

Bestimmung von polybromierten und polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen in verschiedenen umweltrelevanten Materialien.

U. Schacht, B. Gras und S. Sievers

Freie und Hansestadt Hamburg, Umweltbehörde, Fachamt für Umweltuntersuchungen

Zusammenfassung

Die Untersuchung von polychlorierten und polybromierten Dibenzodioxinen und -furanen in verschiedenen umweltrelevanten Materialien erbrachte teilweise sehr hohe Belastungen an PBDD/F in den Proben, die unter einem möglichen Einfluß von bromierten Flammschutzmitteln stehen. Der höchste festgestellte Gehalt von ca. 5600 µg/kg für die Summe PBDD/F (umgerechnet mindestens 13 µg I-TEQ (Br)/kg bei Verwendung gleicher I-TEF wie für chlorierte Kongenere) fand sich im Ruß aus dem Brand eines EDV-Arbeitsraums, wobei der Gehalt an PCDD/F 220 µg/kg in der Summe und 2,3 µg I-TEQ/kg betrug. Eine Dominanz von PBDD/F wurde auch in einer weiteren Brandrückstandsprobe und außerdem in den Staubfiltern einer Klimaanlage aus einem Rechenzentrum sowie im Staubsaugerstaub aus einem EDV-Schulungsraum festgestellt. Demgegenüber traten in einer Bodenprobe von Autobahnrandstreifen, in Straßenkehr-, Trummen-^{**} und Sielablagerungsgut, im Staub aus einem Privathaushalt und in Klärschlamm und Biokompost nur sehr geringe PBDD/F-Gehalte auf. In allen untersuchten Proben machen tetra- bis heptabromierte Dibenzofurane den Hauptteil der bromierten Verbindungen aus, bromierte Dibenzodioxine spielen im Vergleich dazu eine sehr untergeordnete Rolle.

Einleitung

Die polychlorierten Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) gehören zu den am meisten untersuchten umweltrelevanten Verbindungen. Ihre ubiquitäre Verbreitung ist bekannt. Weniger gut untersucht sind demgegenüber die polybromierten Species (PBDD/F), von denen angenommen wird, daß ihr Wirkungsspektrum dem der PCDD/F stark ähnelt¹. Da bisher jedoch keine Hinweise auf eine Anreicherung von toxischen bromierten Dioxinen und Furanen in der Nahrungskette² oder dem menschlichen Körper³ (mit Ausnahme exponierter Arbeiter) vorliegen, werden diese Substanzen vergleichsweise weniger beachtet. Dokumentiert sind vor allem potentielle Quellen für PBDD/F bzw. PXDD/F (X = Br, Cl) wie MVA-Flugaschen^{4,5}, Kfz-Verkehr^{6,7} und bestimmte Flammschutzmittel⁸, aus denen bei thermischer Belastung Dioxine und Furane entstehen.^{9,10}

* nicht alle 2,3,7,8-substituierte PBDD/F konnten quantifiziert werden.

** Trummengut stammt aus den Sandfängen unterhalb von Straßensielen.

Letzterer Pfad ist gut untersucht¹¹, so bilden polybromierte Diphenylether in Kunststoff-matrices schon bei wenig erhöhten Temperaturen PBDF¹², daher können auch bei Fernseher¹³- und Wohnungsbränden¹⁴ bedeutende Mengen an diesen toxischen Verbindungen freigesetzt werden.

Den genannten Quellen wurde durch die hier vorgestellten Untersuchungen nachgegangen, dabei wurden aber auch mengenmäßig relevante Materialien wie Boden, Kompost, Klärschlamm und außerdem Hausstaub, Straßenkehr-, Trummen- und Sielablagerungsgut (über die bisher kaum Daten vorliegen) stichprobenartig analysiert.

Experimentelles

Eine Übersicht der untersuchten Proben zeigt Tabelle 1. Aus Kostengründen wurde auf Doppelbestimmungen verzichtet. Der Boden, das Sielablagerungs-, Trummen- und Straßenkehrgut wurden über 2 mm gesiebt, der Kompost wurde in einer Kreuzschlagmühle über einem 2 mm Sieb gemahlen. Die Staubfilter stammen aus einem Rechenzentrum, das Filtermaterial wurde zusammen mit dem anhaftenden Staub untersucht, da eine Abtrennung technisch nicht möglich war.

