

Polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) in Textilien

Michael Horstmann, Michael S. McLachlan

Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth

Universitätsstr. 30, D-95440 Bayreuth

Zusammenfassung

In neuen Textilwaren konnten bis zu 295ng/g PCDD/F (oder 370pg TE/g) nachgewiesen werden. Es ergaben sich Hinweise auf die Verwendung von mit PCDD/F verunreinigtem Pentachlorphenol (PCP) als Quelle für die PCDD/F-Textilbelastung. PCP wurde noch in einer 1993 gekauften Textilprobe nachgewiesen. PCDD/F-Belastungen durch einzelne Veredelungsprozesse z.B. Färbung sind nicht auszuschließen.

Ein PCDD/F-Transfer von Textilfasern in Waschlaugen trägt zu einer erheblichen PCDD/F-Belastung von Klärschlämmen bei. Außerdem gelangen PCDD/F aus kontaminierten Textilien beim Tragen auf die Hautoberfläche. Von dort verteilen sich die PCDD/F auf andere Textilien oder werden bei der Körperwäsche in das Abwasser und somit auch in Kläranlagen freigesetzt.

Einleitung

Polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) sind persistente und hochlipophile Verbindungen [1], die in verschiedenen organischen Kompartimenten zur Akkumulation neigen. Die hohe akute Toxizität einiger PCDD/F-Kongenere führte zu umfangreichen Untersuchungen über die Entstehung und Verbreitung dieser Stoffgruppe [2].

Im Rahmen der Untersuchung von PCDD/F in Klärschlämmen konnte gezeigt werden, daß PCDD/F-Frachten in häuslichen Abwässern erheblich zur Klärschlammbelastung in kommunalen Kläranlagen beitragen [3,4]. Als eine wichtige PCDD/F-Quelle im häuslichen Bereich wurden Textilien identifiziert, die bei normalen Haushaltswäschen einen Teil ihrer PCDD/F-Kontamination in die Lauge und somit ins Abwasser abgeben.

Analytik

Die Textilproben wurden mit der Schere zerkleinert und ohne weitere Vorbereitung jeweils 16-20 h in einer Soxhletanlage mit 400-1500 ml Toluol (plus Aufarbeitungsstandard) je nach Probenmenge extrahiert. Der auf 2ml eingeeengte Soxhletextrakt wurde zur Reinigung und Fraktionierung auf verschiedene Chromatographiesäulen aufgegeben [5]. Nach der Zugabe eines Wiederfindungsstandards wurde die Probe bis zur Trockene in 100 µl-Vials eingeeengt und für die PCDD/F-Messung mit 15-20 µl Toluol aufgefüllt.

Die PCDD/F-Messungen wurden an einem HP-5890II Gaschromatographen (HRGC), der mit einem doppelt-fokussierenden VG-AUTOSPEC ULTIMA Massenspektrometer (HRMS) gekoppelt war, durchgeführt. Die Quantifizierung erfolgte über isotopenmarkierte PCDD/F-Standardsubstanzen, die vor der Extraktion auf die Probe gegeben wurden.

Ergebnisse

Eine Untersuchung verschiedener Textilien (vorrangig Baumwollprodukte, teilweise gefärbt) ergab für die Cl₈DD-Belastung einen Konzentrationsbereich von mehr als 5 Größenordnungen von weniger als 10 pg/g bis über 100000 pg/g (Abb. 1). Cl₈DD ist das dominierende PCDD/F-Kongener der gefundenen Textilbelastung und kann daher als Leitsubstanz für die PCDD/F-Belastung verwendet werden (Abb. 2a). Die PCDD/F-Konzentrationen lagen nur in einigen Textilproben relativ hoch, der Großteil der untersuchten Textilien war gering belastet (<100 pg/g ΣPCDD/F). Die durchschnittliche Belastung der beprobten Textilien lag bei 14000 pg/g ΣPCDD/F, ein Wert, der ohne weiteres die gefundenen PCDD/F-Mengen in Waschlaugen [3] und häuslichen Abwässern [3] verursachen kann, auch wenn nur ein geringer Teil dieser Substanzen bei einem Waschgang von den Textilien ausgewaschen wird.

