

FZKA-BWPLUS

**Flammschutzmittel in Oberflächenwässern,
Grundwässern und Abwässern -
Eintragspfade und Gehalte**

von

Jörg W. Metzger und Edda Möhle

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart -
Lehrstuhl für Hydrochemie und Hydrobiologie

Förderkennzeichen: BWB 99012

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit
Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

Februar 2001

Inhaltsverzeichnis

<u>1</u>	<u>Einleitung</u>	1
<i>1.1</i>	<i>Flammschutzmittel</i>	<i>1</i>
<i>1.2</i>	<i>Organisch substituierte Trisphosphate</i>	<i>2</i>
<i>1.2.1</i>	<i>Verbrauchszahlen</i>	<i>2</i>
<i>1.2.2</i>	<i>Herstellung</i>	<i>2</i>
<i>1.2.3</i>	<i>Verbrennungsprozess und Wirkungsweise</i>	<i>3</i>
<i>1.2.4</i>	<i>Anwendungsmöglichkeiten</i>	<i>3</i>
<i>1.2.5</i>	<i>Nachweis in verschiedenen Umweltkompartimenten</i>	<i>4</i>
<i>1.2.6</i>	<i>Ökotoxikologische Daten</i>	<i>5</i>
<i>1.3</i>	<i>Analytik organisch substituierter Trisphosphate</i>	<i>6</i>
<u>2</u>	<u>Zielsetzung</u>	7
<u>3</u>	<u>Eigenschaften und Verwendung der untersuchten organisch substituierten Trisphosphate</u>	8
<u>4</u>	<u>Materialien</u>	11
<i>4.1</i>	<i>Geräte, Chemikalien und Verbrauchsmaterial</i>	<i>11</i>
<u>5</u>	<u>Methoden und Durchführung</u>	13
<i>5.1</i>	<i>Festphasenextraktion</i>	<i>13</i>
<i>5.2</i>	<i>Flüssig/Flüssig-Extraktion</i>	<i>13</i>
<i>5.3</i>	<i>Sedimentproben</i>	<i>14</i>
<u>6</u>	<u>Probennahme</u>	15
<i>6.1</i>	<i>Wasserproben</i>	<i>15</i>

<u>6.2</u>	<u><i>Sedimentproben</i></u>	17
<u>6.3</u>	<u><i>Deponiesickerwasser</i></u>	18
<u>6.4</u>	<u><i>GC-MS-MS-Analytik</i></u>	19
<u>6.5</u>	<u><i>Quantifizierung über internen Standard</i></u>	20
<u>6.6</u>	<u><i>Nachweis- und Bestimmungsgrenzen</i></u>	21
<u>7</u>	<u>Ergebnisse</u>	22
<u>7.1</u>	<u><i>Methodenentwicklung Festphasenextraktion</i></u>	22
<u>7.2</u>	<u><i>Methodenoptimierung Flüssig/Flüssig-Extraktion</i></u>	23
<u>7.2.1</u>	<u><i>Reproduzierbarkeit</i></u>	23
<u>7.2.2</u>	<u><i>Quantifizierung von TBEP</i></u>	24
<u>7.3</u>	<u><i>Methodenoptimierung Sedimentproben</i></u>	26
<u>7.3.1</u>	<u><i>Auswahl der Extraktionsmethode</i></u>	26
<u>7.3.2</u>	<u><i>Möglichkeiten der Extraktaufreinigung</i></u>	27
<u>7.4</u>	<u><i>Nachweis von FSM in Kläranlagenabläufen</i></u>	33
<u>7.5</u>	<u><i>Nachweis von FSM in Oberflächengewässern</i></u>	38
<u>7.6</u>	<u><i>Nachweis von FSM im Grundwasser</i></u>	41
<u>7.7</u>	<u><i>Nachweis von FSM im Sediment</i></u>	41
<u>7.8</u>	<u><i>Nachweis von FSM im Deponiesickerwasser</i></u>	43
<u>8</u>	<u>Zusammenfassung und Ausblick</u>	44
<u>9</u>	<u>Literatur</u>	46
<u>10</u>	<u>Anhang</u>	49
<u>10.1</u>	<u><i>MS-MS-Spektren und Gaschromatogramme</i></u>	49

Abbildungsverzeichnis

<u>Abb. 1: FSM-Verbrauch in Westeuropa 1998 (Gesamtverbrauch 360.000 Tonnen)</u>	1
<u>Abb. 2: Bildung der Phosphosäureester aus Phosphoroxitrichlorid</u>	3
<u>Abb. 3: Allgemeine Strukturformel der organisch substituierten Trisphosphate</u>	8
<u>Abb. 4: Geograph. Lage der beprobten Kläranlagen in Baden-Württemberg (gekennzeichnet mit O)</u>	16
<u>Abb. 5: Kalibriergerade für TBP</u>	20
<u>Abb. 6: Reproduzierbarkeit der Messung nach 2-monatiger Lagerung der Probeneluat</u>	23
<u>Abb. 7: Standardabweichungen</u>	24
<u>Abb. 8: MS-Spektrum und Gaschromatogramm (Totalionenchromatogramm oben, Ionenspuren m/z 199+299+399 unten) von TBEP</u>	25
<u>Abb. 9: Wiederfindungen für einzelne FSM nach Clean-up</u>	28
<u>Abb. 10 Elutionsverhalten der FSM mit steigender Polarität des Eluens beim Clean-up</u>	29
<u>Abb. 11 Elutionsverhalten der FSM unter Verwendung von variierenden Gehalten an EtOAc im Eluenten</u>	30
<u>Abb. 12: Wiederfindung einzelner FSM in Abhängigkeit vom Acetongehalt im Elutionsmittel</u>	31
<u>Abb. 13: Verteilung von TDCP bei der Elution auf die einzelnen Fraktionen</u>	32
<u>Abb. 14: Wiederfindung einzelner FSM in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen der 2. Fraktion (Elutionsmittel 95 % CH₂Cl₂ / 5 % Aceton)</u>	33
<u>Abb. 15: Elution einer Bodenprobe mit CH₂Cl₂/Aceton 95/5</u>	33
<u>Abb. 16: Konzentrationen von TCEP, TCPP und TDCP in Kläranlagenabläufen in Baden-Württemberg</u>	35
<u>Abb. 17: Mehrfachbeprobung der Kläranlage Sindelfingen (Ablaufkonzentrationen)</u>	37
<u>Abb. 18: Nachweis von TBEP im Abwasser verschiedener Kläranlagen (Ablaufkonzentrationen)</u>	38
<u>Abb. 19 Nachweis von TCEP, TCPP und TDCP im Vorfluter und Abwasser der beprobten Kläranlage in Lahr, Kenzingen, Offenburg und Freiburg</u>	39
<u>Abb. 20: Nachweis von TCEP und TCPP im Donausediment durch GC-MS</u>	42

<u>Abb. 21: Nachweis von TCP im Neckarsediment N 54 durch GC-MS, 53 µg/kg TS</u>	42
<u>Abb. 22: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Tributylphosphat</u>	49
<u>Abb. 23: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Trischlorethylphosphat</u>	50
<u>Abb. 24: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Tris (2-chloro-1-methyl-ethyl)- phosphat</u>	50
<u>Abb. 25: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Tris (2-chloro-1-(chloromethyl)- ethyl)-phosphat</u>	51
<u>Abb. 26: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Triphenylphosphat</u>	51
<u>Abb. 27: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Diphenyloctylphosphat</u>	52
<u>Abb. 28: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Tris-2-ethylhexylphosphat</u>	52
<u>Abb. 29: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Diphenylkresylphosphat</u>	53
<u>Abb. 30: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Trikresylphosphat</u>	53

Tabellenverzeichnis

<u>Tab. 1: Kenndaten zu den zu untersuchenden organisch substituierten Trisphosphaten</u>	9
<u>Tab. 2: Kapazität, Reinigungsverfahren und Vorfluter der 20 beprobten Kläranlagen</u>	17
<u>Tab. 3: Probennahmestellen der Sedimentproben (Probennahme 1999)</u>	18
<u>Tab. 4: Vorläuferion, Quantifizierungsion und Anregungsenergie für die MS-MS Analyse der gemessenen FSM (Reihenfolge entsprechend des Retentionsverhaltens)</u>	19
<u>Tab. 5: Wiederfindung, bestimmt aus der externen Kalibrierung im Vergleich zur Kalibrierung über das Gesamtverfahren</u>	22
<u>Tab. 6: Wiederfindung (in %) der FSM nach Extraktion mit Ultraschall</u>	26
<u>Tab. 7: Wiederfindung (in %) von FSM: Vergleich Ultraschall - ASE - Mikrowelle</u>	27
<u>Tab. 8: Variation des Elutionsmittel der Fraktion 2</u>	31
<u>Tab. 9: Konzentrationen an phosphororganischen Flammschutzmitteln im Abwasser von Kläranlagen in µg/l (BG: 0,1 µg/l, TBEP 1,5 µg/l)</u>	36
<u>Tab. 10: Konzentrationen an phosphororganischen Flammschutzmitteln in Oberflächengewässern (vor und nach der Einleiterstelle einer Kläranlage) in µg/l (BG: 0,1 µg/l)</u>	40

<u>Tab. 11: Konzentrationen an phosphororganischen Flammschutzmitteln in Grundwässern in $\mu\text{g/l}$ (BG: 0,1 $\mu\text{g/l}$)</u>	41
<u>Tab. 12: Konzentrationen an phosphororganischen Flammschutzmitteln in Sedimenten in $\mu\text{g/kg}$ (BG: 20 $\mu\text{g/kg TS}$)</u>	43
<u>Tab. 13: Konzentrationen an phosphororganischen Flammschutzmitteln in Deponiesickerwässern in $\mu\text{g/ml}$</u>	43

Abkürzungsverzeichnis

ASE	Accelerated solvent extraction
BDP	Bisphenol-A-bisdiphenylphosphat
CDP	Diphenylkresylphosphat
DEHP	Diethylhexylphthalat
DPO	Diphenyloctylphosphat
EW	Einwohnerwerte
FSM	Flammschutzmittel
GC-MS	Gaschromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer
ISTD	interner Standard
PVC	Polyvinylchlorid
RDP	Resorcin-bisdiphenylphosphat
TAP	Trialkyl-, Triaryl-, Trialkylarylphosphate
TBEP	Tris (2-butoxyethyl)-phosphat
TBP	Tri-n-butylphosphat
TCEP	Tris (2-chlorethyl)-phosphat
TCP	Tri-p-kresylphosphat
TCPP	Tris (2-chloro-1-methyl-ethyl)-phosphat
TDCP	Tris (2-chloro-1-(chloromethyl)- ethyl)-phosphat
TEHP	Tris (2-ethylhexyl)-phosphat

TEP

Triethylphosphat

TPP

Triphenylphosphat

1 Einleitung

1.1 Flammschutzmittel

Die Gefahr der Entflammbarkeit von relativ leicht entzündbaren Stoffen, wie z. B. Schaumstoffen aus Polyurethan oder anderen Kunststoffen, Polyetherschaumträgern in Formpolstern oder Folien aus Polyethylen bzw. Polypropylen, wird durch Zusatz von Flammschutzmitteln (FSM) herabgesetzt. Zur Erzielung eines flammwidrigen Verhaltens werden brennbaren Polymeren bereits bei der Herstellung Flammschutzmittel zugesetzt. In geeigneten Fällen versucht man auch flammhemmende Verbindungen als Monomere in die Makromoleküle einzubauen [Römpps-Chemie-Lexikon, 1995].

Flammschutzmittel werden somit vielfältig eingesetzt. Sie sind beispielweise Bestandteile von Lacken und Farben, Schmiermitteln und Hydraulikflüssigkeiten, Tapeten, Teppichböden, TV-Geräten, Gardinen und Polstermöbeln. Ein großer Absatzmarkt für Flammschutzmittel ist auch die Automobilindustrie und die Computerindustrie. Im Computer sind Flammschutzmittel Bestandteile der Computergehäuse.

Die Flammschutzmittel lassen sich in die Gruppe der anorganischen Verbindungen, wie z. B. Antimonoxid und Ammoniumphosphat, die Gruppe der halogenierten organischen Verbindungen, wie z. B. die bromierten Diphenylether und Chlorparaffine und die Gruppe der organischen Phosphorverbindungen einschließlich der halogenierten organischen Phosphorverbindungen unterteilen (Abb. 1) [Römpps-Chemie-Lexikon, 1995].

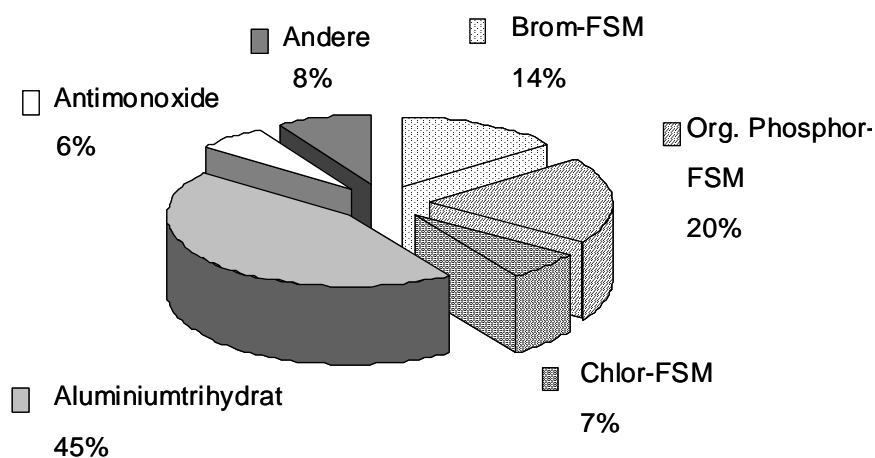


Abb. 1: FSM-Verbrauch in Westeuropa 1998 (Gesamtverbrauch 360.000 Tonnen)

FSM müssen teilweise mit bis zu 10 - 20 Gewicht-% im Produkt (z.B. Kleber, Folien, Anstrichmittel) eingesetzt werden, um eine flammhemmende Wirkung zu erzielen. Nach einer Marktstudie für das Jahr 1998 [Davenport, 1999] wird der Gesamtverbrauch an Flammenschutzmitteln weltweit mit 1,14 Millionen Tonnen angegeben, das entspricht einem Wert von ca. 2,1 Milliarden US-Dollar.

Neben dem Nutzen der Flammenschutzmittel, kommt es durch deren Einsatz, besonders der organisch substituierten chlor- und bromhaltigen Verbindungen, zu Umweltbelastungen. So können im Falle eines Brandes Dioxine, Furane und ätzende Säuren entstehen. Aber auch durch den alltäglichen Gebrauch der flammenschutzhaltigen Gebrauchsgegenstände kommt es zu erhöhten Emissionen an Verbindungen, von denen ein mögliches krebserzeugendes Potential ausgeht. Ein Gefährdungspotential für Mensch und Tier kann nicht ausgeschlossen werden.

1.2 Organisch substituierte Trisphosphate

1.2.1 Verbrauchszahlen

Die Gruppe der organischen Phosphorverbindungen und die Gruppe der organisch halogenierten Phosphorverbindungen stellen einen erheblichen Teil der zum Einsatz kommenden Flammenschutzmittel dar. Ca. 20 % des weltweiten Gesamtverbrauches von 1,14 Millionen Tonnen entfallen auf die Phosphorverbindungen (Abb. 1). Durch verschärfte Anforderungen an den Brandschutz und Entwicklungen in neuen Anwendungsgebieten wird der Anteil der Phosphorverbindungen weiter zunehmen [Jabs, 2000]. Bis zum Jahr 2003 wird mit einem jährlichen Wachstum aller FSM von 3,5 – 4 % gerechnet.

1.2.2 Herstellung

Die Herstellung der Phosphorsäureester erfolgt durch Umsetzung von Phosphoroxitrichlorid mit den entsprechenden Alkoholen. Durch Veresterung mit Alkanolen gelangt man zu den Alkylphosphaten, bei Veresterung mit Phenolderivaten entstehen die entsprechenden Arylphosphate. Bei Einsatz von Alkyl- und Arylalkoholen erhält man Mischester, von denen die Diaryl-Alkylphosphate für bestimmte Einsatzgebiete Bedeutung haben.

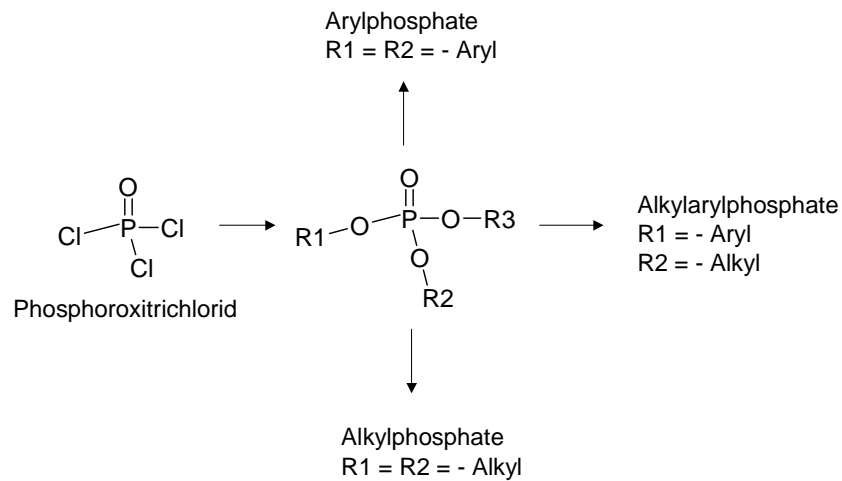


Abb. 2: Bildung der Phosphorsäureester aus Phosphoroxitrichlorid

1.2.3 Verbrennungsprozess und Wirkungsweise

Die Hemmung des Verbrennungsprozesses von Kunststoffen beruht bei den Phosphorverbindungen auf der Ausbildung einer verkohlten Deckschicht an der Polymeroberfläche durch die dehydratisierende Wirkung der entstehenden Phosphorsäure [Römpps-Chemie-Lexikon, 1995]. Diese Carbonschicht behindert die weitere Sauerstoffzufuhr bzw. Oxidation an der Zündquelle und erschwert das Fortschreiten der oxidativen Zersetzung. Besonders effektiv ist der Mechanismus bei sauerstoffhaltigen Polymeren. Durch Kombination der Phosphorsäureester mit Füllstoffen, wie Aluminiumtrihydrat, kommt es beim Brand zur Ausbildung glasartiger Schlacken auf der Oberfläche. So können die Phosphorsäureester auch in sauerstofffreien Polymeren eingesetzt werden. Gleichzeitig wirken die Phosphorsäureester, in ihrer Eigenschaft als Weichmacher der Versprödung des Kunststoffes durch die anorganischen Füllstoffe entgegen.

Die chlorhaltigen Phosphorsäureester wirken des Weiteren über die Gasphase durch die Freisetzung von hochwirksamen Radikalfängern flammhemmend.

1.2.4 Anwendungsmöglichkeiten

Neben der flammhemmenden Wirkung zeichnen sich die organisch substituierten Trisphosphate auch durch ihre Verwendung als Weichmacher aus. Vor allem finden die Phosphorsäureverbindungen Verwendung bei der Herstellung von Weich-PVC. Hart-PVC ist schwer entflammbar. Durch die Zugabe von Weichmachern wie z.B. Diethylhexylphthalat (DEHP) steigt die Entflammbarkeit und der Einsatz von Flammenschutzmittel ist notwendig. An Stelle der Kombination von DEHP und anorganischen FSM können Phosphorsäureverbindungen eingesetzt werden, die sich durch beide Eigenschaften

auszeichnen. Flammgeschütztes Weich-PVC findet Anwendung als Bodenbelag, als Dichtungen und Kabelmäntel im Bausektor sowie als Planen und Beschichtungen.

Neben dem Einsatz in PVC werden die Phosphorsäureverbindungen auch in Polyurethan-Elastomeren und Synthetikgummi verwendet.

Die Polyurethan-Hartschaumstoffe, die als Wärmedämmstoffe Verwendung finden, enthalten meistens das niedrigviskose Trischlorisopropylphosphat (TCPP).

Triphenylphosphat findet als halogenfreies FSM Einsatz in Gehäusematerialien für Computer und elektronischen Geräten im Austausch für die bromierten FSM.

Neuerdings werden im Austausch für die bromierten FSM Resorcin-bisdiphenylphosphate (RDP) und Bisphenol-A-bisdiphenylphosphat (BDP) eingesetzt, wobei es sich um hochmolekulare Isomergemische mit molaren Massen größer 550 g/mol handelt.

