

Monitoring von bromierten Flammschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen in Baden-Württemberg
Projekt BWPLUS 99011

B. Kuch, W. Körner, H.Hagenmaier
Universität Tübingen, Institut für Organische Chemie

1. Kurzbeschreibung der Forschungsergebnisse

Im Rahmen der Monitoringstudie wurden bestehende spurenanalytische Methoden zur Bestimmung von polybromierten Diphenylethern (PBDE) und Tetrabrombisphenol A (TBBPA) in wässrigen und festen Proben kombiniert und erweitert und auf Proben von Fließgewässern, Sedimenten, Kläranlagenzuläufen und -abläufen sowie Klärschlämmen angewendet. Die Zu- und Abläufe waren größtenteils Tagesmischproben, während bei den Vorflutern Stichproben gezogen wurden; die Probenahme erfolgte zusammen mit den Sedimenten in einer Entfernung von etwa 500 m ober- und unterhalb der Kläranlagen.

Für die Extraktion bewährte sich bei den wässrigen Proben die Flüssig/Flüssig-Extraktion mit einem Mikroseparator, bei den festen, gefriergetrockneten Proben ergab eine 24-stündige Soxhletextraktion die besten Wiederfindungsraten. Die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Analyten sind der Ansatzpunkt für die weitere Aufarbeitung, die für die PBDE und TBBPA aus einem Probenextrakt erfolgt. TBBPA wird durch Ausschütteln mit wässriger Kaliumhydroxidlösung isoliert und mit Dimethylsulfat derivatisiert, während die unpolaren PBDE in den organischen Phasen verbleiben. Bei Fließgewässerproben können die gewonnenen Extrakte nach Einengen direkt der GC/MS-Analytik zugeführt werden. Für Kläranlagenabläufe sind weitere chemische und säulenchromatographische Reinigungsschritte empfehlenswert, für die schwierigeren Matrices zur Gewährleistung akzeptabler Wiederfindungsraten unabdingbar. Für die Aufreinigung der PBDE-Extrakte sind der Dioxinanalytik entlehnte Verfahren mit einer Schwefelsäure- bzw. Kieselgel/Schwefelsäurebehandlung und nachfolgender Säulenchromatographie (basisches Aluminiumoxid) mit Lösungsmittelgemischen unterschiedlicher Polaritäten sehr geeignet. Prinzipiell können diese Reinigungsschritte mit Wiederfindungsraten von bestenfalls 80 % auch auf das derivatisierte TBBPA angewendet werden; geringere Verluste sind bei der Verwendung von Kieselgelsäulen und Verzicht auf die vorangehende Schwefelsäurebehandlung zu beobachten. Die Quantifizierung der Verbindungen erfolgt durch externe Kalibrierung mit Standardlösungen (PBDE-Mix, TBBPA-dimethylether) im Abgleich mit einem inneren Standard (PCB-209*). Die Nachweisgrenzen (3facher Wert der Standardabweichung des Grundrauschens) reichten bei wässrigen Proben von <0,2 ng/L für niederbromierte PBDE und TBBPA bis zu 4 ng/L für Dekabromdiphenylether.

Die geringe Wasserlöslichkeit der PBDE und die mit dem Bromierungsgrad zunehmende Lipophilie ließen erwarten, dass sie überwiegend in Partikelphasen angereichert werden und zusätzlich vom Bromierungsgrad abhängige Verteilungen der Einzelverbindungen zwischen wässrigen und festen Phasen vorliegen. Insgesamt wurden 19 Kläranlagenabläufe, 15 Vorfluter vor und nach der Kläranlage, 16 Sedimente und Klärschlämme aus 8 Kläranlagen untersucht. Die Größen der Kläranlagen unterschiedlicher technischer Ausstattungen reichten hierbei von unter 10000 bis 700000 Einwohnergleichwerten.

