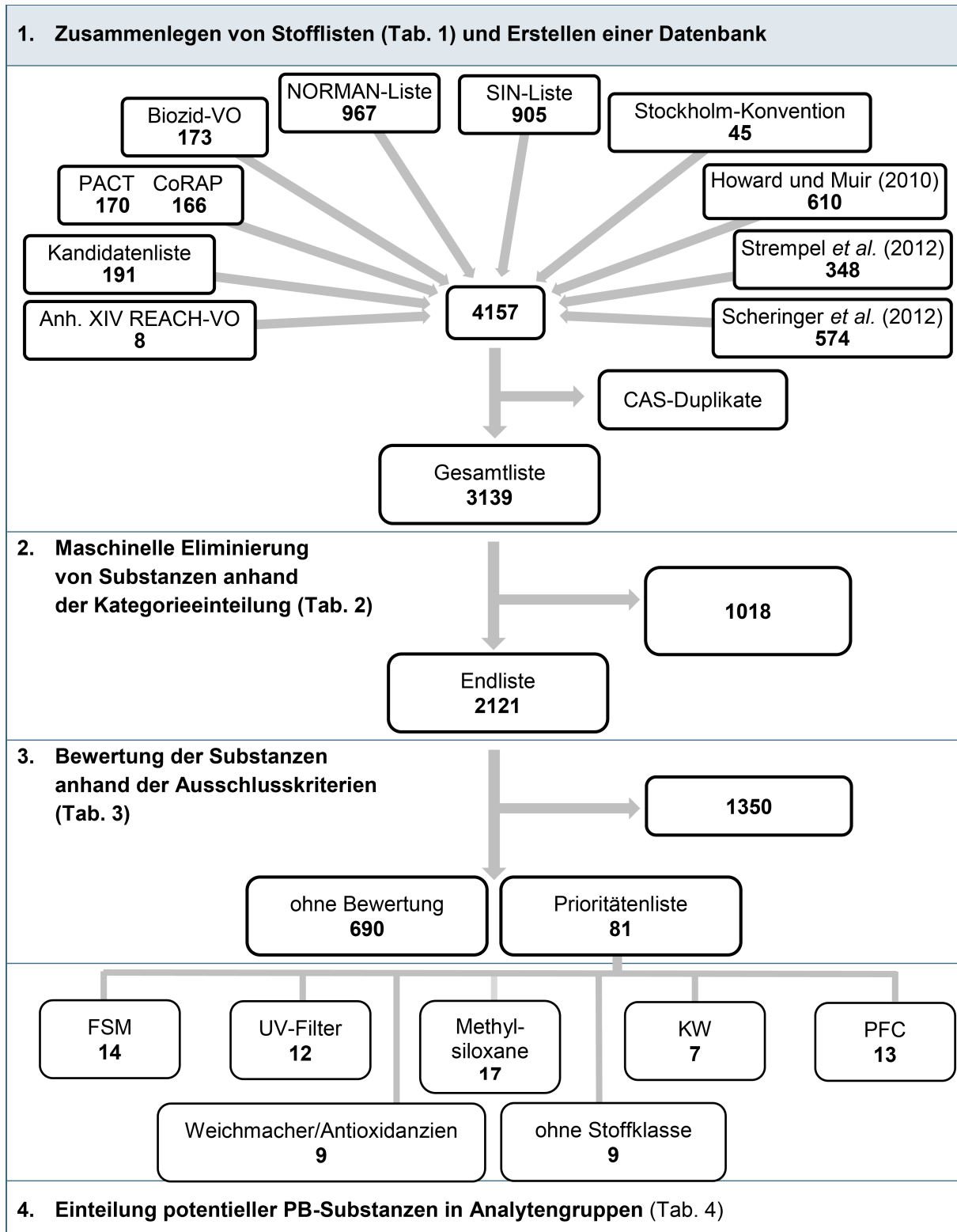


Abb. 1: Schematische Darstellung der ersten Projektphase „Identifizierung und Priorisierung von (potenziell) persistenten und bioakkumulierenden Stoffen (Stand: Dezember 2017)

Tab. 1: Übersichtliste der im Projekt verwendeten Stofflisten

Nr.	Stoffliste	Letzte Aktualisierung bzw. Zugriffstag	Anzahl der Substanzen in der jeweiligen Datenbank	Anzahl der im Projekt berücksichtigten Substanzen	Lit.
1	SVHC-Kandidatenliste	07.07.2017	174	191 ¹	[16]
2	Verzeichnis der zulassungspflichtigen Stoffe gem. Anh. XIV VO (EG) Nr. 1907/2006	18.12.2017	43	8	[28]
3	Public Activities Coordination Tool (PACT)	15.12.2017	403	170	[20]
	Community Rolling Action Plan (CoRAP)	21.12.2017	337	166	[6]
4	Biozidprodukte gem. VO (EU) Nr. 528/2012 i. V. m. Anh. II VO (EU) Nr. 1062/2014	20.10.2016	294	173	[3; 7]
5	Liste von POPs in der Stockholm-Konvention	21.12.2017	28	45 ¹	[17]
6	SIN-Liste	Oktober 2017	912	905	[24]
7	NORMAN-Liste	Februar 2016	967	967	[18]
8	PB-Chemikalien nach Howard und Muir (2010)	-	610	610	[10]
9	PBT-Chemikalien nach Stempel <i>et al.</i> (2012) (Tab. S2-S10)	-	348	348	[23]
10	POPs nach Scheringer <i>et al.</i> (2012) (Tab. S2)	-	574	574	[21]
Σ			4690	4157	
Σ (nach der Entfernung von Duplikaten) = Gesamtliste				3138	
Ergänzung der Gesamtliste durch UV-PS (CAS 3147-76-0)				3139	

¹ Die Zahl der berücksichtigten Substanzen ist größer als in der jeweiligen Datenbank, da hier verschiedene Isomere und Salze der Säuren berücksichtigt wurden.

Tab. 2: Kategorieeinteilung von Chemikalien für die maschinelle Eliminierung

Substanz-Kategorie
Metallverbindungen
Petroleum
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs)
Arzneimittel (AM) und ihre Intermediate
Drogen und ihre Metabolite
Tierarzneimittel
Pflanzenschutzmittel (PSM) und PSM relevante Verbindungen
Biozide mit dualer Funktion (PSM, AM) und ihre Metabolite
Minerale und Mineralfaser
Bioterrorismus- bzw. Sabotagemittel

Tab. 3: Ausschlusskriterien in der Bewertung der Substanzen in der Endliste

Ausschlusskriterien
<ul style="list-style-type: none"> • abbaubar unter Umweltbedingungen und nicht PB laut der Bewertung im Rahmen von PACT • nicht bioakkumulierend • regelmäßige Untersuchungen im Rahmen der OGewV [19], Monitoringprogrammen und TrinkwV 2001 [25]: z. B. Alkyl- und Chlorphenole, Sprengstoffe, Dioxine, bromierte FSM, Weichmacher, schwerflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe, perfluorierte Tenside • umfassende Messergebnisse im Rahmen von Forschungsprojekten: z. B. phosphororganische Verbindungen [9], bromierte FSM [9, 12], perfluorierte Tenside [26] • Salze bzw. Metallkomplexe organischer Verbindungen • polare Verbindungen und nicht GC-gängige Verbindungen • keine CAS-Nr. vorhanden → Bestellung einer Standardsubstanz nicht möglich • keine Registrierung gem. REACH-VO → (möglicherweise) Produktionsmenge ≤ 1 t/a (Ausnahme für ein FSM und mehrere UV-Absorber) • niedriges Produktionsvolumen ≤ 100 t/a (einige Ausnahmen für PFC, FSM, Siloxane, UV-360) • ausgelaufene Registrierungsfrist gem. REACH-VO (einige Ausnahmen für die bromierten FSM und UV-Absorber) • Registrierung gem. REACH-VO als Mischung oder Reaktionsmasse → Bestellung einer Standardsubstanz nicht möglich • ausschließliche Verwendung als Intermediat (eine Ausnahme für 2,4-TDA) • Fluoralkoholtelomere für die Herstellung von Perfluorooctansäure (PFOA) und anderen Perfluorcarbonsäuren (engl.: PFCA = perfluorinated carboxylic acid) • Freisetzung in die Umwelt sehr unwahrscheinlich

Tab. 4: Prioritätenliste für potenzielle PB-Substanzen

Nr.	Stoffname	CAS-Nr.	Status gem. REACH-VO	Produktionsmenge, t/a	Verwendung
Flammschutzmittel					
1	N,N'-Ethylenbis(3,4,5,6-tetrabromphthalimid)	32588-76-4	registriert	100–1.000	FSM (additiv) in elektrischen Bauteilen und Anlagen
2	Bis(2-ethylhexyl)tetrabromphthalat	26040-51-7	registriert	100–1.000	FSM (additiv) in PU-Schäumen, in Firemaster 550
3	Tribromneopentylalkohol	36483-57-5	registriert	100–1.000, Intermediat	FSM (reaktiv) in Herstellung von Polymeren mit Trinol-Struktur
4	Tetrabromphthalsäureanhydrid ⁴	632-79-1	registriert	10–100	FSM (reaktiv) in Herstellung von thermoplastischem Kunststoff
5	Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m-phenylen biphosphat	139189-30-3	registriert	10–100	FSM (reaktiv) in Herstellung von Kunststoff-Pellets
6	Octabrom-2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-3-phenyl-1 <i>H</i> -indan	155613-93-7	RF 31.05.2018 ²	-	FSM (additiv) in Herstellung von (thermoplastischem) Kunststoff
7	1-Chlorpropan-2-yl-bis(2-chlorpropyl)-phosphat	76649-15-5	RF 31.05.2018	-	Ersatz für PentaBDE in PU-Schäumen
9	2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabrombenzoat	183658-27-7	aufgeführt i. V. m. 26040-51-7	vertraulich	FSM (additiv), Ersatz für PentaBDE in PU-Schäumen, in Firemaster 550, BZ-54
8	1,3,5-Tribrom-2-(2,3-dibrompropoxy)-benzol	35109-60-5	RF 31.05.2013	-	FSM (additiv, reaktiv) in Herstellung von Extrusionsqualität Polypropylen
10	2,3,4,5-Tetrabrom-6-chlortoluol	39569-21-6	RF 31.05.2013	-	Herstellung von Polymeren
11	2,4,6-Tris(2,4,6-tribromphenoxy)-1,3,5-triazin	25713-60-4	RF 31.05.2013	-	FSM (additiv) in Kunststoffartikeln
12	2-(Allyloxy)-1,3,5-tribrombenzol	3278-89-5	RF 30.11.2010	-	FSM (additiv, reaktiv) in Herstellung von Elektronik, Textil, Mobiliar
13	1,3,5-Tris(2,3-dibrompropyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)trion	52434-90-9	RF 30.11.2010	-	FSM (additiv) in PVC, Polyolefin, PU-Schäumen, PPE, ABS
14	1,3,6,8-Tetrabrompyren	128-63-2	RF 30.11.2010	-	in organischen Elektrolumineszenz-Elementen, lichtemittierenden Transistoren, kein FSM
Methylsiloxane					
15	Hexamethyldisiloxan	107-46-0	registriert	1.000–10.000	Herstellung von Schutzschichten, effektiven Diffusionsbarrieren in Scheinwerfern
16	Octamethyltrisiloxan	107-51-7	registriert	100–1.000	Antischaummittel in Schmier- und Silikonölen

Tab. 4 (Fortsetzung): Prioritätenliste für potenzielle PB-Substanzen

Nr.	Stoffname	CAS-Nr.	Status gem. REACH-VO	Produktionsmenge, t/a	Verwendung
17	Decamethyltetrasiloxan	141-62-8	registriert	100–1.000	in Silikonölen und Fluids, Antischaummittel in Petroleum basierten Schmierölen
18	Dodecamethylpentasiloxan	141-63-9	registriert	10–1.000	Herstellung von Polymeren, Formulierung von Kosmetikprodukten
19	Hexamethylcyclotrisiloxan	541-05-9	registriert	1.000–10.000	Synthese von Monomeren und Polymeren
20	Octamethylcyclotetrasiloxan	556-67-2	registriert	100.000–1.000.000	Antischaummittel, Prozessregulator, Weichmacher
21	Decamethylcyclopentasiloxan	541-02-6	registriert	10.000–100.000	Antischaummittel in wässrigen Systemen, Erdölverarbeitung und Waschmitteln
22	Dodecamethylcyclohexasiloxan	540-97-6	registriert	10.000–100.000	Hilfsmittel und Endblockierungsmittel in Antitranspiranten und Sprühprodukten
23	1,3,5-Tris[(3,3,3-trifluorpropyl)methyl]cyclotrisiloxan	2374-14-3	registriert	100–1.000	Herstellung von Polyfluorsilikonem und Laborreagenzien
24	1,1,1,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	1873-88-7	registriert	100–1.000, Intermediat	Herstellung von Polysilikonem, Laborreagenzien
25	1,3-Diethenyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan	2627-95-4	registriert	100–1.000, Intermediat	in Behandlungsmitteln für Textil, Leder, Herstellung von Polymeren, in thermisch härtenden Siloxanen
26	1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan	3277-26-7	registriert	100–1.000, Intermediat	Herstellung von Polymeren, Laborreagenzien
27	2,4,6,8-Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan	2554-06-5	registriert	10–1.000	Herstellung von Polymeren, in Papierbeschichtung und Formenbau-Produkten
28	1,1,1,3,5,5-heptamethyl-3-[(trimethylsilyl)oxy]trisiloxan	17928-28-8	registriert	10–100	in Kosmetikprodukten, wie Haarspülung
29	Drometrisoltrisiloxan	155633-54-8	RF 31.05.2018	-	als UV-Absorber in Sonnencremes und anderen Kosmetikprodukten
30	Dimethylmethylhydrogensiloxan	68037-59-2	RF 31.05.2018	-	in Leckdichtmassen und Klebstoffen
31	Tetradecamethylhexasiloxan	107-52-8	RF 30.11.2010	-	in Silikonölen bzw. Fluids, als Antischaummittel in Petroleum basierten Schmierölen
UV-Filter					
32	2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-(1-methyl-1-phenylethyl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol	73936-91-1	registriert	1.000–10.000	in Firnis für Fahrzeuge, in Pulverbeschichtungen für Kunststoffe und Holz

Tab. 4 (Fortsetzung): Prioritätenliste für potenzielle PB-Substanzen

Nr.	Stoffname	CAS-Nr.	Status gem. REACH-VO	Produktionsmenge, t/a	Verwendung
33	2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol ¹	2440-22-4	registriert	1.000–10.000	Herstellung von Polymeren, in Farben und Beschichtungen
34	2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol	70321-86-7	registriert	1.000–10.000	Herstellung von Gummi, Polymeren, in Farben
35	2- <i>tert</i> -Butyl-6-(5-chlor-2 <i>H</i> -benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol	3896-11-5	registriert	1.000–10.000	Herstellung von Kunststoff-, Gummiprodukten, in Beschichtungen, Farben, Prozessregulator
36	2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-4,6-di- <i>tert</i> -pentylphenol	25973-55-1	registriert	100–1.000	Herstellung von Kunststoffen
37	2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol	3147-75-9	registriert	1.000–10.000	Herstellung von Polymeren und Gummiprodukten
38	2,2'-Methylenbis(6-(2 <i>H</i> -benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol)	103597-45-1	registriert	< 10, 1+	Herstellung von Polymeren und Harz
39	2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-4- <i>tert</i> -butylphenol	3147-76-0	registriert	0–10	keine Angaben
40	2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-6-(dodecyl)-4-methylphenol	125304-04-3	RF 31.05.2013	-	keine Angaben
41	2,4-di- <i>tert</i> -Butyl-6-(5-chlor-2 <i>H</i> -benzotriazol-2-yl)phenol	3864-99-1	RF 30.11.2010	-	in Lacken, Kunststoffen, Gummi und Polyurethan
42	2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-4,6-di- <i>tert</i> -butylphenol	3846-71-7	RF 30.11.2010	-	keine Angaben
43	2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-4-(<i>tert</i> -butyl)-6-(<i>sec</i> -butyl)phenol	36437-37-3	RF 30.11.2010	-	in Lacken, Kunststoffen, Gummi und Polyurethan
Per- und Polyfluorierte Substanzen (PFC)					
44	Perfluor-4-(trifluormethyl)-3-pentanon	756-13-8	registriert	1000+	Feuerschutz-Fluid in 3M™ NOVEC™ 1230
45	(<i>S,S</i>)-1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-Decafluorpentan	(138495-42-8)	registriert	100+	Reinigungs- und Lösungsmittel
46	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylacrylat ¹	17527-29-6	registriert	10–100	Herstellung von Ölen basierend auf Polymeren und wasserabweisenden Mitteln
47	1,1,1,2,2,3,3,4,5,5,5-Undecafluor-4-(trifluormethyl)pentan ¹	355-04-4	registriert	10–100	Herstellung von anderen Substanzen

Tab. 4 (Fortsetzung): Prioritätenliste für potenzielle PB-Substanzen

Nr.	Stoffname	CAS-Nr.	Status gem. REACH-VO	Produktionsmenge, t/a	Verwendung
48	1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafluor-N-(2-hydroxyethyl)-N-methylbutan-1-sulfonamid ¹	34454-97-2	registriert	10–100	Herstellung von anderen Substanzen, in 3M PU-Teppichschutz vor Verschmutzungen
49	2-[Methyl[(nonafluorbutyl)sulfonyl]amino]ethylacrylat ¹	67584-55-8	registriert	10–100	Herstellung vom thermoplastischen Kunststoff
50	1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan	-	registriert	10–100	Herstellung von Feuerlöschern, Herstellung von anderen Substanzen
51	3-Ethoxy-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluor-2-(trifluormethyl)hexan	297730-93-9	registriert	10+	Reinigungsmittel, Treibgas, Spül- und Wärmetransportmittel
52	Polyfluor-5,8,11,14-tetrakis(polyfluoralkyl)polyoxaalkan ¹	(37486-69-4)	registriert	0–10	Herstellung von Lebensmittelkontaktmaterialien
53	1,1,1,2,2,3,3,4,4-Nonafluor-4-methoxybutan	163702-07-6	RF 31.05.2018	-	Treibgas, Spül-, Reinigungs- und Wärmetransportmittel
54	Perfluoralkane, C ₅₋₁₈	86508-42-1	RF 31.05.2018	-	Wärmetransportmittel in der Verarbeitung von Halbleitern
55	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,5-Undecafluor-N-methyl-1-pentansulfonamid ¹	68298-13-5	RF 31.05.2018	-	Ersatz für PFOS
56	2,2,3-Trichlor-1,1,1,3,4,4,4-heptafluorbutan	335-44-4	RF 31.05.2018	-	Herstellung von Polymeren, in Sprühprodukten
Kohlenwasserstoffe (KW)					
57	Benzol, C ₁₀₋₁₃ -Alkylderivate ³	67774-74-7	registriert	100.000–1.000.000	Weichmacher in PVC, Herstellung von Schmiermitteln
58	Bis(isopropyl)naphthalin	38640-62-9	registriert	1.000–10.000	Einsatz in selbstdurchschreibendem Kopierpapier, Beschichtungen, Farben, Tinten, Lacken, Klebstoffen und Dichtungsmitteln
59	Hydrierte Terphenyle	61788-32-7	registriert	1.000–10.000	Kühlmittel beim Wärmetransport
60	Diisopropylbenzol	25321-09-9	registriert	1.000–10.000	Lösungsmittel für die Gasextraktion
61	Isopropyl-naphthalin	29253-36-9	registriert	10–1.000	in Beschichtungen, Druckfarben und Klebstoffen
62	(1-Methylethyl)-1,1'-biphenyl ¹	25640-78-2	registriert	0–10	in Beschichtungen, Isolier- und Wärmeträgerölen

Tab. 4 (Fortsetzung): Prioritätenliste für potenzielle PB-Substanzen

Nr.	Stoffname	CAS-Nr.	Status gem. REACH-VO	Produktionsmenge, t/a	Verwendung
63	Tetrapropylenbenzol	25265-78-5	RF 30.11.2010	-	Verarbeitungshilfsstoff in der additiven Fertigung von Legierungen
Weichmacher/Antioxidantien					
64	Bis(2-propylheptyl)phthalat	53306-54-0	registriert	100.000–1.000.000	Weichmacher in Herstellung von Kunststoff- und Gummiprodukten
65	Tris(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl)phosphit	31570-04-4	registriert	10.000–100.000	Antioxidans in Lebensmittelkontaktmaterialien, Kunststoffen, Papier, Metallbeschichtungen, Farben, Klebstoffen, Antistatik-, Färbe- und Bindemitteln
66	Tris(2-ethylhexyl)benzol-1,2,4-tricarboxylat	3319-31-1	registriert	10.000–100.000	Weichmacher in PVC-Materialien, Kabeln, Lebensmittelverpackungen
67	Diundecylphthalat, verzweigt und linear ³	85507-79-5	registriert	10,000–100,000	Weichmacher in der Herstellung von Kunststoff- und Gummiprodukten
68	6,6'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-methylen-di- <i>p</i> -cresol ¹	119-47-1	registriert	1.000–10.000	Antioxidans in Klebstoffen, Dichtungsmitteln, Farben, Papierprodukten
69	Phthalsäurediester, C ₁₁₋₁₄ -verzweigte Alkylester, C ₁₃ -reich ³	68515-47-9	registriert	1.000–10.000	Weichmacher in Leitungs- und Kabelisolationen für Elektronik, optische Geräte und Autopolster
70	6,6'-Di- <i>tert</i> -butyl-4,4'-thiodi- <i>m</i> -cresol ¹	96-69-5	registriert	1.000–10.000	Antioxidans in quervernetzten PE-Hochspannungskabeln, Klebstoffen und Emulgatoren für die Emulsionen basierend auf Gummi
71	6,6'-Di- <i>tert</i> -butyl-4,4'-butyliden-di- <i>m</i> -cresol ¹	85-60-9	registriert	100–1.000	Antioxidans und Weichmacher in thermoplastischen Leitungen für die Automobil- und Telekommunikationsindustrie, Radikalfänger in Polyolefinen
72	2,2',6,6'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4'-methylendiphenol ¹	118-82-1	registriert	100–1.000	additives Antioxidans in Schmiermitteln und -Fetten, Hydraulikflüssigkeit, Beschichtungen, Farben, Verdünnungs- und Farbentfernungsmitteln
ohne Stoffklasse					
73	Bis(4-chlorphenyl)sulfon ¹	80-07-9	registriert	10.000–100.000, Intermediat	Herstellung von Polymeren und anderen Stoffen

Tab. 4 (Fortsetzung): Prioritätenliste für potenzielle PB-Substanzen

Nr.	Stoffname	CAS-Nr.	Status gem. REACH-VO	Produktionsmenge, t/a	Verwendung
74	2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin ¹	101-37-1	registriert	1.000-10.000	Co-Hilfsmittel in Polymerisationsprozessen, Vernetzungsmittel in Herstellung von Kunststoffen, Gummi
75	N,N-Dimethyloctadecan-1-amin	124-28-7	registriert	100-1.000	Herstellung von Polymeren und anderen Stoffen, in Schmiermitteln- und -Fetten für Fahrzeuge oder Maschinenanlagen
76	N-1-Naphthylanilin	90-30-2	registriert	100-1.000	Antioxidans in Schmierölen und Gummi, Herstellung von Polydiarylaminen
77	4,4'-Methylenbis(1-butyl-3-phenylurea)	77703-56-1	nicht vorregistriert	100+	in Klebstoffen, Beschichtungen, Farben, Füllmassen, Farbentfernungs- und Dichtungsmittel
78	Bis(2-ethylhexyl)amin	106-20-7	registriert	1+	Extraktionsmittel bei Schmierungen unter hohen Energiebedingungen, in funktionellen Fluids
79	4-Methyl-m-phenylendiamin	95-80-7	registriert	Intermediat	Herstellung von anderen Substanzen
80	4,4'-Bis(4-chlorphenyl)sulfonyl-1,1'-biphenyl	22287-56-5	RF 31.05.2018	-	Herstellung von Polymeren
81	5-sec-Butyl-2-(2,4-dimethylcyclohex-3-en-1-yl)-5-methyl-1,3-dioxan [1], 5-sec-Butyl-2-(4,6-dimethylcyclohex-3-en-1-yl)-5-methyl-1,3-dioxan [2] ¹	-	RF 31.05.2018 ([1] CAS 117933-89-8)	-	Duftstoff in Kosmetikprodukten

¹ In der Prioritätenliste für potenzielle PB-Substanzen enthält diese Substanz eine niedrige Priorität, da ein Abbau unter Umweltbedingungen möglicherweise stattfinden kann oder/und ein Eintrag in die Umwelt eher unwahrscheinlich ist. ² RF – geplante Registrierungsfrist gem. REACH-VO. Daraus ergibt sich eine erwartete Produktionsmenge von 1–100 t/a; bis 31.01.2019 kein Dossier (brief profile) auf ECHA zu finden. ³ Die Methodenentwicklung zum Nachweis von Isomerengemischen könnte aufgrund nicht vorhandener einzelner Referenzsubstanzen erschwert werden.

3 Referenzen, Geräte und Materialien

3.1 Geräte und Materialien

Autosampler TDS A, Gerstel GmbH & Co. KG, Mülheim/Ruhr, Deutschland

Gaschromatograph 7890A, Agilent Technologies, Waldbronn, Deutschland

GC-Säule ZB-5ms (30 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm Df), Phenomenex, Aschaffenburg, Deutschland

Single-Quadrupol-Massenspektrometer MSD 5975C, Agilent Technologies, Waldbronn, Deutschland

ASE Dionex 200 mit Extraktionsedelstahlzylinder (11 ml, 33 ml), Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich, Deutschland

Autosampler MPS 2, Gerstel GmbH & Co. KG, Mülheim an der Ruhr, Deutschland

Zellulosefilter für ASE 200 und ASE-Zelle 11 ml und 33 ml, Typ 28D, Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich, Deutschland

Chemie-Vakuumsystem MD 4C NT + AK + EK VACUUBRAND GMBH + CO KG, Wertheim, Deutschland

Chemie-Vakuumsystem MZ 2C NT + AK + EK VACUUBRAND GMBH + CO KG, Wertheim, Deutschland

GC-Säule Rxi®-5Sil MS (15 m, 0,25 mm ID, 0,10 µm Df), Restek GmbH, Bad Homburg v.d.H, Deutschland

Vorsäule Rxi®- Guard (5 m, 0,32 mm ID), Restek GmbH, Bad Homburg v.d.H, Deutschland

Säulenverbinder ‚Press-fit‘ Siltein-universal, Restek GmbH, Bad Homburg v.d.H, Deutschland

Säulenverbinder Sil-Tite µ-union, Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich, Deutschland

Rotationsvakuumkonzentrator RVC 2-25 CD plus, Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Osterode am Harz, Deutschland

Rotationsverdampfer Laborota 4001 efficient, Heidolph Instruments GmbH & Co.KG, Schwabach, Deutschland

Systemtrenner (Wasser-Wasserkühler), Van der Heijden-Labortechnik GmbH, Dörentrup, Deutschland

Triple-Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 8000™ Evo mit Gaschromatograph Trace 1310, Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich, Deutschland und mit Autosampler TriPlus RSH, Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich, Deutschland

Vakuum-Controller CVC 2 II, VACUUBRAND GMBH + CO KG, Wertheim, Deutschland

Vapostat III, Barkey GmbH & Co. KG, Leopoldshöhe, Deutschland

Single-Quadrupol-Massenspektrometer ISQ LT mit Gaschromatograph Trace Ultra, Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich, Deutschland und mit Autosampler CTC CombiPAL, Chromtech GmbH, Bad Camberg, Deutschland

3.2 Native Referenzsubstanzen

Tribromneopentylalkohol (TBNPA), CAS 1522-92-5, Reinheit > 98 %, CAMPRO Scientific GmbH, Berlin, Deutschland

2-(Allyloxy)-1,3,5-tribrombenzol (ATE), CAS 3278-89-5, $50 \pm 2,5$ µg/ml Toluol, Reinheit > 98 %, Wellington Laboratories Inc., Guelph, Canada

1,3,5-Tribrom-2-(2,3-dibrompropoxy)benzol (DPTE), CAS 35109-60-5, $50 \pm 2,5$ µg/ml Toluol, Reinheit > 98 %, CAMPRO Scientific GmbH, Berlin, Deutschland

2,3,4,5-Tetrabrom-6-chlortoluol (TBCT), CAS 39569-21-6, $50 \pm 2,5$ µg/ml Toluol, Reinheit > 98 %, CAMPRO Scientific GmbH, Berlin, Deutschland

2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabrombenzoat (EHTBB), CAS 183658-27-7, $50 \pm 2,5$ µg/ml Toluol, Reinheit > 98 %, Wellington Laboratories Inc., Guelph, Canada

Bis(2-ethylhexyl)-2,3,4,5-tetrabromphthalat (BEHTBP), CAS 26040-51-7, $50 \pm 2,5$ µg/ml Toluol, Reinheit > 98 %, Wellington Laboratories Inc., Guelph, Canada

Tetrabromphthalsäureanhydrid (TBPA), CAS 632-79-1, $50 \pm 2,5$ µg/ml Toluol, Reinheit > 98 %, Wellington Laboratories Inc., Guelph, Canada

1,3,5-Tris(2,3-dibrompropyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)trion (TBPIC), CAS 52434-90-9, $50 \pm 2,5$ µg/ml Toluol, Reinheit > 98 %, Guelph, Canada

2,4,6-Tris(2,4,6-tribromphenoxy)-1,3,5-triazin (TBPT), CAS 25713-60-4, Reinheit 98 %, CAMPRO Scientific GmbH, Berlin, Deutschland