Die Analytik erfolgte in Anlehnung an publizierte Verfahren¹⁵. Aufgrund der mangelnden Verfügbarkeit bromierter Referenzsubstanzen konnten von den bewertungsrelevanten 2,3,7,8-substituierten bromierten Kongeneren lediglich die folgenden quantitativ bestimmt werden: 2,3,7,8-TBDD und -TBDF; 1,2,3,7,8-PeBDD und -PeBDF; 2,3,4,7,8-PeBDF; 1,2,3,6,7,8- und 1,2,3,7,8,9-HxBDD sowie die Homologensummen Tetra- bis Hepta-BDD/F.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1 Ergebnisübersicht, alle Werte in ng/kg TS, I-TEq (Br) unter Verwendung der gleichen Toxizitätsäquivalenzfaktoren wie für chlorierte Species

Probe	Summe PCDD/F	Summe PBDD/F ⁽¹⁾	I-TEq (Cl)	I-TEq (Br) ⁽²⁾	Σ PBDD/F Σ PCDD/F
Autobahnrandboden	301	18	2,8	-	0,06
Straßenkehrgut	581	52	3,9	-	0,09
Trummengut	7196	309	45,1	-	0,04
Biokompost	3226	< 3	15,7	-	< 0,001
Klärschlamm	8337	330	26,9	0,3	0,04
Sielablagerungsgut	390	2	1,4	-	0,005
Staubsaugerstaub, Privat	34216	320	154,8	-	0,009
Staubsaugerstaub EDV-Raum	4522	3639	14,1	13,5	0,8
Staubfilter Klimaanlage (grob) ⁽³⁾	491	3622	4	3,5	7,4
Staubfilter Klimaanlage (fein) ⁽³⁾	2384	4819	27,2	7,45	2,0
Brand Comp.-raum, schw. Ruß	220460	5555540	2301	13072	25,2
Brand Comp.-raum, gr.schw. Ruß	2191	29380	38,4	256	13,4

(1) ohne OBDD/F

(2) ohne 1,2,3,4,7,8-HxBDD, ohne 2,3,7,8-substituierte HxBDF, HpBDF und OBDD/F

(3) Ergebnis von Staubfilter und anhaftendem Staub

Eine Ergebniszusammenfassung zeigt Tabelle 1, die kompletten Daten enthält Tabelle 2. Es ist ersichtlich, daß die PBDD/F-Gehalte von Proben, bei denen ein Einfluß durch Flamm- schutzmittel möglich ist, wesentlich höher liegen als bei den übrigen. Daher werden die Ergebnisse nach diesen Eintragswegen getrennt diskutiert.

Proben ohne den Einfluß Flammenschutzmittel

Einfluß Straßenverkehr: Die Untersuchung des Autobahnrandbodens, des Trummen- und des Straßenkehrguts wurde mit Blick auf den möglichen Einfluß des Kfz-Verkehrs vorgenom- men. Aus Untersuchungen der Vergangenheit ist bekannt¹⁶, daß durch Kraftfahrzeuge mit Otto-Motoren bei Verwendung von verbleitem Benzin vor allem niederhalogenierte Dibenzofurane emittiert werden. Demgegenüber sind die ermittelten PBDF-Gehalte (PBDD liegen unter den Nachweisgrenzen) in den hier analysierten Proben jedoch sehr niedrig; in der PCDD/F-Homologenverteilung zeigt sich eine klare Dominanz der Hepta- und Octachlor- dibenzodioxine (siehe Abbildungen 1 und 2), während tetra- bis hexachlorierte Dibenzofurane nur einen relativ geringen Anteil ausmachen. Möglicherweise ist dieses Ergebnis bereits eine Folge der Scavanger-Verbotsverordnung.