Bei drei Vierteln der Fließgewässerproben konnten PBDE nachgewiesen werden. Erwartungsgemäß handelte es sich aber um geringe Konzentrationen von unterhalb der Bestimmungsgrenze bis maximal 0,71 ng/L (im Mittel etwa 0,2 ng/L). Dahingegen enthielten alle untersuchten Sedimente PBDE in einem Bereich von der Bestimmungsgrenze bis max. 29,7 µg/kg Trockengewicht (im Mittel ca. 5 µg/kg); die niedrigsten Werte wurden bei direkt aus dem Quellbereich der Flüssen Lauter und Echaz entnommenen Proben gemessen.

Bei 15 von insgesamt 19 untersuchten Kläranlagenabläufen konnten im Mittel 0,6 ng/L PBDE nachgewiesen werden. In den untersuchten Klärschlämmen sind PBDE in Konzentrationen zwischen 100 µg/kg und 300 µg/kg Trockengewicht (Mittelwert 162 µg/kg) enthalten. Diese Werte zeigen deutlich die Anreicherung der PBDE in den Festphasen. Dies bestätigte sich auch bei der getrennten Analyse der wässrigen und der festen Phase von 4 Kläranlagenzuläufen: im Mittel waren 2-3 % der PBDE (Mittelwert 0,6 ng/L) in der wässrigen Phase, 97-98 % in den Schwebstoffen adsorbiert (Mittelwert 35,5 µg/kg Trockengewicht) nachzuweisen.

Neben der Anreicherung an die Festphasen bestätigte sich auch die vom Bromierungsgrad abhängige Verteilung der PBDE. In den wässrigen Phasen dominiert der Tetrabromdiphenylether BDE-47, in den Festphasen sind Verschiebungen zu den höheren Bromierungsgraden erkennbar. Dies wird besonders deutlich bei den Klärschlämmen; hier liegt das Maximum im Mittel bei den Pentabromdiphenylethern und auch höherbromierte Kongenere sind vertreten. Die in den Klärschlämmen vorliegenden Isomerenverteilungen weisen Ähnlichkeiten mit der technischen Pentabromdiphenylethermischung auf und sind durch die dominierenden BDE-99, BDE-100 und BDE-47 gekennzeichnet. Dekabromdiphenylether konnte nur in einem Klärschlamm mit industriellen Einleitungen in hohen Konzentrationen nachgewiesen werden.

Insgesamt lagen die Konzentrationen der PBDE innerhalb der verschiedenen Matrices in vergleichbaren Größenordnungen. Bei TBBPA hingegen waren größere Schwankungen zwischen den einzelnen Proben festzustellen, die eher auf punktuelle Belastungen hinweisen. Konnte TBBPA in den Fließgewässern nachgewiesen werden, war es grundsätzlich vor und nach den Kläranlagen in vergleichbaren Konzentrationen vorhanden, wobei hier bis zu 20 ng/L gemessen wurden. In 12 von 18 Sedimenten war TBBPA vorhanden, wobei insgesamt im Gegensatz zu den PBDE eine Anreicherung in den wässrigen Phasen festzustellen war. Die Kläranlagenabläufe enthielten im Mittel 3,1 ng/L; dieser Wert setzt sich aber hauptsächlich aus zwei Konzentrationsspitzen zusammen, die mit einiger Wahrscheinlichkeit im Zusammenhang mit dort angesiedelter Autozubehör- bzw. Textilindustrie zu sehen sind. Alle untersuchten Klärschlämme enthielten TBBPA in einem Konzentrationsbereich von unterhalb der Bestimmungsgrenze bis max. 34 µg/kg Trockengewicht; die

Streubreite ist ebenfalls als Indiz für den punktuellen Eintrag dieser Verbindung zu werten. In den Kläranlagenzuläufen war TBBPA nur in den Filtraten nachzuweisen, auch hier in einem großen Intervall von 1 ng/L bis zu 17 ng/L.