4,5,6,7-Tetrabrom-1,1,3-trimethyl-3-(2,3,4,5-tetrabromphenyl)indan (OBIND), CAS 155613-93-7, $50 \pm 2,5$ µg/ml Toluol, Reinheit > 98 %, Wellington Laboratories Inc., Guelph ON N1G 3M5 Canada

N,N'-Ethylenbis(3,4,5,6-tetrabromphthalimid) (EBTPI), CAS 32588-76-4, Reinheit 95 %, CAMPRO Scientific GmbH, Berlin, Deutschland

1,3,6,8 Tetrabrompyren (TBPY), CAS 128-63-2, Reinheit 98,4 %, CAMPRO Scientific GmbH, Berlin, Deutschland

α/β-1,2-Dibrom-4-(1,2-dibromethyl)cyclohexan (TBECH), CAS 3322-93-8, Wellington Laboratories Inc., Guelph, Canada

2,4,6-Tribromphenol (TBP), CAS 118-79-6, Wellington Laboratories Inc., Guelph, Canada

2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-propenyl)phenol (Allyl-bzt), CAS 2170-39-0, Reinheit 99 %, Sigma-Aldrich GmbH, Taufkirchen, Deutschland

2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol (UV-P), CAS 2440-22-4, $100 \pm 2,5$ µg/mL Acetonitril, CAMPRO Scientific GmbH, Berlin, Deutschland

2-(Benzotriazol-2-yl)-4-tert-butylphenol (UV-PS), CAS 3147-76-0, Reinheit 98 %, CAMPRO Scientific GmbH, Berlin, Deutschland

2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol (UV-234), CAS 70321-86-7, Reinheit 99,5 %, Chiron AS, Trondheim, Norwegen

2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-*tert*-butylphenol (UV-320), CAS 3846-71-7, Reinheit 99,1 %, CAMPRO Scientific GmbH, Berlin, Deutschland

2-*tert*-Butyl-6-(5-chlor-2*H*-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol (UV-326), CAS 3896-11-5, Reinheit 99,2 %, Chiron AS, Trondheim, Norwegen

2,4-Di-*tert*-butyl-6-(5-chlor-2*H*-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol (UV-327), CAS 3864-99-1, Reinheit 98 %, Sigma-Aldrich GmbH, Taufkirchen, Deutschland

2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-*tert*-pentylphenol (UV-328), CAS 25973-55-1, Reinheit 98 %, Sigma-Aldrich GmbH, Taufkirchen, Deutschland

2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol (UV-329), CAS 3147-75-9, Reinheit > 98 %, CAMPRO Scientific GmbH, Berlin, Deutschland

2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-4-(*tert*-butyl)-6-(*sec*-butyl)phenol (UV-350), CAS 36437-37-3, 1012 µg/mL Acetonitril, Reinheit 99,3 %, AccuStandard, New Haven, USA

2,2-Methylenbis(6-(2*H*-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol (UV-360), CAS 103597-45-1, Reinheit > 97 %, Sigma-Aldrich GmbH, Taufkirchen, Deutschland

2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-6-(dodecyl)-4-methylphenol (UV-571), CAS 125304-04-3, Sigma-Aldrich GmbH, Taufkirchen, Deutschland

2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-6-(1-methyl-1-phenylethyl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol (UV-928), CAS 73936-91-1, Reinheit > 98 %, Alfa Chemistry, Holtsville, USA

Hexamethyldisiloxan, CAS 107-46-0, Reinheit ≥ 98 %, Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland

Octamethyltrisiloxan, CAS 107-51-7, Reinheit 98 %, Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland

Decamethyltetrasiloxan, CAS 141-62-8, Reinheit 97 %, Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland

Dodecamethylpentasiloxan, CAS 141-63-9, Reinheit 97 %, Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland

Hexamethylcyclotrisiloxan, CAS 541-05-9, Reinheit ≥ 97 %, Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland

Octamethylcyclotetrasiloxan, CAS 556-67-2, Reinheit 97 %, Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland

Decamethylcyclopentasiloxan, CAS 541-02-6, Reinheit 97 %, Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland

Dodecamethylcyclohexasiloxan, CAS 540-97-6, Reinheit 95 %, Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland

1,1,1,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan, CAS 1873-88-7, Reinheit 97 %, Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland

1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan, CAS 2627-95-4, Reinheit 97 %, Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland

1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan, CAS 3277-26-7, Reinheit 97 %, Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland

2,4,6,8-Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan, CAS 2554-06-5, Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]-1-disiloxanyl]propyl]phenol (Drometrisoltrisiloxan), CAS 155633-54-8, Reinheit 98 %, Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland

Tetrakis(trimethylsiloxy)silan, CAS 3555-47-3, Reinheit 97 %, Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland

2,4,6-Trimethyl-2,4,6-tris(3,3,3-trifluorpropyl)cyclotrisiloxan, CAS 2374-14-3, abcr GmbH, Karlsruhe, Deutschland

Phenyltris(trimethylsiloxy)silan, CAS 2116-84-9, Reinheit 95 %, BOC Sciences, New York, USA

Tetradecamethylhexasiloxan, CAS 107-52-8, Reinheit 95 %, BOC Sciences, New York, USA

3.3 Isotopenmarkierte Referenzsubstanzen

(Methyl-¹³C₅-)Decamethylcyclopentasiloxan, Reinheit ≥ 98 %, Campro Scientific GmbH, Berlin, Deutschland

2-[²H₁₇]Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabrom[¹³C₆]benzoat (M-EHTBB), 50 ± 2,5 µg/ml Toluol, Wellington Laboratories Inc., Guelph, Canada

Bis(2-[²H₁₇]Ethylhexyl)-2,3,4,5-tetrabrom[¹³C₆]phthalat (M-BEHTBP), 50 ± 2,5 µg/ml Toluol, Wellington Laboratories Inc., Guelph, Canada

Tetrabrom[¹³C₆]phthalsäureanhydrid (M-TBPA), 50 ± 2,5 µg/ml Toluol, Wellington Laboratories Inc., Guelph, Canada

2,4,6-Tribrom[¹³C₆]phenol (M-TBP), 100 ± 5 µg/ml Toluol, Wellington Laboratories Inc., Guelph, Canada

1,2-Bis(2,4,6-tribrom[¹³C₆]phenoxy)ethan (M-BTBPE), 50 ± 2,5 µg/ml Toluol, Wellington Laboratories Inc., Guelph, Canada

2,4,6-Tris(2,4,6-tribrom[¹³C₆]phenoxy)-1,3,5-triazin (M-TBPT), 50 ± 2,5 µg/ml Dioxan, Cambridge Isotope Laboratories Inc., Andover, USA

2,2',3,4,4',5'-Hexabrom[¹³C₁₂]diphenylether (M-BDE138), 50 ± 2,5 µg/ml Nonan, Cambridge Isotope Laboratories Inc., Andover, USA

Hexabrom[¹³C₁₂]benzol (M-HBB), 100 ± 5 µg/ml Toluol, Cambridge Isotope Laboratories Inc., Andover, USA

Tris(2-butoxy-[¹³C₂]-ethyl)phosphat (¹³C₂-TBEP), 50 ± 2,5 µg/mL Toluol, Wellington Laboratories Inc., Guelph, Canada

¹³C₁₈-Triphenylphosphat (¹³C₁₈-TPP), 50 ± 2,5 µg/mL Toluol, Wellington Laboratories Inc., Guelph, Canada

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol-²H₄ (d₄-UV-P), CAS 2440-22-4, Reinheit 99,6 %, CAMPRO Scientific GmbH, Berlin, Deutschland

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenol-²H₄ (d₄-UV-328), Reinheit 99,8 %, CAMPRO Scientific GmbH, Berlin, Deutschland

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-(1-methyl-1-phenylethyl)-4(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol-²H₄ (d₄-UV-928), Reinheit 99,2 %, ASCA GmbH, Berlin, Deutschland

3.4 Sonstige Chemikalien und Materialien

Tenax GR[®] Adsorber, Alltech Associates, Deerfield, USA

Florisil[®] (Standard), 60 - 100 mesh (150 - 250 µm), LGC Standards GmbH, Wesel, Deutschland

Aceton Picograde[®] für Rückstandsanalytik, LGC Standards GmbH, Wesel, Deutschland

Acetonitril LC-MS Chromasolv[®], Fluka analytical, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland

Aluminiumoxid: Eco Chrom[™] MP Aluminium B-Super I for dioxin analysis, MP Biomedicals Germany GMBH, Eschwege, Deutschland

Argon 5.0, Westfalen AG, Münster, Deutschland

Bio Beads[™]-SX3 Support, Bio-Rad Laboratories, Hercules, USA

CHROMABOND[®] NAN, MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG, Düren, Deutschland

Cyclohexan, ULTRA RESI-ANALYZED, für organische Rückstandsanalytik, Avantor Performance Materials B.V., Deventer, Niederlande

Dichlormethan Picograde[®] für Rückstandsanalytik, LGC Standards GmbH, Wesel, Deutschland

Ethylacetat Picograde[®] für Rückstandsanalytik, LGC Standards GmbH, Wesel, Deutschland

Helium 5.0, Westfalen AG, Münster, Deutschland

n-Hexan Picograde[®] für Rückstandsanalytik, LGC Standards GmbH, Wesel, Deutschland

Kieselgel high-purity grade, pore size 60 Å, 70-230 mesh, 63-200 µm, for column chromatography, Sigma-Aldrich GmbH, Taufkirchen, Deutschland

Seesand, 1.07712, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland

SPE-Kartuschen Strata SDB-L Styrol-Divinylbenzol Polymer 1000 mg/6 mL, Phenomenex, Torrance, USA

SPE-Kartuschen Strata-NH₂ Polymer 1000 mg/6 mL, Phenomenex, Torrance, USA

Stickstoff 5.0, Westfalen AG, Münster, Deutschland

Toluol Picograde[®] für Rückstandsanalytik, LGC Standards GmbH, Wesel, Deutschland

SPE-Kartuschen Supelclean EZ POP NP, LC-Florisil[®] and Z-Sep/C18, 2x1,25 g / 12 mL, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland

4 Ergebnisse und Diskussionen

4.1 Methodenentwicklung

4.1.1 Bromierte Flammschutzmittel

4.1.1.1 Zusammenstellung der FSM für die Methodenentwicklung

Unter Berücksichtigung der im Kapitel 2 erstellten Analytengruppe „Flammschutzmittel“ mit insgesamt 14 Substanzen wurden elf bromierte Flammschutzmittel und 1,3,6,8-Tetrabrompyren für die Methodenentwicklung ausgewählt (Tab. 4).

N,N'-Ethylenbis(3,4,5,6-tetrabromphthalimid) (EBTPI) und 1,3,6,8-Tetrabrompyren (TBP₄) wurden neben Tribromneopentylalkohol (TBNPA) und 2,4,6-Tris(2,4,6-tribromphenoxy)-1,3,5-triazin (TBPT) als Feststoffe erworben. Die zuletzt genannten Substanzen lösten sich hervorragend in Toluol. TBP₄ war in keinem der eingesetzten Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, n-Hexan, Toluol, n-Heptan, n-Nonan, Dimethylformamid, 1,4-Dioxan, N-Methyl-2-pyrrolidon) in Konzentrationen zwischen 10 und 100 µg/ml und bei Temperaturen zwischen 20 und 60 °C löslich. In einer maximalen Konzentration von 25 µg/ml war EBTPI in n-Hexan löslich. Allerdings gelang EBTPI nicht auf die Trennsäule zur gaschromatographischen Analyse trotz der langen GC-Laufzeit von über einer Stunde unter Beachtung der Säulen- und Injektortemperatur von 300 °C. Um eine Zersetzung bei 300 °C im Injektor auszuschließen, wurde die Proben-transfer-Temperatur im PTV-Injektor auf 250 °C herabgesetzt. Trotz der niedrigeren Proben-transfer-Temperatur in Verbindung mit der langen Elutionszeit (eine Stunde) war EBTPI nicht detektierbar. Somit war EBTPI mit diesen GC-Parametern nicht zu analysieren und wurde wie TBP₄ für die Methodenentwicklung nicht berücksichtigt (Abb. 2A und B).

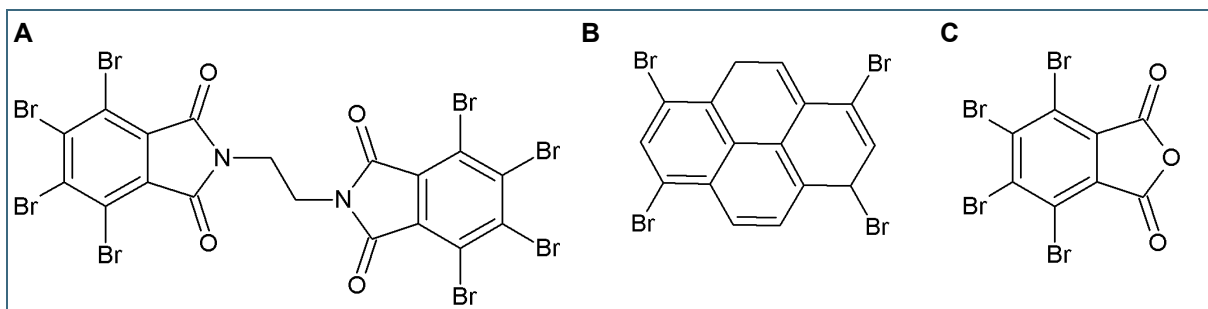


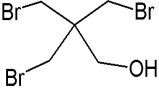
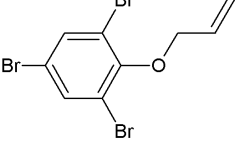
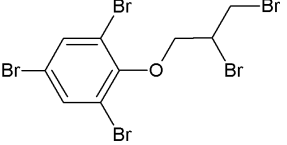
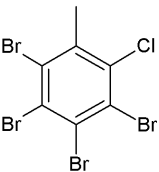
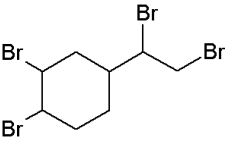
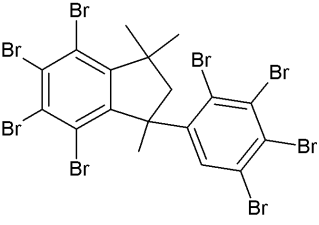
Abb. 2: Für die Quantifizierung ausgeschlossene Flammschutzmittel: A) N,N'-Ethylenbis(3,4,5,6-tetrabromphthalimid) (EBTPI, CAS 32588-76-4); B) 1,3,6,8 Tetrabrompyren (TBP₄, CAS 128-63-2); C) Tetrabromphthalanhydrid (TBPA, CAS 632-79-1)

Des Weiteren wurde nach einigen gaschromatographischen Messungen auch auf das Tetrabromphthalsäureanhydrid (Abb. 2C) verzichtet, da es in reinen Lösungen von Standardgemischen vermutlich durch Hydrolyse abgebaut wurde.

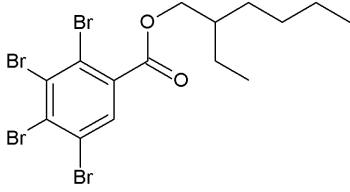
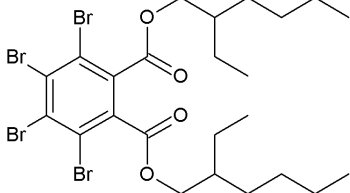
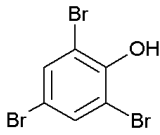
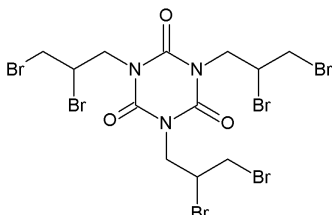
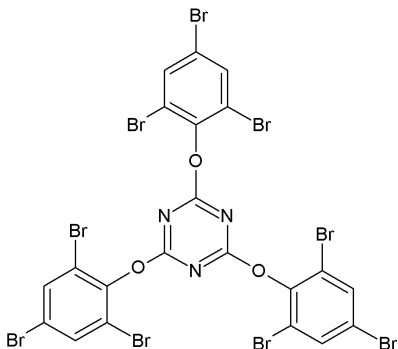
Da in drei der untersuchten Flammschutzmittel (ATE, DPTE, TBPT) 2,4,6-Tribromphenol (TBP) als Struktureinheit vorhanden ist und dieses als Standard bereits im Haus vorhanden war, wurde zusätzlich auch das 2,4,6-Tribromphenol in das Untersuchungsspektrum mit aufgenommen. Ein weiterer Analyt α - β -1,2-Dibrom-4-(1,2-dibromethyl)cyclohexan (TBECH), der als neuartiges Flammschutzmittel in der Literatur beschrieben wurde und ebenfalls als Standard vorhanden war, wurde mit in die Methodenentwicklung einbezogen.

So wurde die instrumentelle Methodenentwicklung am GC-MS/MS für elf bromierte Flammschutzmittel durchgeführt (Tab. 5).

Tab. 5: Für die Quantifizierung eingesetzte bromierte Flammschutzmittel

Bezeichnung mit Strukturformel	Abkürzung	CAS-Nr.	Summenformel	Molekularmasse, g/mol
Tribromneopentylalkohol 	TBNPA	36483-57-5	C ₅ H ₉ Br ₃ O	324,84
2-(Allyloxy)-1,3,5-tribrombenzol 	ATE	3278-89-5	C ₉ H ₇ Br ₃ O	370,87
1,3,5-Tribrom-2-(2,3-dibrompropoxy)benzol 	DPTE	35109-60-5	C ₉ H ₇ Br ₅ O	530,67
2,3,4,5-Tetrabrom-6-chlortoluol 	TBCT	39569-21-6	C ₇ H ₃ Br ₄ Cl	442,17
α-/β-1,2-Dibrom-4-(1,2-dibromethyl)cyclohexan 	TBECH	3322-93-8	C ₈ H ₁₂ Br ₄	427,8
4,5,6,7-Tetrabrom-1,1,3-trimethyl-3-(2,3,4,5-tetrabromphenyl)indan 	OBIND	155613-93-7	C ₁₈ H ₁₂ Br ₈	867,53

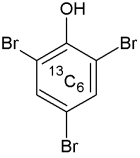
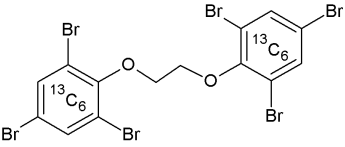
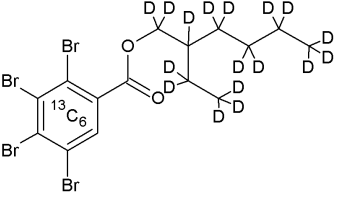
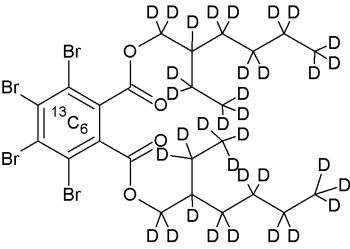
Tab. 5: Für die Quantifizierung eingesetzte bromierte Flammschutzmittel

Bezeichnung mit Strukturformel	Abkürzung	CAS-Nr.	Summenformel	Molekularmasse, g/mol
2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabrombenzoat 	EHTBB	183658-27-7	$C_{15}H_{18}Br_4O_2$	549,92
Bis(2-ethylhexyl)-2,3,4,5-tetrabromphthalat 	BEHTBP	26040-51-7	$C_{24}H_{34}Br_4O_4$	706,15
2,4,6-Tribromphenol 	TBP	118-79-6	$C_6H_3Br_3O$	330,80
1,3,5-Tris(2,3-dibrompropyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)trion 	TBPIC	52434-90-9	$C_{12}H_{15}Br_6N_3O_3$	728,63
2,4,6-Tris(2,4,6-tribromphenoxy)-1,3,5-triazin 	TBPT	25713-60-4	$C_{21}H_6Br_9N_3O_3$	1067,43

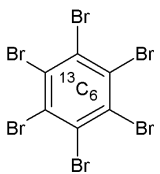
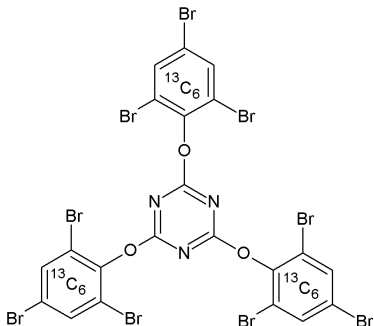
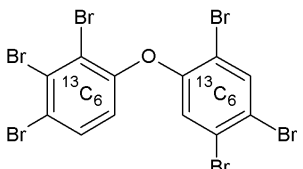
4.1.1.2 Verwendete Extraktions- und Wiederfindungsstandards

Als interner Standard für EHTBB diene der entsprechende $^{13}\text{C}_6$ - und $^2\text{H}_{17}$ -markierte Analyt (M-EHTBB), für BEHTBP der $^{13}\text{C}_6$ - und $^2\text{H}_{34}$ -markierte Analyt (M-BEHTBP). Auch für das spät eluierende TBPT stand ein isotopenmarkierter Standard 2,4,6-Tris(2,4,6-tribrom[$^{13}\text{C}_6$]phenoxy)-1,3,5-triazin (M-TBPT) zur Verfügung. Als weitere interne Standards für die restlichen Analyten wurden $^{13}\text{C}_6$ -2,4,6-Tribromphenol (M-TBP), Bis($^{13}\text{C}_6$ -tribromphenyl)ethan (M-BTBPE) und das $^{13}\text{C}_6$ -markierte Hexabrombenzol ($^{13}\text{C}_6$ -HBB) getestet. Der $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte Hexabromdiphenylether ($^{13}\text{C}_{12}$ -BDE138) wurde als Wiederfindungsstandard verwendet (Tab. 6).

Tab. 6: Für die Methodenentwicklung verwendete Extraktionsstandards und Wiederfindungsstandard

Bezeichnung mit Strukturformel	Abkürzung	Summenformel	Molekularmasse, g/mol
$^{13}\text{C}_6$ -2,4,6-Tribromphenol 	M-TBP	$^{13}\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}$	336,8
$^{13}\text{C}_{12}$ -Bis-2,4,6-tribromphenylethan 	M-BTBPE	$^{13}\text{C}_{12}^{12}\text{C}_2\text{H}_8\text{Br}_6\text{O}_2$	699,64
$^2\text{H}_{17}$ -2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabrom[$^{13}\text{C}_6$]benzoat 	M-EHTBB	$^{13}\text{C}_6^{12}\text{C}_9^2\text{H}_{17}\text{HBr}_4\text{O}_2$	572,98
$^2\text{H}_{34}$ -Bis(2-ethylhexyl)-2,3,4,5-tetrabrom[$^{13}\text{C}_6$]phthalat 	M-BEHTBP	$^{13}\text{C}_6^{12}\text{C}_{18}^2\text{H}_{34}\text{Br}_4\text{O}_4$	746,31

Tab. 6: Für die Methodenentwicklung verwendete Extraktionsstandards und Wiederfindungsstandard

Bezeichnung mit Strukturformel	Abkürzung	Summenformel	Molekularmasse, g/mol
¹³ C ₆ -Hexabrombenzol 	M-HBB	¹³ C ₆ Br ₆	557,4
2,4,6-Tris(2,4,6-tribrom[¹³ C ₆]phenoxy)-1,3,5-triazin 	M-TBPT	¹³ C ₁₈ ¹² C ₃ H ₆ Br ₉ N ₃ O ₃	1085,35
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5'-Hexabromdiphenylether 	M-BDE138	¹³ C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	655,50

4.1.1.3 Instrumentelle Analytik und Geräteparameter (GC-MS/MS)

Die instrumentell-analytische Methodenentwicklung sowie darauffolgende Untersuchungen mittels GC-MS/MS wurde mit einem Gaschromatograph Trace 1310 gekoppelt mit einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 8000™ Evo (Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich) durchgeführt. Dieses Gerät wurde zu Beginn des Projektes beschafft. Für die automatisierte Probeninjektion ist der eingesetzte Gaschromatograph mit einem Autosampler TriPlus RSH (Thermo Fisher Scientific GmbH) ausgestattet. Die temperaturprogrammierbare Probenaufgabe von 1 µl erfolgte mit einem PTV-Injektor (Programmed Temperature Vaporizer). Das GC-MS/MS-System wurde mit Hilfe des Chromatographiedatensystems Thermo Scientific Xcalibur™ 3.0 betrieben. Die schnelle Bestimmung der optimalen Massenübergänge und Kollisionsenergien für das Selected Reaction Monitoring (engl., SRM) erfolgte mit der vom Hersteller bereitgestellten Software AutoSRM. Die quantitativen Daten wurden mit Hilfe der Software TargetQuan 3.2 (Thermo Fisher Scientific GmbH) erhoben.

In Anlehnung an den Abschlussbericht „Medienübergreifende Umweltanalytik verschiedener persistenter polybromierter Flammschutzmittel“ [12] wurde die bereits bestehende GC-Methode zur optimalen Analytenauftrennung auf einer unpolaren Kapillarsäule Rxi®-5Sil MS (15 m, 0,25 mm ID, 0,10 µm Df, Restek GmbH, Bad Homburg v.d.H) modifiziert. Zuerst wurden die Injektionsbedingungen geändert, da bei einer Starttemperatur von 70 °C statt 100 °C die Peakform der früh eluierenden pola-

ren Substanzen deutlich optimiert werden konnte. Außerdem wurde der Injektionsdruck von 5 kPa auf 36,5 kPa erhöht. Die Verwendung des Druckstoßes von 100 kPa beim Überführen der Analyten auf die Säule wurde beibehalten, da eine Erhöhung zu einer Verschlechterung der Peakform der früh eluierenden Substanzen führte. Ein niedrigerer Druck ergab Minderbefunde für die schwerer flüchtigen Stoffe.

Es wurde auch die Starttemperatur des Ofenprogrammes auf 70 °C herabgesetzt. Das anschließende Temperaturprogramm wurde so optimiert, dass sich eine möglichst kurze Laufzeit bei bestmöglicher Trennung der Analyten erreichen lässt. So wurden hohe Aufheizraten mit Temperaturplateaus kombiniert.

Um die analytische Säule zu schonen, wurde auch eine Vorsäule (Rxi® Guard, 5 m, 0,32 mm ID, Restek GmbH) getestet, doch hier ergaben sich massive Probleme (starkes Tailing) bei der Analyse der polaren Analyten wie Tribromneopentylalkohol und Tribromphenol. Dies wurde auf aktive Stellen im Glasverbinder (Press fit, Siltek deactivated, Universal, Restek GmbH) zwischen Vor- und Hauptsäule zurückgeführt. Zudem war diese Verbindung oft undicht, so dass die Vorsäule wieder ausgebaut wurde.

Mit Hilfe des Selected Reaction Monitoring wurden die Analyten detektiert. Für die SRM-Analyse wurden mit der Software AutoSRM zuerst die bei 70 eV erzeugten Vorläuferionen (engl., Precursor Ion) und deren Retentionszeiten bestimmt, die im ersten Quadrupol (Q1) selektiert und im zweiten Quadrupol (Q2) bei einer definierten Kollisionsenergie (engl., CE = Collision Energy) zu den Tochterionen (engl., Product Ion) fragmentiert wurden. Durch die Selektion der Tochterionen im dritten Quadrupol (Q3) erfolgte anschließend die Detektion. Der Massenübergang zur Quantifizierung (SMR1) bestand meist aus dem intensivsten charakteristischen Vorläuferion aus dem Ionencluster und dem daraus entstandenen intensivsten Tochterion. Das zweitintensivste Vorläuferion und das daraus erzeugte intensivste Tochterion des gleichen Ionenclusters oder das intensivste Vorläuferion und das zweitintensivste Tochterion fungierten als Massenübergang zur Qualifizierung (SRM2).

PTV-Parameter:

PTV-Modus:	splitless	
Split-Fluss:	20 ml/Min	
Splitless-Zeitraum:	0,8 Min	
Injektion:	Druck:	36,5 kPa
	Temperatur:	70 °C
	Dauer:	0,3 Min
Probentransferphase:	Druck:	100 kPa
	Heizrate:	14,5 °C/Sec
	Temperatur:	310 °C
	Dauer:	0,8 Min
Reinigungsphase:	Heizrate:	14,5 °C/Sec
	Temperatur:	320 °C
	Dauer:	10 Min
	Flussrate:	50 ml/Min

GC-Parameter:

Flussrate	1,4 ml/Min, konstant
Temperaturprogramm:	70 °C (1,35 Min) mit 45 °C/Min auf 215 °C (1 Min), mit 25 °C/Min auf 280 °C (1 Min), mit 30 °C/Min auf 310 °C (5,5 Min), mit 45 °C/Min auf 320 °C (6 Min)
Gesamtlaufzeit:	22 Min

MS-Geräteparameter:

Ionisation	Elektronenstoßionisation, positiv (EI+) bei 70 eV
Transferline-Temperatur:	310 °C
Ionenquelle-Temperatur	280°C
Emissionsstrom	50 µA
Resolution Q1	Q1: normal (entspricht 0,7 amu bei 50 % Peakhöhe) Q3: widest (entspricht 2,5 amu bei 50 % Peakhöhe)

Die spezifischen Übergänge bei den gemessenen Retentionszeiten und dazu gehörigen Kollisionsenergien sind für die untersuchten Analyten, deren internen Standards und einen Wiederfindungsstandard in der Tab. 7 dargestellt.