Abb. 1 PCDD/F-Homologen- und 2,3,7,8-Isomerenverteilung im Autobahnrandboden

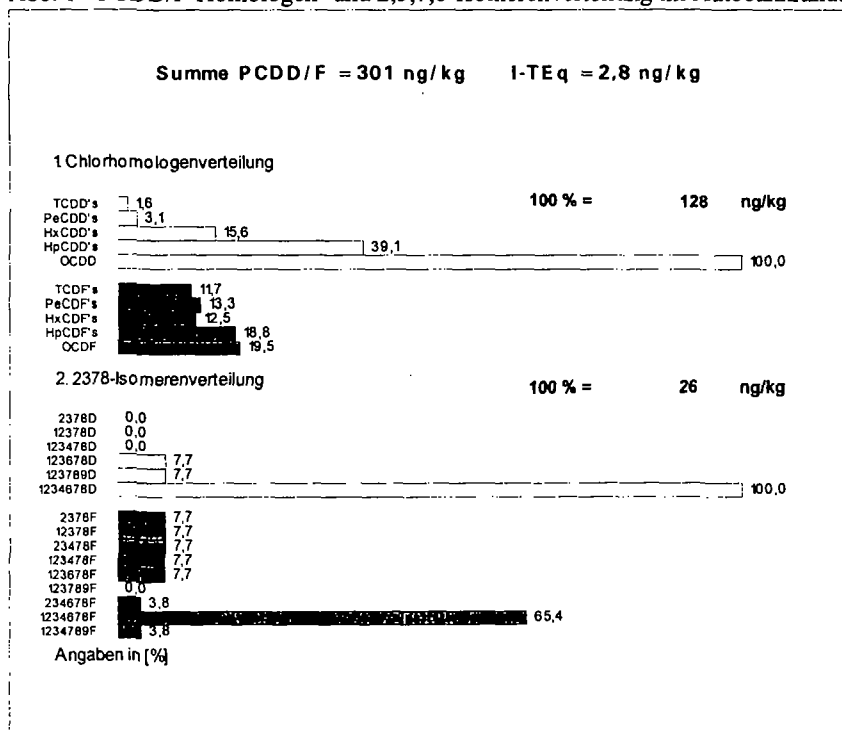
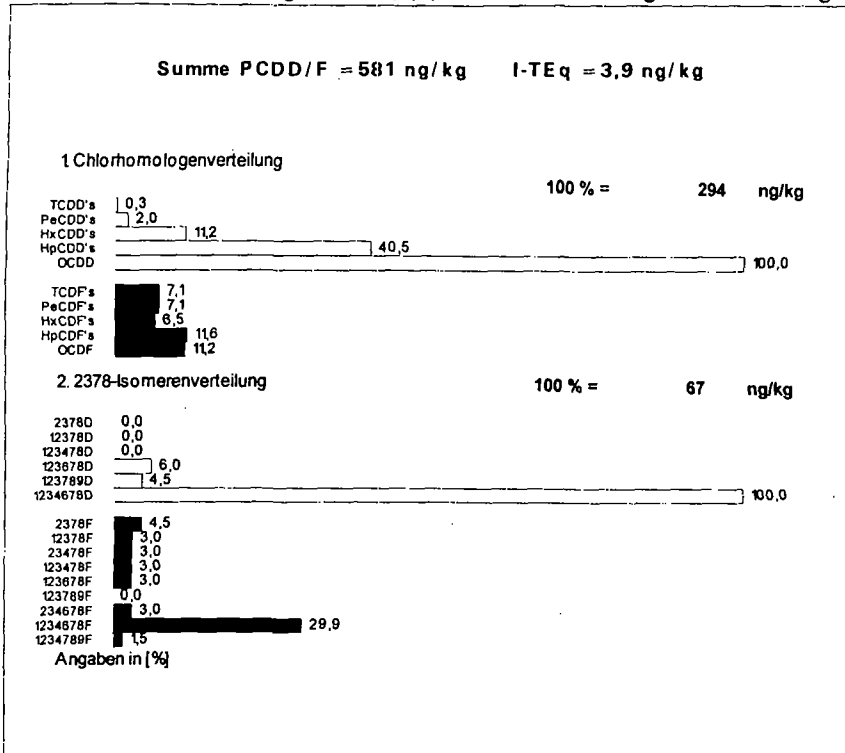


Abb. 2 PCDD/F-Homologen- und 2,3,7,8-Isomerenverteilung im Straßenkehrgut



Mengenmäßig relevante Materialien: Die Analytik des Klärschlammes, des Biokomposts und des Sielablagerungsgutes brachte ebenfalls sehr geringe PBDD/F-Gehalte (Maximalwert: 330 ng/kg für die Summe im Klärschlamm). Die I-TEq (CI) liegen für erstere im bekannten Rahmen bzw. sehr niedrig für das Sielablagerungsgut.

