

Eine Schnelltestmethode zur Bestimmung von OCDD/F in Textilien

Jörg Klasmeier und Michael S. McLachlan

Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth

D- 95 440 Bayreuth, Postfach 101251

Zusammenfassung

Es wurde eine Schnelltestmethode zur Bestimmung von Octachlor-dibenzo-p-dioxin und -di-benzofuran (OCDD/F) in Textilien mittels GC/ECD-Analyse entwickelt und mit handelsüblichen Textilproben getestet. Einige ausgewählte kontaminierte und unkontaminierte Proben wurden zusätzlich mit konventionellen Aufarbeitungs- und Analyseverfahren untersucht. Es wurden gute Übereinstimmungen mit den Ergebnissen der Schnelltestmethode gefunden. Etwa zwei Drittel der untersuchten Textilproben enthielten geringe bzw. nicht nachweisbare Mengen an OCDD/F; die Konzentrationen in den übrigen Proben reichten von 60 pg/g bis zu 50 ng/g.

Einleitung

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) sind seit längerem als weit verbreitete Verunreinigungen im Klärschlamm bekannt ^{1), 2)}. Neuere Untersuchungen bezüglich der Quellen der PCDD/F im Klärschlamm ergaben einen hohen Beitrag durch Haushaltsabwässer, und hier insbesondere des Waschmaschinenablaufs⁴⁾. Letztlich konnten kontaminierte Textilien als Ursache für die hohen PCDD/F-Konzentrationen identifiziert werden ³⁾. In einzelnen daraufhin untersuchten Baumwoll-Textilien wurden Konzentrationen von bis zu 300 ng/g (Σ PCDD/F) gefunden ⁵⁾. Auch ein meßbarer Übergang der PCDD/F von kontaminierten Textilien auf die menschliche Haut wurde nachgewiesen ⁴⁾. Textilien sind also eine wichtige Quelle der PCDD/F-Belastungen von Klärschlamm und können möglicherweise auch zur Exposition des Menschen mit diesen Substanzen beitragen.

Die in Textilien gefundenen PCDD/F-Konzentrationen variierten um bis zu fünf Größenordnungen, wobei eine kleine Anzahl hoch kontaminierter Proben den Hauptbeitrag zur Gesamtbelastung aus dieser Matrix lieferte ⁶⁾. Da die Analyse von PCDD/F ein zeitaufwendiges Verfahren ist, das eine spezielle Geräte-Ausstattung erfordert, sind repräsentative Untersuchungen zur Identifizierung kontaminierter Proben bzw. zur Feststellung der Belastungssituation entsprechend teuer. In diesem Zusammenhang wäre eine einfache Schnelltestmethode sehr nützlich.

Die PCDD/F Homologenmuster, die bisher in Textilien gefunden wurden, waren fast immer von OCDD und/oder OCDF dominiert. Etwa 50 % bis 90 % der Gesamtbelastung neuer Textilien mit PCDD/F kann diesen beiden Kongeneren zugeschrieben werden ⁶⁾. Somit sollte eine Identifizierung kontaminierter Proben anhand der gemessenen OCDD/F-Konzentrationen möglich sein. Die Entwicklung einer geeigneten Schnelltestmethode zur Bestimmung dieser Konzentrationen mittels GC/ECD-Analyse war Gegenstand dieser Untersuchung.

Experimentelles

Extraktion der Textilproben

Die Textilproben (5 - 20 g) wurden in kleine Stücke geschnitten und in Portionen zu 2 g aufgeteilt. Die Extraktion erfolgte im Ultraschall (dreimal je 15 Minuten) mit 100 ml n-Hexan. Als interner Standard wurde unmittelbar vor der Extraktion das 1,2,3,4,7,8,9-H₇CDF-Isomer zugegeben, das in den bisher untersuchten Textilproben nur in sehr geringen Konzentrationen gefunden worden war ⁶⁾. Die Extraktionseffizienz der Methode wurde für verschiedene Textilien im Vergleich zur herkömmlichen Soxhlet-Extraktion mit Toluol bestimmt. Die ermittelten Ausbeuten von 90 - 95% können für den vorgesehenen Zweck als ausreichend betrachtet werden.