Tab. 7: Spezifische Parameter der GC-MS/MS-Methode für die bromierten Flammschutzmittel, deren internen Standards und einen Wiederfindungsstandard

Kurzbezeichnung ¹	RT, Min ²	SRM1, m/z ³	CE, eV ⁴	SRM2, m/z ⁵	CE, eV ⁴
TBNPA	3,71	213,9 → 133,0	8	215,9 → 135,0	8
TBP	3,83	329,8 → 141,0	35	331,8 → 143,0	35
ATE	4,14	328,8 → 300,8	12	330,8 → 302,8	12
TBECH	4,70	266,9 → 105,1	10	264,9 → 105,1	10
TBCT	5,04	362,8 → 203,0	28	441,7 → 362,8	12
DPTE	6,09	331,8 → 142,9	38	329,8 → 140,9	38
EHTBB	7,37	420,7 → 392,8	20	420,7 → 311,8	34
TBPIC	9,61	647,8 → 447,9	8	649,9 → 449,9	8
BEHTBP	9,73	464,7 → 380,7	34	466,8 → 382,7	34
OBIND	12,60	406,8 → 246,9	38	453,9 → 213,1	34
TBPT	17,18	233,9 → 152,9	12	235,9 → 154,9	12
2-Ethylhexyl ⁶	7,37–9,37	112,1 → 55,1	12	112,1 → 70,1	6
M-TBP	3,82	335,8 → 146,0	35	337,8 → 148,0	35
M-HBB	6,18	557,6 → 397,7	38	555,6 → 476,7	24
M-EHTBB	7,36	426,7 → 398,7	20	426,7 → 317,8	34
M-BDE	8,47	655,7 → 495,8	24	653,7 → 493,9	24
M-BEHTBP	9,61	471,7 → 386,8	34	473,7 → 388,8	34
M-2-Ethylhexyl ⁷	7,36–9,61	128,3 → 62,1	14	128,3 → 80,2	6

¹ Vollständige Bezeichnung der Analyten sind Tab. 5 und Tab. 6 zu entnehmen. ² RT-Retentionszeit der Analyten in Minuten unter den festgelegten Bedingungen. ³ SRM1-spezifischer Massenübergang zur Quantifizierung für den jeweiligen Analyt. ⁴ CE-Collision Energie (engl.), Kollisionsenergie in Elektronenvolt. ⁵ SRM2-spezifischer Massenübergang zur Qualifizierung für den jeweiligen Analyt. ⁶ Der Alkylrest wurde zur Absicherung der Ergebnisse für EHTBB und BEHTBP mitgemessen. ⁷ Der deuterierte Alkylrest wurde als zur Absicherung der Ergebnisse für M-EHTBB und M-BEHTBP mitgemessen.

Für das Benzoat EHTBB und das Phthalat BEHTBP wurde sowohl der bromierte Benzolrest als auch der bromfreie 2-Ethylhexylrest mit jeweils zwei Massenübergängen erfasst. Bei der Messung der bromierten Benzolreste gab es vor allem beim BEHTBP große Schwankungen beim Rf-Wert trotz entsprechendem isotenmarkierten Standard. Die Alkylfragmente dagegen sind bromfrei und lassen eine deutlich empfindlichere und auch stabilere Messung zu. Allerdings wurden hier im Messfenster alle Substanzen miterfasst, die diese typische Alkylkette beinhalten. Auch durch die recht niedrigen Massen der Alkylketten ergab sich ein relativ hoher Untergrund und die Messung war weniger spezifisch. Diese Übergänge werden daher nur zur Absicherung des Ergebnisses verwendet. Da bei M-EHTBB und M-BEHTBP die Alkylkette mit Deuterium markiert ist, konnte auch hier der entsprechende Übergang zur Absicherung des Ergebnisses mitgemessen werden. Auch hier konnten deutlich stabilere Responsefaktoren bestimmt werden als bei der Messung des entsprechenden bromierten Benzolringrestes.

TBPT war bei den gewählten Injektionsparametern nicht stabil und spaltete Tribromphenol ab. Der Abbau konnte durch mildere Bedingungen nicht verhindert werden. Zudem konnte in der Mitte des Chromatogramms (RT 13,8 Min) ein zusätzlicher Peak in der Standardlösung detektiert werden, dessen Massenspektrum typisch für Tribromphenol-haltige Substanzen ist (Abb. 3). Im markierten M-TBPT wurde jedoch kein entsprechender Peak detektiert. Es handelt sich demnach nicht um ein Artefakt, sondern um eine Verunreinigung im nativen Standard. Diese zusätzliche Verbindung könnte aber ebenfalls Tribromphenol bei der Injektion abspalten. Da auch das M-TBPT markiertes Tribromphenol abspaltet, war die Verwendung des markierten Tribromphenols als interner Standard und eine quantitative Bestimmung des Alkoholes nicht sinnvoll.

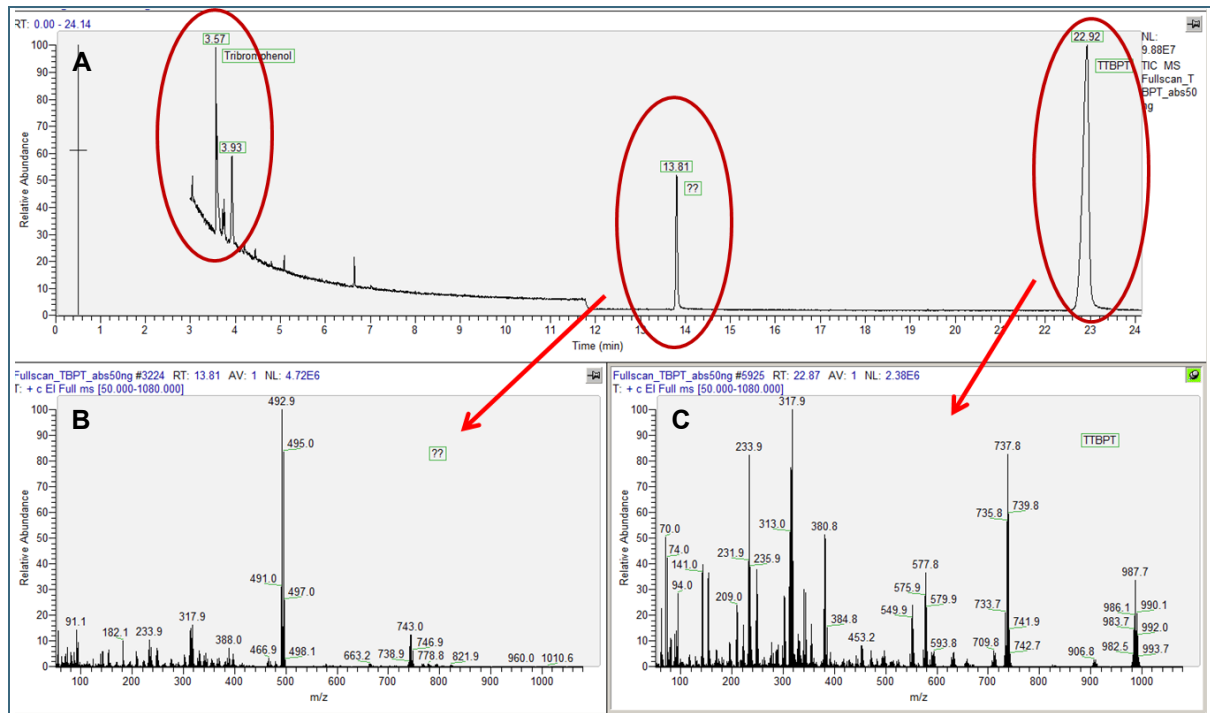


Abb. 3: Fullscan-Chromatogramm des TBPT-Standards (A: RT 22,92 Min), dessen Massenspektrum (C) und Massenspektrum der Nebenkomponente (B: RT 13,8 Min)

Die Empfindlichkeit der Methode konnte deutlich gesteigert werden, indem die Auflösung im dritten Quadrupol, in dem die Tochterionen erfasst wurden, auf die höchstmögliche Stufe „widest“ gestellt wurde. So wurden im ersten Quadrupol die Vorläuferionen mit normaler Auflösung möglichst spezifisch selektiert, die Produkte im dritten Quadrupol aber möglichst empfindlich detektiert. Mit dieser Einstellung gelang es auch stabilere Responsefaktoren für die Analyten zu bestimmen.

In Abb. 4 ist das unter den festgelegten GC-MS/MS Bedingungen aufgenommene Gesamt-SRM Chromatogramm einer Standardmischung, bestehend aus zehn Referenzsubstanzen, fünf internen Standards und dem Wiederfindungsstandard M-BDE138 dargestellt. Lediglich TBPIC (RT 9,58 Min) und M-BEHTBP (RT 9,61 Min) konnten nicht getrennt werden. Da jeweils andere Massen erfasst werden, können diese Substanzen aber störungsfrei nebeneinander quantifiziert werden.

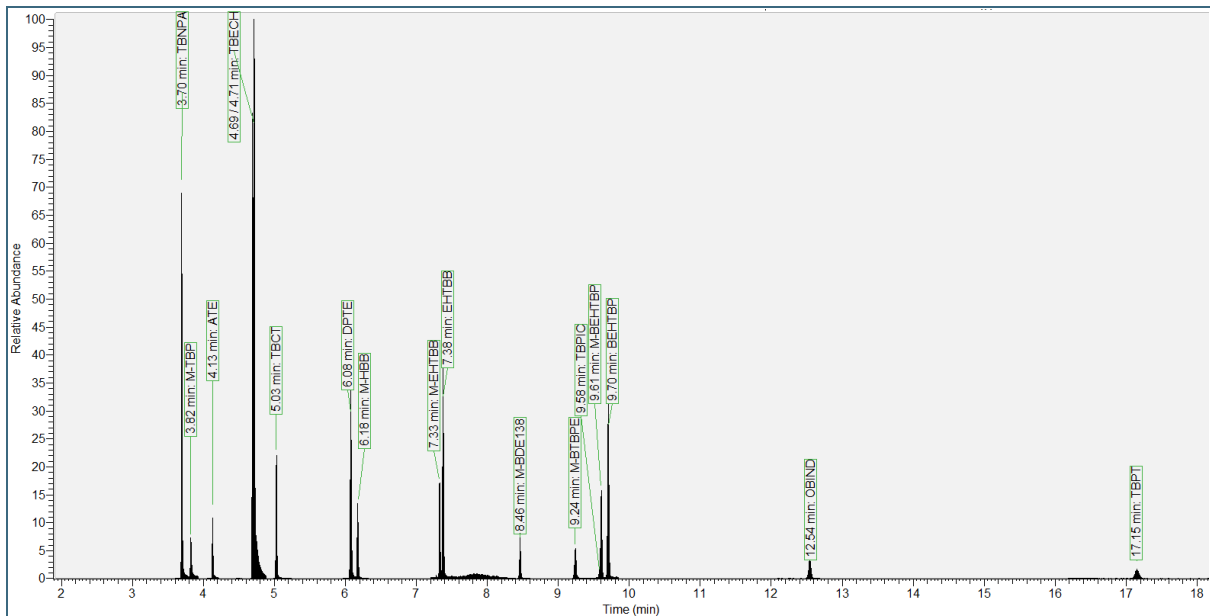


Abb. 4: SRM-Chromatogramm einer Standardmischung, bestehend aus zehn Analyten (jeweils 100 pg absolut), fünf Extraktionsstandards und einem Wiederfindungsstandard (jeweils 50 pg absolut).

Da es zwischenzeitlich Probleme mit dem GC-MS/MS-System gab, wurden die Proben einer zum Thema durchgeführten Masterarbeit [44] mit einem Single-Quadrupol-Massenspektrometer ISQ (Thermo Fischer), gekoppelt mit einem Trace Gaschromatographen 1310 (Thermo Fisher) gemessen. Im Wesentlichen wurde die Methode des Triple-Quad-Gerätes komplett auf das Single-Quad-MS übertragen, d. h. es wurde mit der gleichen Säule, gleichen Injektions- und Ofenparametern und auch den gleichen MS-Einstellungen gemessen. Die Analyten wurden hier im SIM-Modus (engl., Single Ion Monitoring) erfasst, wobei hier die Vorläuferionen der bekannten SRM-Übergänge der GC-MS/MS-Methode verwendet wurden.

Das Gerät erwies sich als wesentlich unempfindlicher gegen Matrixbelastung, was bei der Entwicklung einer geeigneten Methode zur Aufreinigung von Boden- und Klärschlammproben von Vorteil war. Überraschenderweise konnte eine ähnliche Empfindlichkeit erreicht werden wie im Triple-Quadrupol-Gerät.

4.1.1.4 Kalibrierung

Die Erstellung der Kalibrierung erfolgte über den Responsefaktor (Rf-Wert) des internen Standards. Zunächst wurden zwei Standard-Mix-Lösungen mit je vier internen Standards (je 2,5 ng/µl, Tab. 8) und 10 nativen Standards (je 2,5 ng/µl, Tab. 9) in Toluol durch eine Verdünnung der jeweiligen Stammlösungen (1:20) hergestellt. Der Kalibrierungsbereich wurde für die bromierten Flammschutzmittel im Bereich 10–150 pg/µl und für TBECH im Bereich 20–300 pg/µl festgelegt (Tab. 10).

Tab. 8: interne Standard-Mix-Lösung in Toluol (iStd-Mix)

Analyt	V, entnommen µl	Endkonz., ng/µl
M-HBB (50 µg/ml)	50	2,5
M-EHTBB (50 µg/ml)	50	2,5
M-BEHTBP (50 µg/ml)	50	2,5
M-TBPT (50 µg/ml)	50	2,5

Tab. 9: Standard-Mix-Lösung in Toluol (Std-Mix)

Analyt	V, entnommen µl	Endkonz., ng/µl
TBNPA (50 µg/ml)	50	2,5
ATE (50 µg/ml)	50	2,5
TBECH (50 µg/ml)	50	2,5
TBCT (50 µg/ml)	50	2,5
DPTE (50 µg/ml)	50	2,5
EHTBB (50 µg/ml)	50	2,5
BEHTBP (50 µg/ml)	50	2,5
TBPIC (50 µg/ml)	50	2,5
OBIND (50 µg/ml)	50	2,5
TBPT (50 µg/ml)	50	2,5

Tab. 10: Konzentration der Referenzstandards, isotoopenmarkierten Standards und des Wiederfindungsstandards in den Kalibrierlösungen

Analyt ¹	Konzentrationen, pg/μl								RF ²	RSD, % ³	Bezug
	1	2	3	4	5	6	7	8			
TBNPA	10	20	50	100	150	10	20	100	2,62	6,9	M-HBB
ATE	10	20	50	100	150	10	20	100	0,25	6,6	M-HBB
TBECH	20	40	100	200	300	10	20	100	1,51	5,3	M-HBB
TBCT	10	20	50	100	150	10	20	100	0,43	5,3	M-HBB
DPTE	10	20	50	100	150	10	20	100	1,43	5,0	M-HBB
EHTBB	10	20	50	100	150	10	20	100	1,03	12,0	M-EHTBB
TBPIC	10	20	50	100	150	10	20	100	0,67	23,8	M-BEHTBP
BEHTBP	10	20	50	100	150	10	20	100	0,89	10,0	M-BEHTBP
OBIND	10	20	50	100	150	10	20	100	0,02	18,7	M-HBB
TBPT	10	20	50	100	150	10	20	100	1,13	4,4	M-TBPT
M-HBB	10	20	50	100	150	50	50	50	-	-	-
M-EHTBB	10	20	50	100	150	50	50	50	-	-	-
M-BEHTBP	10	20	50	100	150	50	50	50	-	-	-
M-TBP	10	20	50	100	150	50	50	50	-	-	-
M-TBPT	10	20	50	100	150	50	50	50	-	-	-
M-BDE	10	20	50	100	150	50	50	50	-	-	-

¹ Vollständige Bezeichnung der Substanzen sind Tab. 6 zu entnehmen.

$$^2 Rf = \frac{\frac{A_{IS}}{c_{IS}}}{\frac{A_A}{c_A}} = \frac{c_A * A_{IS}}{c_{IS} * A_A},$$

mit Rf-Responsefaktor, A_{IS}-Signalfläche des internen Standards, c_{IS}-Konzentration des internen Standards, A_A- Signalfläche des Analyts, c_A-Konzentration des Analyts. ³ RSD-relative Standardabweichung in %.

4.1.1.5 Extraktion mittels ASE (In-Cell Clean-up)

Basierend auf den Ergebnissen der Methodenentwicklung für die UV-Filter wurden auch für die Flammenschutzmittel verschiedene Lösungsmittel in der ASE im Rahmen der Masterarbeit [44] getestet. Es zeigte sich, dass auch für diese Analytengruppe der Zusatz einer polaren Komponente nötig ist, da mit n-Hexan alleine keine vollständige Extraktion zu erreichen ist. Als polare Komponenten wurden Aceton und Dichlormethan in unterschiedlichen Anteilen getestet. Die besten Ergebnisse wurden mit n-Hexan/Aceton (2:1) erzielt. In Anlehnung an ein von *Sührling et al.* 2015 [47] beschriebenes Extraktionsverfahren mit In-Cell Clean-up wurde zudem der Zusatz verschiedener Adsorbentien in der ASE-Zelle getestet, um bereits während Extraktion eine Aufreinigung des Extraktes zu erreichen.

Extraktionslösungsmittel:

- n-Hexan/Aceton (4:1, 2:1, 1:1)
- n-Hexan/DCM (1:1)
- ACN

In-Cell Clean-up:

- Kieselgel ohne Wasserzusatz und mit 1,5 % Wasserzusatz
- Florisil®
- basisches Aluminiumoxid mit 5% und 1,5% Wasserzusatz
- Kieselgel mit Silbernitrat
- SPE-Material EZ-POP

Extraktionsbedingungen an der ASE200 (Dionex):

- Zellengröße: 33 ml
- Druck: 120 bar
- Temperatur: 80 °C
- Heizphase: 5 Min
- Statische Phase: 5 Min
- Anzahl der Zyklen: 3
- Spülvolumen: 100 %
- Spüldauer: 300 Sek

Für die Bodenproben (2 g TS) hat sich eine Mischung aus 2 g Kieselgel und 4 g 1,5 % Aluminiumoxid als ein geeignetes Adsorbens für das In-Cell Clean-up erwiesen. Für stark matrixhaltige Klärschlammproben hat sich ein Verhältnis zwischen Probenmenge und Adsorbens-Mischung 1:12 (d. h. 0,5 g TS Klärschlamm/2 g Kieselgel + 8 g 1,5 % Aluminiumoxid) für die bestmögliche Matrixabtrennung während der Extraktion etabliert. Dabei sollte die Probe von der Adsorbens-Mischung durch einen Cellulosefilter in der ASE-Zelle getrennt werden.

4.1.1.6 Aufreinigung der Probenextrakte

Die Bodenextrakte konnten mittels In-Cell Clean-up während der ASE von den Matrixbestandteilen gut getrennt werden, sodass eine weitere Aufreinigung der Extrakte nicht nötig war. Im Gegensatz dazu waren die Klärschlammextrakte nach dem In-Cell Clean-up nicht messbar. Im Rahmen derselben Masterarbeit [44] wurden verschiedene Aufreinigungsverfahren der Extrakte für die Klärschlammproben erprobt.

Adsorptionschromatographie:

- 5 g Kieselgel mit 5 % Schwefelsäure (Elutionsmittel: 1 n-Hexan, 2 n-Hexan-DCM (1:1))
- Kieselgel (Elutionsmittel: n-Hexan)
- Florisil® (Elutionsmittel: n-Hexan)
- basisches Aluminiumoxid (Elutionsmittel: n-Hexan)

Festphasenextraktion:

- NH₂-Strata
- Florisil® SDB-L
- Kieselgel
- Elutionsmittel für alle Adsorbentien: 1 n-Hexan-Aceton (98:2), 2 n-Hexan-Aceton (95:5), 3 n-Hexan-Aceton (90:10), 4 n-Hexan-Aceton (80:20)
- EZ-POP-NP (Florisil/Z-SEP/C18) (Elutionsmittel: 15 ml Acetonitril)

In der Festphasenextraktion (bis auf EZ-POP-NP-Material) und in der Adsorptionschromatographie wurden die Analyten nicht von der Matrix getrennt, was in der darauffolgenden GC-MS/MS-Messung zu massiven Störungen führte. Die Adsorptionschromatographie mit 5 % konzentrierter Schwefelsäure im Kieselgel stellte sich als ungeeignet heraus, da die meisten Analyte durch Schwefelsäure beinahe vollständig abgebaut wurden.

Die bestmögliche Elimination der Matrixbestandteile aus den Klärschlammextrakten fand auf dem EZ-POP-NP-Material (Florisil/Z-SEP/C18) mit Acetonitril als Elutionsmittel statt.

4.1.1.7 Vollständiges Messverfahren für die bromierten Flammschutzmittel

Die komplette Probenvorbereitung für die quantitative Erfassung von bromierten Flammschutzmitteln erfolgt nach dem in der Abb. 5 dargestellten Flussdiagramm.

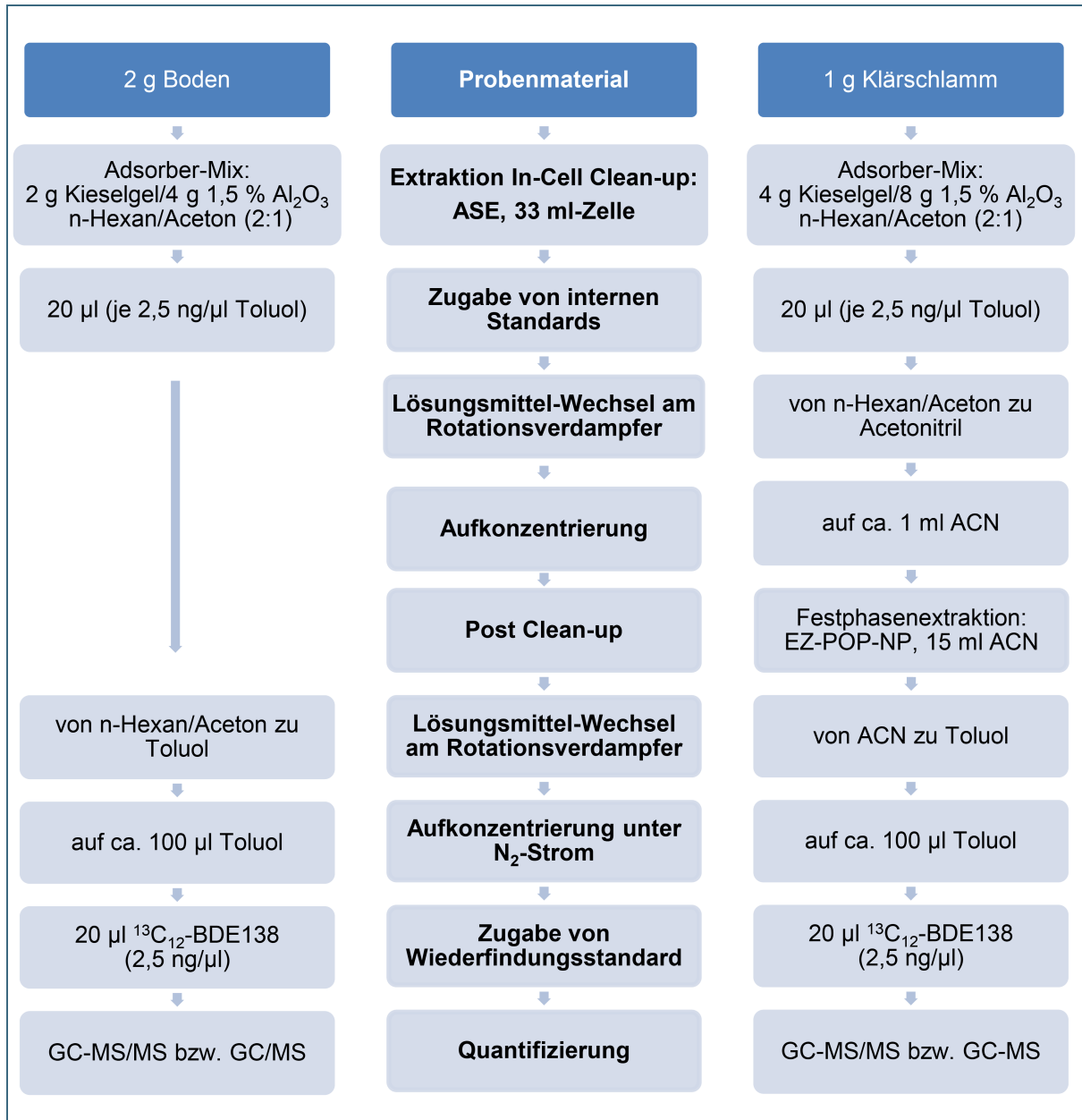


Abb. 5: Probenaufarbeitungsschema für die Analytik von neuen bromierten Flammschutzmitteln in Boden und Klärschlamm

4.1.1.8 Verfahrenskenndaten

Blindwerte

Verschleppung von Analyten im Laufe der Aufarbeitung sowie Kontamination vom Arbeitsmaterial konnte anhand der Blindwertbestimmung ermittelt werden. Dafür wurde der bei 450 °C ausgeheizte Seesand als eine analytenfreie Matrix den gleichen Extraktion- und Aufreinigungsschritten wie eine Probe unterzogen. Die Ergebnisse der Blindwertbestimmung waren immer negativ.

Innerhalb einer Messserie mit Injektionen wurde stets nach jeder 6. Injektion reines, blindwertfreies Toluol injiziert, um die unbeaufsichtigten Verschleppungen von Analyten und anderen Störkomponenten innerhalb des Messsystems zu überprüfen.

Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde nach einigen Messserien vom untersten Kalibrierungspunkt (10 pg/µl) bezogen auf das injizierte Volumen von 1 µl auf 10 pg absolut festgelegt. Unter Berücksichtigung der Probenmenge, des Endvolumens der Messlösung und des injizierten Volumens betrug die verfahrensbezogene Bestimmungsgrenze 1 ng/g TS Boden bzw. Klärschlamm mit einer Messunsicherheit von 25 %.

Wiederfindung

Mit der oben vorgestellten Analysenmethode wurden auch die Wiederfindungen der untersuchten Analyten in den Aufstockungsexperimenten bestimmt. In Boden befanden sich die Wiederfindungen im Bereich von 60 bis 120 % für TBECH, EHTBB, DPTE und TBPIC, während sie für ATE, TBCT, BEHTBP und OBIND zwischen 45 und 53 % lagen. Die Wiederfindung von TBPT betrug 30 % und für TBP 8 %. TBECH, DPTE, EHTBB, BEHTBP und OBIND waren im Bereich von 62 bis 128 % in Klärschlamm zu finden. Für ATE und TBCT waren sie hingegen im unteren Bereich von ca. 50 %. TBNPA, TBPIC, TBPT und TBP waren mit schlechten Wiederfindungsraten < 30 % zu finden.

4.1.1.9 Quantitative Bestimmung von Flammschutzmitteln in verschiedenen festen Proben

Um die Tauglichkeit der entwickelten Analysenmethode zu belegen, wurden verschiedene Proben im Rahmen der vorher erwähnten Masterarbeit untersucht. Die genaue Probenaufarbeitung ist im Kapitel 4.1.1.7 und die Ergebnisse in der Masterarbeit [44] zusammengefasst. Die Messung der Probenlösungen erfolgte in diesem Fall mit einem GC-MS-System.

Der Einfluss von Industrieemissionen auf die Konzentrationen von bromierten Flammschutzmitteln im Oberboden wurde anhand von zwei Bodenproben, die 2011 im unmittelbaren Umfeld einer Elektroschrott- und Altkabelverwertungsanlage entnommen und in dem erhebliche PBDE-Konzentrationen gefunden wurden, und einer Bodenprobe, die nicht direkt von dieser Anlage betroffen und durch PBDE nicht belastet war, untersucht. In den Bodenproben aus dem Industriegebiet wurden von elf untersuchten Flammschutzmitteln BEHTBP in relativ hohen Konzentrationen (5–10 ng/g TS) festgestellt. Zudem waren HBB und TBP in diesen Bodenproben nachweisbar. In der Bodenprobe, die weit entfernt vom Betrieb entnommen wurde, waren weder neue Flammschutzmittel noch TBP und HBB vorhanden. Ein Vergleich der belasteten und unbelasteten Bodenproben lässt daraus schließen, dass die im Boden gefundenen Flammschutzmittel durch die Elektroschrottverwertungsanlage freigesetzt werden.

Die Untersuchungsergebnisse der humusreichen Waldbodenproben (Bodendauerbeobachtungsflächen) aus Aschaffenburg und Burghausen aus dem Jahr 2010 zeigten keine messbare Belastung (<BG 5 ng/g TS Boden) durch die neuen bromierten Flammschutzmittel. Dieser Befund lässt die Ver-

mutung zu, dass der Einsatz von neuartigen bromierten Flammschutzmitteln und somit deren diffuse Freisetzung in die Umwelt und die folgende Deposition damals noch nicht weit verbreitet war.

Der Klärschlamm aus einer kommunalen Kläranlage mit einer Kapazität von ca. 110.000 Einwohnern wurde bereits im Jahr 2009 positiv auf HBCD (139 ng/g TS), PBDE und DBDPE analysiert. Mit der vorgestellten Analysenmethode konnten in diesem Klärschlamm weitere bromierte Flammschutzmittel wie BEHTBP (90 ng/g TS), EHTBB (18 ng/g TS), DPTE (5 ng/g TS) sowie HBB und TBP in Spuren gefunden werden.

Die zweite Klärschlammprobe stammte vom August 2017 aus dem Klärwerk Augsburg, der durchschnittlich einen Tageszufluss von 150.000 m³ Abwasser sowohl aus den Haushalten als auch aus industrieller und gewerblicher Herkunft hat. In diesem Klärschlamm wurde das identische Spektrum von Flammschutzmitteln wie in der ersten Klärschlammprobe nachgewiesen. Die in den höchsten Konzentrationen gemessenen Flammschutzmittel waren in absteigender Reihung: BEHTBP mit 200 ng/g TS, EHTBB mit 4 ng/g TS, DPTE mit 2 ng/g TS sowie HBB und TBP in Spuren. Aufgrund der Anwesenheit der gleichen bromierten Flammschutzmitteln in zwei Klärschlammproben, die aus verschiedenen Jahren und Kläranlagen stammen, deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass diese gefundenen Flammschutzmittel seit Jahren weit verbreitet im Einsatz sind.