Vergleichsprobe Hausstaub: Die Probe wurde als Vergleich zu dem Staub aus einem EDV-Schulungsraum untersucht. Die PBDD/F-Gehalte des Hausstaubs liegen erwartungsgemäß im Vergleich zu diesem (s.u.) um den Faktor 10 niedriger, die chlorierten Kongenere ergeben dagegen im Hausstaub 155 ng I-TEq/kg und übersteigen damit etwa um den Faktor acht den Gehalt der EDV-Raum-Probe und Literaturdaten von Berry et al.¹⁷, die 8,3 ng bzw. 12 ng I-TEq/kg in Staubsaugerstaub aus dem häuslichen Bereich ermittelten. PCDD/F-Gehalte von Depositionsstaub der Außenluft sind allerdings durchweg höher: Eine Untersuchung im Hamburger Südosten¹⁸ ergab Werte zwischen 30 - 120 ng/kg, Hagenmaier¹⁹ nennt sogar 424 ng I-TEq/kg als Median für Depositionsstaubmessungen in Süddeutschland. Es ist geplant, die Hausstaubmessung zu wiederholen.

Zusammenfassend läßt sich für alle nicht von Flammschutzmitteln beeinflussten Materialien feststellen, daß der PBDD/F-Gehalt höchstens 9 % (im Straßenkehrgut) des PCDD/F-Gehaltes erreicht und ein nennenswerter Beitrag zum Gesamt-I-TEq durch die bromierten

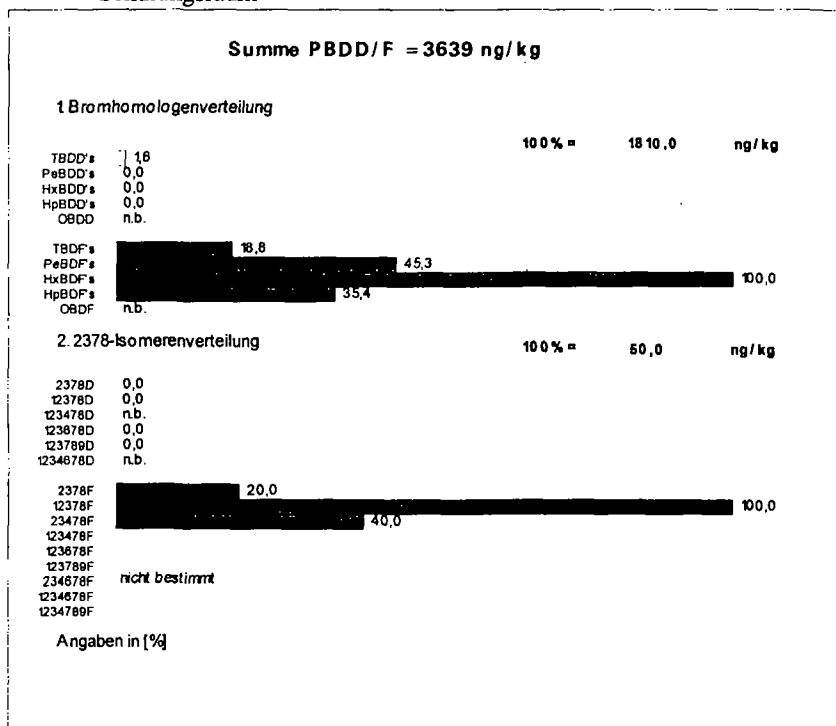
Kongenere nicht geliefert wird. Gefunden werden im wesentlichen tetra- bis heptabromierte Dibenzofurane (lediglich im Klärschlamm auch Spuren an TBDD).

Von Flammschutzmittel beeinflusste Proben

Staubsaugerstaub aus einem EDV-Raum (Computerfirma)

Die Summe der PBDD/F liegt mit etwa 3600 ng/kg (entsprechend 13,5 ng I-TEq [Br]/kg) in der gleichen Größenordnung wie die Summe der PCDD/F, für die sich ein I-TEq von 14 ng/kg berechnen läßt.