1.2.5 Nachweis in verschiedenen Umweltkompartimenten

Der vielfältige Einsatz führt dazu, dass die organisch substituierten Triphosphate ubiquitär nachweisbar sind. So wurden verschiedene Triaryl- und Trialkylphosphate in der Innenraumluft [Carlson, 1997, Ingerowski, Friedle u.a., 1997, Sagunski, Ingerowski u.a., 1997], in Deponiesickerwässern [Yasuhara, 1994], Oberflächengewässern [Ishikawa, 1985, Gómez-Belinchón, 1988, Scott, 1996], Sedimenten [Ishikawa, 1985, Geus, 1994], Trinkwasser [LeBel, 1981; Williams, 1982], Klärschlamm [Weißer, Klute u. a., 1992] und Fischen [Muir, 1980] nachgewiesen. Ein großer Teil der Untersuchungen stammt aus Japan, den USA und Kanada.

Für Deutschland liegen für die hessischen Fließgewässer und Kläranlagenabläufe umfangreichere Untersuchungen für die vier Verbindungen Trimethyl-, Triethyl-, Tributyl- und Tris(2-chlorethyl)-phosphat aus den Jahren 1992 und 1994 - 1996 vor [Fooker, Gühr u.a., 1997]. Die Kontamination von Trimethylphosphat lag nur in einem untersuchten Kläranlagenablauf mit 0,6 µg/l oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/l. Triethylphosphat wurde in Konzentrationen < 0,1 - 0,4 µg/l gefunden. Nur in einem industriellen Kläranlagenablauf wurden einmalig 6 µg/l nachgewiesen. Für Tributylphosphat wurden in der Regel Werte im Bereich < NG und 1 µg/l gefunden. Tris(2-chlorethyl)-phosphat wurde in den untersuchten kommunalen Kläranlagenabläufen mit 0,2 - 4,7 µg/l gefunden; in industriellen Kläranlagen wurden Spitzenwerte bis 150 µg/l detektiert. In den Fließgewässern lagen die Werte zwischen 0,1 - 1,3 µg/l. Die Werte, die in Hessen für die vier Verbindungen analysiert wurden, sind vergleichbar mit Werten aus Nordrhein-Westfalen [Fooker, Gühr u. a., 1997].

Eine umfassendere Literaturstudie zum Auftreten und Verhalten von Triarylphosphaten und Trialkylarylphosphaten in Gewässern liegt aus dem Jahre 1991 vor [Kuhlmann, 1991].

1.2.6 Ökotoxikologische Daten

Organisch substituierte Trisphosphate wirken teilweise schon in geringen Konzentrationen auf aquatische Organismen toxisch [Kuhlmann, 1991]. Dies zeigt sich auch in der Einstufung in die Wassergefährdungsklassen. So wird Tris(2-chlorethyl)-phosphat (TCEP) als WGK 2 - wassergefährdend - eingestuft [BIA, 1999]. TCEP wird mit 4000 - 5000 Tonnen pro Jahr in Deutschland produziert [Weißer, Klute u.a., 1992].

TCEP-Belastungen treten sowohl in der Luft [Ingerowski, Friedle u. a., 1997], in Lebensmitteln als auch in Gewässern auf [Ishikawa, 1985; Brauch, 1988; Kölle, 1975; Sagunski, 1997]. Es wurde sowohl in Oberflächengewässern als auch in Grund- und Trinkwässern [LeBel, 1981] nachgewiesen. TCEP ist besonders problematisch, da es eine hohe Langzeitstabilität aufweist.

Zur Wirkung von TCEP auf den Menschen liegen noch keine gesicherten Ergebnisse vor. Die Aufnahme der Trisphosphate nach Emission aus Primärquellen kann sowohl inhalativ, oral als auch resorptiv erfolgen. Im Tierexperiment mit Ratten konnten eine krebserzeugende Wirkung und Neurotoxizität von TCEP festgestellt werden [Industrie, 1995]. In der Gefahrstoffliste 1998 vom Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit (BIA) [BIA-Report, 1998] wird TCEP inzwischen als ein Stoff mit möglicher krebserregender Wirkung und als ein Stoff, der wegen möglicher Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit des Menschen zur Besorgnis Anlass gibt, aufgeführt. Eine toxikologische Bewertung von TCEP liegt als Programm zur Verhütung von Gesundheitsschädigungen durch Arbeitsstoffe von der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie vor. Im Februar 1998 wurde von der SPD im Bundestag ein Antrag (13/10853) gestellt, der das Verbot von TCEP auf EU-Ebene in verbrauchsnahe Produkten fordert.

Triphenylphosphat (TPP) kann zu Atembeschwerden führen und wird als hochgiftig für im Wasser und im Boden lebende Organismen angesehen. TPP wirkt bereits in Konzentrationen, die unterhalb der Wasserlöslichkeit liegen, toxisch. Bereits ab Konzentrationen von 1 mg wirkt TPP tödlich auf Goldfische [Ahrens, 1978].

Auch Trikresylphosphat (TCP) wirkt auf Algen und Phytoplankton inhibierend, wobei das ortho-Isomer die stärkste Wirkung zeigt.

1.3 Analytik organisch substituierter Trisphosphate

Bei den Verbindungen, die unter dem Namen organisch substituierte Trisphosphate zusammengefasst werden, handelt es sich um eine Substanzklasse, die sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften teilweise erheblich voneinander unterscheiden (siehe Tab. 1 in Kapitel 3). Unterschiede zeigen sich vor allem im Löslichkeitsverhalten der einzelnen Substanzen. So lösen sich einige der Verbindungen aufgrund ihrer hohen Lipophilie schlecht in polaren Lösungsmitteln, während die Substanzen mit geringerer Lipophilie sich in hohen Konzentrationen lösen. Für Tris (2-ethylhexyl)-phosphat lässt sich ein $\log P_{OW}$ -Wert von 9,49 berechnen (unlöslich in Wasser), für Trimethylphosphat dagegen ein $\log P_{OW}$ -Wert von -0,60 (Löslichkeit in Wasser 1000 g/l bei 20 °C) [Hansch, Leo u. a., 1995]. Aus der Lipophilie resultiert auch die Tendenz der erhöhten Bioakkumulation einiger der Einzelverbindungen.

Die Unterschiede in den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Trialkyl-, Alkylaryl- und Triarylphosphate (TAP) wirken sich auf deren Analytik aus. Die TAP können sowohl in den wässrigen Matrices als auch im Sediment nachgewiesen werden. Der Nachweis im Sediment lässt sich aufgrund ihrer zum Teil geringen Löslichkeit im Wasser und der damit verbundenen Tendenz zur Sorption an Partikel erklären. Beim Nachweis der TAP in der Luft muss zwischen der Analytik der partikelfreien Luft und der partikelhaltigen Luftprobe unterschieden werden [Carlson, 1997; Friedle, 1999].

Zur Extraktion aus Sediment werden in der Literatur unterschiedliche Verfahren angegeben. Mögliche Verfahren sind die Soxhletextraktion [David & Seiber, 1996], die Mikrowellenextraktion [Geus, Zegers u. a., 1994] und die Extraktion mit überkritischem CO₂ [Geus, 1994; Camel, 1995; David, 1996]. Von Geus u. a. wurden über die Mikrowellenextraktion Nachweisgrenzen von 0,10 - 0,20 mg/kg erzielt.

Die Extraktion aus der wässrigen Phase wird in der Regel als Flüssig/Flüssig-Extraktion mit Methylenchlorid durchgeführt. Mit den bisher in der Literatur aufgeführten Versuchen zur Festphasenextraktion konnten keine zufriedenstellenden Wiederfindungsraten erzielt werden [Kubo, Miyoshi u.a., 1999].

Der Nachweis der TAP nach chromatographischer Trennung, Gaschromatographie oder Flüssigkeitschromatographie, erfolgt heute in der Regel über die Massenspektrometrie [Ingerowski, Friedle u.a., 1997, Kienhuis, Geerdink u. a., 1996].

2 Zielsetzung

In dem vorliegenden Forschungsprojekt sollte eine Methode optimiert und validiert werden, mit der es möglich ist, verschiedene organisch substituierte Trialkyl- und Triarylphosphate in Grund-, Oberflächen-, Ab- und Deponiesickerwässern zu quantifizieren. Weiterhin sollten Sedimente untersucht werden. Die Beprobung sollte repräsentativ für Baden-Württemberg erfolgen. Das Ziel dieses Vorhabens war es, die Datenlage für Baden Württemberg entscheidend zu verbessern und somit eine Datenbasis zu schaffen, um eine potentielle Umweltgefährdung durch Flammschutzmittel in Gewässern besser einschätzen zu können.

Es sollten 15 Kläranlagen beprobt werden. Dabei sollten neben rein kommunalen Kläranlagen auch solche beprobt werden, denen industrielle Einleiter angeschlossen sind. Die Beprobung der Oberflächengewässer sollte in Anlehnung an die beprobten Kläranlagen erfolgen, das heißt, die Proben sollten unterhalb und ggf. auch oberhalb der Einleiterstelle der Kläranlage genommen werden. Bei der Auswahl der 15 Kläranlagen sollte daher auch die Größe des Vorfluters berücksichtigt werden, so dass sowohl kleinere, wie z. B. der Bandtälesbach (Quellzufluss der Glems) in Stuttgart-Büsnau als auch größere Gewässer wie der Neckar beprobt werden sollten.

Grundwasserproben sollten im Einflussbereich von Altdeponien und Industriestandorten genommen werden. Hier besteht eine erhöhte Gefahr der Kontamination des Grundwassers.

3 Eigenschaften und Verwendung der untersuchten organisch substituierten Trisphosphate

Die Gruppe der Trisphosphate ist sehr zahlreich. Von einzelnen Verbindungen treten zahlreiche Isomere auf. So können bei der Herstellung von ortho-Trikresylphosphat noch neun weitere Isomere entstehen. Wird Phosphorsäure mit einem Isomerengemisch der sechs Xylenole verestert, können im Produkt 56 Isomere auftreten. Auch von Trischlorpropylphosphat und Trisdichlorpropylphosphat sind mehrere Isomere als Produkte erhältlich. Dies verdeutlicht, dass nicht alle Trisphosphate untersucht werden konnten. Die getroffene Auswahl liegt in der Verfügbarkeit der Referenzsubstanzen begründet, in der ökotoxikologischen Relevanz, wie z. B. im Falle von TCEP und TPP, und auch im Verbrauch. TCPP wird als Ersatzstoff für TCEP eingesetzt, welches ein Grund war, diese Verbindungen mit in die Untersuchungen aufzunehmen.

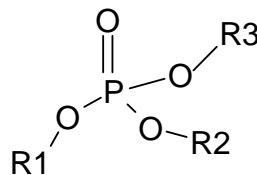


Abb. 3: Allgemeine Strukturformel der organisch substituierten Trisphosphate

- Diphenylkresylphosphat (CDP)	R1,R2 - C ₆ H ₅ , R3 - C ₆ H ₄ OH
- Diphenyloctylphosphat (DPO)	
= Diphenyl-2-ethylhexylphosphat	R1,R2 - C ₆ H ₅ , R3 - C ₈ H ₁₇
- Tri-n-butylphosphat (TBP)	R1, R2, R3 - C ₄ H ₉
- Triethylphosphat (TEP)	R1, R2, R3 - C ₂ H ₅
- Tri-p-kresylphosphat (TCP)	R1, R2, R3 - C ₆ H ₄ OH
- Triphenylphosphat (TPP)	R1, R2, R3 - C ₆ H ₅
- Tris (2-butoxyethyl)-phosphat (TBEP)	R1, R2, R3 - CH ₂ CH ₂ O(CH ₂) ₃ CH ₃
- Tris (2-chlorethyl)-phosphat (TCEP)	R1, R2, R3 - CH ₂ CH ₂ Cl
- Tris (2-chloro-1-(chloromethyl)-ethyl)-phosphat (TDCP)	R1, R2, R3 - CH(CH ₂ Cl)CH ₂ Cl
- Tris (2-chloro-1-methyl-ethyl)-phosphat (TCPP)	R1, R2, R3 - CH ₂ CH ₂ ClCH ₃
- Tris (2-ethylhexyl)-phosphat (TEHP)	R1, R2, R3 - CH ₂ (C ₂ H ₅)CH(CH ₂) ₃ CH ₃

Die in diesem Forschungsprojekt untersuchten organisch substituierten Trisphosphate besitzen die in Abb. 3 dargestellte allgemeine Strukturformel. Bei TCPP und TCP handelt es sich um Isomerengemische. TCPP zeigt im Gaschromatogramm drei, TCPP vier Isomere.

In Tab. 1 sind für die ausgewählten Trisphosphate die Summenformeln, CAS-Nr. und die molaren Massen aufgeführt. Weiterhin sind der Tabelle die Siedepunkte und die Löslichkeit der einzelnen Verbindungen in Wasser zu entnehmen. Der berechnete log P_{OW}-Wert stellt ein Maß für die mögliche Bioakkumulation dar.

Tab. 1: Kenndaten zu den zu untersuchenden organisch substituierten Trisphosphaten

	Summenformel	CAS-Nr.	Molare Masse [g/mol]	Siedepunkt [°C]	log P _{OW} *	Löslichkeit in Wasser
CDP	C ₁₉ H ₁₇ O ₄ P	78-31-9	340,3	keine Angaben	5,25	keine Angaben
DPO	C ₂₀ H ₂₇ O ₄ P	1241-94-7	362,4	keine Angaben	6,30	keine Angaben
TBP	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	126-73-8	266,2	180-183°/22mm	3.82	6 g/l (20 °C)
TBEP	C ₁₈ H ₃₉ O ₇ P	78-51-3	398,2	215-228°/4mm	3.00	2 mg/l (25°C)
TCP	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P	1330-78-5	368,1	265°/10mm	4.90	0,6 mg/l (25°C)
TCEP	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P	115-96-8	284,0	192°/10mm	1.63	0,9 g/l (25°C)
TCPP	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P	13674-84-5	327,6	218°	2.89	1,6 g/l (20 °C)
TDCP	C ₉ H ₁₅ Cl ₆ O ₄ P	13674-87-8	430,9	236°/5mm	3.65	< 0,1 g/l (20 °C)
TEHP	C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P	78-42-2	434,4	215°/4mm	9.49	unlöslich
TEP	C ₆ H ₁₅ O ₄ P	78-40-0	182,1	215°	0.87	Zersetzung
TPP	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	115-86-6	326,1	244°/10mm	4.70	1 mg/l (25°C)

* log P_{OW} berechnet nach [Hansch, Leo u.a., 1995]

Im Folgenden wird nochmals die Verwendung der in diesem Projekt untersuchten FSM kurz zusammengestellt.

CDP und DPO sind zwei Weichmacher mit Flammschutzwirkung, die vor allem in Weich-PVC eingesetzt werden.

TEP hat neben der flammhemmenden Eigenschaft, die Eigenschaft die Viskosität von hochviskosen Polymeren stark zu verringern.

TBP wird als Lackbestandteil und ebenso wie TPP als Weichmacher von plastischen Massen eingesetzt.

TCEP wurde vor allem als Weichmacher und Viskositätsregulator mit flammhemmenden Eigenschaften eingesetzt (Produktblatt Hoechst Reg.-Nr. 6.2). Zu über 80 % wurde es als Weichmacher mit flammhemmenden Eigenschaften in Polyurethanen eingesetzt, ebenso wie TDCP. Heute wird TCEP, welches in Verdacht steht, neurotoxisch zu wirken, weitestgehend durch TCPP ersetzt. Polyurethanschaum findet in der Textil-, Bau- und Möbelindustrie und im Innenausbau der Automobilindustrie Verwendung (BUA Nr. 20 1987).

TEHP und TCP finden Verwendung in PVC-Artikeln. TCP wurde des Weiteren in den 70er Jahren als Ersatzstoff für Polychlorierte Biphenyle in Hydraulikflüssigkeiten eingesetzt.

TBEP gehört auch zu den phosphororganischen Verbindungen, wird aber nicht direkt als Flammschutzmittel eingesetzt, sondern findet Verwendung als Weichmacher.

4 Materialien

4.1 Geräte, Chemikalien und Verbrauchsmaterial

Geräte

Absaugeeinheit VacMaster 20, Separtis GmbH, Grenzach-Wyhlen.

ASE, Dionex GmbH, Idstein.

GC-MS Saturn 2000, Varian, Darmstadt.

Gefriertrocknung ALPHA 2-4, loc-1m, Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Oesterode am Harz.

Mikrowelle MLS-Ethos 1600, MLS GmbH, Leutkirch.

Ultraschallbad B-52, 50 / 60 Hz, 248 Watt, Branson a SmithKline company, Shelton, Conn., USA.

Vakuumpumpe Heto SUE 300 Q, Merck Eurolab GmbH, Bruchsal.

Vakuu-Konzentrator ALPHA-RVC, cmc-2, Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Oesterode am Harz.

Chemikalien

Referenzmaterialien:

Tri-n-butylphosphat (TBP), Triethylphosphat (TEP), Tri-p-kresylphosphat (TCP), Triphenylphosphat (TPP), Tris (2-butoxyethyl)-phosphat (TBEP), Tris (2-chlorethyl)-phosphat, (TCEP), und Tris (2-ethylhexy)-phosphat (TEHP) wurden von der Firma Aldrich, Steinheim bezogen. Tris (2-chloro-1-methyl-ethyl)-phosphat (TMCP bzw. TCPP) und Tris(2-chloro-1-(chloromethyl)-ethyl)phosphat (TDCP bzw. TDPP) wurden von der Firma Albright & Wilson, Oldbury, UK, Diphenylkresylphosphat (CDP, Handelsname Disflamoll® DKP) und Diphenyloctylphosphat (DPO, Handelsname Disflamoll® DPO) wurden von der Bayer AG, Dormagen zur Verfügung gestellt.

Der interne Standard Tributylphosphat (D27, 98-99 %) wurde von der Promochem GmbH, Wesel bezogen.

Weitere Chemikalien:

HCB, Referenzmaterial, Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg.

Natriumsulfat, wasserfrei zur Analyse, Merck, Darmstadt.

Lösungsmittel:

Aceton, gradient grade, Mallinckrodt Baker B.V., Deventer, Holland.

Cyclohexan SupraSolv, Merck, Darmstadt.

n-Decan, Picograde, Promochem GmbH, Wesel.

Ethylacetat SupraSolv, Merck, Darmstadt.

Methylenchlorid SupraSolv, Merck, Darmstadt.

Festphasenmaterialien

Al₂O₃ 90 aktiv, basisch, Merck Art. 1076.

Florisil, Korngröße 0,150 – 0,250 mm, (60 – 100 mesh ASTM), Merck Art. 12518.

Kieselgel 60, Korngröße 0,04 – 0,063 mm, Merck Art. 9385.

LiChrolut EN, Pulver, Merck, Darmstadt.

NH₂-Kartuschen von Supelco, 500 mg Füllung, Art. 57014.

NH₂-Kartuschen Isolute von Separtis, 500 mg Füllung, Art. 470-0050-B.

Weitere Verbrauchsmaterialien

Analysensiebe mit Maschenweite von 8 mm und 2 mm.

Faltenfilter MN 615 1/4, Ø 12,5 cm, Macherey-Nagel, Düren.

Fritten, PTFE für 3 ml Glassäulen, Porosität 10 µm, Merck, Darmstadt.

GC-Kapillarsäule DB-5MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, J&W Scientific, A-Z Analytik-Zubehör GmbH, Langen.

Glassäulen leer 3 ml, Merck, Darmstadt.

1 l Scheidetrichter mit PTFE-NS-Küken, konisch NS 29/30, Bender&Hobein, Stuttgart.

5 Methoden und Durchführung

5.1 Festphasenextraktion

Von den Trialkyl- und Triarylphosphaten wurden Stammlösungen in Ethylacetat angesetzt, aus denen die entsprechenden Verdünnungen für die Kalibrierung und die Zudosierung zu den Proben hergestellt wurden. Die Proben, 1 l deionisiertes Wasser bzw. die realen Matrixproben, wurden mit jeweils einem Milliliter der Verdünnungen dotiert. Von den einzelnen Versuchen wurden Doppelbestimmungen durchgeführt.

Die Anreicherung der Analyten aus einem Liter Wasser erfolgte über Festphasenmaterial. 200 mg des Festphasenmaterials LiChrolut EN wurde in Glaskartuschen gefüllt. Die Styroldivinylbenzolphasen wurden jeweils mit 3 ml Ethylacetat und 3 ml Wasser konditioniert und gewaschen.

Nach der Anreicherung erfolgte die Trocknung im Stickstoffstrom. Für die Elution der Styroldivinylbenzolphasen wurden 2 x 2 ml Lösungsmittel verwendet. Nach Einengen der Eluate auf 1 ml wurden diese mit GC-MS-MS untersucht.