Das SPE-Material EZ-POP NP (Z-Sep/C18) wurde speziell entwickelt, um unpolare persistente organische Schadstoffe wie PAK aus fetthaltigen Lebensmittelmatrizen wie Pflanzenölen zu extrahieren. Die Kombination von ZrO₂/C18 ergab aber auch einen guten Reinigungseffekt für die hier untersuchten Klärschlammextrakte. Aus diesem Grund wurde das für die Klärschlammproben beschriebene Messverfahren (Abb. 5) auf die Fischmuskelprobe von einem zweijährigen Karpfen aus der LfU-Zuchtanlage in Wielenbach angewendet. Dazu wurden 1,75 g gefriergetrocknetes Muskelfleisch wie der Klärschlamm aufgearbeitet. In dieser Fischprobe konnten jedoch keine der untersuchten Flammschutzmittel nachgewiesen werden.

Darüber hinaus wurden eine Filterstaubprobe und eine Schredderleichtfraktion aus einer Schredderanlage aus dem Jahr 2016 mit dem für Klärschlamm entwickelten Messverfahren semiquantitativ analysiert. Die Schredderleichtfraktion setzt sich aus Kunststoffen, Restmetallen, Glas, Gummi und weiteren Materialien, z. B. aus der Verwertung von Restkarossen, zusammen und kann daher stark mit Schadstoffen belastet sein. Aus diesem Grund wurde die Einwaage auf 0,1 g reduziert, um den Kalibrierungsbereich des Messverfahrens einzuhalten. Im Filterstaub wurden fünf der untersuchten bromierten Flammschutzmittel nachgewiesen: TBPIC, OBIND, EHTBB, DPTE und BEHTBP. In der Schredderleichtfraktion waren zusätzlich ATE und TBPT erhalten. Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass eine große Anzahl von neuartigen Flammschutzmitteln in Fahrzeugen zum Einsatz kommt und diese durch die Recyclingprozesse in die Umwelt und Ökosysteme gelangen können.

4.1.2 UV-Absorber

4.1.2.1 Untersuchte UV-Absorber

Unter Berücksichtigung der im Kapitel 2 erstellten Analytengruppe „UV-Filter“ wurden insgesamt zwölf Substanzen für die Methodenentwicklung ausgewählt. Dabei wurde die ursprüngliche Prioritätenliste mit sieben bei der ECHA registrierten Chemikalien um fünf weitere UV-Absorber erweitert, die laut ECHA-Dossiers in der EU seit 2010 bzw. 2013 nicht produziert werden. Seit Juni 2018 ist UV-PS auf der ECHA-Seite registriert. Vier von diesen fünf UV-Filtern (UV-320, -327, -350, -PS) wurden in den letzten Jahren im Klärschlamm, Abwasser und Sedimenten in Europa und auch in China bereits nachgewiesen [1, 4, 5, 15, 30]. Darüber hinaus zeigten die Untersuchungen von *Ballesteros et al.*, dass derzeit auf dem Markt verfügbare Kleinelektrogeräte die nicht in der EU produzierenden UV-Absorber wie UV-327 enthalten [2]. Die Aufnahme von UV-571 auf die Untersuchungsliste basierte auf der Ähnlichkeit der chemischen Grundstruktur.

Vier von ausgewählten UV-Filtern (UV-320, -327, -328, -350) wurden bislang als besonders besorgniserregende Chemikalie (SVHC) eingestuft.

Im Rahmen einer am LfU durchgeführten Masterarbeit [13] wurde UV-360 (Abb. 6, CAS 103597-45-1) aufgrund seiner schlechten GC-Gängigkeit, die zu einer zu langen Retentionszeit von 28 Minuten auf der kurzen Rxi®-5Sil MS-Säule (15 m Länge, 0,25 mm ID, 0,10 µm Filmdicke, Restek GmbH, Bad Homburg v.d.H) und einer sehr niedrigen Intensität im Massenspektrometer führte, für die weiteren Untersuchungen ausgeschlossen. Hiermit entstand eine Untersuchungsliste mit elf UV-Stabilisatoren (Tab. 11).

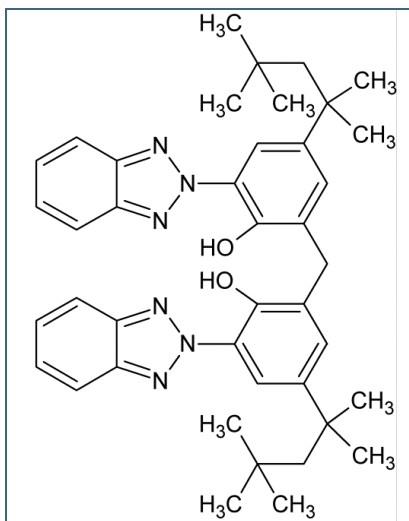
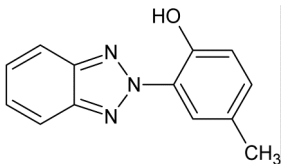
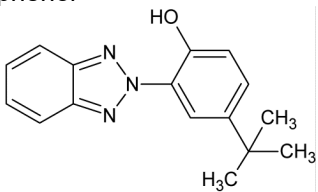
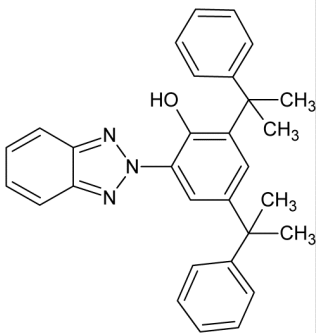
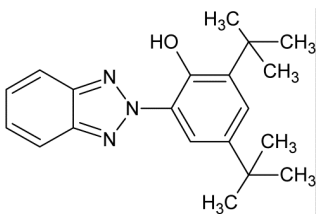
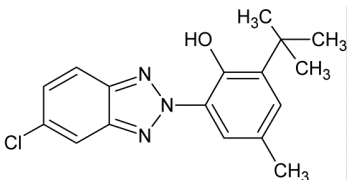
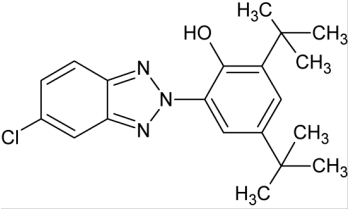
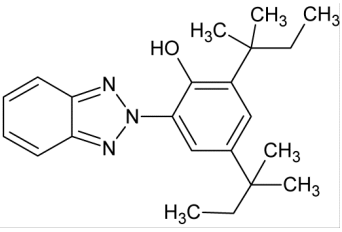
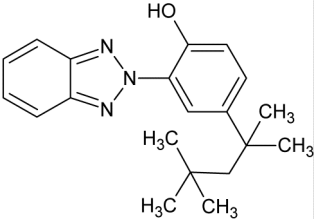
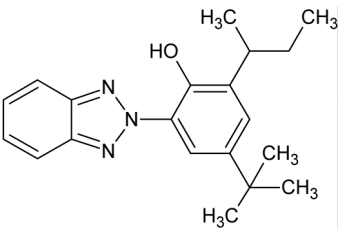
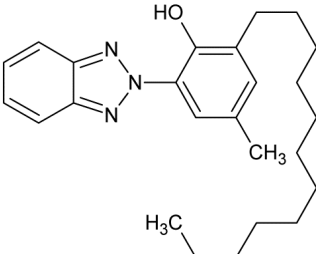


Abb. 6: Für die Quantifizierung ausgeschlossener UV-Absorber: UV-360 (CAS 103597-45-1) mit Molekularmasse von 658,87 g/mol

Tab. 11: Für die Methodenentwicklung eingesetzte UV-Absorber

Bezeichnung mit Strukturformel	Abkürzung	CAS-Nr.	Summenformel	Molekülmasse, g/mol
2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol 	UV-P	2440-22-4	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O	225,25
2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-4-tert-butylphenol 	UV-PS	3147-76-0	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O	267,32
2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol 	UV-234	70321-86-7	C ₃₀ H ₂₉ N ₃ O	447,57
2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-butylphenol 	UV-320	3846-71-7	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O	323,43
2-tert-Butyl-6-(5-chlor-2 <i>H</i> -benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol 	UV-326	3896-11-5	C ₁₇ H ₁₈ ClN ₃ O	315,80

Tab. 11: Für die Methodenentwicklung eingesetzte UV-Absorber

Bezeichnung mit Strukturformel	Abkürzung	CAS-Nr.	Summenformel	Molekülmasse, g/mol
2,4-Di-tert-butyl-6-(5-chlor-2 <i>H</i> -benzotriazol-2-yl)-phenol 	UV-327	3864-99-1	C ₂₀ H ₂₄ ClN ₃ O	357,88
2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenol 	UV-328	25973-55-1	C ₂₂ H ₂₉ N ₃ O	351,49
2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol 	UV-329	3147-75-9	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O	323,43
2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-4-(tert-butyl)-6-(sec-butyl)phenol 	UV-350	36437-37-3	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O	323,43
2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-6-(dodecyl)-4-methylphenol 	UV-571	125304-04-3	C ₂₅ H ₃₅ N ₃ O	393,46

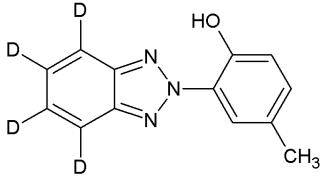
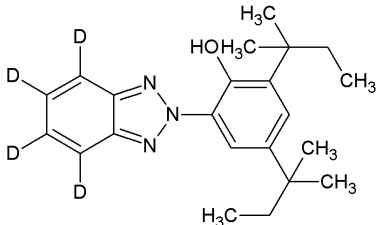
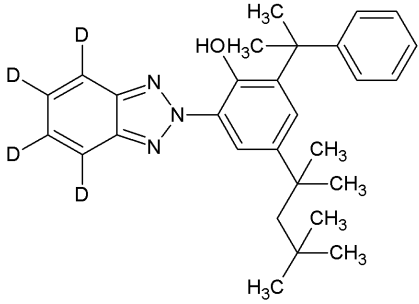
Tab. 11: Für die Methodenentwicklung eingesetzte UV-Absorber

Bezeichnung mit Strukturformel	Abkürzung	CAS-Nr.	Summenformel	Molekülmasse, g/mol
2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-6-(1-methyl-1-phenylethyl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol 	UV-928	73936-91-1	C ₂₉ H ₃₅ N ₃ O	441,61

4.1.2.2 Verwendete Extraktions- und Wiederfindungsstandards

Als interner Standard für UV-P, -PS und -329 diente der ²H₄-markierte UV-P, für UV-320, -350, -326, -328 und -327 ²H₄-markierte UV-328, für die später eluierenden UV-571, -928 und -234 ²H₄-markierte UV-928 (Tab. 12). Der ¹³C₁₂-markierte Hexabromdiphenylether ¹³C₁₂-BDE138 wurde als Wiederfindungsstandard verwendet (Tab. 6).

Tab. 12: Für die Methodenentwicklung von UV-Absorbern verwendete Extraktionsstandards

Bezeichnung mit Strukturformel	Abkürzung	Summenformel	Molekularmasse, g/mol
2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol- ² H ₄ 	d ₄ -UV-P	C ₁₃ H ₇ ² H ₄ N ₃ O	229,27
2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenol- ² H ₄ 	d ₄ -UV-328	C ₂₂ H ₂₅ ² H ₄ N ₃ O	355,52
2-(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-6-(1-methyl-1-phenylethyl)-4(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol- ² H ₄ 	d ₄ -UV-928	C ₂₉ H ₃₁ ² H ₄ N ₃ O	445,64

4.1.2.3 Instrumentelle Analytik und Geräteparameter

Die instrumentell-analytische Methodenentwicklung sowie darauf folgende Untersuchungen mittels GC-MS/MS wurden mit dem im Kapitel 4.1.1.3 beschriebenen System durchgeführt.

Die GC-MS/MS-Methodenentwicklung und Optimierung wurde im Rahmen der Masterarbeit [13] auf einer unpolaren kurzen Kapillarsäule Rxi[®]-5Sil MS (15 m, 0,25 mm ID, 0,10 µm Filmdicke) ausgeführt. Die Probenaufgabe von 1 µl erfolgte mit einem PTV-Injektor. In darauffolgenden Experimenten wurde der Injektionsdruck von 5 kPa auf 15 kPa erhöht und die Auswahl mancher Massenübergänge hinsichtlich der Streuung der Signalfächen und Response-Faktoren optimiert.

Auch für UV-Filter wurde die Vorsäule (Rxi[®] Guard, 5 m, 0,32 mm ID, Restek GmbH, Bad Homburg) mit einem Glasverbinder (Press fit Siltin Universal, Restek GmbH) und einem neuen Verbinder (Sil-Tite µ-union, Thermo Fisher) getestet, um die kurze analytische Säule zu schonen. Hier ergaben sich große Probleme mit der Peakform (Tailing), die offensichtlich durch aktive Stellen im Verbinder verursacht wurden. Zudem war der Glasverbinder Press fit oft undicht.

PTV-Parameter:

PTV-Modus:	splitless
Split-Fluss:	20 ml/Min
Splitless-Zeitraum:	0,8 Min
Injektion:	Druck: 15 kPa Temperatur: 100 °C Dauer: 0,3 Min
Probentransferphase:	Druck: 100 kPa Heizrate: 14,5 °C/Sec Temperatur: 310 °C Dauer: 0,8 Min
Reinigungsphase:	Heizrate: 14,5 °C/Sec Temperatur: 320 °C Dauer: 10 Min Flussrate: 50 ml/Min

GC-Parameter:

Flussrate	1,3 ml/Min, konstant
Temperaturprogramm	80 °C (1 Min) mit 60 °C/Min auf 180 °C (0 Min), mit 1,5 °C/Min auf 195 °C (0 Min), mit 60 °C/Min auf 280 °C (0 Min), mit 4 °C/Min auf 300 °C (10 Min)
Gesamtlaufzeit:	29 Min

MS-Geräteparameter:

Ionisation	Elektronenstoßionisation, positiv (EI+) bei 70 eV
Transferline-Temperatur	300 °C
Ionenquelle-Temperatur	280 °C
Emissionsstrom	50 µA
SRM-Auflösung	Q1: widest (entspricht 2,5 amu bei 50% Peakhöhe) Q3: normal (entspricht 0,7 amu bei 50% Peakhöhe)

Die native Substanz UV-571 lag als ein Gemisch aus vielen Isomeren vor und zeigte im TIC-Chromatogramm mehrere nicht Basislinie-getrennte Peaks (Abb. 12). Durch die Optimierung des GC-Gradienten sowie Verwendung einer kürzeren GC-Kapillarsäule von 8 m war es nicht möglich, die Koelution dieser Isomere zu verhindern. Daher wurden die fünf intensivsten Hauptisomeren für die Entwicklung der MS-Methode ausgesucht. Die Ermittlung von zwei Response-Faktoren erfolgte anhand der Signalfäche als Summe von vier Isomeren beim Massenübergang m/z 238,1 \rightarrow 167,1 bei 16 eV und als Signalfäche von einem Isomer beim Massenübergang m/z 252,1 \rightarrow 105,1 bei 16 eV. Für die Quantifizierung wurden beide Response-Faktoren herangezogen und die damit ermittelten Konzentrationen als Mittelwert dargestellt. Dementsprechend sind die Ergebnisse für UV-571 als semiquantitativ zu betrachten. Die instrumentell-analytische Methode für UV-571 ist näher in der am LfU angefertigten Masterarbeit dargestellt [13].

Die spezifischen Massenübergänge bei den gemessenen Retentionszeiten und dazu gehörigen Kollisionsenergien sind für die untersuchten Analyten, deren interne Standards und einen Wiederfindungsstandard in der Tab. 13 dargestellt.

Tab. 13: Spezifische Parameter der GC-MS/MS-Methode für UV-Filter, deren internen Standards und einen Wiederfindungsstandard

Kurzbezeichnung ¹	RT, Min ²	SRM1, m/z ³	CE, eV ⁴	SRM2, m/z ⁵	CE, eV ⁴
d ₄ -UV-P	4,58	229,0 → 172,0	10	229,0 → 158,0	12
UV-P	4,58	225,1 → 168,1	10	225,1 → 154,1	12
UV-PS	6,42	267,0 → 252,0	10	252,0 → 133,0	10
UV-320	9,75	308,0 → 252,0	8	323,0 → 308,0	12
UV-350	10,24	323,2 → 308,3	10	308,2 → 252,2	10
UV-326	11,04	300,1 → 119,1	14	315,1 → 300,2	10
UV-329	11,60	252,0 → 105,0	18	252,0 → 133,0	12
d ₄ -UV-328	13,23	326,0 → 256,0	10	355,0 → 326,0	10
UV-328	13,23	322,0 → 252,0	10	351,0 → 322,0	10
UV-327	13,30	357,2 → 342,2	10	342,2 → 286,2	8
UV-571-1-4	14,55	238,1 → 167,1	16	238,1 → 180,2	20
¹³ C ₁₂ -BDE138	14,86	655,7 → 495,7	24	653,7 → 493,9	24
UV-571-5	14,89	252,1 → 105,1	16	252,1 → 133,1	10
d ₄ -UV-928	15,25	445,0 → 374,0	10	374,0 → 296,0	12
UV-928	15,25	441,0 → 370,0	10	370,0 → 292,0	10
UV-234	16,39	447,3 → 432,3	10	447,3 → 342,3	10

¹ Vollständige Bezeichnung der Analyten sind Tab. 11 und Tab. 12 zu entnehmen. ² RT-Retentionszeit der Analyten in Minuten unter den festgelegten Bedingungen. ³ SRM1-spezifischer Massenübergang zur Quantifizierung für den jeweiligen Analyten. ⁴ CE-Collision Energie (engl.) Kollisionsenergie in Elektronenvolt. ⁵ SRM2-spezifischer Massenübergang zur Quantifizierung für den jeweiligen Analyten.

In Abb. 7 ist das unter den festgelegten GC-MS/MS-Bedingungen aufgenommene SRM-Chromatogramm einer Standardmischung, bestehend aus elf Referenzsubstanzen, drei internen Standards und dem Wiederfindungsstandard dargestellt.

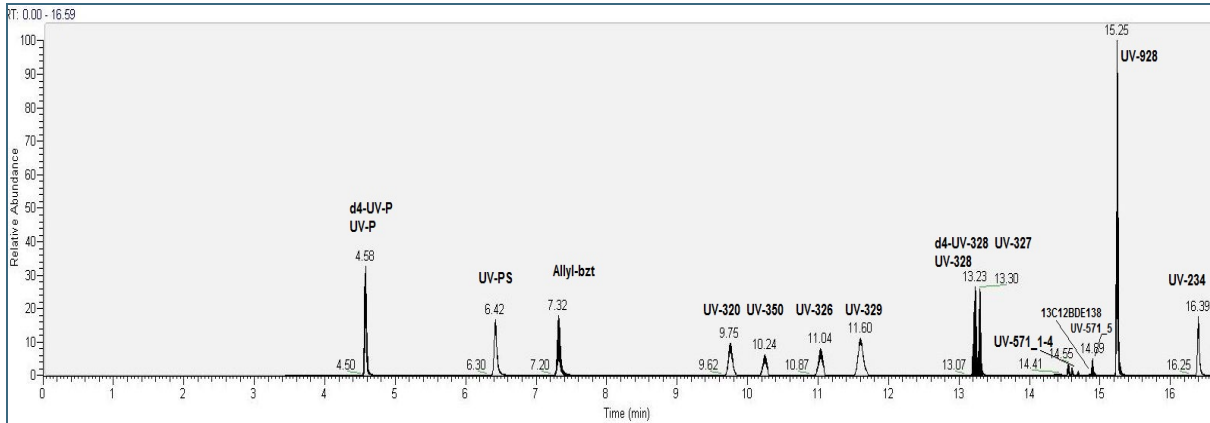


Abb. 7: SRM-Chromatogramm einer Standardmischung von UV-Stabilisatoren, bestehend aus elf Analyten (je 100 pg absolut), drei Extraktionsstandards (je 100 pg abs) und einem Wiederfindungsstandard (50 pg)

4.1.2.4 Kalibrierung

Zu Beginn des Projektes bis anschließend Mitte März 2017 diente die unmarkierte strukturähnliche Verbindung 2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-propenyl)phenol (Allyl-bzt) als interner Standard für alle elf UV-Absorber bei der Kalibrierung des Messverfahrens. Allyl-bzt ist unter der REACH-VO nicht registriert und wurde nach einer umfangreichen Literaturrecherche in der Umwelt nicht detektiert. Im Rahmen einer Masterarbeit wurde getestet, ob $^{13}\text{C}_2$ -markiertes Tris(2-butoxyethyl)phosphat ($^{13}\text{C}_2$ -TBEP) und $^{13}\text{C}_{18}$ -markiertes Triphenylphosphat ($^{13}\text{C}_{18}$ -TPP) neben Allyl-bzt als interne Standards eingesetzt werden können [13]. $^{13}\text{C}_2$ -TBEP zeigte sehr schlechte Responsefaktoren für alle UV-Absorber im Vergleich mit Allyl-bzt und $^{13}\text{C}_{18}$ -TPP. Mit $^{13}\text{C}_{18}$ -TPP als Extraktionsstandard wurden hingegen in den Extraktions- und Aufreinigungsversuchen große Verluste aufgrund der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften festgestellt. Von Mitte März bis Mitte April 2017 wurden Allyl-bzt (für UV-320, -350, -326, -329), d₄-UV-P (für UV-P, -PS) sowie d₄-UV-328 (für UV-328, -327, -571, -928, -234) als interne Standards verwendet. Die stark schwankende Responsefaktoren mit Allyl-bzt im Vergleich zu d₄-UV-328 führten zum Ausschluss dieser Verbindung aus der Kalibrierung. Seit Juli 2017 wurde ein neuer interner Standard d₄-UV-928 für UV-571, -928 und 234 in der Kalibrierung verwendet. Zum Schluss wurde auch UV-329 gegen d₄-UV-P kalibriert, da es in der gleichen SPE1-Fraktion zusammen mit UV-P und UV-PS aufgrund der ähnlichen Strukturformel (einfache Alkylsubstitution am Phenyl) vorkommt (Tab. 16). Dies führte leider zu einer Verschlechterung des Responsefaktors für UV-329.

Die Erstellung der Kalibrierung erfolgte über den Responsefaktor (Rf-Wert) des internen Standards. Zunächst wurden zwei Standard-Mix-Lösungen mit je drei internen Standards (je 2,5 ng/μl, Tab. 14) und elf nativen Standards (je 2,5 ng/μl, Tab. 15) in Toluol hergestellt.

Tab. 14: Interne Standard-Mix-Lösung in Toluol (iStd-Mix)

Analyt	V, entnommen μl	Endkonz., ng/μl ¹
d ₄ -UV-P (640 μg/ml)	25	5,13
d ₄ -UV-328 (800 μg/ml)	20	5,13
d ₄ -UV-928 (260 μg/ml)	60	5,00

¹ Insgesamt wurden 3120 ml iStd-Mix hergestellt, d. h. Zugabe von 3015 ml Toluol.

Tab. 15: Standard-Mix-Lösung in Toluol (Std-Mix)

Analyt	V, entnommen µl	Endkonz., ng/µl ¹
UV-P (100 µg/ml)	50	2,45
UV-PS (54 µg/ml)	100	2,65
UV-234 (52 µg/ml)	100	2,55
UV-320 (49 µg/ml)	100	2,40
UV-326 (48 µg/ml)	100	2,35
UV-327 (50,5 µg/ml)	100	2,48
UV-328 (52,5 µg/ml)	100	2,57
UV-329 (52,5 µg/ml)	100	2,57
UV-350 (50 µg/ml)	100	2,45
UV-571 (55 µg/ml)	90	2,43
UV-928 (50,5 µg/ml)	100	2,48

¹ Insgesamt wurden 2.040 ml Standard-Mix-Lösung hergestellt, d. h. Zugabe von 1000 ml Toluol.

Im Anschluss wurden zehn Kalibrierlösungen mit jeweils elf UV-Stabilisatoren im Konzentrationsbereich zwischen 2,5 und 250 pg/µl in Toluol hergestellt (Tab. 16). Jede Kalibrierlösung enthält außerdem drei Extraktionsstandards (100 pg/µl) und einen Wiederfindungsstandard (¹³C₁₂-BDE-138, 50 pg/µl).

Tab. 16: Konzentration der Referenzstandards, isotoopenmarkierten Standards und des Wiederfindungsstandards in den Kalibrierlösungen von UV-Filtern

Analyt ¹	Konzentrationen, pg/μl										RF ²	RSD, % ³	Bezug
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
UV-P	-	4,8	7,2	9,6	23,9	47,8	95,6	143,4	191,2	239,0	1,04	13,8	d ₄ -UV-P
UV-PS	-	-	-	10,3	25,8	51,6	103,2	154,8	206,4	258,0	1,47	18,5	d ₄ -UV-P
UV-320	-	-	7,0	9,4	23,4	46,8	93,6	140,4	187,2	234,0	0,99	10,8	d ₄ -UV-328
UV-326	-	4,6	6,9	9,2	22,9	45,8	91,6	137,4	183,2	229,0	0,96	11,7	d ₄ -UV-328
UV-327	2,4	4,8	7,2	9,6	24,1	48,2	96,4	144,6	192,8	241,0	1,02	8,3	d ₄ -UV-328
UV-328	2,5	5,0	7,5	10,0	25,1	50,2	100,4	150,6	200,8	251,0	1,30	4,7	d ₄ -UV-328
UV-329	-	-	-	10,0	25,1	50,2	100,4	150,6	200,8	251,0	1,50	11,0	d ₄ -UV-P
UV-350	-	4,8	7,2	9,6	23,9	47,8	95,6	143,4	191,2	239,0	0,71	10,0	d ₄ -UV-328
UV-571_1-4	-	-	-	9,4	23,6	47,2	94,4	141,6	188,8	236,0	1,26	15,4	d ₄ -UV-928
UV-571_5	-	-	-	9,4	23,6	47,2	94,4	141,6	188,8	236,0	0,91	11,6	d ₄ -UV-928
UV-928	2,4	4,8	7,2	9,6	24,1	48,2	96,4	144,6	192,8	241,0	1,27	4,1	d ₄ -UV-928
UV-234	-	-	-	9,9	24,8	49,6	99,2	148,8	198,4	248,0	0,92	7,2	d ₄ -UV-928
d ₄ -UV-P	102,6	102,6	102,6	102,6	102,6	102,6	102,6	102,6	102,6	102,6	-	-	-
d ₄ -UV-328	102,6	102,6	102,6	102,6	102,6	102,6	102,6	102,6	102,6	102,6	-	-	-
d ₄ -UV-928	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	-	-	-
¹³ C ₁₂ -BDE138	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	-	-	-

¹ Vollständige Bezeichnung der Substanzen sind Tab. 11 und Tab. 12 zu entnehmen.

² $Rf = \frac{c_A \cdot A_{IS}}{c_{IS} \cdot A_A}$, mit Rf-Responsefaktor, A_{IS}-Signalfäche des internen Standards, c_{IS}-Konzentration des internen Standards, A_A- Signalfäche des Analyts, c_A-Konzentration des Analyts. ³ RSD-relative Standardabweichung in %.

4.1.2.5 Extraktion von Boden und Klärschlammproben

Die Entwicklung der einzelnen Probenaufarbeitungsschritte umfasste die Extraktion von Analyten aus festen Umweltmatrices und den Aufreinigungseffekt zur Abtrennung der störenden Matrixbestandteile vom Probenextrakt. In der Masterarbeit hat sich ein Extraktionsverfahren mittels ASE und einem Lösungsmittelgemisch aus n-Hexan und Aceton (1:1) für die Boden- und Klärschlammproben etabliert. Neben den Extraktionsansätzen in der Masterarbeit wurden weitere Lösungsmittelkombinationen und –verhältnisse getestet. Als In-Cell Clean-up-Adsorber wurde das bei 400 °C ausgeheizte Kieselgel, nicht ausgeheiztes Kieselgel, nicht ausgeheiztes Kieselgel mit 1,5 % und 10 % Wasserzusatz und deaktiviertes basisches Aluminiumoxid getestet. Die Menge des Adsorbens in der ASE-Zelle sowie die Anzahl der statischen Zyklen in der ASE-Methode wurden ebenfalls optimiert. Dazu wurde der Seesand mit den elf Analyten dotiert (je 100 ng abs.) und mit ASE bei 80 °C und 120 bar extrahiert. Die Wiederfindungsraten von UV-Filtern wurden nach der Extraktion mittels ASE und einigen Aufreinigungsmethoden in Klärschlammproben ebenfalls bestimmt, um die Matrixeffekte während der Extraktion zu berücksichtigen. Die Optimierungsparameter sind folgendermaßen zusammengefasst:

Extraktionsmittel	In-Cell Clean-up Adsorber	Extraktionszyklen	Adsorbermenge
• n-Hexan	• gereinigtes Kieselgel (600 °C/16 h)	• 3	• 1 g
• n-Hexan/Aceton (1:1)	• nicht gereinigtes Kieselgel	• 5	• 2 g
• n-Hexan/DCM (1:1)	• nicht gereinigtes Kieselgel mit 1,5 % Wasserzusatz		
• n-Hexan/DCM (4:1)	• nicht gereinigtes Kieselgel mit 10 % Wasserzusatz • basisches Aluminiumoxid ,Alumina B'		

Wiederfindungsversuche, durchgeführt mit n-Hexan/DCM (8:2), drei statischen ASE-Zyklen und mit 2 g nicht gereinigtem Kieselgel (10 % Wasserzusatz) als In-Cell Clean-up Adsorber ergaben optimale Ausbeuten für die untersuchten UV-Filter in Verbindung mit Extraktionsausbeuten der Matrixbestandteilen im Vergleich zu den anderen Lösungsmittelgemischen (Abb. 13 Anhang). Die Hexan-DCM-Extrakte waren stets weniger stark braun gefärbt als die Extrakte aus der Hexan-Aceton-Extraktion. Die Auswertung erfolgte mit den Kalibrierungsdaten, die mit Allyl-bzt als interner Standard aufgenommen wurden. Daher erscheinen die Wiederfindungsraten von vier UV-Filtern relativ hoch als Folge nicht optimaler Kalibrierdaten. Durch den Einsatz von deuterierten internen Standards wurden diese Defizite beseitigt. Die Extraktionsbedingungen für die Klärschlammproben wurden folgendermaßen ausgewählt:

Extraktionsbedingungen an der ASE200 (Dionex):

Zellengröße:	11 ml (In-Cell Clean-up Adsorber: 2 g nicht gereinigtes Kieselgel mit 10 % Wasserzusatz)
Druck:	120 bar
Temperatur:	80 °C
Vorheizen:	0 Min
Heizphase:	5 Min
Statische Phase:	5 Min
Anzahl der Zyklen:	3
Spülvolumen:	150 %
Spüldauer:	300 Sek

4.1.2.6 Aufreinigungsverfahren von Probenextrakten

Zur Reinigung von Boden- und Klärschlammextrakten kamen verschiedene chromatographische Methoden zum Einsatz, die mit und ohne Matrixeinfluss getestet wurden und zum Teil in der Masterarbeit beschrieben sind [13]. Anfänglich basierte die Aufreinigung von Klärschlammproben auf der Adsorptionschromatographie am Silbernitrat/Kieselgel als Adsorber mit einem Lösungsmittelgemisch aus n-Hexan/Aceton (1:1) als Elutionsmittel. Die daraus resultierten Eluate waren dennoch durch die Klärschlammmatrix soweit verunreinigt, sodass diese nicht vermessen werden konnten. Dies bedeutete, dass ein zweiter Reinigungsschritt notwendig war, um die Analyten in Messlösungen von Klärschlammproben zu quantifizieren. Die Kombination von zwei SPE-Materialien (Strata-NH2/ EZ-POP NP) ohne vorherige Aufreinigung am Silbernitrat/Kieselgel stellte einen guten Kompromiss hinsichtlich der Wiederfindungsraten von untersuchten UV-Filtern und den Reinigungseffekt der Klärschlammextrakte dar.