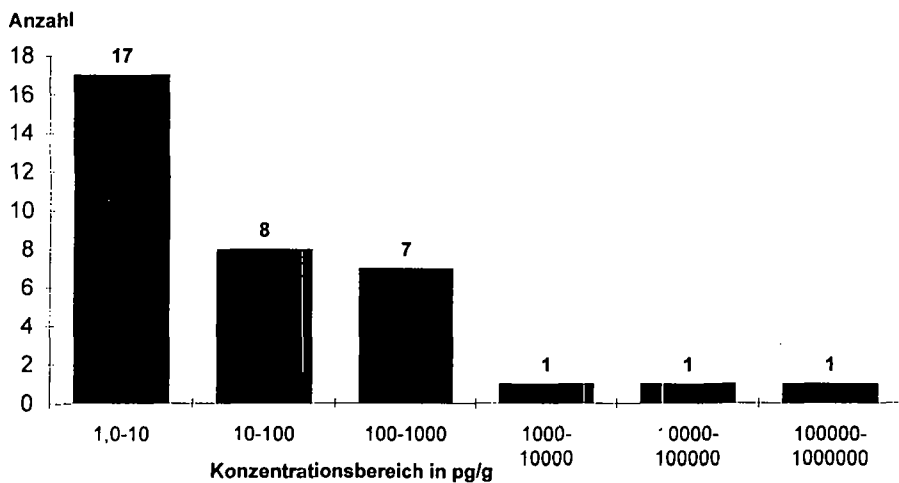


Abb. 1: Häufigkeitsverteilung der Cl₈DD-Belastung in untersuchten Textilwaren

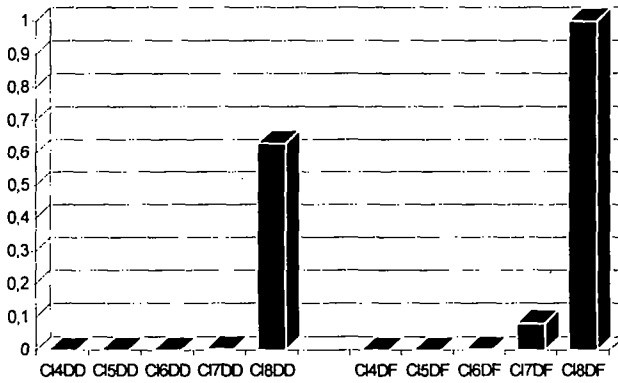
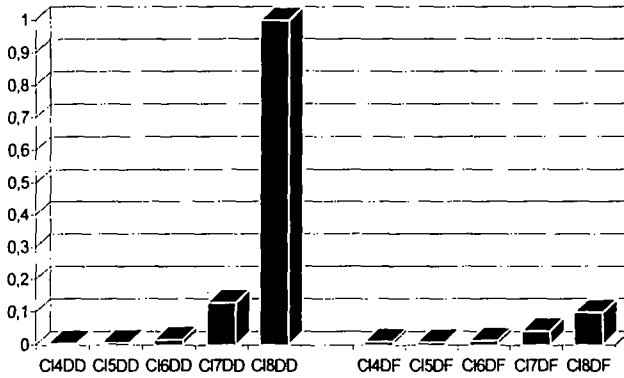
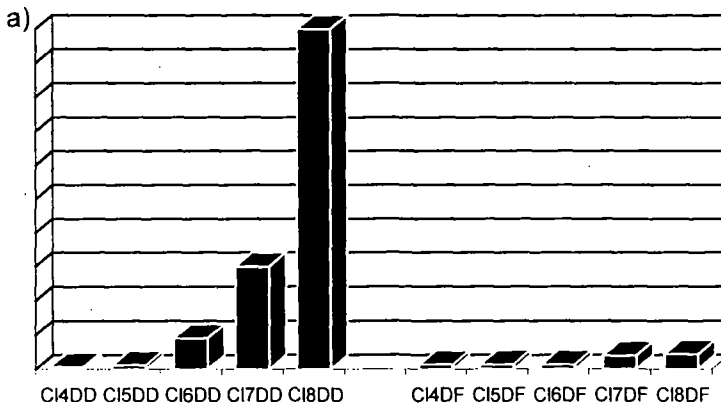