5.2 Flüssig/Flüssig-Extraktion

Die Flüssig/Flüssig-Extraktion der Wasserproben (1000 ml) erfolgte mit Methylenchlorid in 1 Liter Scheidetrichtern. Extrahiert wurde in zwei Schritten, zuerst mit 25 ml, anschließend mit 5 ml Methylenchlorid für jeweils 2 Minuten. Es wurden von jeder Probe Doppelbestimmungen durchgeführt. Die aufgearbeiteten Eluate wurden anschließend zweifach injiziert, so dass vier Messwerte von einer Probe vorlagen.

Für die Kalibrierung wurde der Standard mit dem Surrogatstandard TBP d₂₇ in Ethylacetat angesetzt und vor der Extraktion in 1 l deionisiertes Wasser gegeben. Den realen Wasserproben wurde nur der Surrogatstandard in Ethylacetat gelöst (25 µl) zugegeben.

Die Eluate der einzelnen Extraktionsschritte wurden vereinigt und über 1,5 g geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Im Vakuum-Konzentrator wurden die Eluate bei einem Vakuum von 60 mbar und 40 °C auf 1 ml eingengt, bevor die Zugabe von 200 µl n-Decan als Keeper erfolgte. Das Methylenchlorid wurde anschließend vollständig abgedampft und die Probe vor Injektion in das GC-MS mit HCB als weiterem internen Standard (ISTD) versetzt.

5.3 Sedimentproben

Für die Vorversuche wurde eine Sedimentprobe im feuchten Zustand gesiebt (8 mm Maschenweite), anschließend 48 h gefriergetrocknet. Nach der Trocknung erfolgte eine weitere Siebung über 2 mm Maschenweite.

Die Sedimentproben wurden mit Standards, die in Ethylacetat gelöst waren, aufgestockt. Jeweils 5 g Sediment wurden in 5 ml Lösung eingeschlämmt und anschließend wurde das Ethylacetat bei RT abgedampft.

Die von der Landesanstalt für Umweltschutz (LfU), Baden-Württemberg zur Verfügung gestellten Sedimentproben waren schon gefriergetrocknet.

Extrahiert wurden die Sedimentproben (10 g) mit 25 ml Lösungsmittel (s. Ergebnisteil). Die Extraktion erfolgte entweder für 30 min im Ultraschallbad, in der ASE oder in der Mikrowelle. Zu den realen Proben wurde vor der Extraktion auf das Sediment der ISTD TBP d₂₇ zugegeben.

Die Extraktion in der ASE erfolgte statisch (5 min), bei einer Extraktionstemperatur von 100 °C und einem Extraktionsdruck von 15 MPa.

Die Mikrowellenextraktion erfolgte temperaturprogrammiert über 5 min. Die Endtemperatur betrug 120 °C, die maximale Leistung 700 Watt.

Nach der Extraktion erfolgte die Filtration der Extrakte über vorgespülte Faltenfilter. Die Extrakte wurden anschließend auf 500 µl eingeeengt und über verschiedene Clean-up Materialien mit unterschiedlichen Lösungsmitteln (s. Ergebnisteil) aufgereinigt.

Die Aufarbeitung der Proben erfolgte nach der Optimierung des clean-up über fraktionierte Elution. Im ersten Schritt wurden die mit 1,5 g Kieselgel gefüllten Glaskartuschen mit Hexan konditioniert. Nach Aufgabe des auf ca. 500 µl eingeeengten Mikrowellenextraktes wurde in zwei Schritten eluiert. Zunächst wurde mit 3 x 5 ml Methylenchlorid und anschließend mit 2 x 4 ml CH₂Cl₂/Aceton (95/5) eluiert. Die Eluate des Reinigungsschrittes wurden nach Zugabe von 1 ml n-Decan im Vakuum-Konzentrator eingeeengt und nach Zugabe von HCB als weiterem ISTD am GC-MS-MS vermessen.

6 Probennahme

6.1 Wasserproben

Beprobt wurden 22 Kläranlagen, 11 Oberflächengewässer und 3 Grundwässer. Die Kläranlagen zeigen deutliche Unterschiede in der Ausbaugröße der Anlage, bezogen auf die Einwohnerwerte (EW), die Reinigungsverfahren, die Größe des Vorfluters, und sind räumlich über Baden-Württemberg verteilt. Die Größe der Anlagen variiert von knapp 10.000 bis zu 1.500.000 EW. Als Reinigungsverfahren überwiegen die Kläranlagen mit dem Belebungsverfahren. Drei der kleineren Anlagen mit EW unter 20.000 setzen das Belebungsverfahren mit aerober Schlammstabilisierung ein. Die Kläranlage Sindelfingen war die einzige Anlage, die zur Zeit der Beprobung mit einem reinen Tropfkörperverfahren arbeitete.

Es wurden Kläranlagen beprobt, die als Vorfluter in einen großen Fluss direkt einleiten, wie den Rhein, die Donau oder den Neckar und ebenso Kläranlagen, die in kleinere Gewässer oder in Kanäle einleiten. Die geographische Lage der einzelnen Kläranlagen in Baden-Württemberg ist in Abb. 4 dargestellt. Die Unterschiede bezüglich Kapazität, Reinigungsverfahren und Vorfluter der einzelnen Kläranlagen sind der Tab. 2 zu entnehmen.

Die Abläufe der *Kläranlagen* wurden von Frühjahr bis Sommer 2000 einmalig beprobt. Bei den Proben handelt es sich in der Regel um Tagesmischproben, die von den Kläranlagen in den dort vorhandenen Probennehmern gesammelt wurden. Bei den Proben der Kläranlagen, die in die Seefelder Aach einleiten, handelt es sich um Wochenmischproben.

Von den *Oberflächengewässern* wurden Stichproben vor und nach der Einleiterstelle der jeweiligen Kläranlage genommen.

Bei den drei *Grundwässern* handelt es sich einmal um ein Grundwasser von einem wenig belasteten Standort und um zwei Deponiegrundwässer, entnommen am selben Standort, aber aus zwei verschiedenen Tiefen. Bei den Deponiegrundwässern konnte von einer stärkeren Belastung ausgegangen werden.

Bei der Deponie im Ortsteil Wilferdingen der Gemeinde Remchingen handelt es sich um einen aufgelassenen Steinbruch, der mit Abfall verfüllt wurde. Die Deponie war von ca. 1962 bis mindestens 1977 in Betrieb. Das Mengenverhältnis der abgelagerten Stoffe wurde 1969 mit jew. 50 % Müll und Erdaushub beziffert, wobei sich der Müllanteil wiederum in ca. 70% Hausmüll und 30% Gewerbemüll gliedert. Nicht erfasst wurde der mengenmäßige Anteil an Bauschutt und Straßenaufbruch, der vermutlich dem Anteil an Erdaushub zugeschlagen wurde. Zur Gewinnung der repräsentativen Grundwasserproben aus zwei unterschiedlichen

Grundwasserleitern (Tiefe 31 und 44 Meter) wurde in die Messstellen jeweils Unterwasserpumpen etwa 1 m über der Grundwassermessstellensohle eingebaut und vor der eigentlichen Probennahme 45 Minuten lang bepumpt.

Das unbelastete Grundwasser, Probennahme in Büsnau, ist oberflächennahes Grundwasser aus ca. 3 m Tiefe.

Die Proben wurden nach der Probennahme maximal 2 Tage dunkel und bei 4 °C gelagert. In der Regel erfolgte die Aufarbeitung am Tag nach der Probennahme.

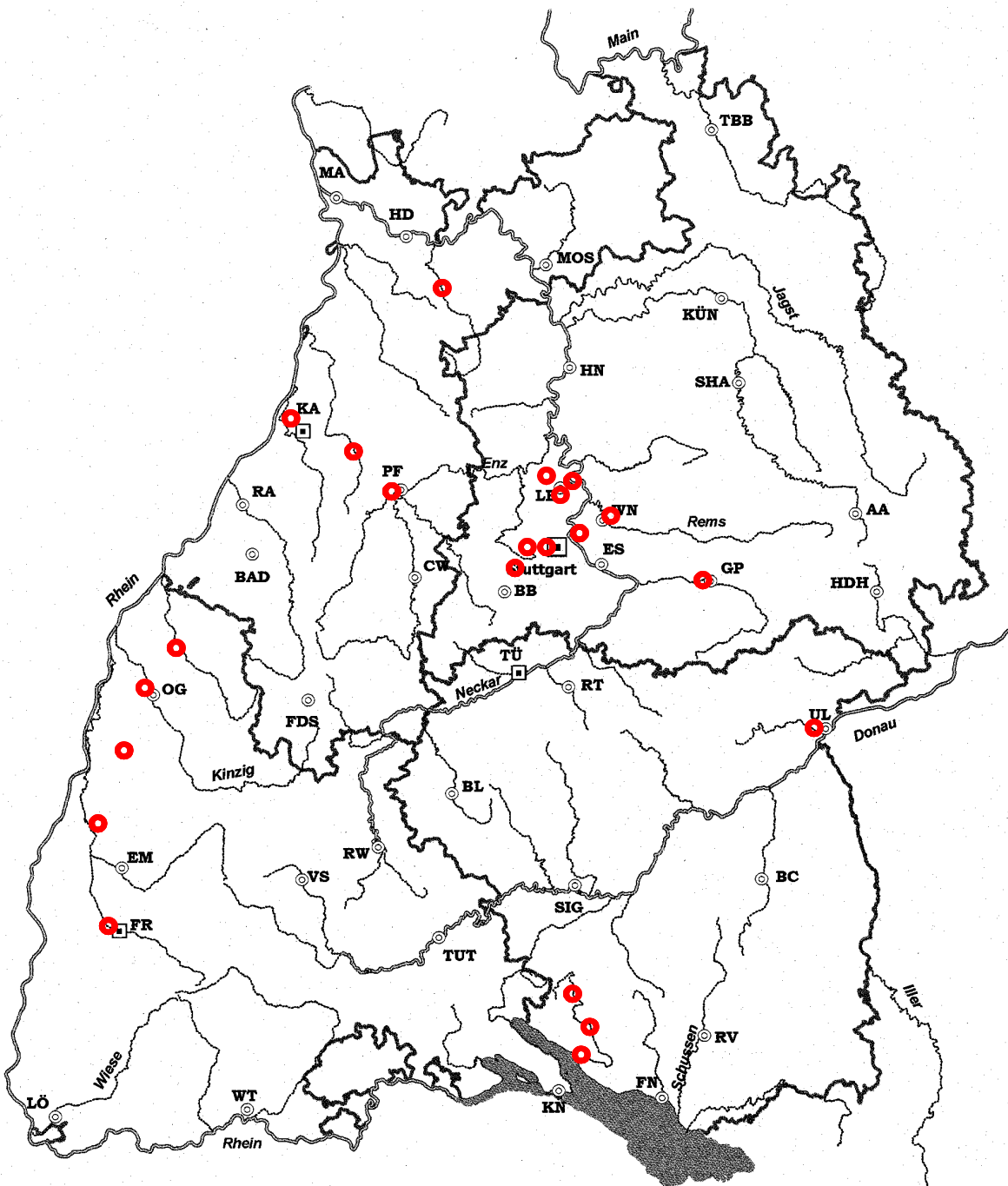


Abb. 4: Geograph. Lage der beprobten Kläranlagen in Baden-Württemberg (gekennzeichnet mit ■)

Tab. 2: Kapazität, Reinigungsverfahren und Vorfluter der 20 beprobten Kläranlagen

<i>Kläranlage</i>	<i>EW</i>	<i>Reinigungsverfahren</i>	<i>Vorfluter</i>
Buggensegel	15000	Belebung mit gemeinsamer Schlammstabilisierung	Seefelder Aach
Büsnau	10000	Belebungsverfahren	Glems
Eglosheim (Ludwigsburg)	18400	Belebungsverfahren	Gründelbach
Fellbach	50000	Tropfkörper + Belebung	Schüttelgraben
Frickingen	10000	Belebungsverfahren	Seefelder Aach
Freiburg-Breisgauer Bucht	600000	Belebungsverfahren	Leopoldskanal
Göppingen	330000	Belebungsverfahren	Fils
Grasbeuren	9500	Belebung mit gemeinsamer Schlammstabilisierung	Seefelder Aach
Hoheneck (Ludwigsburg)	167000	Belebungsverfahren	Neckar
Kappelrodek	20000	Tauchkörper	Acher
Karlsruhe	700000	Belebung und nachgeschalteter TK	Rhein
Kenzingen	13000	Belebung mit gemeinsamer Schlammstabilisierung	Elz
Lahr	115000	Belebung und nachgeschalteter TK (zur Nitrifikation)	Schutterentlastungs- kanal
Mühlhausen	1500000	Belebungsverfahren	Neckar
Offenburg-Griesheim	200000	Belebungsverfahren	Mühlbach
Pforzheim	250000	Belebung (TK nur noch zur Filtratwasserbehandlung)	Enz
Poppenweiler (Ludwigsburg)	31000	Belebungsverfahren	Zipfelbach
Sindelfingen	226000	Tropfkörper	Schwippe
Ubstadt Weiher	12500	Belebungsverfahren	Kraichbach
Ulm	350000	Belebungsverfahren	Donau

6.2 Sedimentproben

Die Sedimentprobe für die Vorversuche wurde aus dem Bandtälesbach vor der Einleiterstelle der Kläranlage entnommen. Die weiteren Sedimentproben wurden im Rahmen der jährlichen Probennahme der Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg genommen. Die Probennahme erfolgte im Jahr 1999 in den drei großen Fließgewässern Baden-Württembergs,

dem Rhein, der Donau und dem Neckar. Die einzelnen Probennahmestellen sind in Tab. 3 aufgeführt.

Die Probennahme erfolgte mit Hilfe eines Sedimentgreifers vom Typ ‚van Veen‘ und erfasste im Wesentlichen die oben anliegende Sedimentschicht. Ziel der Probennahme war es, möglichst frisch abgelagerte, neugebildete Sedimente zu erfassen. Die Proben wurden in der Regel dort entnommen, wo es zur Ablagerung von Feinsedimenten kommt.

Tab. 3: Probennahmestellen der Sedimentproben (Probennahme 1999)

Fluss	Fluss-km	Probename	Ortsname
Donau	2776	Donau 1	Pföhren
Donau	2685	Donau 20	Scheer
Donau	2691	Donau 37	Ulm
Neckar	243	Neckar 22	Tübingen
Neckar	199,7	Neckar 28	Deizisau
Neckar	165	Neckar 36	Poppenweiler
Neckar	125	Neckar 42	Lauffen
Neckar	104	Neckar 46	Kochendorf
Neckar	39,4	Neckar 54	Neckarsteinach
Rhein	248	Rhein 39b	Weisweil
Rhein	162	Rhein 56b	Birsfelden
Rhein	109	Rhein 66b	Albbruck-Dogern

6.3 Deponiesickerwasser

Es wurden vier Deponiesickerwässer von unterschiedlichen Deponien untersucht. Bei drei der Deponien handelt es sich um Hausmülldeponien. Es sind die Deponien Ansbach, Backnang-Steinbach und Buchen. Die Deponie in Billigheim ist die einzige Sondermülldeponie in Baden-Württemberg.

Die Deponiesickerwässer von Ansbach, Backnang-Steinbach und Billigheim werden vor der Einleitung in die zuständige kommunale Kläranlage behandelt. Ansbach besitzt keine eigene Sickerwasseraufbereitung, hier wird das Sickerwasser zur Aufbereitung nach Backnang-Steinbach transportiert. Die Deponie Buchen leitet direkt in die kommunale Kläranlage ein.

Die Sickerwasseraufbereitung findet in der ersten Reinigungsstufe in geschlossenen Denitrifikations- und Nitrifikationsreaktoren unter Zuführung von Sauerstoff statt. Die zweite Reinigungsstufe besteht aus einer mit Granulataktivkohle bestückten Adsorberanlage.

Bei den untersuchten Proben handelt es sich jeweils um Stichproben. Proben wurden genommen vor der Sickerwasseraufbereitung und vom Ablauf des gereinigten Sickerwassers.

6.4 GC-MS-MS-Analytik

Die GC-Untersuchungen erfolgten mit dem GC-MS Iontrapgerät Saturn 2000 der Firma Varian. Die Trennungen wurden auf einer 5MS Säule durchgeführt (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Injiziert wurde 1 µl in einen desaktivierten, ungepackten, offenen Glasliner. Die Injektortemperatur wurde konstant auf 300 °C gehalten. Die Injektion erfolgte splitlos.

Es wurde mit folgendem Ofenprogramm gemessen: 130 °C - 3 min - 4 °C/min - 230 °C - 8°C/min - 2 min.

Für die untersuchten FSM sind die Vorläuferionen für die MS-MS Analyse und die zur Quantifizierung verwendeten Ionen in Tab. 4 aufgeführt. Die Anregung erfolgte resonant. Die Anregungsenergie ist der Tab. 4 zu entnehmen. TBEP und DPO wurden aufgrund des geringen Retentionszeitunterschiedes im Multiple Reaction Monitoring (MRM)-Modus gemessen.

Die Trap-Temperatur wurde auf die maximal mögliche Temperatur eingestellt, hier 250 °C und die Transferline auf 280°C.

Tab. 4: Vorläuferion, Quantifizierungsion und Anregungsenergie für die MS-MS Analyse der gemessenen FSM (Reihenfolge entsprechend des Retentionsverhaltens)

	Vorläuferion m/z	Quantifizierungsion m/z	Anregungsamplitude [V]
TBP d ₂₇	103	83+82	0,6
TBP	99	81	0,6
TCEP	251	151+187+189+207+249	0,6
TCPP	125	99	0,6
TDCP	381	268+269+271	0,6
TPP	325	168+169+231+307+325+326	0,5
TBEP	399	199+299+399	0,3
DPO	251	152+170+215+232+249	1,0
TEHP	99	81	1,0
DKP	339	303+340	1,0
TCP	368	197+260+261+287+367+368	0,6

6.5 Quantifizierung über internen Standard

Die Quantifizierung der FSM in den Wasserproben erfolgte mit internem Standard über das Gesamtverfahren nach den Strategien für die Wasseranalytik ‚Verfahrensentwicklung, Validierung und Qualitätssicherung in der Routine‘ [DEV-Richtlinien, 2000]. Dafür wurden die Kalibriergeraden unter Zusatz eines internen Standards TBP d₂₇ über das Gesamtverfahren (Aufreinigung und gaschromatographische Messung) für jede einzelne Substanz mit Hilfe von Kalibrierlösungen ermittelt. Die Achsenabschnitte und die Steigungen der einzelnen Kalibriergeraden errechneten sich, indem die Messwertverhältnisse der einzelnen Analyten zum internen Standard auf der y-Achse (FE_{Analyt}/FE_{ISTD}) gegen die Konzentrationsverhältnisse (C_{Analyt}/C_{ISTD}) auf der x-Achse aufgetragen wurden. In Abb. 5 ist dies am Beispiel von TBP für einen Konzentrationsbereich von 0,05 bis 2 µg/l dargestellt.

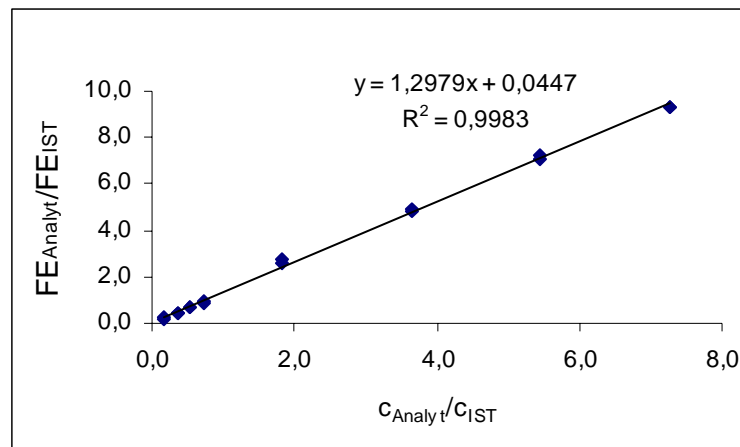


Abb. 5: Kalibriergerade für TBP

Mit Hilfe den so ermittelten Steigungen und Achsenabschnitten lassen sich mit Formel 1 die Konzentrationen in den einzelnen Proben errechnen.

$$c_{Probe} = ((FE_{Analyt}/FE_{ISTD}) - a)/b * c_{ISTD} \quad (1)$$

mit	c_{Probe}	gesuchte Konzentration des Analyten in der Probe
	FE_{Analyt}	Flächeneinheiten des Analyten
	FE_{ISTD}	Flächeneinheiten des ISTD
	a	Achsenabschnitt der Kalibriergeraden
	b	Steigung der Kalibriergeraden
	c_{ISTD}	Konzentration des zur Probe zugesetzten internen Standards

TBEP wurde nicht entsprechend dem oben beschriebenen Verfahren quantifiziert. Die Gründe dafür werden in Kapitel 7.2.2 näher erläutert. Für die Proben mit hohen TBEP-Gehalten wurden Standards in annähernd der selben Konzentration über das gesamte Verfahren aufgearbeitet und vermessen und die Signalintensitäten dieser Proben zu den realen Proben ins Verhältnis gesetzt und somit die Einzelkonzentrationen bestimmt.