Der Dimethylether von TBBPA (TBBPA-OMe₂) soll durch mikrobielle, anaerobe Methylierung gebildet werden, wird aber inzwischen auch in größerem Ausmaß als additives Flammschutzmittel eingesetzt. Er konnte nur in einzelnen Fließgewässern und Sedimenten in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Bei den Kläranlagenabläufen waren z.T. höhere Konzentrationen festzustellen (bis max. 1,5 ng/L), dies aber im wesentlichen parallel zu punktuellen TBBPA-Konzentrationspitzen. Das Gleiche gilt für die untersuchten Klärschlämme: dies ist als Indiz dafür zu werten, dass ein Teil des TBBPA tatsächlich unter anaeroben Bedingungen während des Klärprozesses methyliert wird, zumal in keinem der untersuchten Zuläufe TBBPA-OMe₂ nachgewiesen werden konnte. Der bei einer solchen Methylierung als Zwischenprodukt zu erwartende Monomethylether konnte in keiner Probe gefunden werden.

Zwei untersuchte Deponiesickerwässer, die sich in einem Fall aus drei einzeln bestimmbar Grubenwässern zusammensetzten und in beiden Fällen einer Kläranlage zugeführt werden, enthielten die höchsten in wässrigen Proben bestimmten Konzentrationen an PBDE und vor allem TBBPA. Hier konnten über 16 ng/L PBDE, maximal 220 ng/L TBBPA und 40 ng/L TBBPA-OMe₂ nachgewiesen werden. Der geringe Eintrag von etwa 10 - 20 Kubikmeter/Tag kann aber bei einem täglichen Gesamtzufluss von etwa 100000 Kubikmetern zumindest bei der untersuchten Kläranlage nur einen Bruchteil der dort gemessenen Konzentrationen bedingen.

Ein Hinweis auf PBDE/TBBPA-Eintragsquellen ergibt die stichprobenartig durchgeführte Untersuchung von Toilettenpapieren, die einen nicht unwesentlichen Beitrag zur Schwebstofffracht häusliche Abwässer einbringen. Hierbei konnten bei einem Recyclingpapier 25 µg/kg PBDE und 180 µg/kg TBBPA, in der Papphülle 27 µg/kg PBDE und 670 µg/kg TBBPA nachgewiesen werden, während ein gebleichtes Toilettenpapier 8,2 µg/kg PBDE und TBBPA unter der Bestimmungsgrenze enthielt.

2. Fortschritte

Im Rahmen der Monitoringstudie konnte eine spurenanalytische Methode zur Quantifizierung von PBDE und TBBPA in schwierigen Matrices wie Klärschlämmen validiert und etabliert werden. Die erhaltenen Daten ergänzen und erweitern die Kenntnis zum Verbleib bromierter Flammschutzmittel in der Umwelt, der bis jetzt in Baden-Württemberg, aber auch in anderen Bundesländern nur vereinzelt an Klärschlämmen untersucht wurde. Bei der Quantifizierung in Fließgewässern handelt es sich unseres Wissens nach um die erste Untersuchung, die durchgeführt wurde.

Sowohl die im Verlauf des Projektes gemessenen Konzentrationen der PBDE und TBBPA entsprechen den Werten ausländischer Untersuchungen in Klärschlämmen und Sedimenten. Im Vergleich mit 1992 in unserem Institut ermittelten PBDE-Konzentrationen in Klärschlämmen lassen sich wie bei ausländischen retrospektiven Messungen auffällige Zunahmen der Konzentrationen feststellen.

Die Ergebnisse geben Anlass zu folgenden Interpretationen:

-PBDE sind in einem relativ homogenen Konzentrationsbereich in Umweltproben aus Baden-Württemberg enthalten, wobei aufgrund der hohen Lipophilie der Verbindungen eine Anreicherung in festen Phasen wie Sedimenten und Klärschlämmen erfolgt. Der Eintrag in die Kläranlagen erfolgt in partikelgebundener Form über die Zuläufe. Die Konzentrationen in den Abläufen entsprechen den Gehalten der wässrigen Phasen der Zuläufe. Die Klärprozesse eliminieren also im Wesentlichen nur die an Partikel gebundenen PBDE aus dem Abwasser. Dies bestätigte sich auch durch die Analyse von Prozessschlamm einiger Kläranlagen: hier konnte bezogen auf das Trockengewicht kein nennenswerter Abbau festgestellt werden.