Abb. 2 a+b: Durchschnittliches PCDD/F-Homologenmuster in den meisten untersuchten Textilproben (oben) und das Muster einer Einzelprobe (unten)



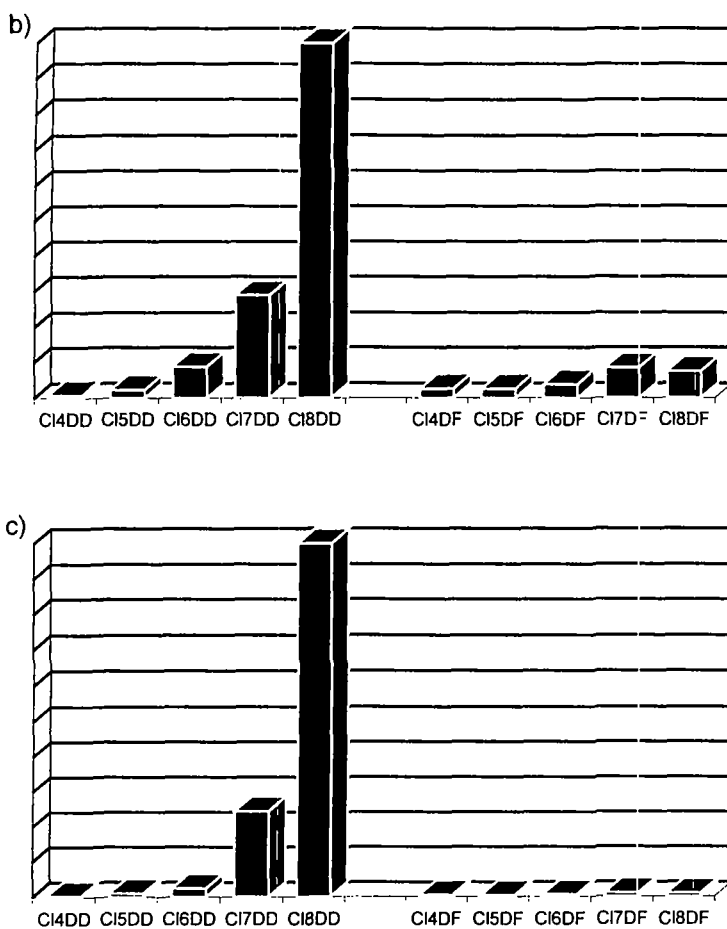


Abb. 3a-c: PCDD/F-Homologenmuster von Klärschlamm (a), Waschlauge (b) und häuslichem Abwasser (c)

Das Homologenmuster (Abb. 2a) in neun mit mehr als 100 pg/g C18DD kontaminierten Textilproben zeigte eine gute Übereinstimmung mit dem PCDD/F-Belastungsspektrum, das auch in Waschlaugen, häuslichem Abwasser und Klärschlamm nachgewiesen wurde (Abb. 3).

Die Σ PCDD/F-Konzentrationen in sieben untersuchten Baumwoll-Rohwaren lagen jeweils unter 20 pg/g. Eine Kontamination der Baumwollfasern in den Anbauländern mit PCDD/F, die für die Belastung von Rohwaren verantwortlich wäre, konnte durch diese Untersuchung nicht nachgewiesen werden.