Die unten stehende Tabelle gibt einen Überblick über die untersuchten Reinigungsmethoden und Ergebnisse hinsichtlich der Wiederfindungsraten und Reinigungseffekte (Tab. 17).

Tab. 17: Untersuchte Aufreinigungsmaterialien und Ergebnisse dazu

Methode	Material/Elutionsmittel	Ergebnis
Gelpermeation	BioBeads®-SX3, Cyclohexan/Ethylacetat (1:1)	- Coelution von Analyten mit gelbgefärbten Matrixbestandteilen unabhängig vom Volumen der Sammelphase - Wiederfindungsraten von meisten UV-Filtern waren max. 80 % beim Dotieren mit reinen Standardlösungen
	deaktiviertes basisches Aluminiumoxid (2,5 g, Alumina B), n-Hexan, n-Hexan/DCM (8:2)	- Beim Dotieren mit reinen Standardlösungen waren Wiederfindungsraten < 8 %
Adsorption	Silbernitrat (1–2 g, 10–20 % AgNO ₃ , Chromabond®NAN) i. V. m. gereinigtem Kieselgel (600 °C/16 h) n-Hexan, n-Hexan/DCM (8:2), n-Hexan/Aceton (8:2)	- keine Elution von UV-Filtern mit n-Hexan und n-Hexan/DCM - Elution mit n-Hexan/Aceton ergab Wiederfindungsraten von 27–107 % - gelb gefärbte Eluate - wenn Silbernitrat-Kieselgel-Gemisch über einen längeren Zeitraum in Kontakt mit Luft kommt, kann n-Hexan/Aceton als Elutionsmittel verwendet werden. Mit einem trockenen Silbernitrat-Kieselgel-Gemisch erfolgt keine Elution von UV-Filtern
	Kieselgel, bei 600 °C/16 h gereinigt, 0 % Wasser n-Hexan, n-Hexan/DCM (8:2), n-Hexan/Aceton (8:2)	- keine Elution von UV-Filtern - Modifizierung von Kieselgel bei 600 °C
	Kieselgel, bei 600 °C/16 h gereinigt, 10 % Wasser n-Hexan, n-Hexan/DCM (4:1), n-Hexan/Aceton (4:1, 1:1)	- Wiederfindungsraten < 1 % mit n-Hexan und n-Hexan/DCM - Wiederfindungsraten 80–130 % mit n-Hexan/Aceton (4:1, 1:1), dennoch besser mit n-Hexan/Aceton (1:1)
	Kieselgel, nicht gereinigt, 2,3 % Wasser n-Hexan, n-Hexan/DCM (4:1), n-Hexan/Aceton (4:1)	- keine Elution von UV-Filtern mit n-Hexan und n-Hexan/DCM - Elution mit n-Hexan/Aceton mit guten Wiederfindungsraten für UV-P, -PS- und -329

Tab. 17: Untersuchte Aufreinigungsmaterialien und Ergebnisse dazu

Festphasenextraktion	Kieselgel, nicht gereinigt, 3,8 % Wasser n-Hexan, n-Hexan/DCM (4:1), n-Hexan/Aceton (4:1)	- keine Elution von UV-Filtern mit n-Hexan und n-Hexan/DCM - Elution mit n-Hexan/Aceton mit guten Wiederfindungsraten für UV-P, -PS- und -329
	Kieselgel, nicht gereinigt, 12,3 % Wasser n-Hexan, n-Hexan/DCM (4:1), n-Hexan/Aceton (4:1)	- Elution von UV-326, -328, -327 mit n-Hexan - Elution mit n-Hexan/DCM mit guten Wiederfindungsraten (61–106 %), bis auf UV-320 und -326, beim Dotieren mit reinen Standardlösungen. Coelution von Analyten mit gelb gefärbten Matrixbestandteilen aus Klärschlamm → dunkel gelbe Messlösungen - Coelution von Analyten mit gelb gefärbten Matrixbestandteilen aus Klärschlamm mit n-Hexan/Aceton → schwarze Messlösungen
	Magnesiumsilikate Florisil® (MgO 15,5 %, SiO ₂ 84,5 %, Na ₂ SO ₄ 0,5 %) n-Hexan, n-Hexan/DCM (4:1), n-Hexan/Aceton (4:1)	- keine Elution von UV-Filter mit n-Hexan und n-Hexan/DCM - Coelution von Analyten mit gelb gefärbten Matrixbestandteilen aus Klärschlamm mit n-Hexan/Aceton
	Strata® SDB-L (Styrol-divinylbenzol), Toluol, n-Hexan	- Coelution von Analyten mit gelb gefärbten Matrixbestandteilen aus Klärschlamm mit n-Hexan/Aceton und Toluol
	Strata®-NH ₂ (Kieselgel basierte NH ₂ -Phase), n-Hexan, Toluol, n-Hexan/Toluol (95:5), n-Hexan/Aceton (98:2, 95:5, 4:1, 1:1)	- keine Elution von UV-P, -PS, -329 mit n-Hexan, Toluol und n-Hexan/Toluol - Elution von acht UV-Filtern mit allen Elutionsmitteln (Ausnahme UV-P, -PS, -329); mit guten Wiederfindungsraten mit n-Hexan als erstes Elutionsmittel → klare Messlösungen von Klärschlamm waren trotzdem nicht vermessbar - Elution von UV-P, -PS, und -329 mit n-Hexan/Aceton (98:2, 95:5) mit besten Wiederfindungsraten trotz einer mäßigen Coelution von Analyten mit gelb gefärbter Klärschlammmatrix → gelbliche Messlösungen von Klärschlamm
	Supelclean™ EZ-POP NP (Z-sep ¹ /C ₁₈), Acetonitril, n-Hexan, n-Hexan/DCM (8:2)	- keine Elution von UV-P, -PS, -329 unabhängig vom Elutionsmittel - ungenügende Elution von UV-350, -571 (Wdf < 50 %) unabhängig vom Elutionsmittel - Elution von UV-234, -320, -326, -327, -328, -928 mit guten Wiederfindungsraten mit ACN - Coelution von Analyten und gelb gefärbter Klärschlammmatrix unabhängig von Elutionsmittel und -menge - Messstörungen beim schlechten Abotieren von ACN - regenerierte SPE-Kartuschen ergaben schlechte Wiederfindungen als die Neuen

¹ Z-sep: ZrO₂-modifiziertes Kieselgel

4.1.2.7 Aufkonzentrierung von Messlösung

Der letzte Aufkonzentrierungsschritt der Messlösungen in Toluol auf ca. 100 µl erfolgte unter Stickstoffstrom, da die Wiederfindungsraten von untersuchten UV-Filtern, aufkonzentriert mit Stickstoff, deutlich besser waren als mit der Vakuumzentrifuge bei 15 mbar und 30 °C für insgesamt 18 Minuten [13].

4.1.2.8 Vollständiges Messverfahren für UV-Absorber im Klärschlamm und Boden

Die komplette Probenvorbereitung für die quantitative Erfassung von elf UV-Filtern im Klärschlamm bzw. im humusreichen Boden erfolgt nach dem in der Abb. 8 dargestellten Flussdiagramm.

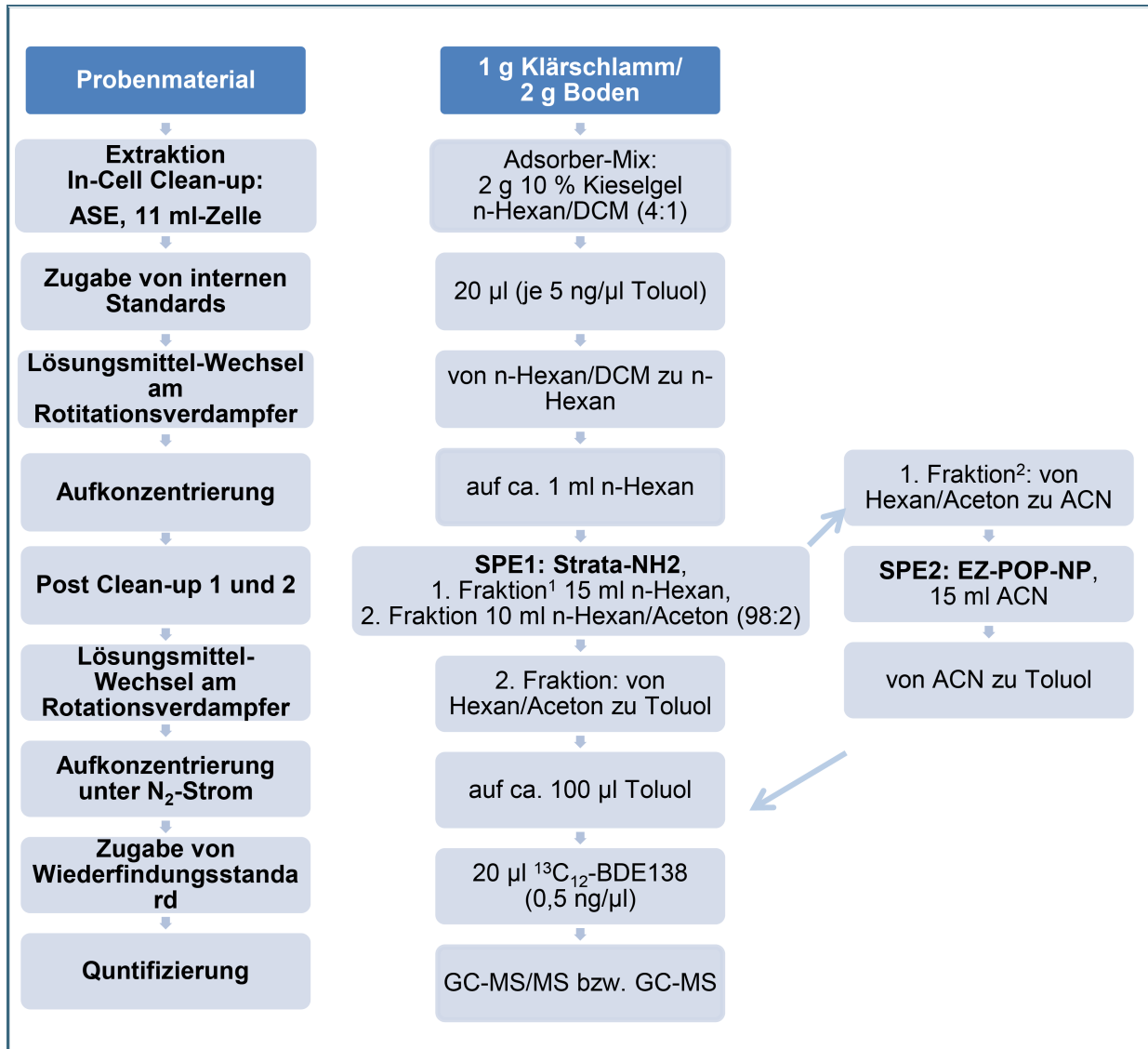


Abb. 8: Probenaufarbeitungsschema für die Analytik von UV-Filtern im humusreichen Boden und Klärschlamm.

¹ 1. Fraktion enthält UV-234,-320, -326, -327, -328, -350, -571, -928.

² 2. Fraktion enthält UV-P, -PS und -329.

Zum geringeren Teil findet sich die UV-Filter UV-P, UV-PS und UV-329 auch in der Messlösung der ersten Fraktion.

4.1.2.9 Verfahrenskenndaten

Verfahrensblindwerte

Verschleppung von Analyten im Laufe der Aufarbeitung sowie Kontamination vom Arbeitsmaterial konnte anhand der Blindwertbestimmung ermittelt werden. Dafür wurde der bei 450 °C ausgeheizte Seesand als eine analytenfreie Matrix den gleichen Extraktion- und Aufreinigungsschritten wie eine Probe unterzogen. Die Ergebnisse der Blindwertbestimmung zeigten UV-234, UV-P und UV-327 in Spuren (deutlich unter der Bestimmungsgrenze) auf.

Innerhalb einer Messserie wurde stets nach jeder 6. Injektion reines Toluol injiziert, um die unbeabsichtigten Verschleppungen von Analyten und anderen Störkomponenten innerhalb des Messsystems zu überprüfen. Gelegentlich traten UV-234, UV-P und UV-327 in Spuren (deutlich unter der Bestimmungsgrenze) auf.

Verfahrensbezogene Nachweis- und Bestimmungsgrenzen:

Die instrumentelle Bestimmungsgrenze wurde nach einigen Messserien der niedrigsten Kalibrierungslösung (je nach Analyt 2,5-10 pg/µl) bezogen auf das injizierte Volumen von 1 µl auf 2,5 bis 10 pg absolut festgelegt.

Die verfahrensbezogene Bestimmungsgrenze wurde rechnerisch auf der Grundlage der instrumentellen Werte ermittelt. Die ausgewählten Rahmenbedingungen sehen die Probenmenge von 1 g für Klärschlamm und 2 g für Boden, das Endvolumen der Messlösung von 100 µl und das injizierte Volumen von 1 µl vor. Somit betrug die verfahrensbezogene Bestimmungsgrenze für UV-327, -328, und -928 0,2 ng/g TS für Klärschlamm, für UV-P, -326, -350 0,3 ng/g TS, für UV-320 0,4 ng/g TS und für UV-PS, -234, -329 0,5 ng/g TS. Demnach wurde für alle UV-Filter (Ausnahme UV-350, -571) eine einheitliche verfahrensbezogene Bestimmungsgrenze von 0,5 ng/g TS Boden bzw. Klärschlamm festgelegt. Die Messunsicherheit beträgt dabei 25 %. Die Bestimmung von UV-571 erfolgt semiquantitativ, da die Standardsubstanz als eine Isomerenmischung vorliegt. Für UV-350 konnte wegen der durch Probenmatrix ausgelösten MS-Interferenzen keine verfahrensbezogene Bestimmungsgrenze festgelegt werden. Im Gegensatz dazu liegt die Bestimmungsgrenze der GC-MS/MS-Methode für UV-350 in matrixfreien Messlösungen bei 5 pg/µl.

Die Nachweisgrenze wurde wie allgemein üblich als 1/3 der Bestimmungsgrenze festgelegt. Die so ermittelten Nachweisgrenzen für alle UV-Filter mit Ausnahme von UV-571 und -350 betragen 0,17 ng/g TS Klärschlamm bzw. Boden.

Wiederfindungen

Die Ermittlung der Wiederfindungsraten erfolgte aufgrund der mangelnden Verfügbarkeit von Referenzmaterial im Aufstockungsexperiment. Die dotierte Konzentration von UV-Filtern betrug 100 ng/g TS Klärschlamm und zwei Proben wurden dazu parallel aufgearbeitet.

Fünf UV-Filter ergaben im untersuchten Level eine hervorragende Wiederfindungsrate im Bereich von 91,5 bis 106,5 % (Tab. 26, Anhang). Dazu gehörten UV-PS, UV-327, UV-928, UV-234 und UV-320. Bei UV-328 bzw. UV-329 wurden Wiederfindungsraten von 75,1 % bzw. 121,8 % bestimmt, die die Leistungskriterien eines Messverfahrens im spurenanalytischen Bereich noch erfüllen. Die niedrigen Wiederfindungsraten der UV-Filter von 44,8 % für UV-P und 42,0 % für UV-326 sind ein akzeptables Ergebnis. Im Gegensatz dazu konnten UV-Filter 571 und 350 aufgrund der zu hohen Grundlinie beim festgelegten Massenübergang nicht detektiert werden. Auf Grundlage des Dotierungsexperiments mit

Sand ist es ersichtlich, dass die Matrixeffekte die Erfassung von diesen UV-Filtern und auch von UV-326, UV-328 enorm beeinträchtigen (Tab. 26, Anhang).

Die Ursachen der niedrigen Wiederfindungsraten beruhen hauptsächlich auf den Verlusten während des Aufreinigungsprozesses mittels SPE. Dies konnte durch die Untersuchungen mit Sand und reinen Standardlösungen bestätigt werden (Tab. 26, Anhang). Die Minderbefunde für UV-571 lassen sich zusätzlich auf die Isomerenzusammensetzung und die Erfassung von insgesamt fünf Isomeren mittels GC-MS/MS, die nur einen geringeren Anteil ausmachten, zurückzuführen.

Innerhalb einer Messserie mit Injektionen wurde stets nach jeder 7. Injektion (6 Probelösungen + einmal Toluol) eine Kalibrierlösung 7 mit je ca. 100 pg/μl (Tab. 16) als Kontrolllösung injiziert. Die Wiederfindungsraten lagen im Bereich zwischen 93,7 % und 116,8 %.

Wiederholbarkeit

Zur Ermittlung der Wiederholbarkeit des GC-MS/MS-Verfahrens wurden die Standardabweichungen der Wiederfindungsraten einer Kalibrierlösung 7 mit je ca. 100 pg/μl (Tab. 16), die innerhalb einer Messequenz nach jeder 7. Injektion vermessen wurde, herangezogen. Die Streuung der Konzentration betrug bei UV-P, -328, -327, -928, -326, -350 und -320 zwischen 1,9 % und 9,0 %. Im Gegensatz dazu fielen die Standardabweichungen für UV-PS, -571 und -234 etwas größer aus (14,1–17,9 %).

Innerhalb einer Zeitspanne von max. einer Woche wurden einzelne Messlösungen (Klärschlammproben, dotierte Sandproben) unter den identischen Messbedingungen wiederholt erfasst. Die Wiederholbarkeit für alle UV-Filter ergab Werte mit einer Abweichung unter 25 %.

4.1.2.10 Quantitative Bestimmung von UV-Absorbern in Boden, Klärschlamm und Sedimenten

Durch die erste Anwendung der Messmethode, die im Rahmen der Masterarbeit entwickelt wurde, gelang es, in einer Waldbodenprobe bei Burghausen (oberster mineralischer Horizont) UV-P in einer Konzentration von 3,6 ng/g TM und UV-328 mit 3,1 ng/g TM zu bestimmen. Hingegen erhielt die Bodenprobe einer landwirtschaftlich genutzten Fläche aus Oberschleißheim (0-10 cm) 21,3 ng/g TM an UV-328.

In dieser Studie wurde neben den getrockneten Klärschlämmen (KS2, KS3, KS6, KS7) auch der stabilisierte und gepresste Schlamm (KS5 und KS1) sowie Überschussschlamm (KS4) untersucht, die als Zwischenprodukte bei der Abwasserreinigung entstehen (Tab. 18).

Von elf untersuchten UV-Stabilisatoren konnte in allen Klärschlammproben UV-P, -234, -326, -327, -328, -329 und -928 im Konzentrationsbereich von 1,2 bis 2037 ng/g TS mit den höchsten Werten für UV-326 und -329 nachgewiesen werden. UV-571 wurde in keiner Probe gefunden. In Klärschlammproben KS6 und KS7 war UV-PS und in KS1 UV-320 nicht vorhanden. UV-350 konnte wie bei der Methodenentwicklung aufgrund der matrixbedingten MS-Interferenzen nicht ausgewertet werden.

Im ausgefaulten Klärschlamm aus der Kläranlage Weißenburg beprobt im Jahr 2017 (KS5) wurden die höchsten Summenwerte der untersuchten UV-Filter (65 % davon UV-329) gefunden. Die am gleichen Tag entnommene Überschussschlammprobe (KS4) weist einen niedrigen Summengehalt und ein ähnliches Verteilungsmuster bis auf UV-326 und -329 auf. Der Konzentrationsunterschied der beiden Proben von ca. 1000 ng/g TS kann damit erklärt werden, dass der ausgefaulte Klärschlamm neben dem Überschussschlamm auch den Primärschlamm beinhaltet, der zur Belastung mit UV-Filtern beiträgt. Im Einzugsgebiet dieser mittelgroßen Kläranlage mit 26.000 Einwohnerwerten (EW) befinden sich Haushalte von 17.000 Einwohnern, medizinische Einrichtungen, Altersheime und Industrieunternehmen wie Aluminiumwerk, Schlachthof und Kunststoffbearbeitung.

Tab. 18: Untersuchung von verschiedenen Klärschlamm- und Sedimentproben mit der neu entwickelten Methode. Konzentrationsangabe in ng/g TS

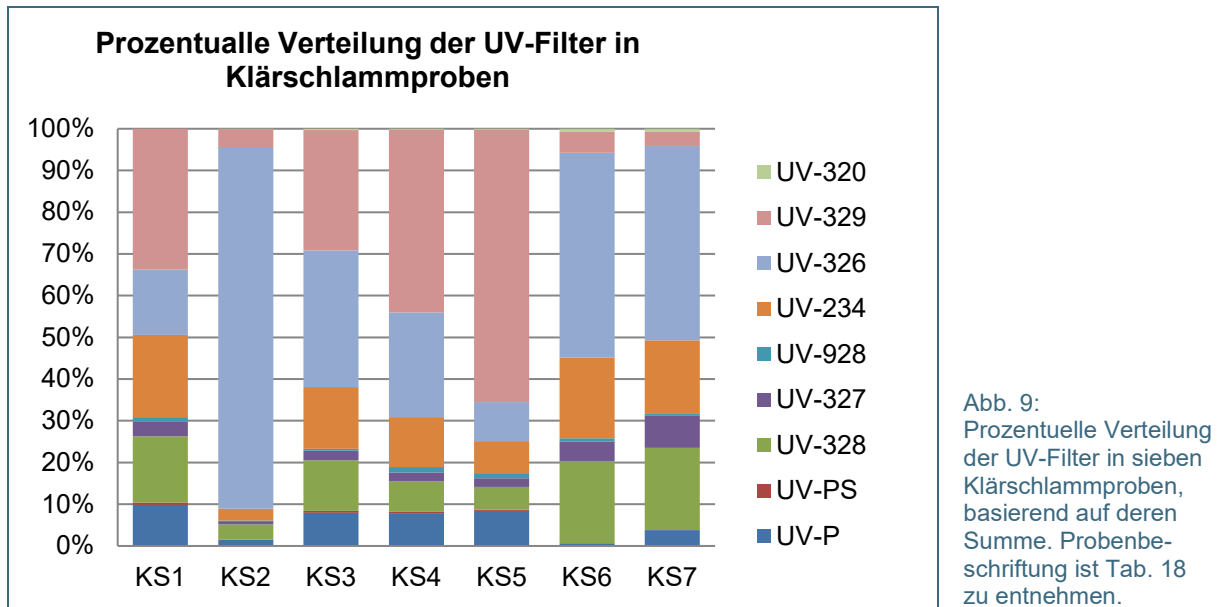
UV-Filter	KS1 ¹	KS2 ²	KS3 ³	KS4 ⁴	KS5 ⁵	KS6 ⁶	KS7 ⁷	S1 ⁸	B1 ⁹	B2 ¹⁰
UV-P	79,4	27,5	91,5	162,0	262,4	6,8	9,9	<BG ¹¹	2,8	1,2
UV-PS	4,7	1,4	4,7	7,1	9,6	n.n. ¹²	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
UV-234	159,2	50,7	169,5	245,4	241,3	203,3	46,5	1,7	1,5	1,0
UV-320	n.n.	2,1	3,6	4,6	7,1	7,3	1,8	54,1	<BG	<BG
UV-326	126,3	1548,0	375,0	515,9	290,2	515,6	122,2	101,8	5,2	6,9
UV-327	28,5	14,8	26,2	44,3	62,6	49,6	20,0	15,4	1,4	<BG
UV-328	127,6	63,3	138,9	150,0	171,2	206,9	52,0	5,9	6,3	7,6
UV-329	272,0	80,6	331,1	902,7	2039,6	53,2	9,2	1,0	1,4	1,2
UV-350	n.b. ¹³	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
UV-571	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
UV-928	8,8	3,0	5,9	26,8	38,8	7,8	1,2	<BG	<BG	<BG

¹ KS1-gepresster *Klärschlamm* (Kläranlage Augsburg, Jan. 2018); ² KS2-getrockneter *Klärschlamm* (Kläranlage Augsburg, Jan. 2018); ³ KS3-getrockneter *Klärschlamm* (Kläranlage Augsburg, Aug. 2017); ⁴ KS4-Überschuss-*schlamm* aus der biologischen Reinigungsstufe (Kläranlage Weißenburg, Nov. 2017); ⁵ KS5-ausgefauter *Klärschlamm* (Kläranlage Weißenburg, Nov. 2017); ⁶ KS6-getrockneter *Klärschlamm* (Bayern, 2009); ⁷ KS7-getrockneter *Klärschlamm* (Bayern, 2009); ⁸ S1-Sediment (große Lauer, Okt. 2017) entnommen aus einem Graben oh St2049 und uh der Gewerbegebiet. ⁹ B1-Boden, Entnahmetiefe 0-2 cm, Brachfläche nordöstlich von einer Altkabel- und Elektroschrottaufbereitungsanlage (Wonfurt, Juli 2011); ¹⁰ B2-Boden, Humusaufgabe 0-0,5 cm (Of-Horizont), Bergwald im Nationalpark Berchtesgaden bei Ramsau, Höhe 1334 m (Juli 2009); ¹¹ BG-Bestimmungsgrenze von 0,5 ng/g TS. ¹² n.n.-nicht nachweisbar, < 0,17 ng/g TS. ¹³ n.b.-nicht bestimmbar.

Bei Untersuchungen in Augsburg ergaben sich im Klärschlamm UV-Filter-Gehalte von 800 bis zu 1800 ng/g TS, wobei der trockene Klärschlamm vom Januar 2018 (KS2) eine höhere Belastung v.a. durch UV-326 aufweist. Im gepressten Klärschlamm (KS1), der am gleichen Tag genommen wurde, wurden deutlich geringere Konzentrationen gemessen. Diese niedrige Belastung lässt vermuten, dass dieser Klärschlamm offensichtlich bei der Reinigung einer anderen „Abwasser-Charge“ entstanden ist. Dies erklärt auch die unterschiedliche Verteilung von UV-Filtern in den beiden Proben. Neben der Behandlung des Abwassers aus den Haushalten reinigt das Klärwerk Augsburg mit einer Kapazität von 650.000 EW ebenso das Abwasser industrieller und gewerblicher Herkunft. Dazu kommt der abgeschwemmte Schmutz von öffentlichen Verkehrsflächen.

Die getrockneten Klärschlammproben KS6 und KS7 aus bayerischen Kläranlagen hatten im Vergleich zu beiden Proben aus Augsburg (KS2 und KS3) eine niedrige Belastung bis max. 1050 ng/g TS als Summenwert. Das vorgefundene Profil an UV-Filtern in diesen Proben ergibt sich nach den gemessenen Gehalten mit UV-326 > UV-328 ~ UV-234.

Nach dem prozentualen UV-Filter-Muster, dargestellt in Abb. 10, machen UV-329 und -326 anteilig bis zu 85 % die häufigsten Vertreter dieser Analytengruppe aus. Zusätzlich bilden UV-234 und -328 die größten Anteile der Klärschlammbelastung (bis zu 20 %) aus.



UV-327 und -328 gefolgt von UV-326 und -329 waren die meist untersuchten UV-Filter mit den Höchstwerten in Klärschlammproben aus Spanien, Norwegen, China, Schweden, Japan und Australien [5, 15, 30, 33, 34, 35]. Im Klärschlamm aus Schweden erreichten die Konzentrationen von untersuchten UV-Filtern (UV-234, -320, -327, -328, -329, -360) Werte bis zu 37 µg/g TS [33]. Die UV-Filter UV-P, -PS, -350 und -571 wurden nur in wenigen Studien untersucht und entweder nicht (350, 571) oder im Konzentrationsbereich zwischen 0,7 und 30 ng/g TS Klärschlamm gefunden. Dagegen sind keine Daten zum Vorkommen von UV-928 in Klärschlammproben bekannt.