Abb. 3 PBDD/F-Homologen- und 2,3,7,8-Isomerenverteilung Staubsaugerstaub EDV-Schulungsraum



Die wesentlich höhere PBDD/F-Belastung im Vergleich zur Probe aus dem Privathaushalt (s.o.) wird wahrscheinlich auf Ausgasungen der im Schulungsraum betriebenen Personalcomputer zurückzuführen sein. Die PBDF-Homologenverteilung in der EDV-beeinflußten Staubprobe (Abb. 3) ähnelt früher untersuchten Staubproben²⁰ aus Räumen vergleichbarer Nutzung stark.

Staub auf Staubfiltern aus einem EDV-Raum (Rechenzentrum)

Die beiden untersuchten Staubfilter (grob, fein) waren in der Klimaanlage hintereinander geschaltet, der anhaftende Staub mußte jeweils zusammen mit der Filtermatrix untersucht

Abb. 4 Bromhomologen- und 2,3,7,8-Isomerenverteilung für Feinfilter

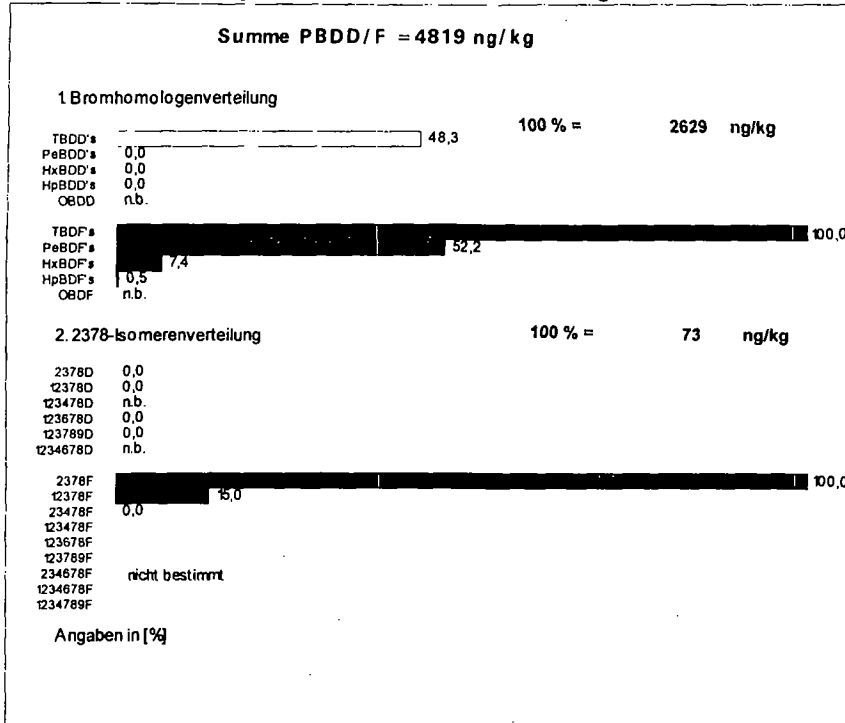
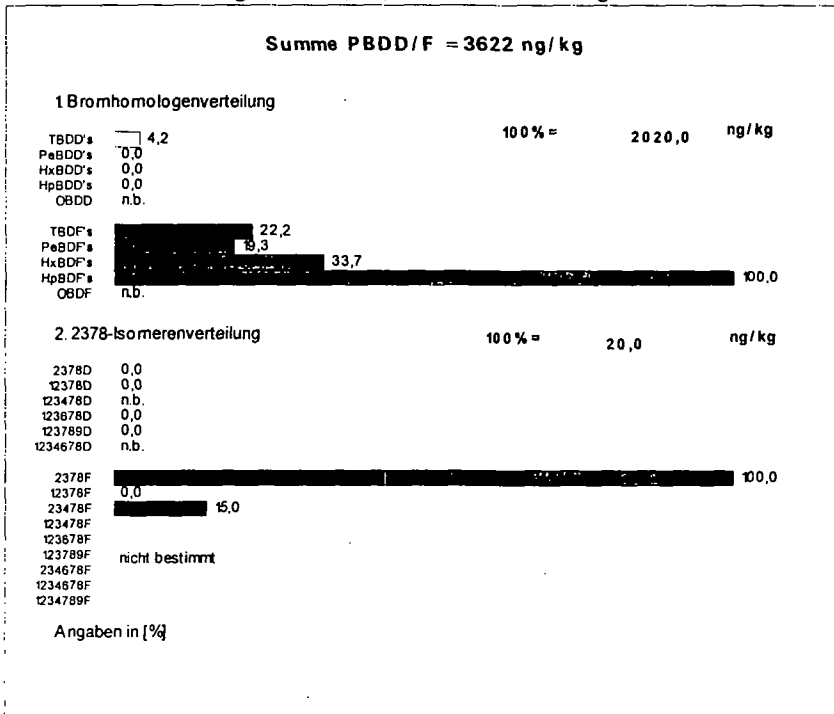