Die in sechs verschiedenen Synthetikfasern gefundenen PCDD/F-Konzentrationen lagen bis auf eine Probe auf einem vergleichbar niedrigen Niveau wie die Baumwoll-

Rohwaren. Eine Kontamination der Fasern während der Herstellung mit PCDD/F konnte nicht nachgewiesen werden. Eine Ausnahme bildete in diesem Zusammenhang eine ungebleichte Polyesterprobe, die mit 36700 pg/g PCDD/F kontaminiert war. Im Rahmen der gesamten Textiluntersuchungen blieb das PCDD/F-Homologenmuster dieser Probe ein Einzelfall. Die Ursache der PCDD/F-Belastung der in Abbildung 1 dargestellten Textilproben wird sich daher von dieser Polyesterprobe unterscheiden.

Auch eine Untersuchung der gängigsten Textilveredelungsprozesse (wie Bleiche, einzelne Färbeprozesse und Pflegeleichtausrüstungen) konnte keine Kontamination von Textilien während einzelner Veredelungsprozesse nachweisen [6].

In der Literatur gibt es verschiedene Hinweise auf eine PCP-Kontamination von Textilien bis zu 50 µg/g [7]. PCP wurde bzw. wird im Textilbereich als Konservierungsmittel für Baumwollwaren eingesetzt [8]. Technische PCP-Proben sind bis in den oberen ppm-Bereich mit PCDD/F verunreinigt [9]. Ein Vergleich der PCDD/F-Homologenmuster von PCP-Proben mit dem in den meisten Textilien gefundenen Mustern zeigte eine gute Übereinstimmung. In einer Textilprobe (ΣPCDD/F-Konzentration: 16 ng/g) konnte eine PCP-Belastung von 2000 ng/g nachgewiesen werden. Neben dem typischen PCDD/F-Homologenmuster existierten in den meisten untersuchten Textilproben charakteristische PCDD/F-Isomerenverhältnisse, die auf eine PCDD/F-Kontamination durch technisches PCP hindeuten [9].

In einem Fall (Abb. 2b) zeigte das PCDD/F-Homologenmuster einer Textilprobe Ähnlichkeiten zum Muster von Chloranilproben, einem Ausgangsprodukt für die Pigmentherstellung [10]. In diesem Fall stand eine Kontamination mit PCDD/F bei der Färbung im Verdacht, da auch PCP nicht nachgewiesen werden konnte.

Diskussion

Die PCDD/F-Kontamination von Textilien bewirkt über verschiedene Transfervorgänge eine Belastung von Waschlaugen, häuslichem Abwasser und letztendlich Klärschlamm mit PCDD/F [4]. Darüber hinaus wurde ein PCDD/F-Transfer von Textilfasern auf die Hautoberfläche nachgewiesen [4]. Von der Hautoberfläche konnte ebenfalls ein Transfer in Duschwasser nachgewiesen werden, was eine zusätzliche PCDD/F-Fracht für kommunale Klärschlämme bedeutet (Abb. 4). Weitere Kompartimente, die direkt durch die Textilbelastung mit PCDD/F beeinflusst werden, sind Destillationsrückstände von chemischen Textilreinigungen, Hausstaub und auch Haare.

Der größte Teil der PCDD/F auf Textilien wird über verschiedene Transfervorgänge im Klärschlamm deponiert und kann bei einer landwirtschaftlichen Verwendung in die Nahrungskette gelangen [11] und somit wieder für den Menschen relevant werden (Abb. 4). Außerdem muß durch weitere Untersuchungen noch geklärt werden, ob eine Aufnahme von PCDD/F aus Textilien durch die Hautoberfläche in Menschen stattfindet.