Zwischen den Klärschlamm- und Bodenproben sind deutliche Konzentrationsunterschiede zu erkennen (Tab. 18), wobei die Konzentrationen im Boden deutlich geringer sind. In beiden untersuchten Bodenproben der obersten Horizontschicht (B1, B2) lagen UV-P, -234, -326, -327, -328 und -329 im niedrigen Konzentrationsbereich zwischen 1 und 7,6 ng/g TS mit den Höchstwerten von 6,9 ng/g TS für UV-326 und 7,6 ng/g TS für UV-328. Für die Belastung der Bodenprobe B1 könnte die nah liegende Altkabel- und Elektroschrottaufbereitungsanlage verantwortlich sein, die UV-Stabilisatoren während der Produktverarbeitung in die Luft freisetzt und somit auf den Boden übertrug. Obwohl die Bodenprobe aus dem Nationalpark Berchtesgaden keinem bestimmten Industriegebiet als eine mögliche Quelle zugeordnet werden kann, weist sie ein ähnliches Spektrum an UV-Stabilisatoren auf. Dies deutet darauf hin, dass diese Substanzen über einen längeren atmosphärischen Weg bis zum „Bestimmungsort“ transportiert werden können.

Bisher befassten sich wenige Untersuchungen mit dem Nachweis von UV-Filtern im Boden. In fünf Bodenproben der Umweltprobenbank des Bundes (drei O- und ein A-Horizont aus Dübener Heide bei Leipzig; ein Auflagehumus aus Saarbrücken-Staden) lagen die Konzentrationen der untersuchten UV-Stabilisatoren (UV-234, -320, -326, -328, -329, -350) jeweils unter der Bestimmungsgrenze von 2 ng/g Boden [32]. Deutlich höhere Belastung durch UV-P (0,38-2,3 µg/g TS), UV-320 (0,91 µg/g TS), UV-327 (0,66-3,7 µg/g TS), UV-328 (0,74 µg/g TS) und UV-329 (0,79-3,7 µg/g TS) wurde in vier Bodenproben ländlicher und urbanen Regionen in Stockholm festgestellt, wobei UV-327 und UV-329 am häufigsten detektiert wurden [33].

Darüber hinaus wurde eine aktuelle Sedimentprobe (Tab. 18, S1) aus der großen Laber mit der neuen Messmethode untersucht. Diese Probe stammte aus dem Graben, der der großen Laber angeschlossen ist und unterhalb des Gewerbegebiets einer Recyclingfirma (Kunststoffbehälter) liegt. Hier fallen

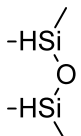
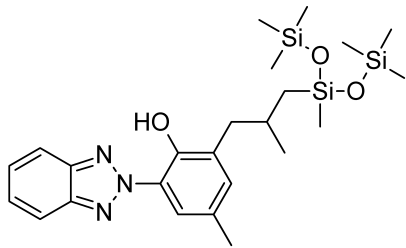
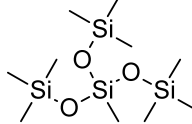
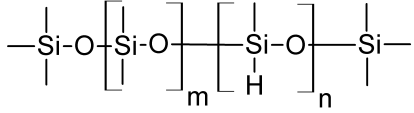
besonders die hohen Konzentrationen von UV-326 mit 102 ng/g TS und UV-320 mit 54,1 ng/g TS auf. Weitere UV-Filter wie UV-327, -328 und -234 konnten deutlich über der Bestimmungsgrenze detektiert werden. Das Vorkommen von diesen UV-Filtern wurde in Sedimenten deutscher Flüssen (Elbe, Rhein, Saale, Saar) und deren Einmündungsstellen bereits nachgewiesen [1, 31]. Die Konzentrationen von UV-326 und -320 waren im Sediment der großen Laber deutlich höher als in den anderen deutschen Flüssen. In den Studien aus Spanien, Norwegen, China und USA [4, 15, 30] wurden UV-328, -326 und -327 in Fluss- und Seesedimenten mit den höchsten Konzentrationen bis zu 320 ng/g TS nachgewiesen.

4.1.3 Organische Methylsiloxane

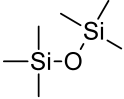
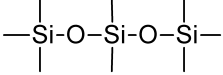
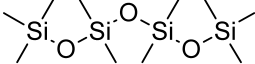
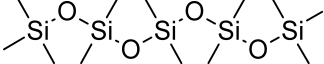
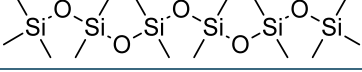
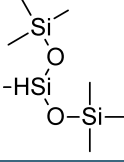
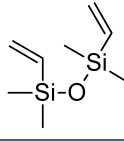
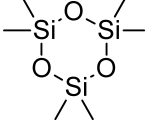
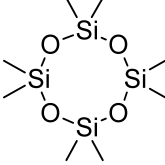
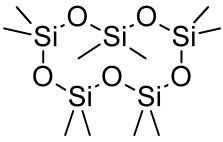
4.1.3.1 Zusammenstellung der Methylsiloxane für die Methodenentwicklung

Unter Berücksichtigung der im Kapitel 2 erstellten Analytengruppe „Methylsiloxane“ mit insgesamt 17 Substanzen wurden 13 Methylsiloxane von dieser Liste für die quantitativen Untersuchungen in Oberflächengewässern eingesetzt. Über das angewendete Thermodesorptionsverfahren (Kapitel 4.1.2.3) waren L2-2H (CAS 3277-26-7) und Drometrizol-Trisiloxan (CAS 155633-54-8) nicht nachweisbar (Tab. 19). Die viel zu hohe Flüchtigkeit von L2-2H und die ausgebliebene Desorption von Drometrizol-Trisiloxan vom Tenax-Adsorbens können die möglichen Gründe dafür sein. Für Dimethylmethylhydrogensiloxan (CAS 68037-59-2) als Copolymer und Methyltrisiloxan (CAS 17928-28-8) waren die Referenzsubstanzen nicht käuflich erhältlich (Tab. 19). Stellvertretend für Methyltrisiloxan wurden Phenyltrisiloxan (CAS 2116-84-9) und Tetrakisiloxan (CAS 3555-47-3) aufgrund der strukturellen Verwandtschaft als Standards eingekauft, für die die REACH-Registrierungsfrist am 30.11.2010 abgelaufen ist. Die Tab. 20 gibt eine Übersicht über die untersuchten Methylsiloxane mit deren Strukturformeln, Abkürzungen, Summenformel und Molekulmassen.

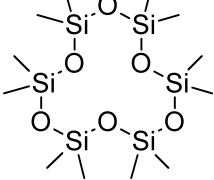
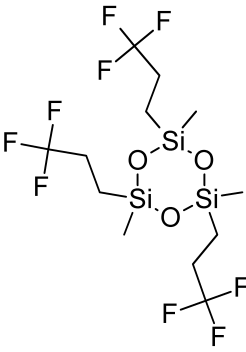
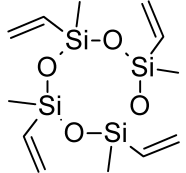
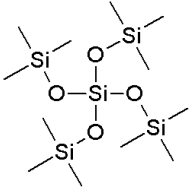
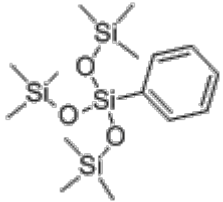
Tab. 19: Für die Quantifizierung ausgeschlossene Methylsiloxane

Bezeichnung mit Strukturformel	Abkürzung	CAS-Nr.	Summenformel	Molekulmasse, g/mol
1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan 	L2-2H	3277-26-7	C ₄ H ₁₄ O _{Si} ₂	134,33
1,1,5,5,5-Hexamethyl-3-phenyl-3-[(trimethylsilyl)oxy]trisiloxan 	Drometrizol-Trisiloxan	155633-54-8	C ₂₄ H ₃₉ N ₃ O ₃ Si ₃	501,84
1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyl-3-((trimethylsilyl)oxy)trisiloxan 	Methyltrisiloxan	17928-28-8	C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₄	310,7
Dimethylmethylhydrogensiloxan 	-	68037-59-2	C _x H _y O _z Si _w	-

Tab. 20: Für die Quantifizierung eingesetzte Methylsiloxane

Bezeichnung mit Strukturformel	Abkürzung	CAS-Nr.	Summenformel	Molekularmasse, g/mol
Hexamethyldisiloxan 	L2	107-46-0	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	162,38
Octamethyltrisiloxan 	L3	107-51-7	C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃	236,53
Decamethyltetrasiloxan 	L4	141-62-8	C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₄	310,69
Dodecamethylpentasiloxan 	L5	141-63-9	C ₁₂ H ₃₆ O ₄ Si ₅	384,84
Tetradecamethylhexasiloxan 	L6	107-52-8	C ₁₄ H ₄₂ O ₅ Si ₆	458,99
1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan 	L3-H	1873-88-7	C ₇ H ₂₂ O ₂ Si ₃	222,5
1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan 	L2-divinyl	2627-95-4	C ₈ H ₁₈ OSi ₂	186,4
Hexamethylcyclotrisiloxan 	D3	541-05-9	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222,46
Octamethylcyclotetrasiloxan 	D4	556-67-2	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296,62
Decamethylcyclopentasiloxan 	D5	541-02-6	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370,77

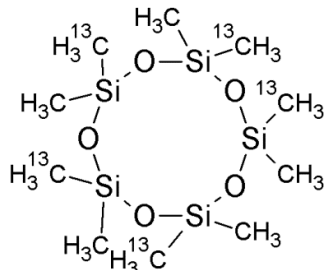
Tab. 20: Für die Quantifizierung eingesetzte Methylsiloxane

Bezeichnung mit Strukturformel	Abkürzung	CAS-Nr.	Summenformel	Molekularmasse, g/mol
Dodecamethylcyclohexasiloxan 	D6	540-97-6	$C_{12}H_{36}O_6Si_6$	444,92
1,3,5-Tris[(3,3,3-trifluorpropyl)methyl]cyclotrisiloxan 	D3-F	2374-14-3	$C_{12}H_{21}F_9O_3Si_3$	468,54
2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetra-vinylcyclotetrasiloxan 	D4-vinyl	2554-06-5	$C_{12}H_{24}O_4Si_4$	344,66
Tetrakis(trimethylsilyloxy)silan 	Tetrakis-siloxan	3555-47-3	$C_{12}H_{36}O_4Si_5$	384,84
1,1,5,5-Hexamethyl-3-phenyl-3-[(trimethylsilyl)oxy]trisiloxan 	Phenyl-trisiloxan	2116-84-9	$C_{15}H_{32}O_3Si_4$	372,75

4.1.3.2 Verwendeter Extraktionsstandard

Als interner Standard für alle untersuchten Methylsiloxane diente in der Stabilisotopenverdünnungsanalyse das ^{13}C -markierte Decamethylcyclopentasiloxan ($^{13}\text{C}_5\text{-D5}$) (Tab. 21).

Tab. 21: Für die Methodenentwicklung verwendeter Extraktionsstandard

Bezeichnung mit Strukturformel	Abkürzung	Summenformel	Molekularmasse, g/mol
$^{13}\text{C}_5\text{-Decamethylcyclopentasiloxan}$ 	$^{13}\text{C}_5\text{-D5}$	$^{13}\text{C}_{512}\text{C}_5\text{H}_{30}\text{O}_5\text{Si}_5$	375,77

4.1.3.3 Methodenentwicklung für Oberflächengewässer

Zuerst wurde ein Verfahren gemäß DIN 38407-43 (F43) zur Bestimmung leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser mittels Headspace-GC-MS angewendet [8]. Bei der Headspace-Analyse wurden insgesamt 10 ml Wasserprobe eingesetzt und 750 μl der mit Analyten angereicherten Gasphase analysiert. Um die Konzentrationen der Analyten im Dampfraum erheblich zu steigern und damit die Bestimmungsgrenze zu erhöhen, wurden für die Gleichgewichtseinstellung der gelösten und der freien dampfförmigen Analyten zwischen Flüssigkeit und Dampfraum die Inkubationstemperatur auf 80 °C und die Inkubationszeit auf 20 Minuten gesetzt. Nach der gaschromatographischen Trennung erfolgte die massenspektrometrische Analyse im SIM-Modus mit den in der Tab. 22 dargestellten Ionen (m/z), die durch die Elektronenstoßionisation (EI) gebildet wurden. Aufgrund der hohen und schwankenden Blindwerte (insbesondere für D4 und D5), die größtenteils aus den Septen der Probengefäße stammen, und einer geringen Empfindlichkeit des Messverfahrens erwies sich dieses Verfahren als ungeeignet. Zur Steigerung der Empfindlichkeit wurden das maximale Injektionsvolumen und die Inkubationstemperatur, die maximale Probenmenge von 10 ml unter Vorbehalt der Probengefäß-Größe ausgenutzt. Gleichzeitig wurde versucht, den Aussalzungseffekt durch Kaliumchlorid zur Erhöhung der Analytenausbeute im Dampfraum nutzbar zu machen.

Daraufhin wurden Untersuchungen von organischen Methylsiloxanen in Wasser nach ISO/DIS 20596-1 zur Bestimmung von cyclischen flüchtigen Methylsiloxanen in Wasser unternommen [29]. Diesem Verfahren liegt hingegen die dynamische Headspace, die sogenannte Purge-and-Trap-Technik (PAT-Technik) zugrunde. Dabei wird die Wasserprobe über einen vorgegebenen Zeitraum mit Inertgas durchströmt und die Analyten in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufkonzentriert. Nach der thermischen Desorption in der Falle werden die Analyten mittels GC-MS-System (EI-Ionisation, SIM-Modus) analysiert. Mit der im Referat 74 zur Verfügung stehenden PAT-GC-MS-Einrichtung können nur geringe Probenvolumen bis zu 10 ml, hingegen mit dem ISO/DIS 20596-Verfahren 1 L, analysiert werden. Unter Verwendung von maximalen Probenvolumen (10 ml) führten hohe und dazu nicht reproduzierbare Blindwerte zu keinen verwertbaren Messergebnissen der Standardlösungen. Wie im vorher beschriebenen Verfahren stammen die Blindwerte hauptsächlich aus den Septen der Probengefäße. Das Ausheizen und Kaschieren der Septen mit Aluminiumfolie brachten keine Verbesserungen hinsichtlich der Stabilität bzw. Reduzierung der Blindwerte.

Zwei wichtige Faktoren führten zum Scheitern der beiden Messverfahren: hohe und nicht reproduzierbare Blindwerte sowie geringes Probenvolumen. Daher wurde das Probenvolumen zur Steigerung der Empfindlichkeit des Messverfahrens auf 1 L erhöht. Um die Septen in Probengefäßen zu umgehen, wurde ein neues Messverfahren in Anlehnung an DIN ISO 16000-6 [11] mit vorgeschalteter flüssig-flüssig-Extraktion angewendet (Kapitel 4.1.3.4).

4.1.3.4 Probenaufbereitung

1 L Probe (Wasser) wird in einem Scheidetrichter mit 30 µl interner Standardlösung in n-Hexan ($^{13}\text{C}_5\text{-D}_5$ 0,77 ng/µl) und 1 ml n-Hexan versetzt. Nach fünfminütigem intensiven Schütteln und einer anschließenden Phasentrennung wird ein Extrakt von ca. 0,5 ml n-Hexan erhalten. 2 µl von diesem Extrakt werden auf das Tenax GR-Material eines Thermodesorptionsröhrchens in einem Heliumstrom (100 ml/Min) des Tube Standard Preparation Systems (Gerstel GmbH & Co. KG) injiziert. Das Thermodesorptionsröhrchen wurde vorher bei 200 °C im Heliumstrom (100 ml/Min) 30 Minuten konditioniert.

4.1.3.5 Instrumentelle Analytik, Geräteparameter und Kalibrierung

Die in der DIN ISO 16000-6 [11] aufgeführte Messmethode zur Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Luft mittels thermischer Desorption und Gaschromatographie mit MS wurde zum Nachweis von (semi-)flüchtigen Methylsiloxanen in Oberflächengewässern angewendet.

Die quantitativen Untersuchungen wurden mit einem Thermodesorptionssystem (TDS) mit Autosampler (Gerstel GmbH & Co.KG, Mülheim an der Ruhr, Deutschland) gekoppelt mit einem Single-Quadrupol-Massenspektrometer MSD 5975C (Agilent Technologies Waldbronn) durchgeführt. Die gaschromatographische Analytenauftrennung fand auf einer mittelpolaren Kapillarsäule ZB-5ms (30 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm Df, Phenomenex, Aschaffenburg Deutschland) statt. Das TDS-GC-MS-System wurde mit Hilfe der Datensysteme Maestro 1 Version 1.4.40.1/3.5 (Gerstel) und ChemStation E.02.02.1431 (Agilent Technologies) betrieben. Anhand von Single Ion Monitoring wurden die Analyten detektiert, wobei die intensivste Masse (m/z) als Quantifizierungsmasse (QM) und die zweit intensivste Masse (m/z) als Bestätigungsmasse (RM) fungierten (Tab. 22).

Das mit der Probe- bzw. Kalibrierlösung dotierte Thermodesorptionsröhrchen wird in den Autosampler des Messsystems eingelegt und der Deckel geschlossen. Zwecks der Minimierung der Blindwerte aus der Umgebungsluft erfolgt eine 15-minütige Spülung des Autosamplers mit Stickstoff 5.0 (500 ml/Min). Nach dem Laden des 1. Thermodesorptionsröhrchen in den TDS-Ofen wird die Stickstoff-Flussrate für den Rest der Probensequenz auf 100 ml/Min reduziert. Zudem wurde die Endtemperatur im TDS-Ofen stufenweise von 230 °C auf 150 °C herabgesetzt, da die nicht exponierten Thermodesorptionsröhrchen mit Tenax GR bei den Temperaturen über 150 °C höhere Blindwerte lieferten. Mit den untenstehenden Parametern des TDS-Ofens, Split/splitless-Injektors sowie des GC-MS-Systems erfolgte die automatisierte Vermessung der Proben bzw. Kalibrierlösungen.

TDS-Ofen

Temperaturprogramm:	30 °C (Delay time 0,40 Min, Initial time 0 Min) mit 60 °C/Min auf 150 °C (10 Min)
Transferline-Temperatur	150 °C
Desorptionsmodus:	splitless

Split/splitless-Injektor-Parameter:

Temperaturprogramm	-175 °C (Equilibration time 0,05 Min, Initial time 0 Min) mit 12 °C/Sec auf 150 °C (3 Min)
--------------------	--

GC-Parameter:

Flussrate	2,1 ml/Min, konstant
Temperaturprogramm	35 °C (1 Min) mit 10 °C/Min auf 200 °C (4 Min)
Gesamtlaufzeit:	21,5 Min
Trärgas	Wasserstoff

MS-Geräteparameter:

Ionisation	Elektronenstoßionisation, positiv (EI+) bei 70 eV
Transferline-Temperatur	150 °C
Ionenquelle-Temperatur	230 °C
Quadrupol-Temperatur	150 °C
Emissionsstrom	50 µA

Für die Einpunktkalibrierung wurden drei Thermodesorptionsröhrchen aus Glas mit je 2 µl einer Lösung (n-Hexan) dotiert, die ca. 40 ng/µl der in Tab. 20 aufgeführten Komponenten und 77 ng/µl ¹³C₅-D5 enthält. Mittels der erhaltenen Peakflächen und bekannten Konzentrationen wurden die Responsefaktoren, bezogen auf ¹³C₅-D5 berechnet (Tab. 22). Die relative Standardabweichung für die ermittelten Responsefaktoren lag unter 10 %, mit Ausnahmen für L2, D3, L3-H und L2-divinyl zwischen 11 % und 14 % sowie für D3-F bei 19,6 %.

Tab. 22: Analyte und isotoopenmarkierter Standard, zur Quantifizierung verwendete Retentionszeiten (RT), Massenspuren (QM, RM), Responsefaktoren (Rf) und Bestimmungsgrenzen (BG)

Analyt ¹	RT, Min ²	QM, m/z ³	RM, m/z ⁴	Rf ⁵	BG, ng/l ⁶
L2	2,07	147	73	0,62	50
D3	3,25	207	208	0,18	150
L3-H	3,52	207	73	0,40	10
L2-divinyl	3,65	171	117	0,63	10
L3	3,97	221	73	0,26	1
D4	5,53	281	282	0,22	60
Tetrakisiloxan	6,33	207	73	0,69	5
L4	6,62	207	73	0,30	1
¹³ C ₅ -D5	7,82	360	75	-	-
D5	7,83	355	73	0,50	50
D3-F	9,00	237	215	2,90	10
L5	9,13	281	147	0,50	5
D4-vinyl	9,78	329	249	2,90	5
D6	10,20	341	73	0,61	10
L6	11,36	221	73	0,69	1
Phenyltrisiloxan	12,01	135	207	0,46	10

¹ Vollständige Bezeichnung der Analyten und des internen Standards sind Tab. 12 und Tab. 13 zu entnehmen. Aufistung erfolgte chronologisch nach ihren Retentionszeiten. ² RT: Retentionszeit der Analyten bzw. des internen Standards in Minuten unter den festgelegten TDS-GC-Bedingungen. ³ QM: spezifische Masse zur Quantifizierung für den jeweiligen Analyten bzw. den internen Standard. ⁴ RM: spezifische Masse zur Qualifizierung für den jeweiligen Analyten bzw. den internen Standard. ⁵ Rf: Responsefaktor. ⁶ BG: Bestimmungsgrenze der Analyten in ng/l.

Um die Bestimmungsgrenzen zu ermitteln, wurden fünf Blindwertproben (mit reinem n-Hexan dotiertes Thermodesorptionsröhrchen) mit dem oben angegebenen Messsystem vermessen. Bei elf von 15 untersuchten Substanzen wurden deutlich erhöhte Signale (> Signal/Rausch-Verhältnis 10:1) als Begleitkontaminanten aus dem Messsystem und der Umgebungsluft detektiert. Ausgehend von dem Signal/Rausch-Verhältnis (3:1) der geschätzten Nachweisgrenze liegen die Bestimmungsgrenzen beim 1,5-fachen der Blindwerte für die meisten Methylsiloxane (Tab. 22). Einige Substanzen wie L3-H, L2-divinyl, D3-F, L5 und D4-vinyl waren in diesen Blindwertproben nicht nachweisbar. Mit Hilfe einer Verdünnungsreihe wurden diese dem Thermodesorptionsröhrchen in einer Konzentration zugesetzt, bis sie ein Signal/Rausch-Verhältnis 10:1 ergaben. Die zugehörige Messunsicherheit des Messverfahrens wurde auf 25 % festgelegt.

4.1.3.6 Semiquantitative Bestimmung von Methylsiloxanen in Oberflächengewässern

Mit dem vorläufig adaptierten Messverfahren wurden erste Wasserproben vermessen. Zur Ermittlung der Belastung von Oberflächengewässern wie Seen und Flüsse durch organische Methylsiloxane, die ein Potential zur Persistenz und Bioakkumulation aufweisen, erfolgte die Probenahme sowohl bayernweit als auch vereinzelt in der Schweiz und Österreich (Abb. 10 und Abb. 11). Dazu kam noch eine Wasserprobe aus dem Atlantik (Azoren, Portugal). Da die Validierung des Messverfahrens nicht ab-

geschlossen ist, kann vorerst nur eine semiquantitative Abschätzung der berechneten Konzentrationen erfolgen.

Bei fünf Seen, die im Raum Augsburg liegen, waren alle untersuchten Substanzen unter der Bestimmungsgrenze, wobei eine Wasserprobe aus dem Kuhsee durch Messstörung nicht zu quantifizieren war (Tab. 23, **1-5**). Der Bodensee wurde an zwei Ufern von der deutschen (**6a**) und schweizerischen Seite (**6b**) beprobt. Die aus Deutschland stammende Wasserprobe wies einen L2-Gehalt von 230 ng/l und D4-Gehalt von 83,0 ng/l auf. Die Bodenseeprobe aus der Schweiz war ausschließlich durch cyclische Methylsiloxane wie D3 (2000 ng/l), D4 (420 ng/l), D5 (140 ng/l) und D6 (53 ng/l) belastet. Die Wasserprobe aus dem Traunsee (**7**) bei Altmünster erhielt sowohl bekannte Methylsiloxane (D3-D6, L3, L5) mit dem extrem hohen Gehalt von 6500 ng/l für D3 und 1100 ng/l für D4 als auch neue Methylsiloxane wie D4-divinyl (10 ng/l), L2-divinyl (13 ng/l), D3-F (31 ng/l) und Tetrakisiloxan (51 ng/l). Die zuletzt genannte Verbindung ist mit der Registrierungsfrist November 2010 für hochvolumige Stoffe ab 1000 t/a, CMRs ab 1 t/a und umweltgefährliche Stoffe bei der ECHA zu finden. Im Beprobungszeitraum war es möglich eine Wasserprobe an der Westküste der Insel Sao Miguel (**8**, Atlantik) zu entnehmen. Diese war bis auf D6 in einer Konzentration von 13,0 ng/L unauffällig. Die cyclischen Methylsiloxane (D4-D6) wurden bereits in der partikularen Phase eines norwegischen Sees (Mjøsa) in Konzentrationen bis zu 200 ng/g Wasserpartikeln gefunden [39].

Bei über 21 % der bayernweit beprobten Flüsse waren die untersuchten Methylsiloxane mit dem neuen Messverfahren oberhalb der Bestimmungsgrenze nicht nachzuweisen, wobei drei Wasserproben (**17b**, **24**, **26**) durch die Störung des Messsignals nicht zu quantifizieren waren (Tab. 24 und Tab. 25). In 19 untersuchten Flüssen war keine Belastung durch L4, L5, D3-F, D4-vinyl, L3-H, L2-divinyl, Tetrakisiloxan und Phenyltrisiloxan (von insgesamt 14 Verbindungen) festzustellen. Am häufigsten wurde D3 (16 von 31), gefolgt von D6 und L6 (je acht von 31) sowie D4 (6 von 31) und D5, L2, L3 (6 von 31) in den untersuchten Wasserproben nachgewiesen. Die jährliche Produktionsmenge von D3 beträgt laut ECHA-Dossier 1.000-10.000 Tonnen, wogegen D4, D5 und D6 in zehnfachen Mengen (10.000 bis 100.000 t/a) jährlich produziert werden.

Manche Flüsse wie Main, Donau, Isar und Inn wurden an mehreren Stellen beprobt, mit unterschiedlichem Ergebnis hinsichtlich der Zusammensetzung der detektierten Analyten. Sämtliche Wasserproben aus Main (**10b**), Donau (**11a,b,d,f**), Sinn (**15**), Inn (**17a,d**), Mindel (**19**), großer Laber (**20**), Herzogbach (**23**) und schwäbischer Rezat (**29a,b**) enthielten ausschließlich ein Methylsiloxan: L2 in drei Proben, D3 in neun Proben und L6 in einer Probe. Der Konzentrationsbereich für D3 bewegte sich dabei zwischen 230 und 470 ng/l mit Ausnahme der schwäbischen Rezat (**29**), die als Sonderfall unten näher erläutert wird. Der Höchstgehalt von L2 lag bei 1000 ng/l im Inn (**17a**), wobei die anderen zwei Proben einen Wert wie bei L6 in der Mindel um die Bestimmungsgrenze aufwiesen.

In neun Wasserproben waren mindestens zwei Methylsiloxane (L2-3, L6, D3-D6) enthalten. In sechs Proben konnten sogar fünf bis sechs Methylsiloxane (einschließlich D3-4, D6) gefunden werden. Die höher belasteten Wasserproben stammen aus dem Main bei Erlabrunn (**10a**), Isar (**13a,b**), Vils (**16**), Inn bei Eschelbach (**17a**) und Amper (**18**). Der Konzentrationsbereich streckte sich dabei von der Bestimmungsgrenze bis zu 560 ng/L für L2, L3, L6 und D4-D6 und von 320 bis 1200 ng/l für D3. Im Gegensatz zu den Flüssen in Spanien [43], England [46] und Deutschland [41] waren die hier untersuchten Flüsse am häufigsten mit D3 und auch in einer höheren Konzentration damit belastet. Nur in der hessischen Modau war D4 in einer Konzentration von 700 ng/L nachweisbar [41]. Es kann allerdings damit erklärt werden, dass aus der Gruppe der cyclischen Methylsiloxane meist D4 und D5 untersucht wurden. Die gefundenen Konzentrationen von D4 und D5 lagen in bayerischen Flüssen meist im Bereich derjenigen Flüsse aus Spanien und England [43, 46].

Interessant war der Vergleich der Methylsiloxane in Oberflächengewässern vor und nach der Einleitung des gereinigten Abwassers aus der Kläranlage, da in dem Dampfraum über dem Klärschlamm sowie im Klärschlamm und Abwasser einige lineare und cyclische Methylsiloxane bereits nachgewiesen wurden [40, 43, 45, 48]. Für diesen einmaligen Versuch wurde eine Kläranlage in Weißenburg ausgewählt. Im Oktober 2017 wurde an einem Tag die Probenahme am Fluss und in der Kläranlage durchgeführt: Zwei Wasserproben (vor und nach der Einleitung des gereinigten Abwassers) sowie das gereinigte Abwasser, das in den Fluss eingeleitet wird, wurden für die Untersuchung entnommen. In allen drei Wasserproben wurde nur D3 mit einem extrem hohen Gehalt nachgewiesen. In der schwäbischen Rezat nach der Einleitung des Abwassers (**29b**) war die D3-Konzentration um den Faktor zwölf höher (1200 ng/l) als vor der Einleitung (**29a**). Der Gehalt an D3 lag im gereinigten Abwasser bei 2300 ng/l (**29c**). Die Belastung der schwäbischen Rezat durch D3 kann hier auf die Einleitung vom mit D3-kontaminiertem Kläranlagenablauf zurückgeführt werden. Übereinstimmend zu den Ergebnissen einer Studie von *Sparham et al.* aus England wurden im Fluss oberhalb der Kläranlage niedrigere Konzentrationen an D5 als in Wasserproben abwärts der Kläranlage gefunden [46]. Der Ablauf der Kläranlage war die mögliche Kontaminationsquelle. Im Ablauf von 17 Kläranlagen aus Spanien dominierte D5 unter den untersuchten Methylsiloxanen (D3-D5, L3-L5), wobei D3 im Zulauf kaum nachweisbar war [43]. Die Autoren vermuten, dass D3 im Laufe der Abwasserbehandlung aus anderen Methylsiloxanen gebildet wird. Die ermittelten Konzentrationen an D3 in 17 Abläufen überschritten den Wert von 322 ng/l nicht. Im Rahmen einer Studie in Norwegen wurden in Abläufen von verschiedenen Kläranlagen D4 bis D6 mit D5 als dominante Substanz gemessen [39].