Abb. 5 Bromhomologen- und 2,3,7,8-Isomerenverteilung für Grobfilter



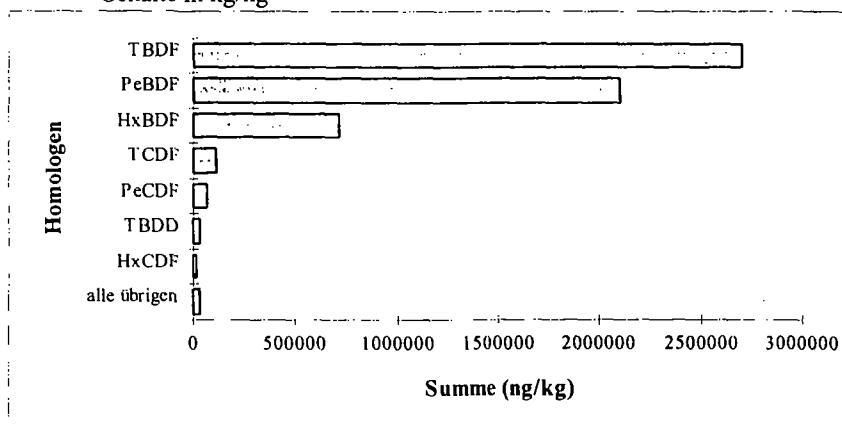
werden, da eine Abtrennung technisch nicht möglich war. Nimmt man an, daß das Filtermaterial weitgehend unbelastet ist, erhöht sich die tatsächliche Konzentration des reinen Staubes um ein Vielfaches.

Die PBDD/F-Gehalte übertreffen deutlich (um das zwei- bzw. siebeneinhalbfache) die der chlorierten Verbindungen (was sich jedoch nicht so im Vergleich I-TEq (Cl) und (Br) darstellt, weil keine 2,3,7,8-substituierten hexa- und heptabromierten Dibenzofurane bestimmt werden konnten). Bei einem Vergleich der Homologengruppen (Tabelle 2) fällt auf, daß die Gehalte der PCDD/F, TBDD, TBDF und PeCDF im Feinfilter wesentlich höher sind als im Grobfilter, wogegen in diesem HxBDF und HpBDF in größeren Konzentrationen vorkommen (siehe Abbildungen 4 und 5). Diese Unterschiede erklären sich vermutlich aus den unterschiedlichen Flüchtigkeiten.

Zwei Rußproben aus einem Computerraum nach dem Brand

Die Summe der PBDD/F beträgt in der weiter vom Brandherd entfernt genommenen Probe (schwarzer Ruß) 5.556.000 ng/kg, in der anderen (grauschwarzer Ruß mit verschmortem Material) 29.400 ng/kg. In beiden Proben dominieren die polybromierten Dibenzofurane stark, sie sind 13 bzw. 25-mal stärker vertreten als die chlorierten Verbindungen. Die höherbelastete Brandprobe war die einzige Probe, in der 2,3,7,8-TBDD (600 ng/kg) nachgewiesen wurde. Für die Konzentrationen der Homologengruppen bei den Furanen erkennt man folgende Reihe: TBDF > PeBDF > HxBDF > TCDF > PeCDF > TBDD > HxCDF (siehe Abbildung 6). Die bromierten Kongenere sind dabei höchstwahrscheinlich durch die thermische Belastung von polybromierten Diphenylethern entstanden, für die Bildung der PCDF kommt dagegen u.a. die Pyrolyse von PVC als Quelle in Frage.