Aufreinigung der Extrakte

Die Reinigungseffizienz der gemischten Säure-Base-Silicasäule sowie der Aluminiumoxid-Säule, die bei der herkömmlichen Aufarbeitung verwendet werden ^{1), 6)}, wurde in Parallelversuchen mit Aliquots aus je zwei verschiedenen Textilextrakten untersucht. Die ausschließliche Verwendung der Aluminiumoxid-Säule ergab einen ausreichend sauberen Extrakt für die Analyse mit GC/ECD. Da die zusätzliche Verwendung der gemischten Säure-Base-Silicasäule keine deutliche Verbesserung der Analyse erbrachte, wurde auf ihre Verwendung in der Routinemethode verzichtet. Außerdem konnte ohne negative Beeinflussung der Ergebnisse eine kleinere Säule verwendet werden, sodaß die Elutionszeit und die Materialkosten verringert wurden. Die endgültige Methode wurde wie folgt durchgeführt:

Eine Glassäule (1 cm i.d.) wurde von unten nach oben mit Glaswolle, 5 g Al₂O₃ (ICN B - Super 1) und 4 g Na₂SO₄ gefüllt. Die vereinigten Hexan-Extrakte wurden auf etwa 1 ml eingengt und auf die Säule aufgegeben. Die Elution von Verunreinigungen erfolgte zunächst mit 50 ml n-Hexan/Dichlormethan (98/2, v/v), anschließend wurden die PCDD/F mit 50 ml n-Hexan/Dichlormethan (50/50, v/v) eluiert. Die zweite Fraktion wurde unter einem leichten Stickstoffstrom bis fast zur Trockne eingengt und der Extrakt mit Toluol auf 30 µl aufgefüllt.

Analyse der Proben

Die Proben wurden mittels eines Gaschromatographen (HP 5890) mit Elektroneneinfang-Detektor (ECD) analysiert. Etwa 1 µl Probe wurde splitlos auf eine Kapillarsäule (DB 5-MS, J&W, Länge: 30 m, 0,25 mm i.d., 0,25 µm Filmdicke) injiziert. Als Trägergas diente Helium bei einem Säulenvordruck von 15 psi. Die Injektortemperatur betrug 280°C, die Detektortemperatur 320°C. Das Ofen-Temperaturprogramm war 130°C für 1 Minute, 20°C/min bis 240°C, 10°C/min bis 300°C, anschließend weitere 10 Minuten Ausheizen bei 300°C.

Eine fast vollständige Basislinientrennung von OCDD und OCDF wurde erreicht. Die Reproduzierbarkeit von Standardmessungen und die Konstanz der Responsefaktoren war mit Abweichungen von maximal 10% sehr gut. Letztere wurden zur ständigen Qualitätskontrolle der Analyse herangezogen, was gerade bei der Messung der hochchlorierten PCDD/F unerlässlich ist. Bei deutlichen Abweichungen der

Responsefaktoren sowie bei Empfindlichkeitseinbrüchen ist eine Systemüberprüfung und -reinigung notwendig.

Die Nachweisgrenze des ECD-Systems betrug jeweils 0,2 pg für OCDD und OCDF. Eine verlässliche Quantifizierung aus Standardlösungen war ab 0,5 pg/μl möglich. Durch kleinere Koelutionen aus der Textilmatrix erhöhte sich die Nachweisgrenze auf etwa 2 pg/μl. Dies ermöglichte eine eindeutige Detektion von 30 pg/g jedes Kongeners in den Textilproben.

HRGC/HRMS Analyse

Zu Vergleichszwecken wurden mehrere Proben mit einer konventionellen Aufarbeitungsmethode und anschließender HRGC/HRMS-Analyse untersucht, die bereits anderweitig ausführlich beschrieben ist ^{1),6)}.