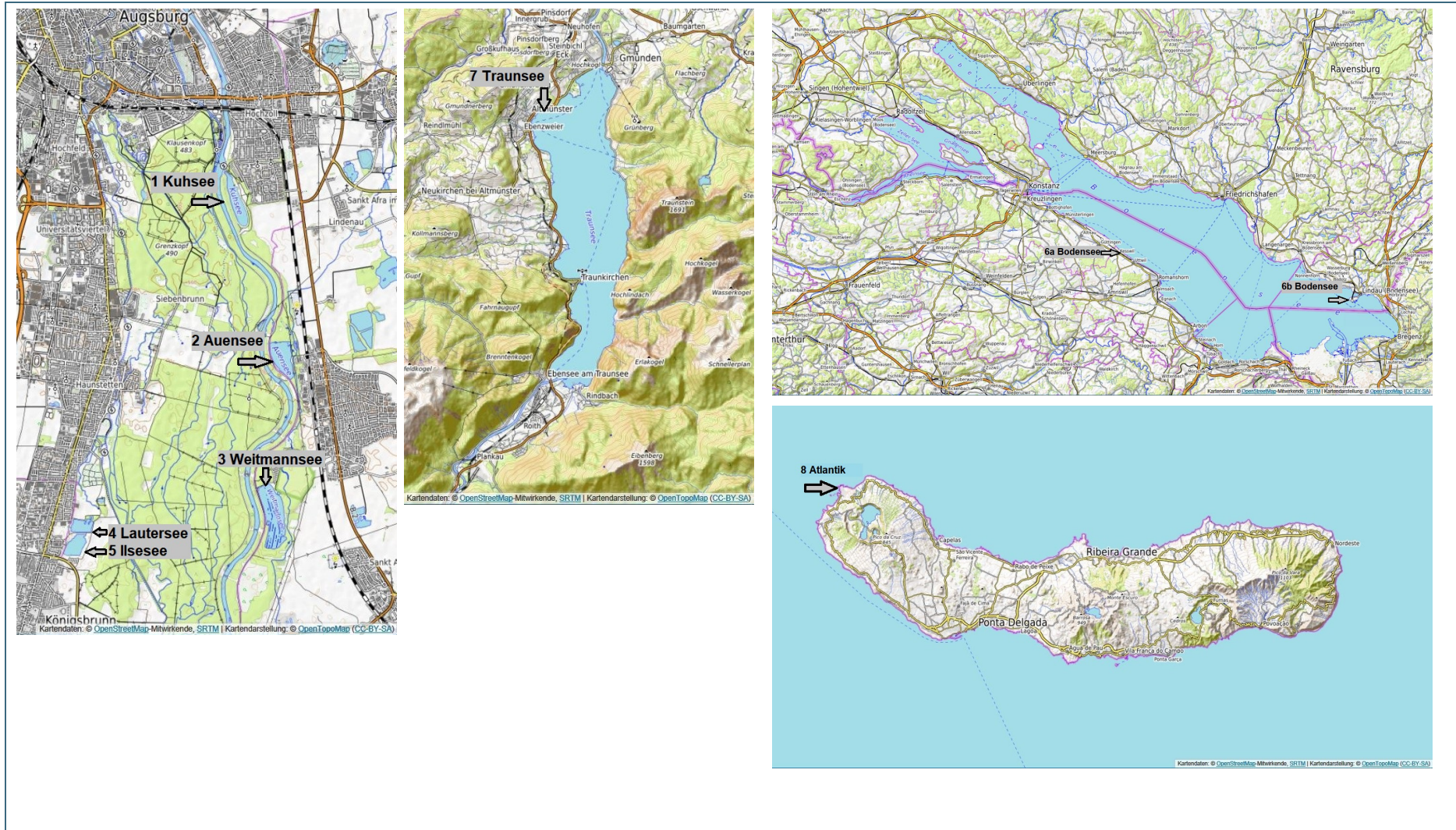


Abb. 10: Übersicht über die beprobten Seen und den Atlantik im Zeitraum von August bis September 2017 mit räumlicher Zuordnung der Probenahmestellen. [36, 37, 38, 49]

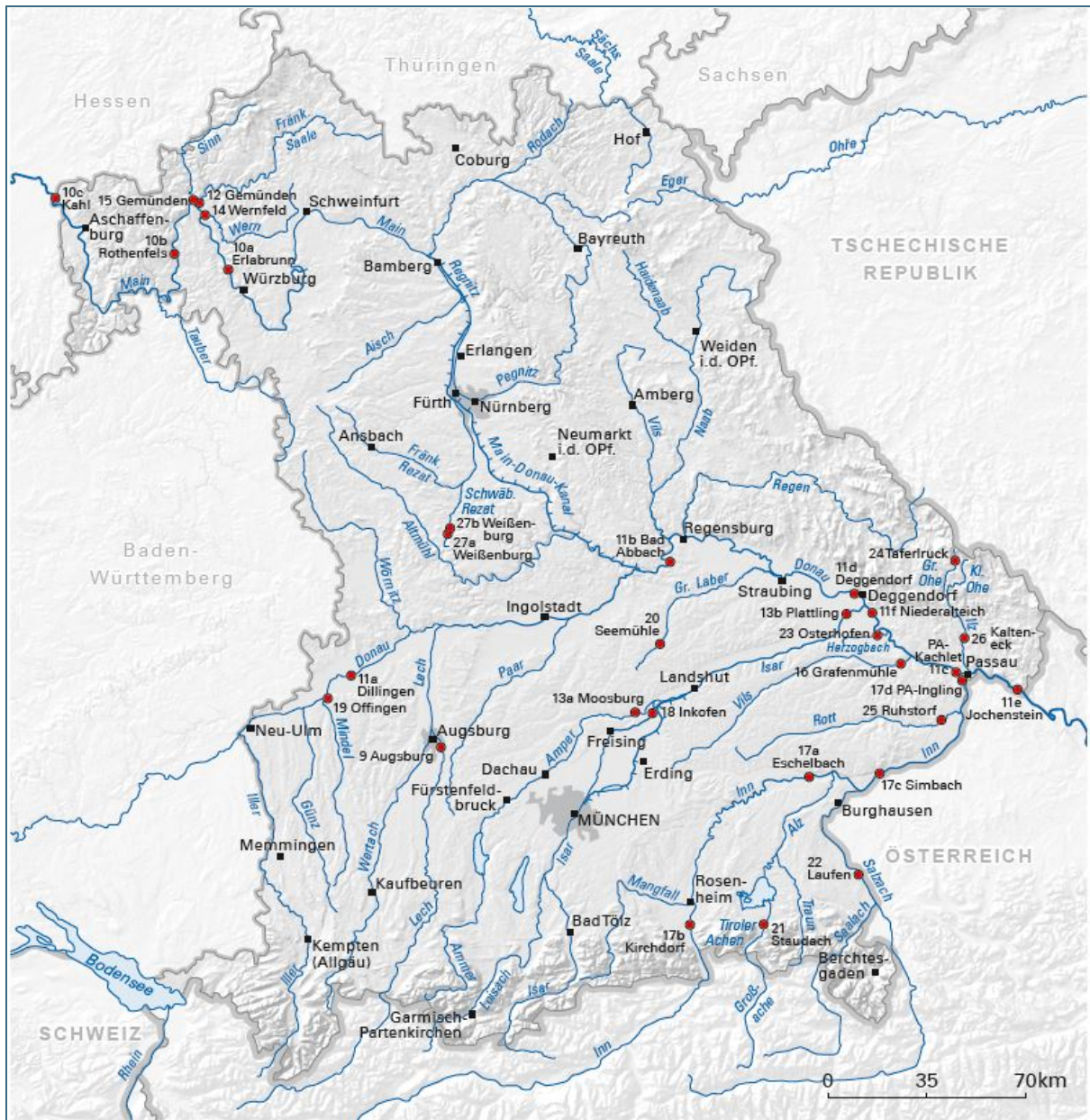


Abb. 11: Übersicht über die beprobten Flüsse in Bayern im Zeitraum von August bis Oktober 2017 mit räumlicher Zuordnung der Probenahmestellen

Tab. 23: Übersicht über Gehalte an Methylsiloxanen in verschiedenen Seen in Region Augsburg (Deutschland), in der Schweiz und in Österreich sowie in Atlantik

Analyt ¹	Konzentrationen, ng/l								
	Kuhsee	Auensee	Weitmannsee	Lautersee	Ilsesee	Bodensee		Traunsee	Atlantik
	1	2	3	4	5	6a	6b	7	8
L2	n.b. ²	< BG ³	< BG	< BG	< BG	230	< BG	< BG	< BG
D3	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	2000	6500	< BG
L3-H	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
L2-divinyl	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	13,0	< BG
L3	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	34,0	< BG
D4	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	83,0	420	1100	< BG
Tetrakisiloxan	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	51,0	< BG
L4	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
D5	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	140	340	< BG
D3-F	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	31,0	< BG
L5	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	12,0	< BG
D4-vinyl	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	10,0	< BG
D6	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	53,0	130	13,0
L6	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Phenyltrisiloxan	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG

¹ Vollständige Bezeichnung der Analyten sind Tab. 20 zu entnehmen. ² n.b. = nicht bestimmbar, da das Signal des internen Standards gestört und damit keine Quantifizierung möglich war. ³ < BG: unter der Bestimmungsgrenze, die in Tab. 22 dargestellt ist.

Tab. 24: Übersicht über Gehalte an Methylsiloxanen in verschiedenen Flüssen aus bayernweiter Probenahme im Zeitraum von August bis September 2017

Analyt ¹	Konzentrationen, ng/l															
	Lech	Main			Donau						Fränk. Saale	Isar		Wern	Sinn	Vils
	9	10a	10b	10c	11a	11b	11c	11d	11e	11f	12	13a	13b	14	15	16
L2	< BG ²	< BG	60	< BG	< BG	< BG	< BG	63,0	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	50,0
D3	< BG	450	< BG	< BG	450	350	< BG	< BG	< BG	370	< BG	320	710	470	290	640
L3-H	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
L2-divinyl	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
L3	< BG	1,8	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	2,4	2,7	< BG	< BG	< BG	88,0
D4	< BG	75	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	91,0	72,0	< BG	< BG	150
Tetrakisiloxan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
L4	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
D5	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	83,0	61,0	< BG	< BG	210
D3-F	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
L5	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
D4-vinyl	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
D6	< BG	17,0	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	14,0	31,0	60,0	< BG	< BG	40
L6	< BG	5,0	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	3,0	8,2	2,0	1,9	< BG	< BG
Phenyltrisiloxan	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG

¹ Vollständige Bezeichnung der Analyten sind Tab. 20 zu entnehmen. ² < BG: unter der Bestimmungsgrenze, die in Tab. 22 dargestellt ist.

Tab. 25: Übersicht über Gehalte an Methylsiloxanen in verschiedenen Flüssen aus bayernweiter Probenahme im Zeitraum von August bis September 2017 und in einem aufgereinigten Abwasser

Analyt ¹	Konzentrationen, ng/l															
	Inn				Amper	Mindel	Große Laber	Tiroler Achen	Salz- zach	Her- zog- bach	Große Ohe	Rott	Ilz	Schwäbische Rezat		
	17a	17b	17c	17d	18	19	20	21	22	23	24	25	26	29a	29b	29c
L2	1000	n.b. ²	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	560	< BG	< BG	n.b.	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG
D3	< BG ³	n.b.	1200	400	930	< BG	470	< BG	< BG	230	n.b.	< BG	n.b.	1000	12000	2300
L3-H	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	n.b.	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG
L2-divinyl	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	n.b.	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG
L3	< BG	n.b.	1,3	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	n.b.	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG
D4	< BG	n.b.	72,0	< BG	98,0	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	n.b.	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG
Tetrakissiloxan	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	n.b.	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG
L4	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	n.b.	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG
D5	< BG	n.b.	55,0	< BG	78,0	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	n.b.	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG
D3-F	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	n.b.	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG
L5	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	n.b.	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG
D4-vinyl	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	n.b.	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG
D6	< BG	n.b.	12,0	< BG	70,0	< BG	< BG	15,0	< BG	< BG	n.b.	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG
L6	< BG	n.b.	< BG	< BG	3,7	1,0	< BG	1,0	< BG	< BG	n.b.	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG
Phenyltrisiloxan	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	n.b.	< BG	n.b.	< BG	< BG	< BG

^{1,2,3} wie Tab. 23

4.1.3.7 Semiquantitative Bestimmung von Methylsiloxanen in Immissions- und Emissionsproben

Im Rahmen des Projektes wurde eine Bachelorarbeit angefertigt, die eine aktuelle Übersicht über das Vorkommen von organischen Methylsiloxanen in der Umwelt, deren toxikologischen Eigenschaften und möglichen Quellen darstellt [42]. Die Literaturübersicht wurde zu 17 Methylsiloxanen aus der Prioritätsliste erstellt. Darüber hinaus wurden zwei Experimente zur Freisetzung von Methylsiloxanen aus Silikonbackförmchen (neu vs. mehrmals benutzt) und verschiedenen frisch aufgetragenen Fugendichtmassen nach der empfohlenen Trocknungszeit. In einem dritten Experiment wurde die Innenraumluft in zwei Friseursalons am Anfang und am Ende eines Arbeitstages hinsichtlich des Vorkommens von Methylsiloxanen beurteilt. Im Fokus der Untersuchungen standen die Methylsiloxane, die auch in Oberflächengewässern mittels TD-GC-MS untersucht wurden (Tab. 20).

Die Ergebnisse aus den beiden Emissionstests zeigten, dass zwei frisch aufgetragene Fugendichtmassen alle cyclischen Methylsiloxane (D3-D6) in unterschiedlichen Mengen emittierten, wobei D6 in einer Probe sehr dominant war. Die Emissionsrate von Methylsiloxanen einer über zwei Jahre benutzten Muffins-Backform bei 180 °C war um den Faktor drei niedriger als diejenige von einer neuen Backform. Auch in diesen Gegenständen dominierte D6. Die Untersuchungen zur Innenraumluft in Friseursalons ergaben, dass die Konzentrationen an Methylsiloxanen durch die Verwendung von Haarpflegemitteln am Ende des Arbeitstages deutlich gestiegen sind, im Vergleich zu den Konzentrationen zu Beginn der Arbeit. Es wurden sowohl lineare (L2-L5) als auch cyclische Methylsiloxane (D3-D6) in allen Luftproben detektiert. Im Gegensatz zu den Emissionsexperimenten dominierten hier D5 und in einem Salon L3. Ein „neuartiger“ Vertreter aus der Siloxangruppe, nämlich Phenyltrisiloxan, konnte in allen Proben eher als Hintergrundbelastung erfasst werden. Die qualitative Zusammensetzung der Methylsiloxane in der Luft änderte sich im Laufe des Arbeitstages kaum. Weiterhin kann das unterschiedliche Substanzspektrum in beiden Salons auf verschiedene Produktreihen der verwendeten Haarpflegemittel zurückgeführt werden.

5 Veröffentlichungen und Kooperationen im Rahmen des Projektes

Ratz, G.; Grothe, K.; Körner, W. (2015): Identification of New Substances of Very High Concern Emphasizing Persistence and Bioaccumulation. *Poster*. 15th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE) in Leipzig (Deutschland).

Besprechung mit Prof. Dr. M. Scheringer, ETH Zürich, anlässlich des GDCh-Kolloquiums an der Universität Augsburg am 14.11.2016.

Teilnahme am Projekttreffen "Nutzung von Proben der Umweltprobenbank des Bundes zur Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Belastung ausgewählter Umweltmatrizes mit Dechlorane Plus und weiteren Flammschutzmitteln" am Fraunhofer IME unter Beteiligung von UBA, Eurofins GfA Lab Service GmbH, NILU, LfU Bayern und Fraunhofer IME, Schmallenberg am 21.–22.03.2017.

Kramer, A. (2016): Methodenentwicklung zum Nachweis potenziell besorgniserregender UV-Absorber in festen Umweltmedien mit GC-MS/MS. *Masterarbeit*. Chemie. Hochschule Aalen.

Ruppelt, P. (2016): Sources and occurrence of (semi)volatile siloxanes in the environment. *Bachelorarbeit*. Wirtschaftsingenieur. Universität Augsburg.

Scheirich, R. (2017): Methodenentwicklung in der organischen Spurenanalytik zur Bestimmung neuer bromierter Flammschutzmittel in festen Umweltproben. *Masterarbeit*. Technische Universität München, Deutschland.

Bauer, K.: *Praktikum im Rahmen des Studiums Bioanalytik* Bachelor (01.03.–31.05.2017), Hochschule Coburg, Deutschland.

Reitsam, V.: *Praktikum im Rahmen des Studiums Wirtschaftschemie* Master (02.11.2017–28.02.2018), Universität Ulm, Deutschland.

6 Zusammenfassung

Durch die Bewertung von 2.121 vorausgewählten organischen Chemikalien unter Einbezug des neuesten Literaturstands wurde eine Prioritätenliste mit insgesamt 81 Stoffen mit einem Potenzial zur Persistenz, Bioakkumulation und möglichem Vorkommen in der Umwelt erstellt. Die Einteilung der priorisierten Stoffe erfolgte nach den möglichen instrumentell-analytischen Verhalten in die folgenden Gruppen: 14 Flammschutzmittel (FSM); zwölf UV-Filter; 17 Methylsiloxane; sieben Kohlenwasserstoffe; 13 per- und polyfluorierte Substanzen; neun Weichmacher/Antioxidanzien und neun Stoffe ohne Substanzklassifizierung. Zu Projektende blieben noch 690 Stoffe auf der Liste ohne Bewertung. Zur analytischen Erfassung von FSM, UV-Filtern und Methylsiloxanen in Umweltproben wurde im Laufe des Projektes jeweils ein Messverfahren entwickelt.

Die zunehmende Bedeutung der neuartigen bromierten Flammschutzmittel, die u. a. als Ersatz von bekannten persistenten und bioakkumulierenden Flammschutzmitteln wie polybromierten Diphenylethern (PBDE) und Hexabromcyclododecan (HBCD) dienen, fordert eine sehr anspruchsvolle Kopplung zwischen instrumentellen Messmethoden und Aufreinigungsverfahren der matrixbelasteten Extrakte von Umweltproben. Im Rahmen der am LfU bisher etablierten Analyseverfahren können die neuen bromierten Flammschutzmittel nicht erfasst werden, da diese während der Aufreinigung mittels Adsorptionschromatographie an Kieselgel/Schwefelsäure zumindest teilweise oxidativ abgebaut werden.

Im Rahmen des Projektes und einer Masterarbeit wurden sowohl die Gaschromatographie/Tandem-Massenspektrometrie (GC-MS/MS) als auch Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC-MS) als instrumentell-analytische Messverfahren zum Nachweis von neun bromierten Flammschutzmitteln aus der Analytengruppe Flammschutzmittel mit insgesamt 14 Substanzen und zwei weiteren bromierten Flammschutzmitteln (α - β -1,2-Dibrom-4-(1,2-dibromethyl)cyclohexan (TBECH), 2,4,6-Tribromphenol (TBP) etabliert.

Eine verbesserte Probenaufarbeitung konnte während der Extraktion mittels beschleunigter Lösemittelextraktion (eng.: Accelerated Solvent Extraction, ASE) mit n-Hexan/Aceton (2:1) durch gleichzeitigen Einsatz des In-Cell Clean-up mit Kieselgel und basischem Aluminiumoxid erreicht werden. Die vollständige Abtrennung von Matrixkomponenten aus humusreichen Bodenproben mittels In-Cell Clean-up ermöglichte eine störungsfreie Analyse von bromierten Flammschutzmitteln ohne weitere Aufreinigung der Bodenextrakte. Im Gegensatz dazu war die Festphasenextraktion am neuartigen Kombinationsmaterial Z-Sep/C18 (EZ-POP-NP) zur zusätzlichen Aufreinigung der matrixbelasteten Klärschlammextrakte notwendig, um die Klärschlammproben störungsfrei zu messen. Die Aufstockungsexperimente ergaben in Boden Wiederfindungen im Bereich von 60 bis 120 % für TBECH, 2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabrombenzoat (EHTBB), 1,3,5-Tribrom-2-(2,3-dibrompropoxy)benzol (DPTE) und TBPIC, während sie für 2-(Allyloxy)-1,3,5-tribrombenzol (ATE), 2,3,4,5-Tetrabrom-6-chlortoluol (TBCT), Bis(2-ethylhexyl)-2,3,4,5-tetrabromphthalat (BEHTBP) und 4,5,6,7-Tetrabrom-1,1,3-trimethyl-3-(2,3,4,5-tetrabromphenyl)indan (OBIND) zwischen 45 und 53 % lagen. Die Wiederfindung von TBPT betrug 30 % und für TBP 8 %. TBECH, DPTE, EHTBB, BEHTBP und OBIND waren im Bereich von 62 % bis 128 % in Klärschlamm zu finden. Für ATE und TBCT lagen sie im Bereich von ca. 50 %. Tribromneopentylalkohol (TBNPA), 1,3,5-Tris(2,3-dibrompropyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)trion (TBPIC), 2,4,6-Tris(2,4,6-tribromphenoxy)-1,3,5-triazin (TBPT) und TBP zeigten schlechte Wiederfindungsraten unter 30 %.

Mit dem neu etablierten Aufreinigungs- und Messverfahren wurden mehrere Klärschlamm- und Bodenproben aus verschiedenen Jahren und Orten vermessen. Der Einfluss der Emissionen einer Elektroschrott- und Altkabelaufbereitungsanlage auf die Bodenkonzentrationen von bromierten Flammschutzmitteln in der Umgebung wurde anhand von zwei Bodenproben, die 2011 im unmittelbaren Um-

feld der Anlage entnommen wurden, und einer Bodenprobe, die nicht direkt von dieser Anlage betroffen war, untersucht. In den Bodenproben aus dem Umfeld der Anlage wurden von elf Flammschutzmitteln BEHTBP in relativ hohen Konzentrationen (5–10 µg/kg TS) sowie HBB und TBP in Spuren festgestellt, während die Bodenprobe, die weit entfernt vom Betrieb entnommen wurde, weder neue Flammschutzmittel noch TBP und HBB enthielt. Dass diese Schadstoffe durch das Recycling von Alltagsgegenständen in die Umwelt gelangen können, belegen die Untersuchungsergebnisse von einer Filterstaubprobe und einer Schredderleichtfraktion aus einer Schredderanlage aus dem Jahr 2016. In beiden Proben wurden TBPIC, OBIND, EHTBB, DPTE, BEHTBP und in der Schredderleichtfraktion zusätzlich ATE und TBPT nachgewiesen.

Die Untersuchungsergebnisse von humusreichen Waldbodenproben (Bodendauerbeobachtungsflächen bei Aschaffenburg und Burghausen) aus dem Jahr 2010 zeigten keine messbare Belastung durch die neuen bromierten Flammschutzmittel. Mit der entwickelten Analysenmethode konnten in einem 2009 entnommenen Klärschlamm aus einer kommunalen Kläranlage neue bromierte Flammschutzmittel wie BEHTBP (90 µg/kg TS), EHTBB (18 µg/kg TS), DPTE (5 µg/kg TS) sowie Hexabrombenzol (HBB) und TBP in Spuren gefunden werden. Die zweite Klärschlammprobe aus dem Klärwerk Augsburg von 2017 wies das identische Spektrum von Flammschutzmitteln wie in der ersten Klärschlammprobe auf. Die höchste Konzentration wurde für BEHTBP mit 200 µg/kg TS, gefolgt von EHTBB mit 4 µg/kg TS, DPTE mit 2 µg/kg TS sowie HBB und TBP in Spuren gefunden.

Für die weitere Analytengruppe „UV-Absorber“ war es möglich im Rahmen einer Masterarbeit und darauf folgenden Messungen, eine geeignete und schnelle GC-MS/MS-Methode auf der kurzen und unpolaren Kapillarsäule Rxi®-5Sil MS für elf von zwölf ausgewählten UV-Absorbieren zu etablieren: UV-P, -PS, -234, -320, -326, -327, -328, -329, -350, -574, und -928. UV-360 wurde aufgrund seiner schlechten GC-Gängigkeit und somit einer sehr niedrigen Intensität im Massenspektrometer für die weiteren Untersuchungen ausgeschlossen. Der lineare Arbeitsbereich wurde dabei von 2,7 bis 250 pg/µl mit erlaubten Abweichungen bis zu 25 % getestet.

Für die Matrixeliminierung bereits bei der Extraktion mittels ASE wurde die sogenannte In-Cell Cleanup Technik mit einem in der ASE-Zelle integrierten Adsorbens als Vorreinigungsschritt eingeführt. Als Lösungsmittel für die Extraktion wurde ein Gemisch aus n-Hexan/DCM (4:1) aufgrund der hohen Wiederfindungsraten ausgewählt. Im Gegensatz zu konventionellen Aufreinigungsmethoden (Gelpermeationschromatographie, Kieselgel, Florisil, basisches Aluminiumoxid) ermöglichte die ungewöhnliche Kombination aus zwei SPE-Materialien (Strata-NH₂ und EZ-POP-NP) eine gute Matrixabtrennung und zudem optimale Wiederfindungsraten. Lediglich UV-320 und UV-571 ergaben sehr schlechte Wiederfindungen für das Gesamtverfahren aufgrund der matrixbedingten MS-Interferenzen und der Strukturisomerie. Mit den niedrigen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen können neun UV-Filter im Boden und Klärschlamm bis in den Bereich von 0,17 ng/g TS bzw. 0,5 ng/g TS sensitiv qualitativ bzw. quantitativ erfasst werden.

Von elf untersuchten UV-Stabilisatoren konnten in allen Klärschlammproben aus fünf Kläranlagen UV-P, -234, -326, -327, -328, -329 und -928 im Konzentrationsbereich von 1,2 bis 2040 ng/g TS nachgewiesen werden. Die Maximalkonzentration von UV-329 und UV-326 lag bei 2,1 bzw. 1,5 µg/g TS. UV-571 und UV-320 wurde in keiner Probe gefunden. Das bisher kaum untersuchte UV-928 erreichte im Klärschlamm Konzentrationen bis zu 39 ng/g TS. Insgesamt waren die Bodenproben von Königssee und Wonfurt weniger mit UV-Filtern belastet (1,0–7,6 ng/g TS) als die Klärschlämme. In einem Sediment aus der großen Laaber lag die Konzentrationen der Phenol-Benzotriazole in der gleichen Größenordnung wie die im Boden, wobei UV-PS, -350, -571 und -928 nicht gefunden wurden.

Basierend auf den Messergebnissen kann gefolgert werden, dass untersuchte UV-Filter mit Phenol-Benzotriazol-Struktur ubiquitär als anthropogene Stoffe in der Umwelt vorkommen. Auch solche UV-Stabilisatoren wie UV-320 und 327, die in der EU seit 2010 nicht mehr produziert werden, sind offensichtlich sowohl deutschland- als auch weltweit in den Umweltmedien wie Boden, Sedimente und Klärschlamm nachweisbar.

Ein breites Spektrum an organischen Methylsiloxanen konnte in Wasserproben durch die Anwendung eines Thermodesorptionsverfahrens (TD) mit nachfolgender GC-MS-Messung semiquantitativ nachgewiesen werden. Durch die einfache flüssig-flüssig-Extraktion der großvolumigen Wasserproben (1 L) können die in Spuren vorliegenden Methylsiloxane angereichert werden. Durch das Dotieren von Thermodesorptionsröhrchen mit einem Extraktaliquot für die TD-GC-MS-Messung konnten die Verfahrensblindwerte, durch die viele gängigen Analysemethoden bisher ohne Erfolg geblieben sind, nachweislich reduziert und in einem reproduzierbaren Konzentrationsbereich gehalten werden. Der Einsatz dieses Messverfahrens zur Erfassung von Methylsiloxanen in Wasserproben fand bisher nur im Rahmen dieses Projektes statt und die umfassende Validierung des Verfahrens ist noch nicht abgeschlossen. Danach könnten weitere Oberflächengewässer in Bayern untersucht werden und einen neuen Erkenntnisgewinn zur Gewässerbelastung mit diesen Industriechemikalien liefern.

Nach den ersten Untersuchungen im Jahr 2017 finden sich höhere Belastungen durch cyclische Methylsiloxane in größeren Seen mit Binnenschiffverkehr. Der erste Nachweis von neuen Methylsiloxanen, darunter L2-divinyl, Tetrakisiloxan, D3-F und D4-vinyl, erfolgte im Traunsee. In den kleineren Seen in Augsburger Umgebung, die öfter zum öffentlichen Baden genutzt werden, waren die Methylsiloxane nicht nachweisbar. In den bayerischen Flüssen konnten allgemein unterschiedliche Belastungen ausschließlich durch lineare und cyclische Methylsiloxane festgestellt werden, wobei die Einleitung von gereinigtem Abwasser aus der Kläranlage in die Fließgewässer als eine mögliche Kontaminationsquelle angesehen werden kann.