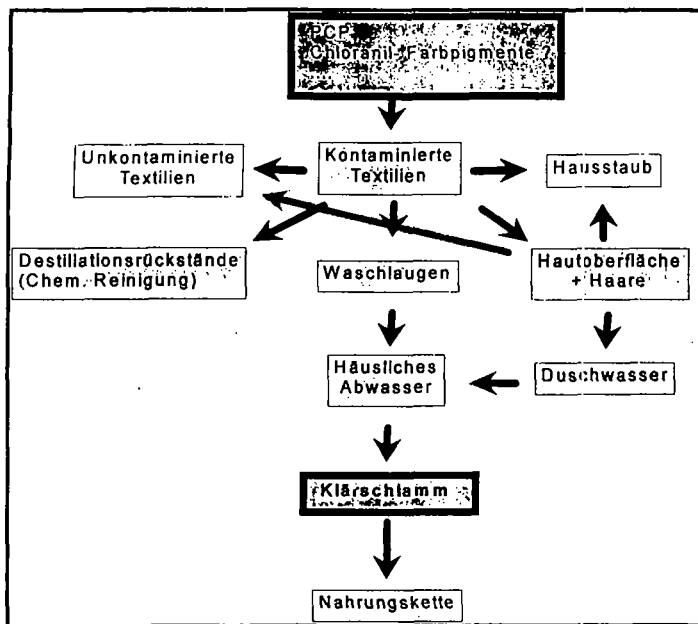


Abb. 4: PCDD/F-Transfer von kontaminierten Textilien in andere Kompartimente

Literatur

- [1] Hutzinger, O.; Fink, M.; Thoma, H.: PCDD und PCDF: Gefahr für Mensch und Umwelt?, *Chemie in unserer Zeit*, 1986, 5, 165-170
- [2] Fiedler, H.: PCDD/PCDF und PCB: Quellen und Vorkommen in der Umwelt; *Organohalogen Compounds*, 1993, 16, 7-38
- [3] Horstmann, M.; McLachlan, M.S.; Reissinger, M.: Investigations of the Origin of PCDD/F in Municipal Sewage Sludge; *Chemosphere*, 1993, 27, 113-120
- [4] Horstmann, M.; McLachlan, M.S.: Textiles as a Source of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans (PCDD/F) in Human Skin and Sewage Sludge; *ESPR-Environ. Sci. & Pollut. Res.*, 1994, 1, 15-20
- [5] Horstmann, M.; Kaune, A.; McLachlan, M.S.; Reissinger, M.; Hutzinger, O.: Temporal Variability of PCDD/F Concentrations in Sewage Sludge; *Chemosphere*, 1992, 25, 1463-1468
- [6] Horstmann, M.; McLachlan, M.S.; Reissinger, M.; Morgenroth, M.: Polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) in verschiedenen Textilien und Untersuchungen zu deren Kontaminationsquellen; *Melliand*, 1994, im Druck
- [7] Korte, F.; Bahadir, M.; Klein, W.; Lay, J.P.; Parlar, H.: Lehrbuch der Ökologischen Chemie; *Georg Thieme Verlag*, 1992, Stuttgart, S. 295

- [8] Chwala, A.; Auger, V.: Handbuch der Textilhilfsmittel; *Verlag Chemie*, Weinheim, 1977, 628-630
- [9] Hagenmaier, H.; Brunner, H.: Isomerspecific Analysis of Pentachlorophenol and Sodium Pentachlorophenate for 2,3,7,8-Substituted PCDD and PCDF at Sub-ppb Levels; *Chemosphere*, 1987, 16, 1759-1764
- [10] Remmers, J.; Dupuy, A.; McDaniel, D.; Harless, R.; Steele, D.: Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxin and Dibenzofuran Contamination in Chloranil and Carbazole Violet; *Chemosphere*, 1992, 25, 1505
- [11] McLachlan, M.S.; Hinkel, M.; Reissinger, M.; Hippelein, M.; Kaupp, H.: A Study of the Influence of Sewage Sludge Fertilization on the Concentrations of PCDD/F and PCB in Soil and Milk; *Environ. Pollution*, 1994, 85/3, 337-343