Sowohl bei Zu- und Abläufen als auch bei den untersuchten Klärschlämmen können keine Aussagen über Abhängigkeiten des PBDE-Gehaltes von der Größe der Kläranlagen oder vom Charakter der Umgebung gemacht werden. Höhere Konzentrationen in einigen Abläufen gehen immer einher mit einer erhöhten organischen Beifracht (Detergentien, Fettsäuren, Alkane usw.). Damit scheint der durch Kläranlagen verursachte Eintrag in die Umwelt in erster Linie von der technischen Ausstattung und damit der Effizienz der Klärprozesse abzuhängen.

- Der Eintrag von TBBPA in die Umwelt scheint nicht wie bei den PBDE durch diffuse Auslaugungs- oder Verdunstungsprozesse verursacht zu werden, sondern ist eher die Folge von punktuellen Einleitungen aus industriellen Prozessen. Unter Umständen wird ein Teil des in Klärschlämmen und Abläufen nachzuweisenden TBBPA analog zum Nonylphenol erst während der Klärprozesse gebildet. Hierfür kommen Spaltungsreaktionen an polymeren Abrieben oder additiv verwendeten TBBPA-Derivaten wie Glycid- oder Dibrompropylethern in Frage.

3. Empfehlungen

-Obwohl die Verwendung niederbromierter FSM-Mischungen stagniert, steigen die in der Umwelt gemessenen Konzentrationen dieser Verbindungen. Mit großer Wahrscheinlichkeit stellen die nachzuweisenden Verteilungen umweltstabile, chemische oder photochemische Abbauprodukte des Dekabromdiphenylethers (BDE-209) dar. Diese Zuordnung von BDE-209 als mögliche Quelle der niederbromierten PBDE wird von der Industrie abgelehnt; eine eingehende Überprüfung der Vermutung ist unserer Meinung nach unabdingbar, da BDE-209 in immer größeren Mengen eingesetzt wird. Zu diesem Zweck durchgeführte Abbauuntersuchungen sollten ebenfalls unterschiedliche Eintragsquellen und Auslaugungs- bzw. Verdunstungseffekte an eingesetzten, FSM-haltigen Produkten berücksichtigen.

-Die bei der Monitoringstudie erhaltenen Daten belegen die Präsenz der PBDE in der Umwelt, weitergehende Untersuchungen sollten aber auf die toxikologisch sehr relevanten Abbauprodukte (Hydroxy-PBDE) erweitert werden.

-Es besteht grundsätzlich der Bedarf zur weiteren Untersuchung von Umweltproben, wobei hier insbesondere retrospektive Messungen unter Rückgriff auf Probenbanken, wie bei den in jüngerer Zeit erfolgten Untersuchungen von Humanmilch in Deutschland, durchgeführt werden sollten.

-Die Anreicherung der PBDE in Klärschlämmen bedeutet keinesfalls eine Entfernung der Verbindungen aus der Umwelt, wenn man dem Umstand Rechnung trägt, dass über ein Drittel der in Deutschland anfallenden Klärschlämme in der Landwirtschaft eingetragen werden. Erweiterte Untersuchungen von Klär- und Prozessschlämmen sollten die Umweltverfügbarkeit der Substanzen in ausgebrachten Klärschlämmen beinhalten. Das Potential der PBDE zur Bildung von polybromierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen während der Verbrennung oder Pyrolyse, einer weiteren Entsorgungsmöglichkeit für die anfallenden Klärschlämme, sollte ebenfalls überprüft werden.

-Die eher diffuse Quellencharakteristik der PBDE und das aufgrund der hohen Lipophilie der Verbindungen gegebene Potential zur Bioakkumulierbarkeit lässt den Bedarf zur Bestimmung tierischer Proben erkennen. Hierbei sollten neben der aquatischen Fauna insbesondere tierische, der menschlichen Ernährung dienende Produkte einbezogen werden, da im Ausland durchgeführte Untersuchungen an Humanblut auf einen Zusammenhang zwischen ermittelten PBDE-Konzentrationen und verstärktem Konsum belasteter Fische hindeuten.