Die Analytquantifizierung in den Sedimenten erfolgte über eine externe Kalibrierung unter Berücksichtigung der Wiederfindung durch Zugabe eines internen Standards. Der interne Standard wurde vor der Probenaufarbeitung zur Sedimentprobe in die Mikrowellengefäße gegeben.

6.6 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Kalibrierungen erfolgten ab einer Konzentration von 0,05 µg/l Einzelverbindung. Für diese Konzentrationen wurde ein Response erreicht, der teilweise deutlich über einem Signal/Rausch-Verhältnis von 3:1 lag. Der Response der einzelnen phosphororganischen Verbindungen unterscheidet sich erheblich. Die Untersuchungen wurden jedoch für alle Verbindungen im gleichen Konzentrationsbereich durchgeführt.

Der niedrigste Kalibrierpunkt wird als Nachweisgrenze angegeben und die Bestimmungsgrenze als zweifache Nachweisgrenze. In den Ergebnisblättern wird unterschieden zwischen ‚nicht auswertbar‘ (n.a.) und ‚kleiner Nachweisgrenze‘ (< NG). Nicht auswertbar bedeutet, dass noch ein deutlicher Response im Chromatogramm vorhanden ist, der aber durch den hier vorgenommenen Kalibrierbereich nicht abgedeckt wird.

Für die Sedimentproben wurde die externe Kalibrierung im Konzentrationsbereich von 10 µg/kg bis 2 mg/kg durchgeführt. Die Nachweisgrenze liegt somit bei 10 µg/kg und die Bestimmungsgrenze bei 20 µg/kg.

Eine Ausnahme bildet TBEP, für diese Verbindung liegen die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen um den Faktor 30 höher.

7 Ergebnisse

7.1 Methodenentwicklung Festphasenextraktion

Bei der Bestimmung von schwer abbaubaren Stickstoffverbindungen im kommunalen Abwasser [Möhle, 2000] über Festphasenextraktion mit GC-MS im Scan-Modus wurde neben den gesuchten Verbindungen immer wieder TCEP mit angereichert und nachgewiesen. Aus diesem Grunde wurde in Erwägung gezogen, dass es auch möglich sein sollte, weitere phosphororganische FSM mit Hilfe der Festphasenextraktion anzureichern und quantitativ nachzuweisen. Es wurde daher die gleiche Festphase wie in dem oben erwähnten Projekt getestet. Dabei handelte es sich um die Polystyroldivinylbenzolphase LiChrolut EN.

Die Wiederfindung für sechs FSM unterschiedlicher Polarität wurde nach Anreicherung an LiChrolut EN und Elution mit Ethylacetat bestimmt. Die Wiederfindungsrate wurde über einen Konzentrationsbereich von 0,1 – 2 µg/l ermittelt. Hierzu wurde eine externe Kalibrierung in dem entsprechenden Konzentrationsbereich durchgeführt und die sich aus der Geradengleichung ergebende Steigung in Bezug gesetzt zur Kalibrierung über das Gesamtverfahren im gleichen Konzentrationsbereich. Die Wiederfindungen lagen im Bereich zwischen 25 und 78 % (Tab. 5). Besonders geringe Wiederfindungsraten wurden für TCP und TEHP ermittelt, da diese beiden Verbindungen log P_{OW}-Werte größer 5 besitzen (Tab. 1) und somit eine Elution dieser lipophilen Verbindungen von dem Festphasenmaterial mit Ethylacetat nicht möglich ist.

Tab. 5: Wiederfindung, bestimmt aus der externen Kalibrierung im Vergleich zur Kalibrierung über das Gesamtverfahren

	Wiederfindung in %
TBEP	49
TBP	51
TCEP	66
TCP	37
TCPP	78
TEHP	25

Die neben der geringen Wiederfindung auch nicht gegebene Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nach Anreicherung mit Festphasenextraktion führten dazu, dass die Probenaufarbeitung im Weiteren mit Flüssig/Flüssig-Extraktion durchgeführt wurde.

7.2 Methodenoptimierung Flüssig/Flüssig-Extraktion

7.2.1 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit und Stabilität der gewählten Methode ist am Beispiel von TCEP und TCPP für vier reale Proben in Abb. 6 dargestellt. Bei den Proben handelt es sich um Abwässer von zwei Kläranlagen. Die Kläranlage Sindelfingen wurde an drei unterschiedlichen Tagen beprobt.

Jeder Balken steht für eine Probe, die als Doppelbestimmung aufgearbeitet wurde und sodann zweifach ins GC-MS-System injiziert wurde. Somit fließen in einen Balken vier Messwerte ein. Der Variationskoeffizient für die vier Messwerte liegt jeweils deutlich unter fünf Prozent. Die erste Messreihe wurde zeitnah zur Probennahme durchgeführt. Die zweite Messreihe wurde zwei Monate später nach erneuter Kalibrierung wiederholt. Die Messungen wurden mit den bei 4 °C dunkel gelagerten Eluaten von der ersten Probenaufarbeitung durchgeführt.

Die Werte der Vergleichsmessung sind nur geringfügig niedriger als die der ersten Messung. Die Abweichung liegt im Durchschnitt bei weniger als 10 %. Die in Abb. 6 dargestellten Werte zeigen somit neben einer guten Reproduzierbarkeit der Messungen auch, dass es zu keinem gravierenden Abbau bzw. zur Zersetzung der FSM nach der Probenaufarbeitung kommt.

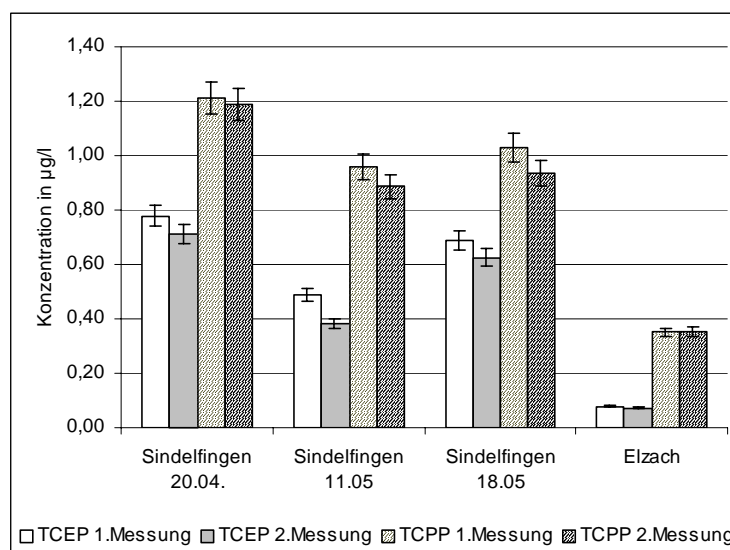


Abb. 6: Reproduzierbarkeit der Messung nach 2-monatiger Lagerung der Probeneluat

7.2.2 Quantifizierung von TBEP

Zur Überprüfung des Verfahrens wurden nach ca. sechs Realproben Kontrollwerte gemessen. In Abb. 7 sind die Standardabweichungen der Kontrollwerte von drei aufeinanderfolgenden Tagen aufgetragen. In dieser Zeit fand keine Rekalibrierung des Systems statt. Zur Berechnung der Standardabweichung wurden die Verhältnisse FE_{ISTD}/FE_{Analyt} bestimmt, der Mittelwert gebildet und daraus die Standardabweichung in Prozent berechnet. Die Reproduzierbarkeit liegt für die ersten fünf Verbindungen bei annähernd 5 % für 11 Kontrollmessungen.

Eine unzureichende Reproduzierbarkeit wurde für die Verbindungen TBEP, TEHP und TCP gefunden. Es zeigte sich jedoch, dass sich die Reproduzierbarkeit bei den letzten drei Kontrollmessungen auch für diese Substanzen wesentlich verbesserte. Diese drei Kontrollmessungen wurden nach und während den Messungen von Realproben mit hohen TBEP-Gehalten durchgeführt. Nach Messung dieser Realproben erhöht sich die Signalintensität der drei Substanzen TBEP, TEHP und TTP in der danach gemessenen Kontrolllösung um den Faktor 2-3. Die Intensitätssteigerung ist bei TBEP mit dem Faktor 3 am höchsten. Dieser Sachverhalt wurde wiederholt festgestellt, allerdings fehlt eine schlüssige Erklärung.

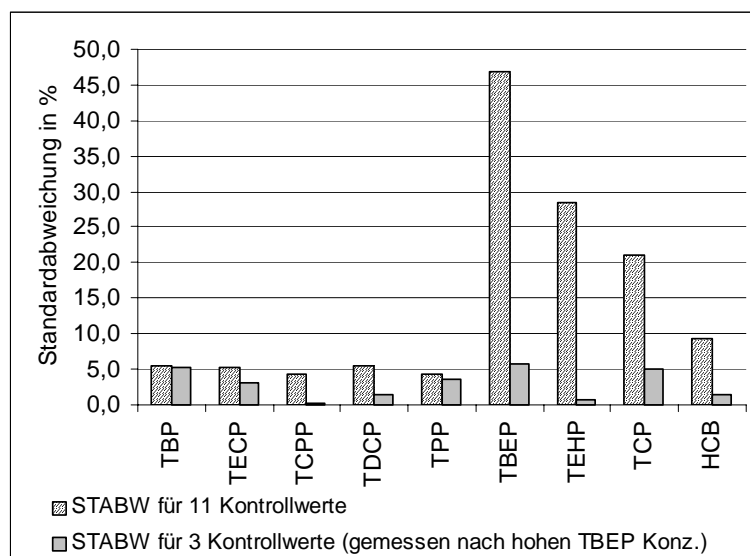


Abb. 7: Standardabweichungen

Für die Proben mit hohen TBEP-Gehalten wurden Standards in annähernd derselben Konzentration über das gesamte Verfahren aufgearbeitet und vermessen. Die Signalintensitäten dieser Proben zu den realen Proben wurden ins Verhältnis gesetzt und daraus die Einzelkonzentrationen der drei Verbindungen bestimmt.

Bei der Methodenentwicklung von TBEP zeigte sich noch ein weiteres Problem für diese Verbindung. TBEP fragmentiert im Vergleich zu den meisten anderen phosphororganischen Verbindungen stärker und im MS-Spektrum stehen mehrere intensive Fragmentationen als Precursorionen für die zweite Ionisierung zur Auswahl (Abb. 8). Jedoch ist der Response, der nach der zweiten Ionisierung erhalten wird, sehr niedrig. Bessere Ergebnisse wurden mit dem Precursorion m/z 125 erzielt, welches aber aufgrund von Störungen in der Matrix nicht zur Bestimmung herangezogen wurde. Dadurch liegt die Nachweisgrenze für TBEP mit $1,5 \mu\text{g/l}$ relativ hoch.

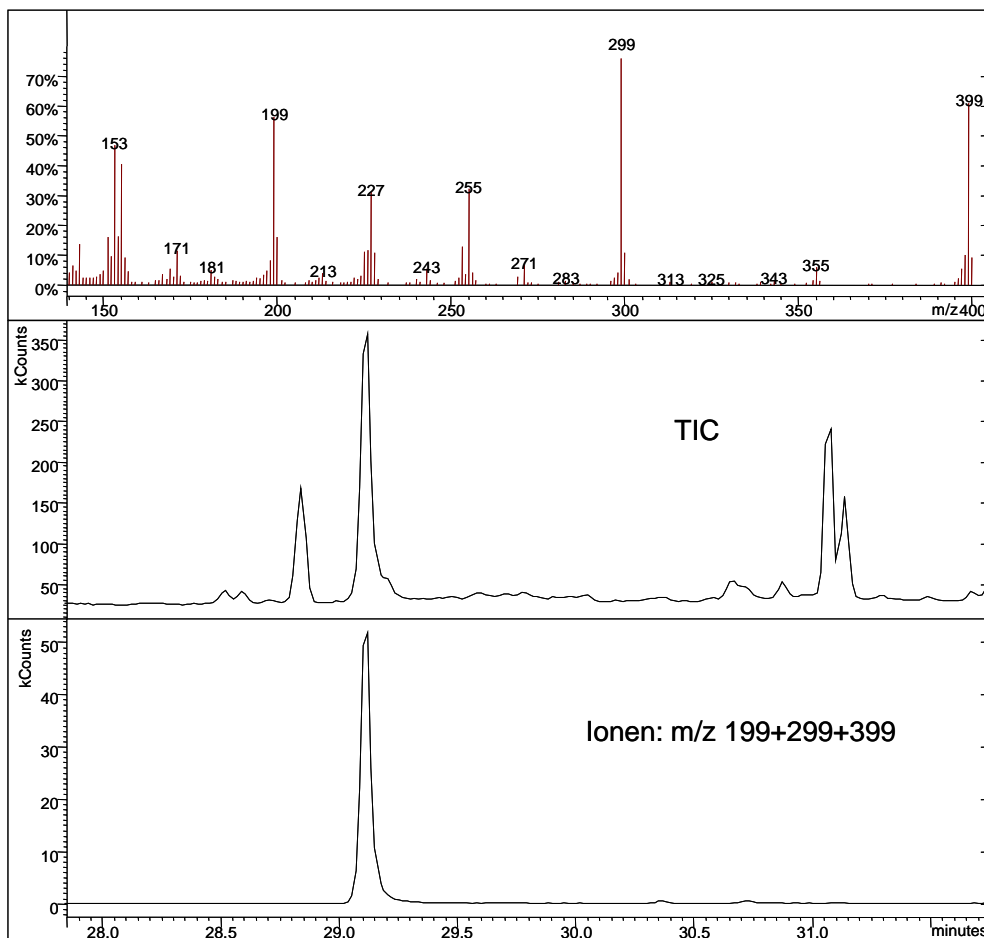


Abb. 8: MS-Spektrum und Gaschromatogramm (Totalionenchromatogramm oben, Ionenspuren m/z 199+299+399 unten) von TBEP

7.3 Methodenoptimierung Sedimentproben

7.3.1 Auswahl der Extraktionsmethode

Zu Anfang wurden Extraktionsversuche mit Ultraschall unter Einsatz unterschiedlicher Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische durchgeführt. Zur Vergleichbarkeit der Untersuchungen wurden die Vorversuche mit dem zuvor aufgestockten Sediment aus dem Bandtälesbach durchgeführt. Tab. 6 zeigt die Wiederfindungen für einzelne FSM bei der Extraktion mit unterschiedlichen Lösungsmitteln im Ultraschall. Die Extrakte wurden nach der Extraktion nur über Faltenfilter filtriert. Es wurde kein zusätzlicher Clean-up Schritt durchgeführt.

Tab. 6: Wiederfindung (in %) der FSM nach Extraktion mit Ultraschall

	TBP d ₂₇	TBP	TCEP	TCPP	TDCP	TPP	TEHP	TCP
Cyclohexan/ Aceton 60/40	45	46	17	46	50	51	37	45
Cyclohexan / Aceton 40/60	91	83	36	79	92	86	91	92
Ethylacetat	86	77	12	52	85	81	83	83
Cyclohexan /EtOAc 60/40	105	90	12	64	101	101	114	114

Mit Ausnahme der zwei chlororganischen Verbindungen TCEP und TCPP liegen die Wiederfindungen bei den letzten drei Lösungsmitteln bzw. -gemischen bei 100 ± 20 %. Da es sich hierbei um aufgestockte Sedimentproben ohne Eluataufreinigung handelt, ist die Wiederfindung akzeptabel. Deutlich schlechtere Wiederfindungen zeigen sich allerdings für TCEP und TCPP. Die besten Wiederfindungen konnten mit dem Lösungsmittelgemisch Cyclohexan/Aceton 40/60 erzielt werden.

Als nächster Schritt wurden drei Extraktionsverfahren miteinander verglichen, die Mikrowellenextraktion, die Accelerated Solvent Extraction (ASE) und die Extraktion mit Ultraschall. Alle drei Extraktionverfahren sind im Vergleich zu der Soxhlet-Extraktion schnelle Extraktionsverfahren, die mit wenig Lösungsmittel auskommen. Nachteilig ist, dass mit verhältnismäßig geringen Bodenmengen gearbeitet wird, wodurch die absolute Konzentration reduziert wird und somit die Nachweisgrenzen steigen.

Die Extraktion wurde mit Cyclohexan/Aceton 40/60 durchgeführt. Auch hier wurden die Extrakte nicht weiter aufgereinigt, sondern nach dem Einengen direkt injiziert. Die Wiederfindung für die einzelnen Verfahren sind in Tab. 7 wiedergegeben. Für die untersuchten FSM zeigt sich, dass mit der Mikrowelle die besten Ergebnisse erzielt wurden.

Eine Ausnahme bildet jedoch das TCEP. Für diese Verbindung konnte mit der ASE eine höhere Wiederfindung von 75 % erzielt werden.

Tab. 7: Wiederfindung (in %) von FSM: Vergleich Ultraschall - ASE - Mikrowelle

	TBP d ₂₇	TBP	TCEP	TCPP	TDCP	TPP	TCP
Ultraschall	87	81	40	82	84	86	88
ASE	85	82	75	88	77	56	60
Mikrowelle	104	96	49	101	112	90	101

7.3.2 Möglichkeiten der Extraktreinigung

Bei der Elution von Sedimentproben werden unter anderem auch Stoffe freigesetzt, die zu einer starken Dunkelfärbung des Eluates führen, vermutlich verursacht durch Huminstoffe. Diese Begleitstoffe führen auch zu einer Kontamination des GC-MS-Systems, wodurch die Empfindlichkeit der Einzelmessungen abnimmt und die Standzeit des Gerätes erheblich verkürzt wird. Abgesehen vom Arbeitsaufwand, der mit der Reinigung des Massenanalysators verbunden ist, wird die Lebensdauer der Filamente und des Multipliers stark verkürzt, was mit nicht unerheblichen Kosten verbunden ist. Eine Routineanalytik ist unter solchen Umständen nicht möglich.

Während die Eluate des Bandtälesbach nach der Extraktion und Einengen eine Färbung aufwiesen, die es noch zuließen diese ohne Clean-up in den GC zu injizieren, zeigten die Extrakte aus Rhein, Donau und Neckar nach Mikrowellenextraktion mit Cyclohexan/Aceton 40/60 und Einengen eine so starke Färbung, dass eine Injektion ohne Aufreinigung nicht mehr in Frage kam. Die Färbung reichte von tief dunkelbraun bis tief dunkelgrün.

Es war deshalb notwendig, diese Stoffe so weit wie möglich aus dem Eluat zu entfernen. Im ersten Schritt wurden unterschiedliche Sorptionsmaterialien, die zur Probenaufreinigung in der Spurenanalytik verwendet werden, in Hinblick auf ihr Sorptionsverhalten gegenüber den einzelnen FSM getestet.

Getestet wurden zwei Festphasenmaterialien in Kartuschen und drei lose Materialien, die manuell in Glaskartuschen gefüllt wurden.

Die verwendeten Kartuschen enthielten 500 mg Festphasenmaterial basierend auf Kieselgel mit Aminophasenbeschichtung. Ebenfalls 500 mg wurden von Al₂O₃, Kieselgel und Florisil eingesetzt. Die Sorptionsmaterialien wurden vor Aufgabe des Standards mit Methylenchlorid konditioniert. Der Standard wurde mit einer Konzentration von 100 µg/l in zwei Schritten von jeweils 2,5 ml aufgegeben. Anschließend wurde mit 2 x 1 ml CH₂Cl₂ nachgewaschen. Die Versuchsreihe wurde mit dem Lösungsmittel Methylenchlorid begonnen, da hiermit auch gute

Ergebnisse bei der Flüssig/Flüssig-Extraktion erzielt wurden. Die vereinigten Eluate wurden auf 200 µl eingengt und injiziert.