Abb. 6: Brand Computerraum, schwarzer Ruß, Verteilung der Homologengruppen, Gehalte in ng/kg



Dioxin-Information und EPA-Reassessment

Tabelle 2 Ergebnisgesamtübersicht, alle Werte in ng/kg

		Auto- bahnrand- boden	Straßen- kehrgut	Trum- mengut	Bio- kompost	Klär- schlamm	Sielab- lager- ungsgut
TCDD	2378	< 1	n.n.	2	< 1	1	n.n.
	Summe	2	1	21	14	18	< 1
PeCDD	12378	< 1	< 1	5	3	3	< 1
	Summe	4	6	163	26	58	< 1
HxCDD	123478	< 1	< 2	17	5	5	n.n.
	123678	2	4	71	13	20	n.n.
	123789	2	3	42	10	10	n.n.
	Summe	20	33	618	99	173	6
HpCDD	1234678	26	67	986	319	465	18
	Summe	50	119	1593	551	878	32
OCDD		128	294	3523	2138	6345	308
PCDD	Summe	204	453	5918	2828	7472	346
TCDF	2378	2	3	10	8	7	2
	Summe	15	21	172	70	81	5
PeCDF	* 12378	2	2	27	5	8	< 1
	23478	2	2	8	5	8	1
	Summe	17	21	329	61	96	1
HxCDF	*123478	2	2	37	9	12	1
	123678	2	2	15	5	9	< 1
	123789	n.n.	n.n.	< 3	< 2	2	n.n.
	234678	1	2	9	4	7	< 1
	Summe	16	19	344	65	108	2
HpCDF	1234678	17	20	143	55	133	7
	1234789	1	1	11	5	9	< 1
	Summe	24	34	232	105	236	13
OCDF		25	33	201	97	344	23
PCDF	Summe	97	128	1278	398	865	44
TBDD	2378	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	Summe	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	6	n.n.
PeBDD	12378	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	Summe	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
HxBDD	123678	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	123789	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	Summe	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
HpBDD	Summe	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OBDD		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
PBDD	Summe	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	6	n.n.
TBDF	2378	< 1	n.n.	< 2	n.n.	3	n.n.
	Summe	15	16	80	< 3	86	2
PeBDF	12378	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	23478	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	Summe	3	11	99	n.n.	108	n.n.
HxBDF	Summe	n.n.	25	110	n.n.	130	n.n.
HpBDF	Summe	n.n.	n.n.	20	n.n.	< 30	n.n.
OBDF		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
PBDF		18	52	309	< 3	320	2

Dioxin-Information und EPA-Reassessment

Tabelle 2 Ergebnisgesamtübersicht, alle Werte in ng/kg

		Staubsau- gerstaub Haushalt	Staubsau- gerstaub EDV- Raum	Staubfil- ter Klima- anlage (fein)	Staubfil- ter Klima- anlage (grob)	Ruß, Brand EDV-R., schwarz	Ruß, Brand EDV-R., grau-sw.
TCDD	2378	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	110	n.n.
	Summe	80	11	26	2	4820	n.n.
PeCDD	12378	3	n.n.	4	< 2	240	n.n.
	Summe	1096	35	73	6	5080	n.n.
HxCDD	123478	8	n.n.	8	< 2	110	n.n.
	123678	92	19	30	2	210	n.n.
	123789	26	< 7	15	2	240	n.n.
	Summe	729	121	213	24	3330	40
HpCDD	1234678	2571	290	302	47	1600	80
	Summe	4605	552	514	82	3000	140
OCDD		23563	3187	683	229	5000	240
PCDD	Summe	30073	3906	1509	343	21230	420
TCDF	2378	9	6	7	3	3200	80
	Summe	419	74	100	24	110980	901
PeCDF	* 12378	24	5	13	2	1600	30
	23478	147	5	14	3	2400	40
	Summe	1176	77	154	25	67300	450
HxCDF	*123478	21	6	20	3	1330	30
	123678	37	5	18	2	1130	20
	123789	10	n.n.	4	< 2	380	n.n.
	234678	21	4	17	3	800	20
	Summe	656	58	198	22	14450	210
HpCDF	1234678	591	102	176	19	2300	80
	1234789	32	6	14	2	600	< 20
	Summe	1159	197	339	43	5100	120
	OCDF		733	210	84	34	1400
PCDF	Summe	4143	616	875	148	199230	1771
TBDD	2378	n.n.	n.n.	< 2	n.n.	600	n.n.
	Summe	n.n.	29	975	84	31280	120
PeBDD	12378	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 40	n.n.
	Summe	n.n.	n.n.	< 8	n.n.	960	n.n.
HxBDD	123678	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	123789	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	Summe	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
HpBDD	Summe	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OBDD		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
PBDD	Summe	n.n.	29	975	84	32240	120
TBDF	2378	n.n.	10	73	20	48320	30
	Summe	102	340	2629	449	2702500	13550
PeBDF	12378	n.n.	50	3	< 3	14800	220
	23478	n.n.	20	< 3	3	13800	430
	Summe	119	820	1055	389	2103400	14910
HxBDF	Summe	80	1810	150	680	711200	800
HpBDF	Summe	20	640	10	2020	6200	n.n.
OBDF		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
PBDF	Summe	321	3610	3844	3538	5523300	29260