Ergebnisse und Diskussion

Bis jetzt wurden 83 neuwertige Textilien mit der Methode untersucht. Die Proben bestanden alle aus 100% Baumwolle. Es handelte sich zum größten Teil um T-Shirts, es wurden aber auch Socken und Unterwäsche analysiert. In Abbildung 1 ist die Häufigkeitsverteilung der ermittelten OCDD-Konzentrationen in den Proben zu sehen.

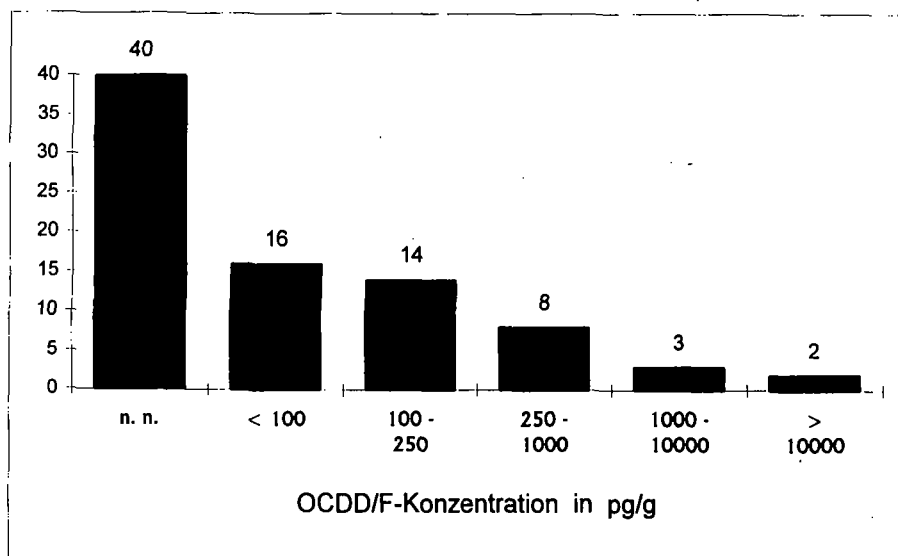


Abbildung 1: Häufigkeitsverteilung der OCDD/F-Konzentration in 83 untersuchten Textilproben

Zur Methodenüberprüfung werden alle Proben, in denen mehr als 500 pg/g Σ OCDD/F detektiert wurden, sowie einige unkontaminierte Proben zusätzlich mit einer herkömmlichen Standardmethode mit HRGC/HRMS-Detektion analysiert. Tabelle 1 zeigt die bisher vorliegenden Ergebnisse diesbezüglicher Textilproben.

Tabelle 1: OCDD- und OCDF-Konzentrationen in ausgewählten Textilproben in pg/g

Probe (Nr.)	Schnell-Methode			Standardmethode (Vergleich)		
	OCDD	OCDF	Summe	OCDD	OCDF	Summe
T-Shirt, blau-grau (10)	358	< 30	358	190	27	217
T-Shirt, grün (12)	< 30	< 30	<60	19	1,5	20,5
T-Shirt, rot (13)	< 30	< 30	<60	4,6	1,2	5,8
T-Shirt, grün (23)	827	1098	1925	589	1205	1794
Unterhemd, blau (46)	28867	2097	30964	40400	1800	42200
Unterhemd, grau (47)	810	< 30	810	745	42	787
T-Shirt, weiß (55)	856	< 30	856	1177	14	1191
Ballenware, blau (67)	895	279	1174	liegt noch nicht vor		
Herrn-Slip, blau (83)	47297	2403	49700	liegt noch nicht vor		

Die bisher vorliegenden Vergleichsmessungen stimmen für die beiden Methoden gut überein mit maximalen Abweichungen von 40% (siehe Tabelle 2). In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß die Belastung der Proben nicht notwendigerweise homogen ist. Da es sich bei den hier vorgestellten Vergleichswerten jeweils um Parallelextraktionen handelt, können die aufgetretenen Abweichungen teilweise dadurch erklärt werden.