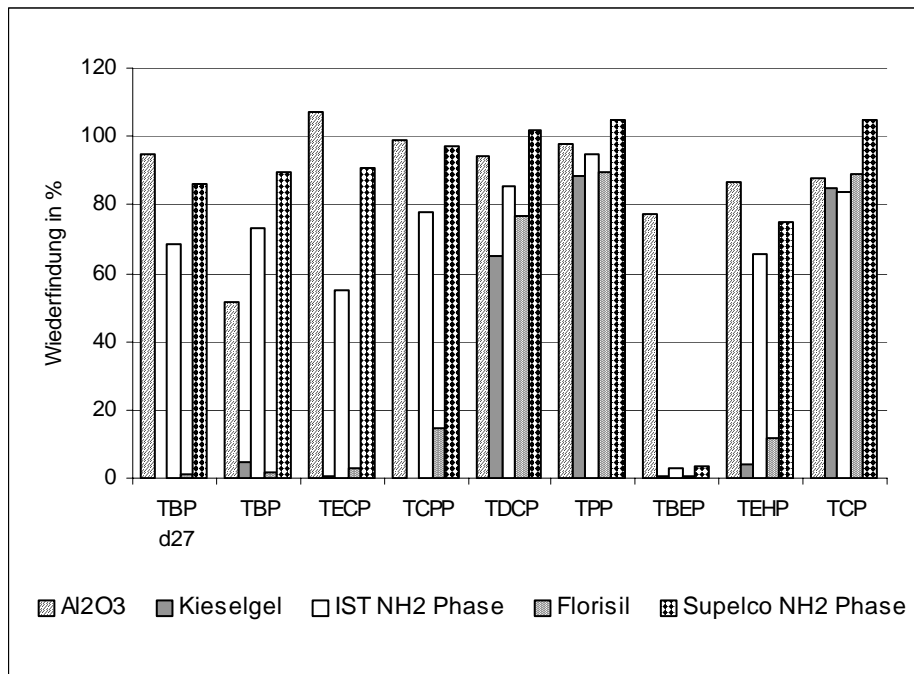


Abb. 9: Wiederfindungen für einzelne FSM nach Clean-up

Florisil und Kieselgel zeigten für die polareren FSM schlechte Wiederfindungsraten (Abb. 9). Diese lagen unter 20 %. Von den zwei NH₂-Phasen lieferte die Phase von Supelco höhere Wiederfindungsraten. Die Wiederfindungsraten lagen über 80 % mit Ausnahme von TEHP (75 %) und TBEP. TBEP konnte nur mit basischem Al₂O₃ mit einer Wiederfindungsrate von 77 % detektiert werden.

Neben dem Elutionsverhalten der Phasen in Bezug auf die FSM wurde optisch das Verhalten der Phasen in Bezug auf die Elution der gefärbten Begleitstoffe geprüft. Dabei zeigte sich, dass die Begleitstoffe bei der Elution mit einem polareren Lösungsmittel, wie im Falle von Methylchlorid und Ethylacetat, mit der Lösungsmittelfront eluierten und somit keine Trennung der störenden Begleitstoffen von den eigentlichen Analyten möglich war. Durch Veränderung der Polarität des Elutionsmittels sollte versucht werden, die Elution der Begleitstoffe soweit wie möglich zu verhindern.

Die NH₂-Phasen wurden für diese Versuche mit Cyclohexan konditioniert. Cyclohexan wurde gewählt, da mit diesem Lösungsmittel die Extrakte aus den Vorversuchen mit der ASE wesentlich weniger gefärbt waren als die reinen Aceton- oder Ethylacetatextrakte.

Nach der Konditionierung der Phasen wurde ein Standard mit einer Konzentration von 100 µg/l in Cyclohexan mit 2 x 2,5 ml aufgegeben. Die Elution erfolgte mit Cyclohexan / CH₂Cl₂ 75/25, 50/50 und 25/75 und mit Cyclohexan / EtOAc 90/10, 75/25 und 50/50 jeweils mit 2 x 1 ml. Nach Einengen der Eluate auf 200 µl wurden diese in den GC injiziert.

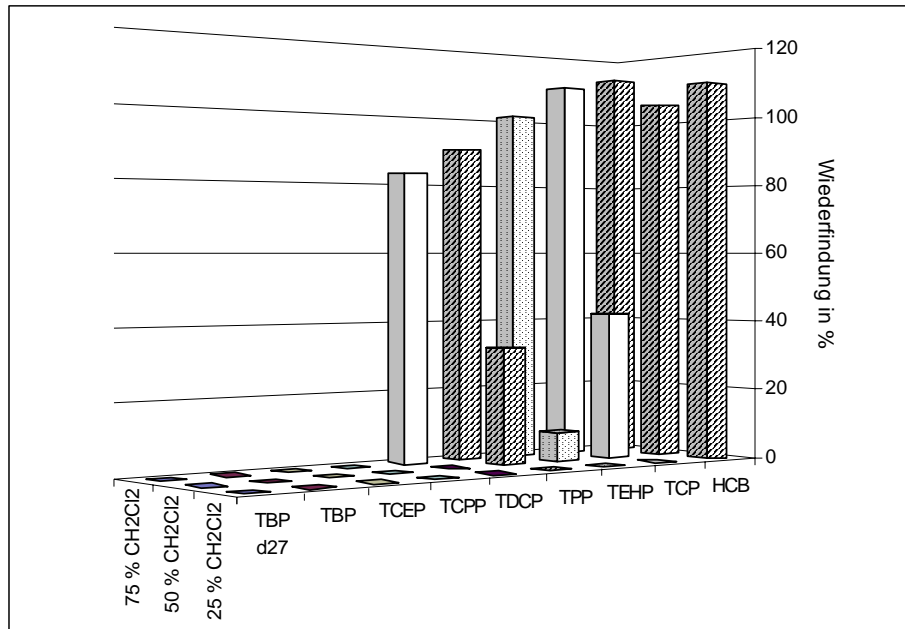


Abb. 10 Elutionsverhalten der FSM mit steigender Polarität des Eluens beim Clean-up

Abb. 10 zeigt, dass die Elution mit einer Mischung von Cyclohexan und Methylenchlorid keine befriedigenden Ergebnisse liefert. Dies kann zwei Gründe haben, die Polarität der Mischung Cyclohexan/CH₂Cl₂ 25/75 ist nicht ausreichend oder die Menge des verwendeten Lösungsmittels zur Elution reichte nicht aus. Bessere Ergebnisse wurden mit Ausnahme von TCEP mit dem Lösungsmittelgemisch Cyclohexan/EtOAc bei einem Volumenverhältnis von 50/50 erzielt (Abb. 11).

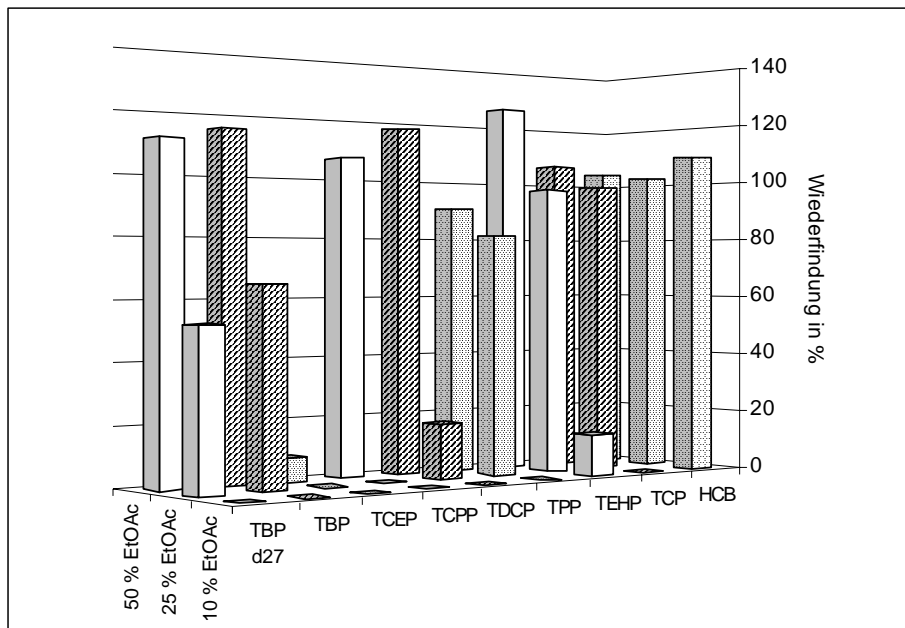


Abb. 11 Elutionsverhalten der FSM unter Verwendung von variierenden Gehalten an EtOAc im Eluenten

Die Elution der FSM von den verhältnismäßig polaren Aminophasen ist erwartungsgemäß nur unter Einsatz von Lösungsmittelgemischen mit einem hohen Anteil an polarem Lösungsmittel möglich. Dies steht jedoch im Widerspruch zu dem Ziel, welches mit der Aufreinigung erreicht werden sollte. Wird der Lösungsmittelanteil auf 50 % Ethylacetat erhöht, werden zwar für die einzelnen FSM gute Wiederfindungsraten erzielt, jedoch kommt es auch zur Elution der gefärbten Begleitstoffe und somit ist die Aufreinigung nicht ausreichend effektiv.

Als weitere Aufreinigungsmethode wurde auf ein von Yasuhara [Yasuhara, 1994] beschriebenes Verfahren zurückgegriffen, das für den Nachweis von TCEP in Sickerwässern eingesetzt wurde. Die Aufreinigung nach Flüssig/Flüssig-Extraktion mit Methylchlorid erfolgt über Kieselgel mit Dichlormethan/Hexan (1:9), Dichlormethan und Acetonitril/Dichlormethan (1:9). Die dritte Fraktion enthält TCEP. Ausgehend von dieser Veröffentlichung wurden mit den Cyclohexan/Aceton-40/60-Extrakten aus der Sedimentextraktion weitere Versuche durchgeführt.

In der Fraktion ‚Dichlormethan/Hexan (1:9)‘ konnten keine FSM nachgewiesen werden. Dieser Extraktionsschritt entfiel daher bei den weiteren Untersuchungen. In der Fraktion ‚Dichlormethan‘ (wird im Folgenden als 1. Fraktion bezeichnet) eluieren zum größten Teil die lipophileren FSM wie TPP und TTP und teilweise auch TDCP. Die Fraktion mit einem geringen Anteil an Lösungsmittel, welches eine höhere Polarität als Methylchlorid aufweist (wird im Folgenden als 2. Fraktion bezeichnet), enthält die Verbindungen TBP, TCEP, TCPP, TDCP und TEHP. Tab. 8 zeigt, dass mit Aceton wesentlich bessere Ergebnisse erzielt wurden

als mit dem in der Veröffentlichung vorgeschlagenem Acetonitril. Die Reproduzierbarkeit mit Acetonitril war zudem in diesen Versuchsreihen nicht zufriedenstellend.

Tab. 8: Variation des Elutionsmittel der Fraktion 2

	TBP d ₂₇	TBP	TCEP	TCPP	TDCP
10 % ACN	49	56	2	9	5
10 % ACN	52	60	3	14	3
10 % ACN	30	38	10	20	3
10 % Aceton	100	99	91	97	66
25 % Aceton	101	102	99	97	75
10 % EtOAc	86	90	84	92	78
25 % EtOAc	98	97	95	94	95

Durch den polaren Anteil im Elutionsmittel werden aber auch hier wiederum ungewünschte gefärbte Begleitstoffe mit eluiert. Es wurde daher versucht, den Acetonanteil in der Fraktion 2 weiter zu reduzieren. Dies ist in Abb. 12 graphisch dargestellt.

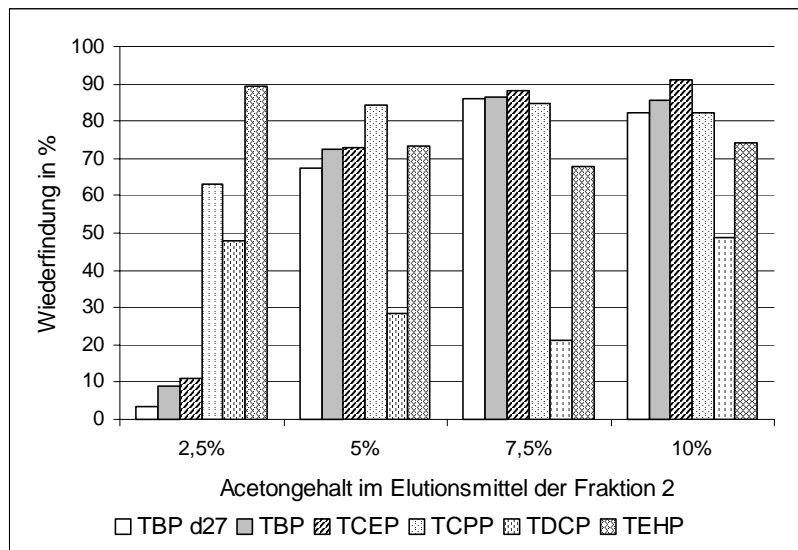


Abb. 12: Wiederfindung einzelner FSM in Abhängigkeit vom Acetongehalt im Elutionsmittel

Bei einem Acetongehalt von 2,5 % wird TBP und TCEP nur noch unzureichend eluiert, mit 5 % Aceton ist die Wiederfindung der einzelnen FSM in der Fraktion 2 deutlich über 60 % (mit Ausnahme von TDCP) und bei 7,5 bzw. 10 % annähernd für die ersten vier dargestellten Verbindungen bei 90 %.

Ein Teil von TDCP wird schon mit der 1. Fraktion (Methylenchlorid) eluiert. Werden die Wiederfindungen der 1. und 2. Fraktion aufsummiert, liegt die Wiederfindung für TDCP bei annähernd 100 % (Abb. 13).

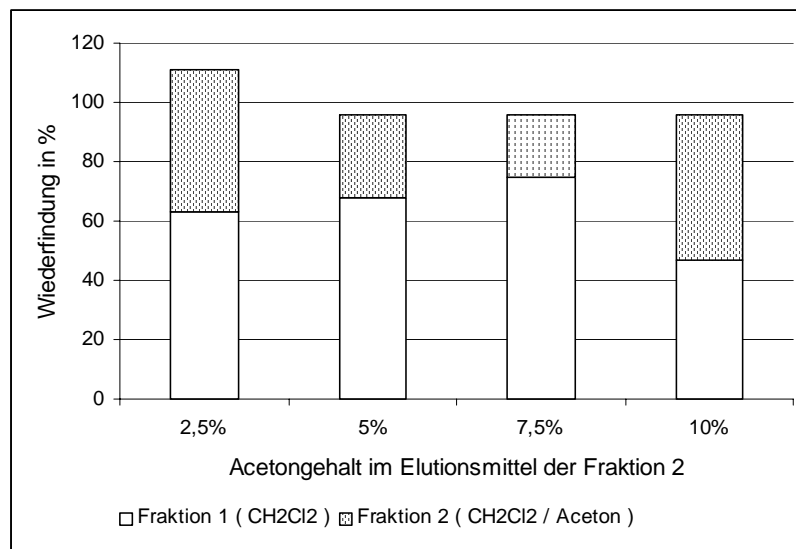


Abb. 13: Verteilung von TDCP bei der Elution auf die einzelnen Fraktionen

Um die ungewünschten Begleitstoffe so weit wie möglich zurückzuhalten, wurde daher der Acetongehalt zur Elution der 2. Fraktion auf 5 % Volumenanteil reduziert.

Weiterhin wurde versucht, durch Reduktion der Elutionsmenge die Retention der Begleitstoffe zusätzlich zu unterdrücken. Das Elutionsvolumen für 1,5 g Kieselgel wurde in Schritten von 1 ml von 2 x 5 ml auf 2 x 1 ml reduziert.

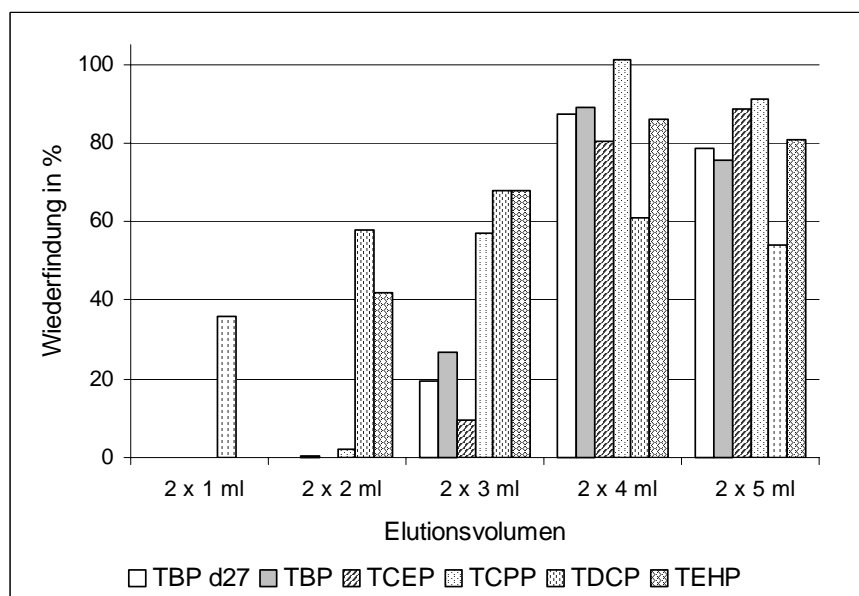


Abb. 14: Wiederfindung einzelner FSM in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen der 2. Fraktion (Elutionsmittel 95 % CH_2Cl_2 / 5 % Aceton)

Graphisch ist dies in Abb. 14 wiedergegeben. Man sieht, dass das Elutionsvolumen mindestens 8 ml betragen sollte.

In Abb. 15 ist die Aufreinigung einer Bodenprobe als Foto abgebildet. Hierbei sieht man deutlich, dass auch bei einer Elutionsmittelzusammensetzung von 95 % Methylenchlorid und 5 % Aceton noch Begleitstoffe eluiert werden.

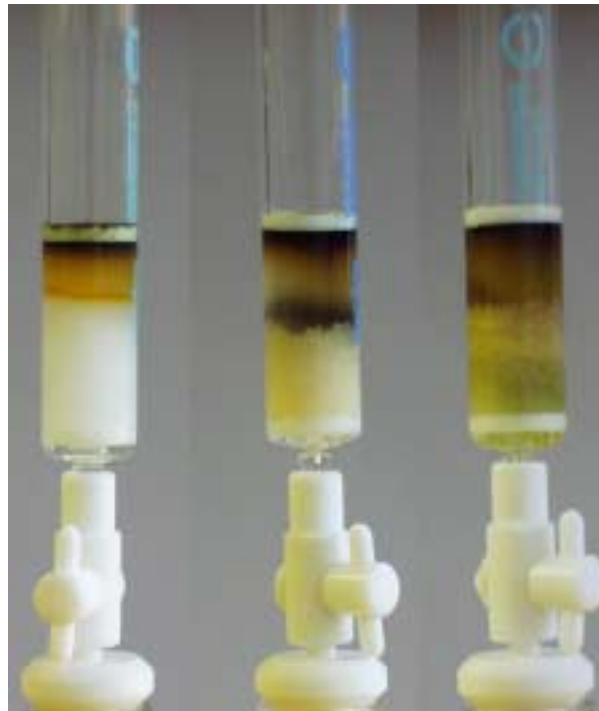


Abb. 15: Elution einer Bodenprobe mit CH_2Cl_2 /Aceton 95/5

7.4 Nachweis von FSM in Kläranlagenabläufen

Von den 10 untersuchten phosphororganischen Verbindungen konnten 7 FSM vereinzelt in den Wasserproben nachgewiesen werden. Das in den Vorversuchen zur Festphasenextraktion aufgenommene TEP wurde bei der eigentlichen Untersuchung nicht mit bestimmt. Dies lag an der Optimierung der gaschromatographischen Bedingungen. Reproduzierbare Ergebnisse konnten erst erzielt werden, nachdem mit n-Decan als Keeper gearbeitet wurde und die Ofentemperatur wesentlich erhöht wurde. Dies bedeutete aber, dass die verhältnismäßig leichtflüchtige Verbindung TEP nicht mit dieser Methode bestimmt werden konnte.

Die Flammschutzmittel TCP und DCP lagen in sämtlichen Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze, bzw. die Werte konnten nicht ausgewertet werden, da sie unterhalb des Kalibrierbereiches lagen. DPO konnte ebenfalls in keiner Probe detektiert werden, allerdings

kam es bei der Probenaufbereitung mittels Flüssig/Flüssig Extraktion zur Kontamination mit DPO, wobei die Kontaminationsquelle nicht eindeutig ermittelt werden konnte. In nahezu allen Proben traten Positivbefunde von TCEP und TCPP auf. Des Weiteren wurde in einem erheblichen Teil der Proben TDCP nachgewiesen. Die in den untersuchten Kläranlagen nachgewiesenen Einzelkonzentrationen der drei Substanzen sind graphisch in Abb. 16 dargestellt. In Tab. 9 sind alle beprobten Anlagen und die ermittelten Einzelkonzentrationen aufgeführt.