Im Rahmen einer Bachelorarbeit wurden zwei Experimente zur Freisetzung von Methylsiloxanen aus Silikonbackförmchen (neu vs. mehrmals benutzt) und verschiedenen frisch aufgetragenen Fugendichtmassen durchgeführt. In einem dritten Experiment wurde die Innenraumluft in zwei Friseursalons am Anfang und am Ende eines Arbeitstages beprobt und auf Vorkommen von Methylsiloxanen analysiert. Die Ergebnisse aus den beiden Emissionstests zeigten, dass zwei frisch aufgetragene Fugendichtmassen alle cyclischen Methylsiloxane (D3 bis D6) in unterschiedlichen Mengen emittieren, wobei D6 in einer Probe sehr dominant war. Die Emissionsrate von Methylsiloxanen einer über zwei Jahre benutzten Muffins-Backform bei 180 °C war um den Faktor drei niedriger als diejenige einer neuen Backform. Auch in diesen Gegenständen dominierte D6. Die Untersuchungen zur Innenraumluft in Friseursalons ergaben, dass die Konzentrationen an Methylsiloxanen in der Innenraumluft durch die Verwendung von Haarpflegemitteln am Ende des Arbeitstages deutlich gestiegen sind, im Vergleich zu den Konzentrationen zu Beginn der Arbeit. Es wurden sowohl lineare (L2 bis L5) als auch cyclische Methylsiloxane (D3 bis D6) in allen Luftproben detektiert. Im Gegensatz zu Emissionsexperimenten dominierten hier D5 und L3. Ein „neuartiger“ Vertreter aus der Siloxangruppe, Phenyltrisiloxan, konnte in allen Proben eher als Hintergrundbelastung erfasst werden. Die qualitative Zusammensetzung der Methylsiloxane in der Luft änderte sich im Laufe des Arbeitstages jeweils kaum. Hingegen kann das gefundene unterschiedliche Substanzspektrum in beiden Salons auf verschiedene Produktgruppen der verwendeten Haarpflegemittel zurückgeführt werden.

In diesem Projekt wurden mit großem Zeitaufwand für drei von sieben Gruppen von zuvor priorisierten (potenziell) persistenten und bioakkumulierenden Stoffen komplette Analyseverfahren zur spezifischen Bestimmung in Umweltproben entwickelt. Der Fokus auf feste Umweltmedien wie Boden und Klärschlamm erforderte dabei große Anstrengungen zur Abtrennung der bei der Extraktion unvermeid-

lich mitextrahierten Probenmatrix von den zu untersuchenden Substanzen, um die eigentliche instrumentelle Analytik mit GC-MS/MS überhaupt zu ermöglichen.

Obwohl mit den entwickelten Analyseverfahren nur wenige Umweltproben untersucht werden konnten, wurden Substanzen aus allen drei Stoffgruppen im Einflussbereich vermuteter Quellen und Eintragspfade nachgewiesen. Damit bestätigte sich die zu Projektbeginn aufgrund der Art ihrer Verwendung (hauptsächlich Additive in Kunststoffen und anderen Produkten und damit chemisch nicht gebunden) und der Einsatzmengen getroffene Annahme der Umweltrelevanz.

Da aus den Stoffgruppen UV-Absorber und Methylsiloxane bereits einige Vertreter aufgrund ihrer PBT- oder vPvB-Eigenschaften auf der Kandidatenliste für besonders besorgniserregende Stoffe der ECHA stehen und somit in den nächsten Jahren mit einer Zulassungspflicht bzw. Verwendungsbeschränkungen in der EU zu rechnen ist, wird das Interesse und der Bedarf nach einer leistungsfähigen Analytik zur medienübergreifenden Ermittlung der Umweltbelastung dieser Substanzen voraussichtlich steigen. Ein deutliches Indiz dafür war bereits während des Projekts zu erkennen, denn seit August 2016 sind mehrere UV-Absorber als deuterierte Verbindungen zur Verwendung als interne Quantifizierungsstandards zum ersten Mal kommerziell erhältlich, was die Etablierung des Analysenverfahrens im weiteren Projektverlauf erheblich erleichterte und die Sicherheit der Quantifizierung wesentlich verbesserte.

Mittelfristig ist durchaus damit zu rechnen, dass einige Substanzen aller drei genannten Stoffgruppen aufgrund ihrer genannten problematischen Eigenschaften auch Eingang in andere internationale Regelwerke finden werden wie in die Liste der prioritären Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie oder als persistente organische Schadstoffe in die Stockholm-Konvention mit den daraus folgenden Restriktionen bzw. Aufgaben zum Umweltmonitoring.

7 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Schematische Darstellung der ersten Projektphase „Identifizierung und Priorisierung von (potenziell) persistenten und bioakkumulierenden Stoffen (Stand: Dezember 2017)	10
Abb. 2:	Für die Quantifizierung ausgeschlossene Flammschutzmittel: A) N,N'-Ethylenbis(3,4,5,6-tetrabrom-phthalimid) (EBTPI, CAS 32588-76-4); B) 1,3,6,8-Tetrabrompyren (TBPpy, CAS 128-63-2); C) Tetrabromphthalanhydrid (TBPA, CAS 632-79-1)	24
Abb. 3:	Fullscan-Chromatogramm des TBPT-Standards (A: RT 22,92 Min), dessen Massenspektrum (C) und Massenspektrum der Nebenkomponente (B: RT 13,8 Min)	32
Abb. 4:	SRM-Chromatogramm einer Standardmischung, bestehend aus zehn Analyten (jeweils 100 pg absolut), fünf Extraktionsstandards und einem Wiederfindungsstandard (jeweils 50 pg absolut).	33
Abb. 5:	Probenaufarbeitungsschema für die Analytik von neuen bromierten Flammschutzmitteln in Boden und Klärschlamm	38
Abb. 6:	Für die Quantifizierung ausgeschlossener UV-Absorber: UV-360 (CAS 103597-45-1) mit Molekularmasse von 658,87 g/mol	41
Abb. 7:	SRM-Chromatogramm einer Standardmischung von UV-Stabilisatoren, bestehend aus elf Analyten (je 100 pg absolut), drei Extraktionsstandards (je 100 pg abs) und einem Wiederfindungsstandard (50 pg)	48
Abb. 8:	Probenaufarbeitungsschema für die Analytik von UV-Filtern im humusreichen Boden und Klärschlamm. ¹ 1. Fraktion enthält UV-234,-320, -326, -327, -328, -350, -571, -928. ² 2. Fraktion enthält UV-P, -PS und -329.	54
Abb. 9:	Prozentuelle Verteilung der UV-Filter in sieben Klärschlammproben, basierend auf deren Summe. Probenbeschriftung ist Tab. 18 zu entnehmen.	58
Abb. 10:	Übersicht über die beprobten Seen und den Atlantik im Zeitraum von August bis September 2017 mit räumlicher Zuordnung der Probenahmestellen. [36, 37, 38, 49]	69
Abb. 11:	Übersicht über die beprobten Flüsse in Bayern im Zeitraum von August bis Oktober 2017 mit räumlicher Zuordnung der Probenahmestellen	70
Abb. 12:	TIC-Chromatogramm von UV-571	86
Abb. 13:	Wiederfindungsraten von untersuchten UV-Filtern im Seesand, ermittelt durch die Optimierung der Extraktionsmittel und Zyklenzahl.	86

8 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Übersichtsliste der im Projekt verwendeten Stofflisten	11
Tab. 2:	Kategorieeinteilung von Chemikalien für die maschinelle Eliminierung	12
Tab. 3:	Ausschlusskriterien in der Bewertung der Substanzen in der Endliste	12
Tab. 4:	Prioritätenliste für potenzielle PB-Substanzen	13
Tab. 5:	Für die Quantifizierung eingesetzte bromierte Flammschutzmittel	25
Tab. 6:	Für die Methodenentwicklung verwendete Extraktionsstandards und Wiederfindungsstandard	27
Tab. 7:	Spezifische Parameter der GC-MS/MS-Methode für die bromierten Flammschutzmittel, deren internen Standards und einen Wiederfindungsstandard	31
Tab. 8:	interne Standard-Mix-Lösung in Toluol (iStd-Mix)	34
Tab. 9:	Standard-Mix-Lösung in Toluol (Std-Mix)	34
Tab. 10:	Konzentration der Referenzstandards, isotoopenmarkierten Standards und des Wiederfindungsstandards in den Kalibrierlösungen	35
Tab. 11:	Für die Methodenentwicklung eingesetzte UV-Absorber	42
Tab. 12:	Für die Methodenentwicklung von UV-Absorbieren verwendete Extraktionsstandards	45
Tab. 13:	Spezifische Parameter der GC-MS/MS-Methode für UV-Filter, deren internen Standards und einen Wiederfindungsstandard	47
Tab. 14:	Interne Standard-Mix-Lösung in Toluol (iStd-Mix)	48
Tab. 15:	Standard-Mix-Lösung in Toluol (Std-Mix)	49
Tab. 16:	Konzentration der Referenzstandards, isotoopenmarkierten Standards und des Wiederfindungsstandards in den Kalibrierlösungen von UV-Filtern	50
Tab. 17:	Untersuchte Aufreinigungsmaterialien und Ergebnisse dazu	52
Tab. 18:	Untersuchung von verschiedenen Klärschlamm- und Sedimentproben mit der neu entwickelten Methode. Konzentrationsangabe in ng/g TS	57
Tab. 19:	Für die Quantifizierung ausgeschlossene Methylsiloxane	60
Tab. 20:	Für die Quantifizierung eingesetzte Methylsiloxane	61
Tab. 21:	Für die Methodenentwicklung verwendeter Extraktionsstandard	63
Tab. 22:	Analyte und isotoopenmarkierter Standard, zur Quantifizierung verwendete Retentionszeiten (RT), Massenspuren (QM, RM), Responsefaktoren (Rf) und Bestimmungsgrenzen (BG)	66
Tab. 23:	Übersicht über Gehalte an Methylsiloxanen in verschiedenen Seen in Region Augsburg (Deutschland), in der Schweiz und in Österreich sowie in Atlantik	71
Tab. 24:	Übersicht über Gehalte an Methylsiloxanen in verschiedenen Flüssen aus bayernweiter Probenahme im Zeitraum von August bis September 2017	72
Tab. 25:	Übersicht über Gehalte an Methylsiloxanen in verschiedenen Flüssen aus bayernweiter Probenahme im Zeitraum von August bis September 2017 und in einem aufgereinigten Abwasser	73
Tab. 26:	UV-Filter-Wiederfindungsraten des Gesamtverfahrens und der Probenaufarbeitung, jeweils Mittelwert aus Doppelbestimmung (%)	87

9 Danksagung

Dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz gilt Dank für die Finanzierung des Forschungsvorhabens TGC01GCUFuE67030.

Den Referaten 76 und 75 am LfU gilt Dank für die Einführung in das Chemikalienrecht und für die vielen anregungsvollen Diskussionen.

10 Literaturverzeichnis

- [1] Apel, C.; Wolschke, H.; Massei, R.; Ebinghaus, R. (2016): Vorkommen und Verteilung organischer UV-Stabilisatoren und UVFilter in Sedimenten europäischer Flussmündungen. In *Umweltchemie und Ökotoxikologie* 22 (3), pp. 63–66.
- [2] Ballesteros-Gomez, A.; Jonkers, T.; Legler, J.; van de Eede, N.; Covaci, A.; Boer, J. de (2015): Screening of potentially toxic additives in house plastic products. Poster. Edited by 15th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment.
- [3] Biozidprodukte gem. VO (EU) Nr. 528/2012 i. V. m. Anh. II VO (EU) Nr. 1062/2014. Biozidprodukt VO. Available online at https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/biocidal-active-substances?p_auth=1AwFsmLI&p_p_id=echarevbiocides_WAR_echarevbiocidesportlet&p_p_lifecycle=1&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_pos=1&p_p_col_count=2&echarevbiocides_WAR_echarevbiocidesportlet_viewTab=Search&echarevbiocides_WAR_echarevbiocidesportlet_javax.portlet.action=tabsAction&echarevbiocides_WAR_echarevbiocidesportlet_tabs1=Summary, checked on 10/20/2016.
- [4] Carpinteiro, I.; Ramil, M.; Rodriguez, I.; Nogueira, J. M. F. (2012): Combining stir-bar sorptive extraction and large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of benzotriazole UV stabilizers in wastewater matrices. In *Journal of separation science* 35 (3), pp. 459–467.
- [5] Casado, J.; Rodriguez, I.; Carpinteiro, I.; Ramil, M.; Cela, R. (2013): Gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry determination of benzotriazole ultraviolet stabilizers in sludge samples. In *Journal of chromatography. A* 1293, pp. 126–132.
- [6] Community Rolling Action Plan (CoRAP). CoRAP-Liste (2017): Available online at <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/evaluation/community-rolling-action-plan/corap-table>, updated on 12/21/2017, checked on 12/22/2017.
- [7] Delegierte Verordnung (EU) Nr. 1062/2014 der Kommission vom 4. August 2014 über das Arbeitsprogramm zur systematischen Prüfung aller in Biozidprodukten enthaltenen alten Wirkstoffe gemäß der Verordnung (EU) Nr. 528/2012 Abl. L 294 vom 10.10.2014.
- [8] DIN ISO 38407-43 (F43), Februar 2013: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 43: Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach statischer Headspacetechnik (HS-GC-MS) (F 43).
- [9] Harder, S.; Körner, W. (2015): Umweltanalytik von emerging pollutants – Methodenentwicklung und atmosphärischer Eintrag. Edited by Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU). Augsburg.
- [10] Howard, P. H.; Muir, D. C. G. (2010): Identifying new persistent and bioaccumulative organics among chemicals in commerce. In *Environmental science & technology* 44 (7), pp. 2277–2285.

- [11] DIN ISO 16000-6, November 2012: Innenraumluftverunreinigungen_Teil 6: Bestimmungen von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf Tenax TA, thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS oder MS-FID (ISO 16000-6:2011).
- [12] Körner, W.; Huber, D.; Wanner, A. (2012): Medienübergreifende Umweltanalytik verschiedener persistenter polybromierter Flammschutzmittel. Edited by Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU). Augsburg. Available online at [http://www.bestellen.bayern.de/application/applstarter?APPL=STMUG&DIR=stmug&ACTIONxSE_TVAL\(artdtl.htm,APGxNODENR:283761,AARTxNR:lfu_all_00109,USERxBODYURL:artdtl.htm,KATALOG:StMUG,AKATxNAME:StMUG,ALLE:x\)=X](http://www.bestellen.bayern.de/application/applstarter?APPL=STMUG&DIR=stmug&ACTIONxSE_TVAL(artdtl.htm,APGxNODENR:283761,AARTxNR:lfu_all_00109,USERxBODYURL:artdtl.htm,KATALOG:StMUG,AKATxNAME:StMUG,ALLE:x)=X), checked on 10/21/2016.
- [13] Kramer, Anika (2016): Methodenentwicklung zum Nachweis potentiell besorgniserregender UV-Absorber in festen Umweltmedien mit GC-MS/MS. Masterarbeit. Hochschule Aalen - Technik und Wirtschaft, Aalen, Deutschland; angefertigt am LfU in Augsburg.
- [14] Lahl, Uwe; Zeschmar-Lahl, Barbara (2011): Going Green: Chemie Going Green: Chemie. Handlungsfelder für eine ressourceneffiziente Chemieindustrie. Berlin: Heinrich-Böll-Stiftung (Band 19 der Schriftenreihe Ökologie).
- [15] Langford, Katherine H.; Reid, Malcolm J.; Fjeld, Eirik; Oxnevad, Sigurd; Thomas, Kevin V. (2015): Environmental occurrence and risk of organic UV filters and stabilizers in multiple matrices in Norway. In *Environment international* 80, pp. 1–7.
- [16] Liste der für eine Zulassung in Frage kommenden besonders besorgniserregenden Stoffe. Kandidatenliste (2017). Available online at https://echa.europa.eu/de/candidate-list-table?p_p_id=viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_pos=3&p_p_col_count=4&viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_keywords=&viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_advancedSearch=false&viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_andOperator=true&viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_orderByCol=synonymDynamicField_538&viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_orderByType=desc&viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_delta=200, updated on 7/7/2017, checked on 12/22/2017.
- [17] Liste von Persistent Organic Pollutants (POPs) in der Stockholm-Konvention. POPs Stockholm. Available online at <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx>, checked on 12/22/2017.
- [18] NORMAN-Liste (Liste of emerging substances. Norman-Liste (2016). Available online at <http://www.norman-network.net/?q=node/19>, updated on Februar 2016, checked on 12/22/2017.
- [19] Oberflächengewässerverordnung vom 20. Juli 2011 (OGewV): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer BGBl. I S.1429.
- [20] Public Activities Coordination Tool (PACT). PACT-Liste (2017): Available online at <https://echa.europa.eu/de/pact>, updated on 12/15/2017, checked on 12/22/2017.
- [21] Scheringer, M.; Stempel, S.; Hukari, S.; Ng, C. A.; Blepp, M.; Hungerbühler, K. (2012): How many persistent organic pollutants should we expect? In *Atmospheric Pollution Research* 3 (4), pp. 383–391.
- [22] Schulte, Christoph; Tietjen, Lars; Bambauer, Ann; Fleischer, Andreas (2012): Five years REACH – lessons learned and first experiences. I. an authorities' view. In *Environmental Sciences Europe* 24 (1), p. 31.

- [23] Stempel, S.; Scheringer, M.; Ng, C. A.; Hungerbühler, K. (2012): Screening for PBT chemicals among the "existing" and "new" chemicals of the EU. In *Environmental science & technology* 46 (11), pp. 5680–5687.
- [24] Substitute It Now (SIN) Liste von ChemSec. SIN-Liste (2017): Available online at <http://sinlist.chemsec.org/search/searchall>, updated on Oktober 2017, checked on 12/22/2017.
- [25] Trinkwasserverordnung vom 21.05.2001 (TrinkwV 2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch BGBl. I S. 3154.
- [26] Ulman, M.; Sengl, M.; Körner, W.; Horst, K. (2012): Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluortenside und Bestimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen – PFC in der Umwelt. Edited by Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU). Augsburg.
- [27] Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe ABl. L 396 vom 30.12.2006.
- [28] Verzeichnis der zulassungspflichtigen Stoffe gem. Anh. XIV VO (EG) Nr. 1907/2006 (Kandidatenliste). Anh. XIV REACH-VO (Authorisation-List) (2017). Available online at <https://echa.europa.eu/de/authorisation-list>, updated on 12/18/2017, checked on 12/21/2017.
- [29] DIS/ISO 20596-1, Juli 2017: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von cyclischen flüchtigen Methylsiloxanen in Wasser - Teil 1: Verfahren mittels Purge-und-Trap-Anreicherung und Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS).
- [30] Zhang, Z.; Ren, N.; Li, Y.-F.; Kunisue, T.; Gao, D.; Kannan, K. (2011): Determination of Benzotriazole and Benzophenone UV Filters in Sediment and Sewage Sludge. In *Environ. Sci. Technol.* 45 (9), pp. 3909–3916.
- [31] Wick, A.; Jacobs, B.; Kunkel, U.; Heining, P.; Ternes, T. A. (2016): Benzotriazole UV stabilizers in sediments, suspended particulate matter and fish of German rivers: New insights into occurrence, time trends and persistency. In *Environmental Pollution* 212, pp. 401-412.
- [32] SVHC Support dokument – UV-328: Support document for identification of 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphenol (UV-328) as a substance of very high concern because of its PBT/vPvB properties (24.11.2014). pp. 113-139.
- [33] Brorström-Lundén, E.; Remberger, M.; Kaj, L.; Hansson, K.; Andersson, H.; Haglund, P.; Andersson, R.; Liljelind, P.; Grabic, R. (2011): Screening of benzothiazoles, benzenediamines, dicyclohexylamine and benzotriazoles 2009. In *IVL Report B2023*. pp. 40-47.
- [34] Nakata, H.; Shinohara, R. (2010): Concentrations of benzotriazole UV-stabilizers and polycyclic Musks in Wastewater Treatment Plant Samples in Japan . In *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry — Environmental Specimen Bank*, (Eds., Isobe, T.; Nomiya, K.; Subramanian, A.; Tanabe, S.) pp. 51–59.
- [35] Liu, Y. S.; Ying, G. G.; Shareef, A.; Kookana, R. S. (2012): Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant. In *Environmental Pollution* 165, pp. 225-232.
- [36] Augsburgumgebung, <https://www.openstreetmap.org/copyright>: Available online at <https://opentopomap.org/#map=13/48.32481/10.82248>, checked on 06/27/2019.
- [37] Azoren, <https://www.openstreetmap.org/copyright>: Available online at <https://opentopomap.org/#map=11/37.8643/-25.6383> checked on 26/06/2019.

- [38] Bodensee, <https://www.openstreetmap.org/copyright>: Available online at <https://opentopomap.org/#map=11/47.6758/9.1774>, checked on 06/27/2019.
- [39] Borgå, K.; Fjeld, E.; Kierkegaard, A.; Løvik, J.; Rognerud, S.; Høgfjeldt, A. et al. (2013): Siloxanes in freshwater food webs Siloxanes in freshwater food webs-a study of three lakes in Norway. Norwegian screening program. Miljødirektoratetrapport M-81/2013. Edited by Norwegian institute for water research.
- [40] Cheng, Yu; Shoeib, Mahiba; Ahrens, Lutz; Harner, Tom; Ma, Jianmin (2011): Wastewater treatment plants and landfills emit volatile methyl siloxanes (VMSs) to the atmosphere: Investigations using a new passive air sampler. In *Nitrogen Deposition, Critical Loads and Biodiversity* 159 (10), pp. 2380–2386.
- [41] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG): 6.26 Siloxane 26/1-26/6. Edited by Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie.
- [42] Ruppelt, Paul (Dezember, 2016): Sources and occurrence of (semi)volatile siloxanes in the environment. Bachelorarbeit. Universität Augsburg, Augsburg, Deutschland; angefertigt am LfU in Augsburg.
- [43] Sanchis, Josep; Martinez, Elena; Ginebreda, Antoni; Farre, Marinella; Barcelo, Damia (2013): Occurrence of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in wastewater, surface water and sediments from Catalonia. In *The Science of the total environment* 443, pp. 530–538.
- [44] Scheirich, Reimond (2017): Methodenentwicklung in der organischen Spurenanalytik zur Bestimmung neuer bromierter Flammenschutzmittel in festen Umweltproben. Masterarbeit. Technische Universität München, Freising, Deutschland; angefertigt am LfU in Augsburg.
- [45] Schweigkofler, Martin; Niessner, Reinhard (1999): Determination of Siloxanes and VOC in Landfill Gas and Sewage Gas by Canister Sampling and GC-MS/AES Analysis. In *Environ. Sci. Technol.* 33 (20), pp. 3680–3685.
- [46] Sparham, Chris; van Egmond, Roger; O'Connor, Sean; Hastie, Colin; Whelan, Mick; Kanda, Rakesh; Franklin, Oliver (2008): Determination of decamethylcyclopentasiloxane in river water and final effluent by headspace gas chromatography/mass spectrometry. In *Journal of Chromatography A* 1212 (1), pp. 124–129.
- [47] Sühring, Roxana; Barber, Jonathan L.; Wolschke, Hendrik; Kötke, Danijela; Ebinghaus, Ralf (2015): Fingerprint analysis of brominated flame retardants and Dechloranes in North Sea sediments. In *Environmental Research* 140 (Supplement C), pp. 569–578.
- [48] Surita, Sharon C.; Tansel, Berrin (2014): Emergence and fate of cyclic volatile polydimethylsiloxanes (D4, D5) in municipal waste streams: Release mechanisms, partitioning and persistence in air, water, soil and sediments. In *Science of The Total Environment* 468-469 (Supplement C), pp. 46–52.
- [49] Traunsee, <https://www.openstreetmap.org/copyright>: Available online at <https://opentopomap.org/#map=12/47.8845/13.5645>, checked on 06/27/2019.

11 Anhang

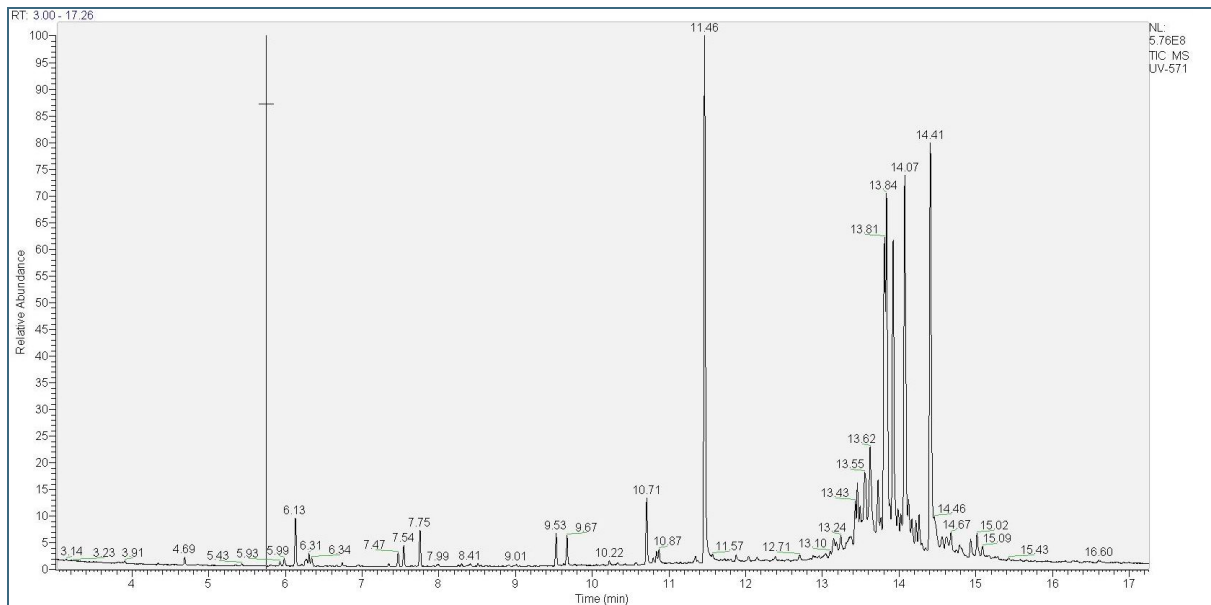


Abb. 12: TIC-Chromatogramm von UV-571

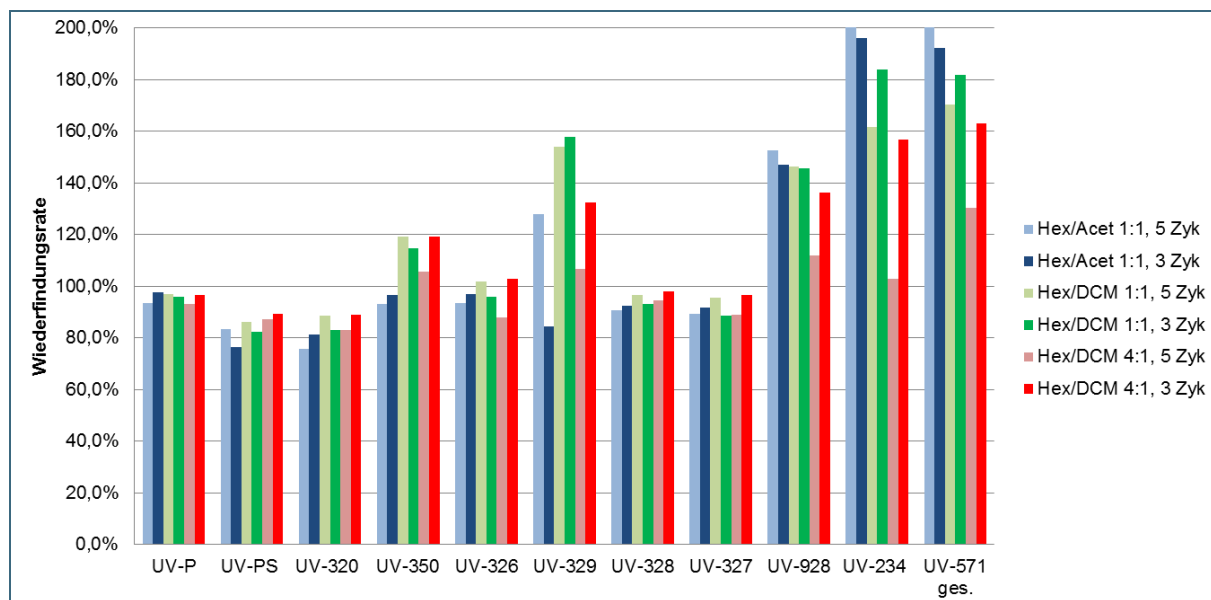


Abb. 13: Wiederfindungsraten von untersuchten UV-Filtern im Seesand, ermittelt durch die Optimierung der Extraktionsmittel und Zyklenzahl.

Tab. 26: UV-Filter-Wiederfindungsraten des Gesamtverfahrens und der Probenaufarbeitung, jeweils Mittelwert aus Doppelbestimmung (%)

UV-Filter	Gesamtverfahren, Sand¹	Gesamtverfahren, Klärschlamm²	Aufreinigungsverfahren³
UV-P	39,0	44,8	44,7
UV-PS	101,9	104,7	111,0
UV-234	125,2	105,3	111,8
UV-320	80,4	106,5	88,0
UV-326	102,6	42,0	113,4
UV-327	95,2	91,5	101,7
UV-328	89,8	75,1	93,3
UV-329	111,4	121,8	130,0
UV-350	49,1	0,9	51,4
UV-928	98,9	96,1	107,6
UV-571 1-4	50,7	0,0	53,8
UV-571 5	46,9	0,0	49,9

¹ Wiederfindungsraten des Gesamtverfahrens, ermittelt anhand der Sanddotierung (Mittelwert aus Doppelbestimmung, Level je 100 ng). Zugabe von internen Standards erfolgte zur Messlösung; ² Wiederfindungsraten des Gesamtverfahrens, ermittelt im Aufstockungsexperiment (Level je 100 ng/1 g Klärschlamm). Zugabe von internen Standards erfolgte nach der Extraktion; ³ Wiederfindungsraten des Aufreinigungsverfahrens, ermittelt im Experiment mit reiner Standardlösung. Zugabe von internen Standards erfolgte zur Messlösung.