Die ECD-Chromatogramme waren normalerweise nahezu frei von Koelutionen anderer detektierbarer Substanzen. Die Proben Nummer 12 and 13 waren allerdings mit mindestens 4 bisher nicht identifizierten Verunreinigungen in einem Konzentrationsbereich bis zu 1000 ng/g kontaminiert. Eine signifikante Beeinflussung der OCDD/F-Detektion durch diese Koeluenten trat jedoch nicht auf, was durch die HRGC/HRMS-Analyse bestätigt wird.

OCDF konnte nur in den vier Proben (Nr. 23, 26, 67, 83) mit Konzentrationen zwischen 250 pg/g und 2400 pg/g nachgewiesen werden, die in Tab. 1 mitaufgeführt sind. Diese Proben enthielten alle auch deutliche Anteile an OCDD. Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, daß die OCDD/F-Konzentrationen in etwa 2/3 der Proben (56) mit weniger als 100 pg/g sehr gering ist. In den übrigen Proben konnten allerdings deutliche Anteile bis zu 50 ng/g Σ OCDD/F (Nr. 46, 83) nachgewiesen werden. Setzt man als kritische Grenze für die Belastung in Textilien einen Wert von 1 ng/g Σ OCDD/F willkürlich fest, wären fünf der 83 untersuchten Proben relevant. Diese beinhalten 95% der gesamten OCDD/F-Menge in den Proben. Die Ergebnisse bestätigen somit nicht nur das Vorkommen von sehr hohen PCDD/F-Konzentrationen, sondern unterstreichen auch die Notwendigkeit einer billigen Schnelltestmethode zur Identifizierung hoch kontaminierter Proben.

Die hier dargestellte Methode ist ein erster Schritt in diese Richtung. Es werden keine teuren, radiomarkierten PCDD/F-Standards benötigt und die verwendeten Kongenere

haben eine vergleichsweise geringe Toxizität. Eine relativ kostengünstige GC/ECD-Analyse anstelle der komplexen GC/MS-Methode kann für das Screening verwendet werden. Die Extraktions- und Aufreinigungsverfahren wurden deutlich vereinfacht, wodurch der Arbeitszeitaufwand um etwa 80% pro analysierter Probe reduziert werden konnte. Die eingehende Überprüfung der Methode wird weiterhin fortgesetzt.

Danksagung

Wir danken Andreas Felbinger für die Hilfe bei der praktischen Durchführung der Arbeiten. Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt vom Bayer. Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen.

Literatur

- 1) Hagenmaier H., Brunner H., Haag R., Berchthold A. (1986): PCDDs and PCDFs in Sewage Sludge, River and Lake Sediments from South West Germany. *Chemosphere* 15, 1421-1428
- 2) Gahr R., Klöpffer W., Rippen G., Partscht H., Stoll U., Müller J. (1991): Investigations on Potential Sources of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Sewage Sludge. *Chemosphere* 23, 1653-1659
- 3) Horstmann M., McLachlan M.S., Reissinger M. (1993): Investigations of the Origin of PCDD/F in Municipal Sewage Sludge. *Chemosphere* 27, 113 - 120
- 4) Horstmann M., McLachlan M.S. (1994): Textiles as a Source of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans (PCDD/F) in Human Skin and Sewage Sludge. *ESPR-Environ. Sci. & Pollut. Res.* 1 (1), 15-20.
- 5) Horstmann M., McLachlan M.S. (1995): Polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzofurane in Textilien. *Melliand Textilberichte* 1-2, 66-73.
- 6) Horstmann M., McLachlan M.S. (1995): Results of an Initial Survey of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDD) and Dibenzofurans (PCDF) in Textiles. *Chemosphere*, accepted.