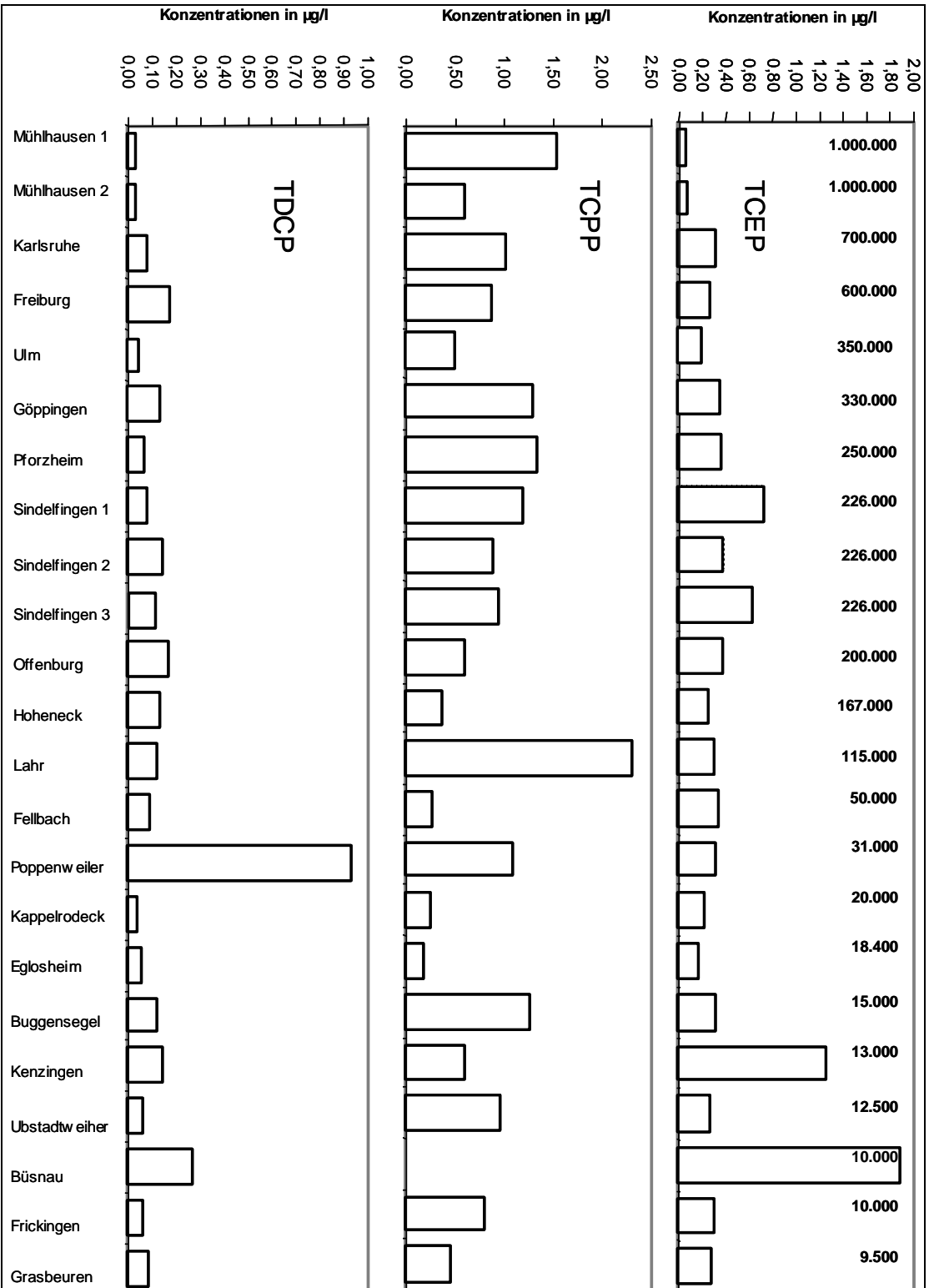


Abb. 16: Konzentrationen von TCEP, TCP und TDCP in Kläranlagenabläufen in Baden-Württemberg

Tab. 9: Konzentrationen an phosphororganischen Flammschutzmitteln im Abwasser von Kläranlagen in µg/l (BG: 0,1 µg/l, TBEP 1,5 µg/l)

	TBP	TCEP	TCPP	TDCP	TPP	TBEP	TEHP	TCP
Buggensegel	n.a.	0,31	1,25	0,12	0,17	n.a.	n.n.	n.n.
Büsnau	0,22	1,88	n.n.	0,26	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Eglosheim	0,10	0,16	0,17	< BG (0,05)	n.a.	1,97	n.n.	n.n.
Elzach	n.a.	< BG (0,07)	0,35	n.a.	0,10	n.a.	0,10	n.n.
Fellbach	n.a.	0,32	0,26	< BG (0,09)	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Freiburg	n.a.	0,26	0,86	0,17	0,17	n.a.	n.n.	n.n.
Frickingen	0,16	0,30	0,80	< BG (0,06)	0,10	3,23	n.n.	n.n.
Göppingen	< BG (0,06)	0,34	1,29	0,13	< BG (0,09)	n.a.	0,10	< BG (0,05)
Grasbeuren	n.a.	0,27	0,45	< BG (0,08)	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Hoheneck	n.a.	0,25	0,36	0,13	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Karlsruhe	0,27	0,31	1,01	< BG (0,08)	< BG (0,09)	2,94	0,11	n.n.
Kappelrodeck	n.a.	0,21	0,25	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Kenzingen	< BG (0,05)	1,26	0,59	0,14	< BG (0,09)	1,53	n.n.	n.a.
Lahr	0,17	0,29	2,29	0,12	0,19	3,04	n.n.	n.a.
Mühlhausen 20.04.	0,13	< BG (0,06)	1,53	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Mühlhausen 22.04.	n.a.	< BG (0,07)	0,59	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Offenburg	n.a.	0,37	0,59	0,17	< BG (0,08)	n.a.	n.a.	n.a.
Pforzheim	< BG (0,06)	0,35	1,33	< BG (0,06)	0,11	n.a.	0,10	n.n.
Poppenweiler	n.a.	0,30	1,09	0,93	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Sindelfingen 20.04.	0,16	0,71	1,19	< BG (0,08)	0,11	5,83	0,11	< BG (0,05)
Sindelfingen 12.05.	< BG (0,07)	0,38	0,89	0,14	0,10	6,20	0,11	< BG (0,05)
Sindelfingen 18.05.	0,14	0,63	0,94	0,11	0,10	11,56	0,11	< BG (0,05)
Ubstadt-Weiher	0,39	0,26	0,95	< BG (0,06)	< BG (0,09)	n.a.	n.n.	n.n.
Ulm	n.a.	0,19	0,49	n.a.	< BG (0,09)	n.a.	0,10	n.n.

n.n.: nicht nachweisbar, n.a.: nicht auswertbar, da unterhalb der Kalibrierung, BG: Bestimmungsgrenze (0,1 µg/l)

Die einzige Kläranlage, die wiederholt im Rahmen des Projektes beprobt wurde, ist die Kläranlage in Sindelfingen. Diese Anlage ist für 226.000 EW ausgelegt und arbeitet nach dem Tropfkörperverfahren mit nachgeschalteter Denitrifikation. In diese Kläranlage leiten mehrere große Industriebetriebe ihr Abwasser ein.

Vergleicht man die Konzentrationen und die Verteilung von TCEP, TCPP und TDCP an den drei Tagen der Probennahme (Abb. 17) fällt auf, dass das Verteilungsmuster der drei Einzelverbindung nahezu identisch ist, was auf einen kontinuierlichen Austrag dieser Verbindungen über die Zeit deuten lässt. Die höchste Konzentration wurde mit ca. 1 µg/l für TCPP gefunden. TCEP wurde im Mittel mit 0,5 µg/l detektiert und TDCP lag mit ca. 0,1 µg/l in der Nähe der Bestimmungsgrenze.

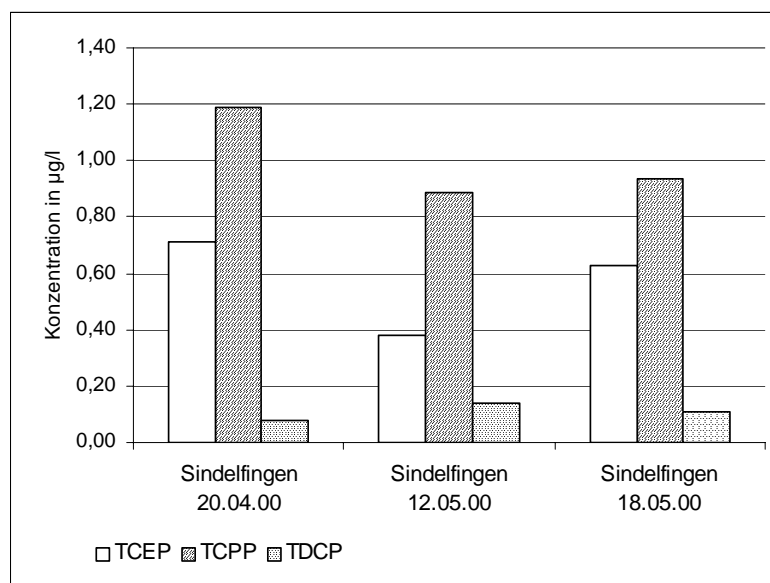


Abb. 17: Mehrfachbeprobung der Kläranlage Sindelfingen (Ablaufkonzentrationen)

Die in dieser Arbeit nachgewiesenen Konzentrationen an TCEP und TCPP sind vergleichbar mit den von Prösch u.a. [Prösch, Puchert u. a., 2000] gefundenen Werten in kommunalen Kläranlagen des deutschen Ostsee-Einzugsgebietes.

Deutlich höhere Konzentrationen wurden in Sindelfingen für TBEP gefunden. Diese Verbindung, die nicht als Flammschutzmittel sondern als Weichmacher Verwendung findet, konnte mit bis zu 11 µg/l im Ablauf der Kläranlage Sindelfingen nachgewiesen werden. Auch hier traten an allen drei Probennahmetagen Positivbefunde in der gleichen Größenordnung auf.

Des Weiteren wurden hohe Konzentrationen von TBEP in der Kläranlage Karlsruhe und Lahr nachgewiesen. An die Kläranlage Sindelfingen sind größere Industriebetriebe als Indirekteinleiter angeschlossen und auch in die Kläranlagen Karlsruhe und Lahr wird zu einem großen Anteil industrielles Abwasser eingeleitet. Somit könnte zumindest für diese

TBEP-Belastung ein Zusammenhang zwischen industriellem Einsatz und der erhöhten Konzentration im Ablauf bestehen.

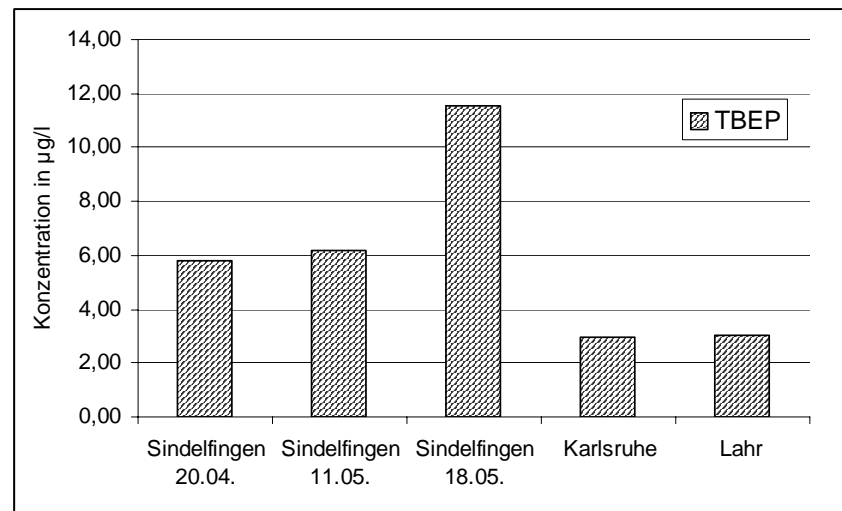


Abb. 18: Nachweis von TBEP im Abwasser verschiedener Kläranlagen (Ablaufkonzentrationen)

7.5 Nachweis von FSM in Oberflächengewässern

Von den 22 beprobten Kläranlagen wurden bei 10 Kläranlagen die Vorfluter mit beprobt. In den Vorflutern wurden vor allem auch wieder Positivbefunde für die drei chlororganisch substituierten Phosphorverbindungen TCEP, TCPP und TDCP gefunden. Es konnte für die Mehrzahl der untersuchten Vorfluter nachgewiesen werden, dass die Konzentrationen der Einzelverbindungen vor der Einleiterstelle der jeweiligen Kläranlage niedriger waren als danach. Somit sind die Kläranlagen eindeutig als Eintragspfade für die organisch substituierten Phosphorverbindungen in die Gewässer anzusehen.

In Tab. 10 sind für die Kläranlagenstandorte, an denen vor und nach der Einleiterstelle der Kläranlage der entsprechende Vorfluter beprobt wurde, die Einzelkonzentrationen aufgeführt. Die Namen der Vorfluter sind der Tab. 2 zu entnehmen. Des Weiteren ist als Probennahmestelle die Seefelder Aach aufgeführt. Die Seefelder Aach mündet bei Uhldingen-Mühlhofen in den Bodensee. Die Seefelder Aach ist ein Fließgewässer, das durch ein intensiv landwirtschaftliches Einzugsgebiet geprägt ist und in das die Abläufe von 10 kommunalen Kläranlagen fließen, unter anderem die drei beprobten Kläranlagen Buggensegel, Frickingen und Grasbeuren. Die Probennahme fand an der Mündung der Seefelder Aach in den Bodensee statt.

TCP und TEHP konnte in keiner Probe nachgewiesen werden. TBP und TPP lagen unterhalb des Kalibrierbereiches. Positive Befunde wurden, wie schon oben erwähnt, hauptsächlich für

TCEP, TCPP und TDCP gefunden, die aber häufig unterhalb der Bestimmungsgrenzen von 0,1 µg/l lagen.

Für einige der beprobten Anlagen sind die Konzentrationen vor und nach der Einleiterstelle im Vorfluter und im Abwasser der Kläranlage graphisch in Abb. 19 dargestellt.

Die Kläranlage Lahr, ausgebaut für 115.000 EW mit Belebungsverfahren und nachgeschaltetem Tropfkörper zur Nitrifikation, weist mit 2,3 µg/l TCPP die höchste nachgewiesene Konzentration auf und entsprechend wurde auch im Vorfluter die höchste Konzentration mit 1,05 µg/l gefunden. Der Industrieabwasseranteil der Kläranlage Lahr beträgt ca. 50 %, wobei es sich um mittelständige Industriebetriebe handelt.

Aus der Reihe fällt die Kläranlage Kenzingen. Hierbei handelt es sich um eine kleine Kläranlage in dörflicher Gegend, in der jedoch auch Galvanik und metallverarbeitende Industrie angesiedelt ist. Die TCEP- Konzentration ist hier im Vergleich zu den anderen untersuchten Anlagen auffallend hoch und vor allem höher als die TCPP-Konzentration.

Die Kläranlagen Offenburg-Griesheim und Freiburg-Breisgauer Bucht sind als Beispiele für große Kläranlagen mit Einwohnerwerten größer 200.000 aufgeführt. Auch hier zeigt sich eine deutliche Zunahme der Einzelkonzentrationen im Vorfluter nach der Einleitung des Abwasser.

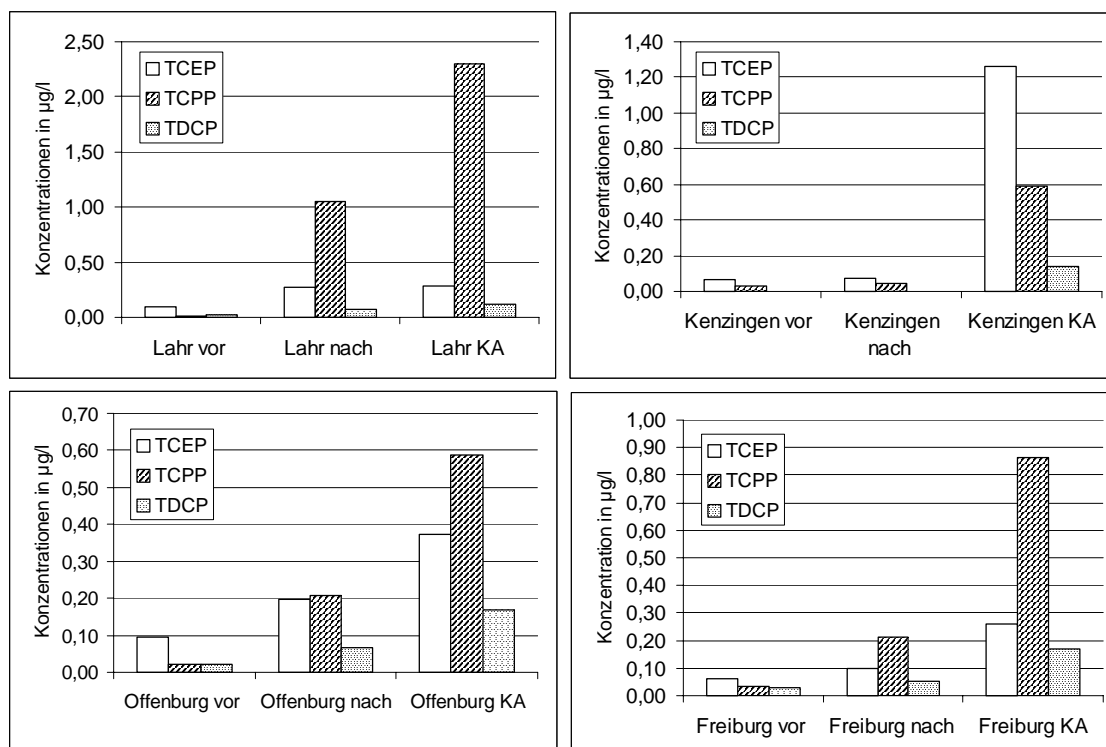


Abb. 19 Nachweis von TCEP, TCPP und TDCP im Vorfluter und Abwasser der beprobten Kläranlage in Lahr, Kenzingen, Offenburg und Freiburg

Tab. 10: Konzentrationen an phosphororganischen Flammschutzmitteln in Oberflächengewässern (vor und nach der Einleiterstelle einer Kläranlage) in µg/l (BG: 0,1 µg/l)

	TBP	TCEP	TCPP	TDCP	TPP	TBEP	TEHP	TCP
Freiburg vor	n.a.	0,10	0,21	< BG (0,05)	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
Freiburg nach	n.a.	< BG (0,06)	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
Göppingen vor	n.a.	0,27	0,74	< BG (0,08)	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Göppingen nach	n.a.	0,27	0,54	< BG (0,06)	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Kappelrodeck vor	n.a.	< BG (0,08)	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
Kappelrodeck nach	n.a.	< BG (0,06)	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
Karlsruhe vor	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Karlsruhe nach	n.a.	n.a.	0,16	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Kenzingen vor	n.a.	< BG (0,07)	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
Kenzingen nach	n.a.	< BG (0,08)	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
Lahr vor	n.a.	0,10	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
Lahr nach	n.a.	0,27	1,05	< BG (0,07)	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Offenburg vor	n.a.	0,10	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
Offenburg nach	n.a.	0,20	0,21	< BG (0,07)	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
Pforzheim vor	n.a.	n.a.	< BG (0,08)	-	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Pforzheim nach	n.a.	n.a.	0,13	-	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Ubstadt-Weiher vor	n.a.	< BG (0,05)	< BG (0,06)	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Ubstadt-Weiher nach	n.a.	n.a.	< BG (0,09)	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Ulm vor	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
Ulm nach	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
Seefelder Aach	n.a.	n.a.	n.a.	< BG (0,05)	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.

n.n.: nicht nachweisbar, n.a.: nicht auswertbar, da unterhalb der Kalibrierung, BG: Bestimmungsgrenze (0,1 µg/l)

7.6 Nachweis von FSM im Grundwasser

Bei den untersuchten Grundwässern handelt es sich um drei Grundwässer. Zwei der drei Grundwässer stammen von einem Standort, sind aber aus zwei Grundwasserleitern unterschiedlicher Tiefe entnommen. Diese zwei Grundwasserleiter befinden sich unterhalb einer Deponie. Oberhalb der Bestimmungsgrenze wurde nur TCEP detektiert, wobei die Konzentration im oberen Grundwasserleiter annähernd um den Faktor 4 höher lag als in dem tieferen Grundwasserleiter. Da auf der Deponie auch viel Bauschuttmaterial gelagert wurde, könnte das TCEP aus diesem stammen, da es in der Bauindustrie in den unterschiedlichsten Materialien als Flammschutzmittel eingesetzt wurde.

In dem Grundwasser, welches in Bezug auf Industriestandorte, Deponien, etc. als eher unbelastet eingestuft werden kann, konnte keine der Verbindungen oberhalb der Nachweisgrenze detektiert werden.