- ¹ K. E. Appel, Bundesgesundhbl. **10/91**, 460 - 469 (1991)
- ² A. P. J. M. de Jong, E. van der Heeft, J. A. Marsman und A. K. D. Liem, Chemosphere **5**, 1551 - 1557 (1992)
- ³ K. Wiberg, C. Rappe and P. Haglund, Chemosphere **24**, 1431 - 1440 (1992)
- ⁴ K. H. Schwind, J. Hosseinpour and H. Thoma, Chemosphere **9**, 1875 - 1884 (1988)
- ⁵ R. L. Harless, R. G. Lewis, D. D. Mc Daniel, A. E. Dupuy Jr., Chemosphere **18**, 201 - 208 (1989)
- ⁶ P. Haglund, K. E. Egeback and B. Jansson, Chemosphere **17**, 2129 - 2140 (1988)
- ⁷ K. H. Schwind, H. Thoma, O. Hutzinger, N. Dawidowsky, U. Weberuß, H. Hagenmaier, U. Bühler, R. Greiner, U. Essers, E. Bessey, Z. Umweltchem. Ökotox. **3**, 291 - 298 (1991)
- ⁸ H. Thoma, S. Rist, G. Hauschulz, und O. Hutzinger, Chemosphere **15**, 2111 - 2113 (1986)
- ⁹ H. R. Buser, Environ. Sci. Technol. **20**, 404 - 408 (1986)
- ¹⁰ B. Zier, E. S. Lahaniatis, D. Bieniek, A. Kettrup, Organohalogen Compounds **2**, 381 - 384 (1990)
- ¹¹ D. Lenoir, B. Zier, D. Bieniek, A. Kettrup, Chemosphere **28**, 1921 - 1928 (1994)
- ¹² R. Luijk, H. A. J. Govers, L. Nelissen, Environ. Sci. Technol. **26**, 2191 - 2198, (1992)
- ¹³ S. Hamm und J. Theisen in: Weiterführende Untersuchung zur Bildung von polybromierten Dioxinen und Furanen bei thermischer Belastung flammgeschützter Kunststoffe und Textilien, Teilvorhaben 2, Hrsg.: Umweltbundesamt Berlin, Forschungsbericht 1040336402, Berlin 1992.
- ¹⁴ V. Zelinski, W. Lorenz, M. Bahadir, Chemosphere **27**, 1519 - 1528, (1993)
- ¹⁵ L. M. Smith, D. L. Stalling, J. L. Johnson, Anal. Chem. **56**, 1830 - 1842 (1982)
- ¹⁶ H. Hagenmaier, N. Dawidowsky, U. Weberruß, O. Hutzinger, K. H. Schwind, H. Thoma, U. Essers, U. Bühler und R. Greiner, Organohalogen Compounds **2**, 329 - 334 (1990)
- ¹⁷ R. M. Berry, C. E. Luthe und R. H. Voss, Environ. Sci. Technol. **27**, 1164 - 1168 (1993)
- ¹⁸ T. Reich in: Untersuchungen zum Transfer von Dioxinen und Furanen, Hrsg.: Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Arbeit, Gesundheit und Soziales, S. 49 - 63, Hamburg 1993
- ¹⁹ P. Krauß, T. Kraus und H. Hagenmaier, Organohalogen Compounds **18**, 32 - 47 (1994)
- ²⁰ M. Ball O. Pöpke und. A. Lis in: Weiterführende Untersuchung zur Bildung von polybromierten Dioxinen und Furanen bei thermischer Belastung flammgeschützter Kunststoffe und Textilien, Teilvorhaben 1, Hrsg.: Umweltbundesamt Berlin, Forschungsbericht 1040336401, Berlin 1992.