Tab. 11: Konzentrationen an phosphororganischen Flammschutzmitteln in Grundwässern in $\mu\text{g/l}$ (BG: $0,1 \mu\text{g/l}$)

	TBP	TCEP	TCPP	TDCP	TPP	TBEP	TEHP	TCP
Wilferdingen Entnahmetiefe 44 m unter Messpunkt	n.a.	0,10	n.a.	n.n.	n.a.	n.n.	n.a.	n.a.
Wilferdingen Entnahmetiefe 31 m unter Messpunkt	n.a.	0,37	n.a.	n.n.	n.a.	n.n.	n.a.	n.a.
Büsnau	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.: nicht nachweisbar, n.a.: nicht auswertbar, da unterhalb der Kalibrierung, BG: Bestimmungsgrenze ($0,1 \mu\text{g/l}$)

7.7 Nachweis von FSM im Sediment

Auch in den von der Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg erhaltenen Sedimentproben aus Donau, Neckar und Rhein konnten die FSM nachgewiesen werden (Tab. 12). Besonders auffallend sind die hohen Konzentrationsbefunde für TCPP. Für alle 12 Sedimente konnten positive Befunde nachgewiesen werden. Die Maximalkonzentration lag bei $1,3 \text{ mg/kg TS}$ Sediment, der Medianwert bei $0,6 \text{ mg/kg TS}$. TCEP, welches inzwischen weitgehend durch TCPP ersetzt wurde, wurde in wesentlich geringeren Konzentrationen detektiert. Sechs Proben lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze, die maximal gefundene Konzentration betrug $188 \mu\text{g/kg TS}$.

In Abb. 20 sind die Gaschromatogramme einer positiven Sedimentprobe und eines Standards abgebildet. Darin zeigt sich, dass der Befund an TCPP neben der Retentionszeit und des MS-Massenspektrums noch durch das charakteristische Isomerenmuster abgesichert ist.

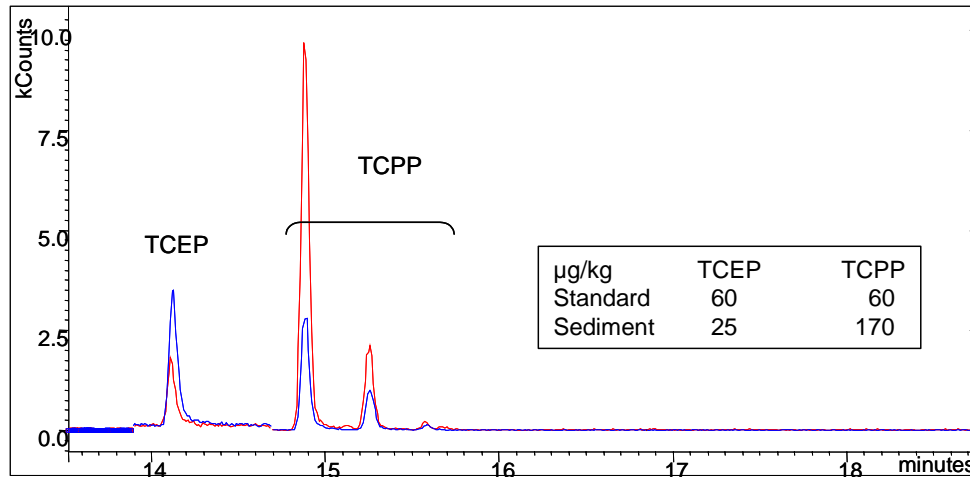


Abb. 20: Nachweis von TCEP und TCPP im Donausediment durch GC-MS

Auch TCP zeigt ein charakteristisches Isomerenmuster, wie in Abb. 21 dargestellt. Hier ist neben dem Gaschromatogrammausschnitt der 1. Fraktion mit dem positiven Befund an TCP noch das Chromatogramm aus der 2. Fraktion dargestellt. Die zwei aufgereinigten Probeneluate wurden nacheinander injiziert. In der polareren 2. Fraktion konnte, wie zu erwarten war, kein TCP detektiert werden.

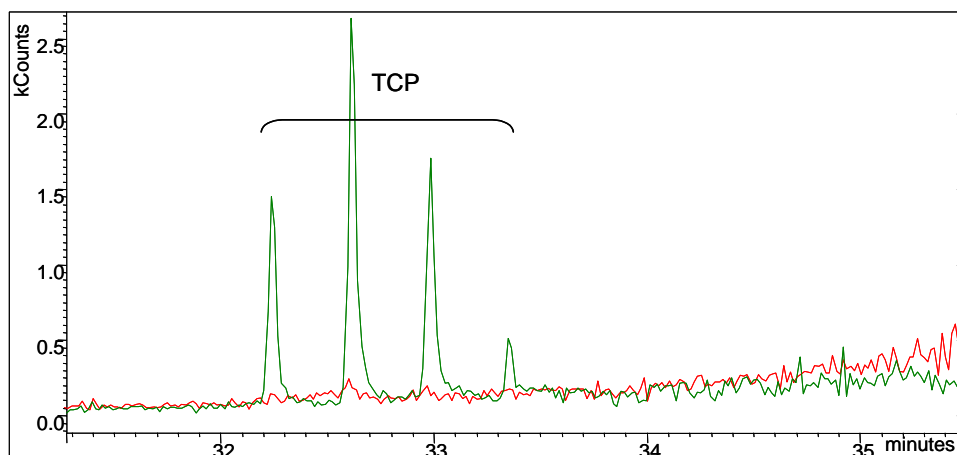


Abb. 21: Nachweis von TCP im Neckarsediment N 54 durch GC-MS, 53 µg/kg TS

Für TEHP wurden in allen Proben positive Befunde nachgewiesen. Vier der Befunde lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 20 µg/kg TS. Ein Befund fällt mit 487 µg/kg TS besonders hoch aus.

TBEP konnte in den Sedimentproben nicht nachgewiesen werden, TDCP wurde nur in einer Probe in Konzentrationen größer als die Nachweisgrenze detektiert.

Tab. 12: Konzentrationen an phosphororganischen Flammschutzmitteln in Sedimenten in $\mu\text{g}/\text{kg}$ (BG: $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ TS)

	TBP	TECP	TCPP	TDCP	TPP	TEHP	TCP
Donau 1	n.n.	n.n.	574	n.n.	24	487	n.a.
Donau 20	n.a.	25	170	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.
Donau 37	23	128	919	n.n.	116	< BG (19)	n.n.
Neckar 22	n.n.	120	874	n.n.	20	36	< BG (12)
Neckar 28	n.n.	62	879	< BG (12)	61	36	28
Neckar 36	n.n.	< BG (12)	583	n.a.	41	56	< BG (18)
Neckar 42	< BG (19)	35	402	n.n.	36	38	n.n.
Neckar 46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG (18)	n.a.	< BG (13)
Neckar 54	< BG (18)	188	1257	40	54	52	53
Rhein 39b	n.a.	n.n.	44	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Rhein 56b	n.n.	n.a.	362	n.n.	n.n.	53	n.a.
Rhein 66b	n.a.	n.n.	320	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.

n.n.: nicht nachweisbar, n.a.: nicht auswertbar, da unterhalb der Kalibrierung, BG: Bestimmungsgrenze ($20 \mu\text{g}/\text{kg}$ TS)

7.8 Nachweis von FSM im Deponiesickerwasser

In den untersuchten Deponiesickerwässern Ansbach, Backnang-Steinbach, Buchen und Billigheim wurden vor der Sickerwasseraufbereitung extrem hohe Werte für TCPP gefunden. In dem Sickerwasser der Deponie Ansbach konnten $75,7 \mu\text{g}/\text{ml}$ gemessen werden. Im Sickerwasser der Sondermülldeponie Billigheim wurden $30,0 \mu\text{g}/\text{ml}$ TCPP nachgewiesen und $5,6 \mu\text{g}/\text{ml}$ TCEP. Nach der Sickerwasseraufbereitung konnten jedoch sowohl in Backnang-Steinbach als auch in Billigheim keine Konzentrationen größer der Nachweisgrenzen detektiert werden.

Tab. 13: Konzentrationen an phosphororganischen Flammschutzmitteln in Deponiesickerwässern in $\mu\text{g}/\text{ml}$

	TBP	TECP	TCPP	TDCP	TPP	TEHP	TCP
Backnang	4,25	0,17	37,42	0,37	n.n.	n.a.	n.a.
Backnang nach Aktivkohle	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.n.
Ansbach	2,59	0,17	75,72	n.n.	n.n.	n.a.	n.n.
Billigheim	0,42	5,56	30,04	n.n.	n.n.	n.a.	n.n.
Billigheim nach Aktivkohle	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.n.
Buchen	0,77	0,19	17,51	n.n.	n.n.	n.a.	n.n.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieses Projektes wurden zehn phosphororganische Flammschutzmittel hinsichtlich ihres Auftretens in der aquatischen Umwelt in Baden-Württemberg untersucht. Es wurden 20 Kläranlagen, 11 Vorfluter, 4 Deponiesickerwässer und 3 Grundwässer beprobt, wobei zwei der Grundwässer von einem hochbelasteten Standort entnommen wurden. Die Beprobung der Kläranlagenabläufe fand annähernd flächendeckend verteilt über das Bundesland statt. Die Beprobung der Oberflächengewässer wurde vor und nach der Einleiterstelle der jeweiligen Kläranlage durchgeführt. Des Weiteren wurden Sedimente aus den Flüssen Donau, Neckar und Rhein untersucht, die im Rahmen des jährlichen Monitorings der Landesanstalt für Umweltschutz in Baden-Württemberg im Jahr 1999 genommen wurden. Vorwiegend wurden die chlororganischen Phosphorverbindungen TCEP, TCPP und TDCP in Spurenkonzentrationen gefunden. TCEP wurde teilweise in nicht unerheblichen Konzentrationen sowohl im Wasser als auch im Sediment nachgewiesen, obwohl laut Angaben der Industrie seit mehreren Jahren auf die Verwendung von TCEP verzichtet wird.

Durch die Langlebigkeit von TCEP und der Produkte, die diese Substanz beinhalten, ebenso wie durch einen eventuellen Einsatz in wenigen Produktionsstätten wird TCEP, ähnlich wie das schon seit langem verbotene Pflanzenschutzmittel Atrazin, auch in der Zukunft ein Stoff sein, der ubiquitär in Spurenkonzentrationen nachweisbar ist.

Die Anwendung und somit der allgemeine Verbrauch von phosphorhaltigen FSM wird lt. Industrieangaben in den nächsten Jahren steigen und nicht zurückgehen [Jabs, 2000]. Als Weichmacher mit Flammschutzwirkung in Kunststoffen erfolgt die Bedarfsentwicklung entsprechend der Polymere. Weltweit wächst der Verbrauch von Kunststoffen. Er stieg von 60 im Jahr 1985 auf 130 Millionen Tonnen im Jahr 1998. Für das Jahr 2005 werden 185 Millionen Tonnen geschätzt [VKE, 2000]. Durch den Ersatz der bromierten FSM durch die Phosphorsäureverbindungen und die gleichzeitige Zunahme der Informationstechnologie wird ein erheblicher Zuwachs an Phosphateestern von der Industrie erwartet.

Da einige der FSM gesundheitlich nicht unbedenklich und zudem langlebig sind, sollte man versuchen, den Eintrag dieser Stoffe in die aquatische Umwelt zu minimieren. Die Schwierigkeit liegt allerdings in der Lokalisierung der Eintragspfade für diese Verbindungen.

Bei der in letzter Zeit rege diskutierte Arzneimittelproblematik ist der Eintrag der Einzelverbindungen nicht dementsprechend diffus. Als Eintragspfad kann der Eintrag in das Abwasser über die menschlichen Ausscheidungen oder die unsachgemäße Entsorgung von Altarzneimitteln über die Toilette nachvollzogen werden. Auch beim Eintrag von Pflanzenschutzmitteln ist der Eintrag durch die Aufbringung der Pflanzenschutzmittel auf den Boden und somit über den Run-off in die Gewässer nachvollziehbar. Bei den Flammschutzmitteln ist dies nicht so leicht zu lokalisieren, da diese Verbindungen in

zahlreichen Verbrauchsgegenständen des alltäglichen Lebens eingesetzt werden, wo aber kein direkter Zusammenhang zum Eintrag in die Gewässer ersichtlich ist. Allerdings konnte an Hand der Untersuchungen gezeigt werden, dass die Konzentration der nachgewiesenen FSM vor der Einleiterstelle der Kläranlage in den Vorfluter geringer sind als nach der Einleitung, was auf einen Eintrag dieser Substanzen in die Oberflächengewässer über den Ablauf der Kläranlage schließen lässt. In der Arbeit von *Prösch u. a.* [Prösch, Puchert u.a., 2000] wird ein Eintrag von TCEP und TCPP über Waschlaugen in das kommunale Abwasser vermutet.

Kein eindeutiger Zusammenhang konnte jedoch, mit Ausnahme von TBEP, zwischen den nachgewiesenen Konzentrationen und der Größe der Anlage, der Reinigungsverfahren bzw. den Einleitern in die Kläranlage festgestellt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass es sich bei den hier aufgeführten Untersuchungen um Einzelbeprobungen der Wässer und Sedimente handelt, wodurch zwar die Aussage des ubiquitären Auftretens einzelner phosphororganischen Flammenschutzmittel in Spurenkonzentrationen in den Sedimenten, Oberflächen- und Abwässern unabhängig von den oben erwähnten Parametern gemacht werden kann, dass aber für weitere Aussagen noch Einzeluntersuchungen über einen längeren Zeitraum notwendig sind.

Besonders beachtenswert sind die verhältnismäßig hohen Konzentrationen an TCPP im Sediment von Rhein, Donau und Neckar. Dies zeigt, dass es zu einer Anreicherung dieser Verbindung im Sediment kommt.

Konzentrationen im mg/l-Bereich wurden für TCPP im Deponiesickerwasser gefunden. Eine Belastung der nachgeschalteten kommunalen Kläranlage und letztendlich des Oberflächengewässers kann hier nur ausgeschlossen werden, wenn das Deponiesickerwasser entsprechend aufgearbeitet wird.

Die ökotoxikologische Relevanz des Nachweis der einzelnen Flammenschutzmittel in der aquatischen Umwelt ist noch nicht ausreichend geklärt. Somit besteht weiterhin erheblicher Forschungsbedarf, zumal gerade der Verbrauch an TCPP in den nächsten Jahren noch zunehmen wird. Die Datenlage zu TCPP im Sediment ist bei weitem nicht ausreichend. Daher sollten die hier begonnenen Untersuchungen durch Mehrfach- und flächendeckendere Beprobungen vor allem für die halogenhaltigen phosphororganischen Flammenschutzmittel fortgesetzt und erweitert werden.

9 Literatur

- Ahrens, V. D. (1978): A water extractable toxic compound in vinyl upholstery fabric. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **20**, 418-422.
- BIA (1999): Gefahrstoffinformation zu Tris(2-chorethylphosphat). ZVG-Nr. 18740 Sankt Augustin, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit.
- BIA-Report: Gefahrstoffliste 1998. HVBG, Sankt Augustin 1998.
- Brauch, H.-J. u. Kühn, W. (1988): Organische Spurenstoffe im Rhein und bei der Trinkwasseraufbereitung. *Wasser-Abwasser* **129**, 37-44.
- Camel, V., Tambuté, A. u. Caude, M. (1995): Influence of ageing on the supercritical fluid extraction of pollutants in soils. *J. Chromatogr. A.* **693**, 101-111 (1995).
- Carlson, H., Nilsson, U., Becker, G. u. Östman, C. (1997): Organophosphate Ester Flame Retardants and Plasticizers in the Indoor Environment: Analytical Methodology and Occurrence. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2931-2936.
- Davenport, R.E., Fink, U., Ishikawa, Y. (1999): Flame retardants. Marktstudie. SRI International.
- David, M. D.Seiber, J. N. (1996): Comparison of extraction techniques, including supercritical fluid, high-pressure solvent and soxhlet for organophosphorus hydraulic fluids from soil. *Anal. Chem.* **68**, 3038-3044.
- DEV Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Wiley-VCH, Beuth Verlag, 48. Lieferung, Berlin-Wien-Zürich (2000).
- Fooker, C., Gühr, R., Häckl, M.Seel, P. (1997): Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe - Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLFU 233, S. 189, Wiesbaden.
- Friedle, A. (1999): Umweltmonitoring organisch substituierter Trisphosphate. Umed Info, Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg, **8**, S. 59-63.
- Geus, d. H., Zegers, B. N., Lingeman, H.Brinkman, A. T. (1994): Determination of trialkyl and triarylphosphates in sediment using microwave extraction and packed-capillary supercritical fluid chromatography. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **56**, 119-132.
- Gomez-Belinchon, J. I., Grimalt, J. O.Albaiges, J. (1988): Analysis and persistence of tributyl phosphates in riverine and marine coastal waters. *Chemosphere* **17**, 2189-97.

- Hansch, C., Leo, A., Hoekmann, D. (1995): Exploring QSAR. Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. DC: American Chemical Society, Washington.
- Industrie, Berufsgenossenschaft der chemischen (1995): Toxikologische Bewertung: Tris (2-chlorethyl)-phosphat Nr.33. Programm zur Verhütung von Gesundheitsschädigungen durch Arbeitsstoffe.
- Ingerowski, G., Friedle, A., Thumulla, J., Sagunski, H. (1997): Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat als Flammenschutzmittel und Weichmacher im Wohninnenraum: Vorkommen und Risikoabschätzung. *Umweltmed. Forsch. Prax* **2**, 233-235.
- Ishikawa, S., Taketomi, M. u. Shinohara, R. (1985): Determination of trialkyl and triaryl phosphates in environmental samples. *Water Res.* **19**, 119-125
- Jabs, G. (2000): Anwendungen organischer Phosphorsäureester als Flammenschutzmittel in Polymeren. Tagung: Kunststoffe, Brandschutz und Flammenschutzmittel, Würzburg.
- Kienhuis, P. G. M., Geerdink, R. B., Sijpersma, A. (1996): Confirmation of a broad range of polar pollutants in surface water by liquid chromatography-thermospray-tandem mass spectrometry. *Anal. Methods Instrum.* **2**, 236-246.
- Kölle, W., Sontheimer, H. u. Stieglitz, L. (1975): Eignungsprüfung von Wasserwerks-Aktivkohle anhand ihrer Adsorptionseigenschaften für organische Chlorverbindungen. *Vom Wasser* **44**, 203-217.
- Kubo, M., Miyoshi, M., Nishioka, N., Tukamoto, T., Masui, T. (1999): Basic research on the investigation methods for pollution by chemical substances. VII. Analysis of compound plastic substances. *Kagawa-ken Kankyo Kenkyu Senta Shoho* **22**, 17-21.
- Kuhlmann, B. (1991): Auftreten und Verhalten von Triarylphosphaten und Triarylalkylphosphaten in Gewässern Dortmund, Institut für Wasserforschung GmbH Dortmund und der Dortmunder Stadtwerke AG.
- LeBel, G. L., Williams, D. T. u. Benoit, F. M. (1981): Gaschromatographic determination of trialkyl/aryl phosphates in drinking water, following isolation using macroporous resin. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **64**, 991-998.
- Möhle, E. (2000): Identifizierung schwer abbaubarer Stickstoffverbindungen im kommunalen Abwasser. Oldenbourg Industrieverlag GmbH, 155, S. 175, München.
- Muir, D. C. G., Grift, N. P., Solomon, J. (1980): Determination of several triarylphosphates in fish and sediment samples. *Can. Plains Proc.* **9**, 1-12.
- Prösch, J., Puchert, W., Gluschke, M. (2000): Vorkommen von Chloralkylphosphaten in den Abläufen kommunaler Kläranlagen des deutschen Ostsee-Einzugsgebietes. *Vom Wasser* **95**, 87-96.

Römpps-Chemie-Lexikon (1995), Georg Thieme Verlag Stuttgart.

Sagunski, H., Ingerowski, G., Mattulat, A. u. Scheutwinkel, M. (1997): Tris(2-chloroethyl)-phosphate. Umweltmed. Forsch. Prax. 2, 185-192.

Scott, B. F., Sverko, E. Maguire, R. J. (1996): Determination of benzothiazole and alkylphosphates in water samples from the Great Lakes drainage basin by gas chromatography/atomic emission. Water Qual. Res. J. Can. **31**, 341-360.

VKE Verband Kunststoffherzeugende Industrie e.V. (2000): Economic Data and Graphics Regarding Plastics. Frankfurt.

Weißer, M., Klute, R. Hahn, H. H. (1992): Untersuchungen zur Belastung kommunaler Klärschlämme durch organische Schadstoffe. BMFT, Karlsruhe.

Williams, D. T., Nestmann, E. R., LeBel, G. L., Frank, M. Otson, B. (1982): Determination of mutagenic potential and organic conatminants of great lakes drinking water. Chemosphere **11**, 263-276.

Yasuhara, A. (1994): Determination of tris(2-chloroethyl) phosphate in leachates from landfills by capillary gas chromatography using flame photometric detection. J. Chromatogr., A **684**, 366-9.

10 Anhang

10.1 MS-MS-Spektren und Gaschromatogramme

MS-MS-Spektren und Gaschromatogramme der untersuchten phosphororganischen Flammschutzmittel mit Ausnahme von TBEP. Die Reihenfolge der Abbildungen erfolgt entsprechend den Retentionszeiten im Gaschromatogramm.

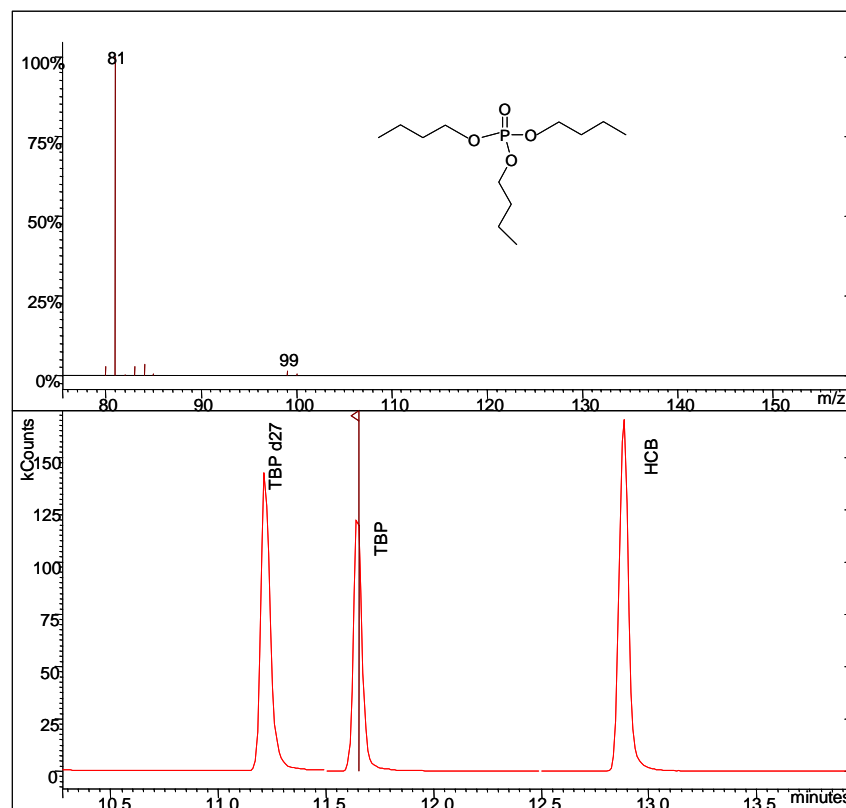


Abb. 22: MS-MS-Spektrum und Gashromatogramm von Tributylphosphat

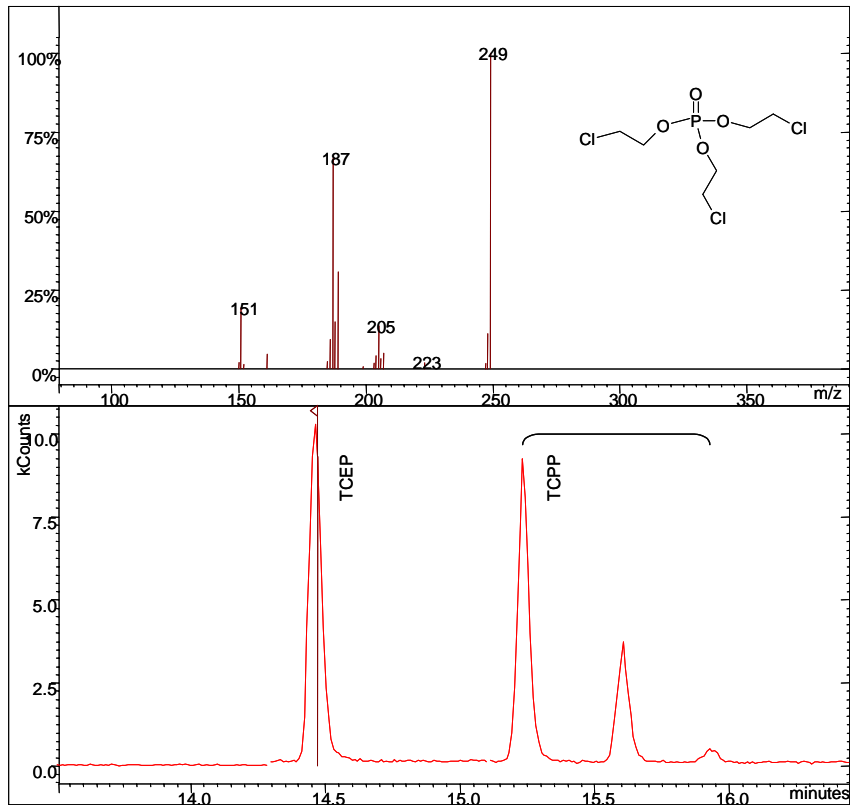


Abb. 23: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Trischlorethylphosphat

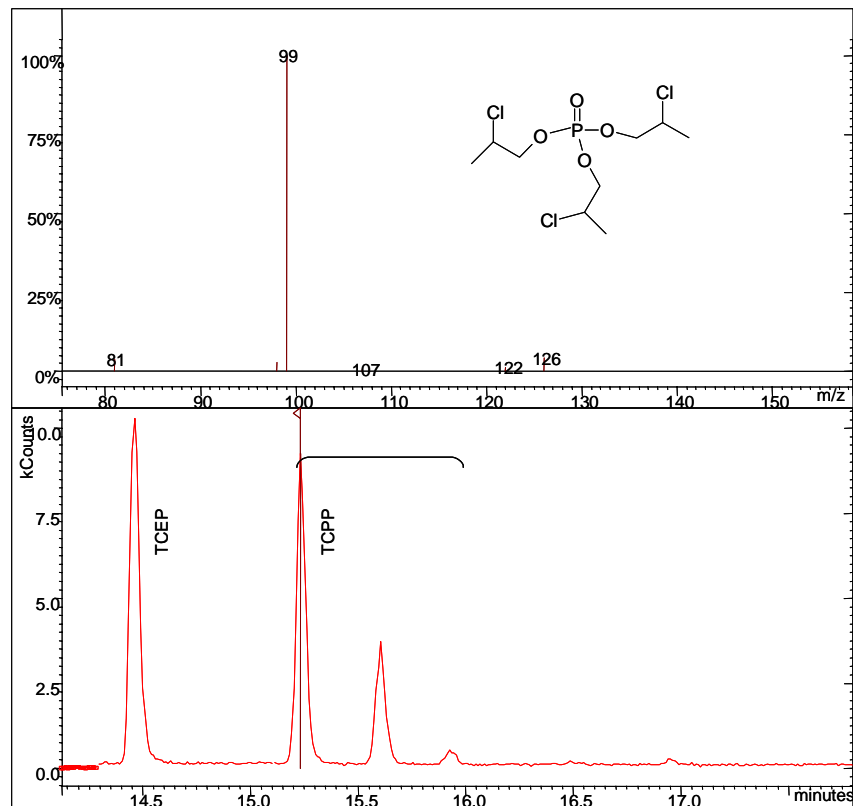


Abb. 24: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Tris (2-chloro-1-methyl-ethyl)-phosphat

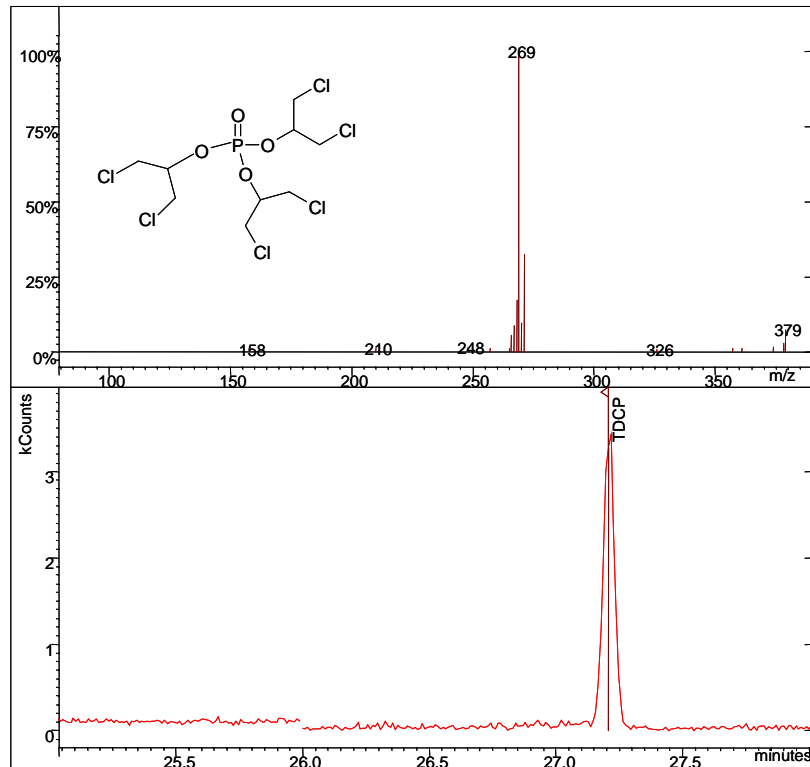


Abb. 25: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Tris (2-chloro-1-(chloromethyl)-ethyl)-phosphat

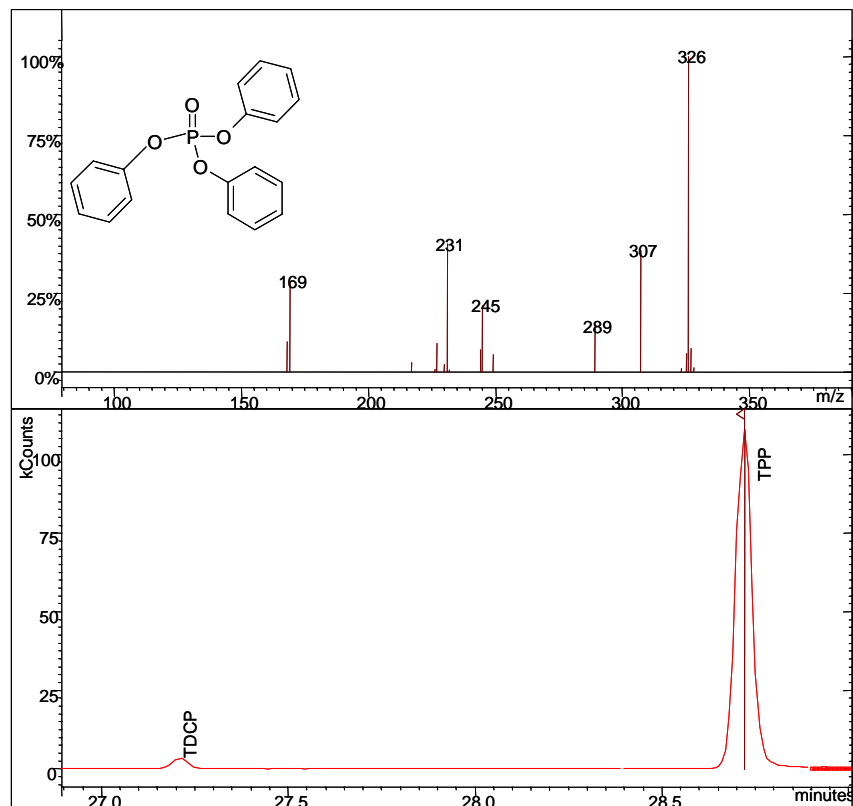


Abb. 26: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Triphenylphosphat

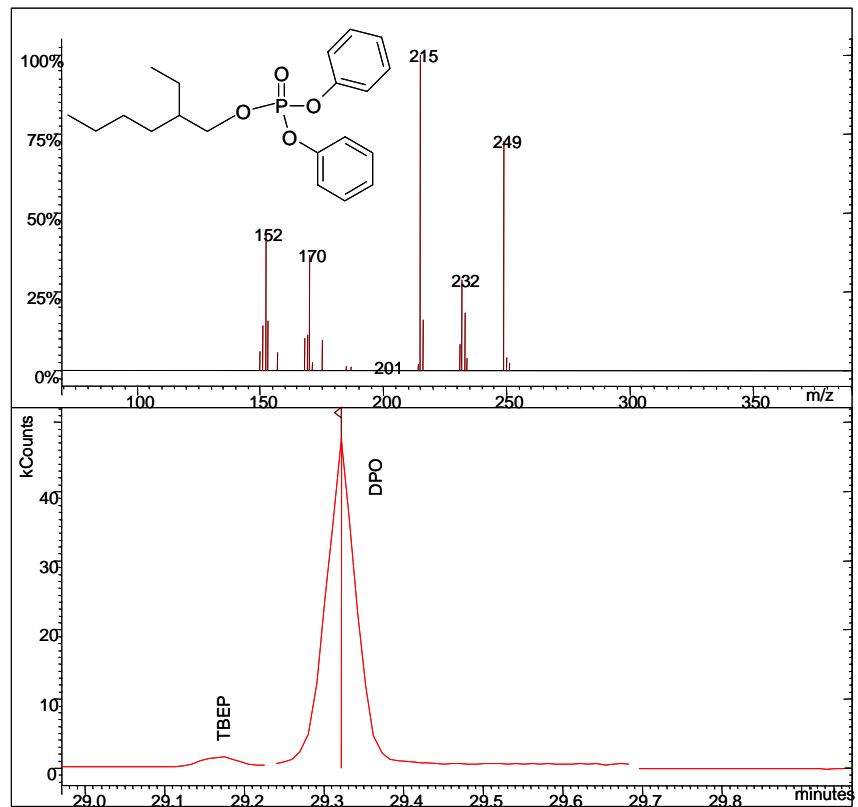


Abb. 27: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Diphenyloctylphosphat

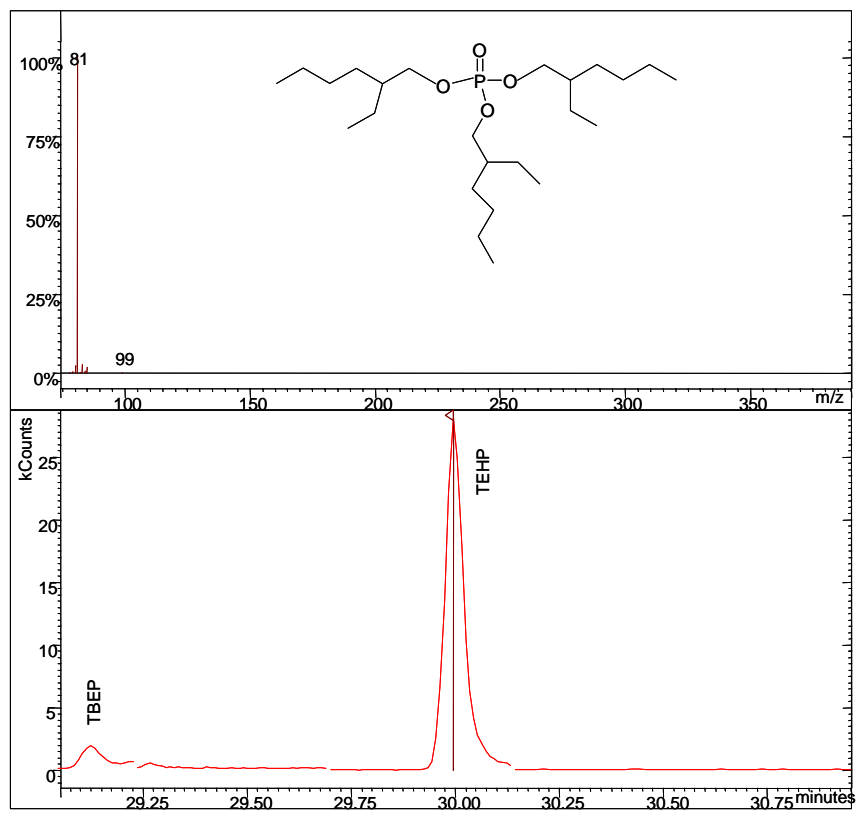


Abb. 28: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Tris-2-ethylhexylphosphat

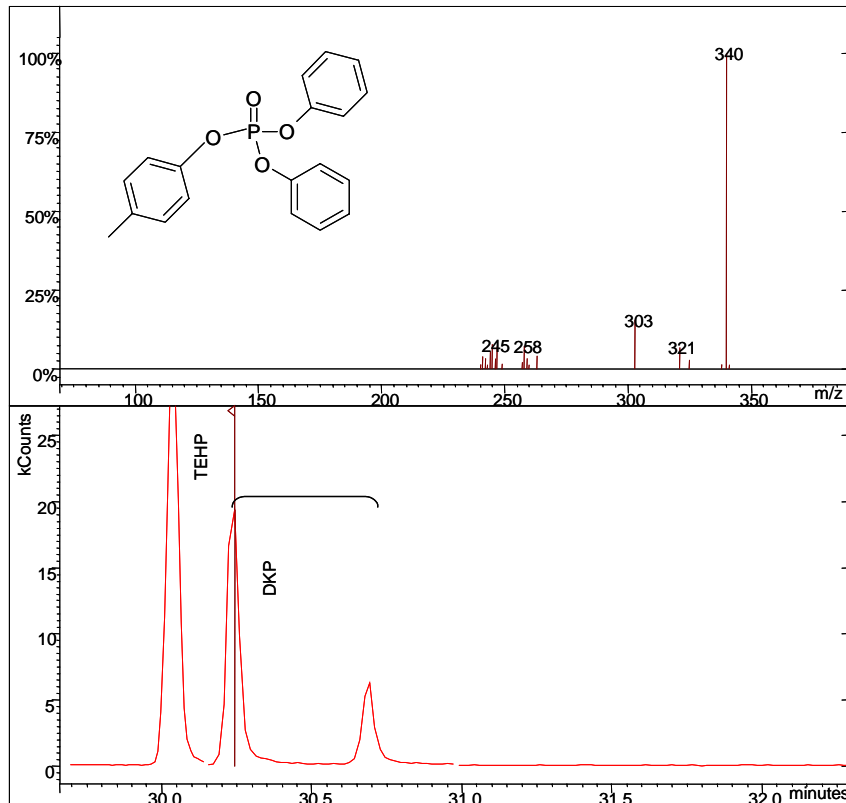


Abb. 29: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Diphenylkresylphosphat

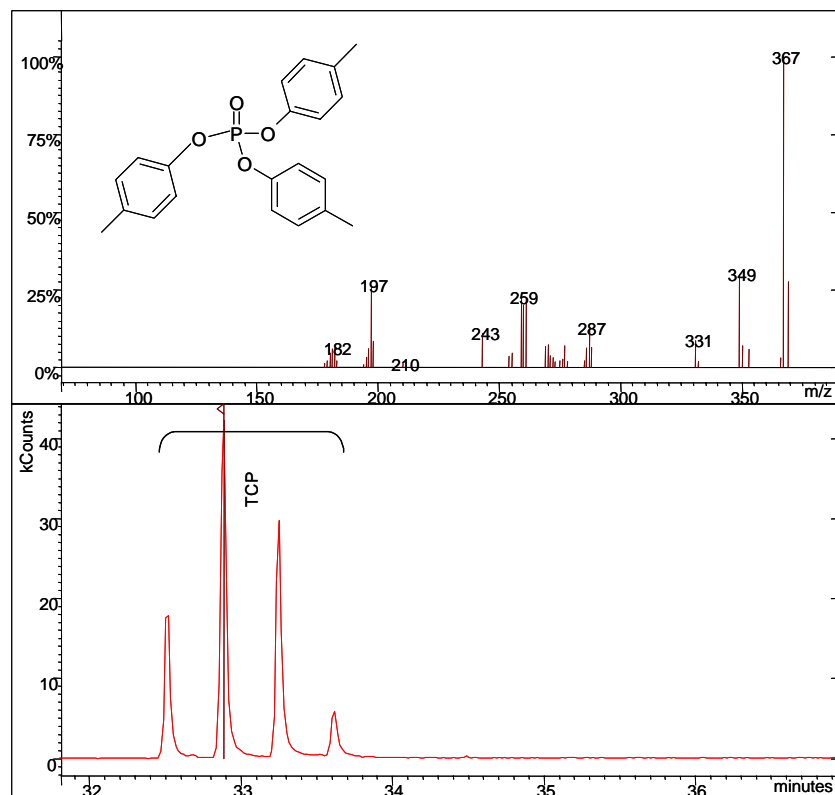


Abb. 30: MS-MS-Spektrum und Gaschromatogramm von Trikresylphosphat