

Polyfluorierte Dibenzodioxine, Dibenzofurane, Biphenyle: Synthese, Analytik, und potentielle Entstehungspfade

Roland Weber und Hanspaul Hagenmaier
Institut für organische Chemie, Universität Tübingen

Einleitung

In den letzten Jahren mehrten sich Anfragen aus aluminiumproduzierender und glasverarbeitender Industrie nach Entstehung und ökotoxikologischer Relevanz fluoriertes Dibenzodioxine (PFDDs) und Dibenzofurane (PFDFs). Mit der großtechnischen Verbrennung von FCKW erhielt diese Fragestellung eine zusätzliche Aktualität.

Um über Vorkommen und Entstehung fluoriertes Dibenzodioxine, Dibenzofurane und Biphenyle (PFBs) Aussagen treffen zu können mußte eine Spurenanalytik für diese Substanzen erstellt werden.

Hierfür wurden die PFDD, PFDF und komplexe Mischungen fluoriertes Biphenyle dargestellt. Die Extraktion, Anreicherung und Aufreinigung der Substanzen wurde aus verschiedenen Matrices mit denen der chlorierten Analoga verglichen und eine leistungsfähige HRGC/LRMS Analytik erstellt.

Um über mögliche Entstehung der fluorierten Kongenere Aussagen treffen zu können wurden verschiedene Proben aus Industrie und Umwelt auf diese neue Substanzklasse untersucht und potentielle thermische Entstehungsquellen simuliert.

Materialien und Methoden

Für die Darstellung fluoriertes Dioxine wurde Natrium- oder Calciumfluorophenolat mit Fluorsubstitution in ortho-Stellung in Glasampullen zwei Stunden bei 280°C pyrolysiert. Die fluorierten Furane wurden durch Pyrolyse der Phenole bei 380°C (aus Phenolen mit unsubstituierter ortho-Position resultieren Furane, mit fluoriertes ortho-Stellung Gemische aus Furanen und Dioxinen) oder durch Kondensation von Natriumfluorophenolaten mit Fluorbenzolen (380°C/ Glasampullen) dargestellt. Die Ampullen wurden mit Toluol im Ultraschallbad (15 min) extrahiert. Die Aufreinigung erfolgte über Alumina B Super I (ICN).

Für die HRGC/LRMS Analyse (HP 5890 GC/HP 5970 MS; direkt gekoppelt) wurde die Auftrennung auf einer CP-Sil88 Säule optimiert (30 m, 0,32 mm i.D., 0,20µm Filmdicke, J&W). Die Injektion erfolgt splitlos bei einem Heliumdruck von 160 kPa und folgendem Temperaturprogramm: 90°C; 2,7°C/min. auf 150°C, 4 min isotherm; 8,5°C/min. auf 180°C; 3 min. isotherm; 20°C/min. auf 245°C, 10 min isotherm.

50g Flugasche, Bodenproben oder Proben aus dem aluminiumproduzierendem Gewerbe wurden mit 300 ml Toluol, 50 ml Ethoxyethanol und 20 ml konz. HCl extrahiert.

Biologische Proben wie Blut oder Leber wurden mit Na₂SO₄ zerrieben und im Soxhlet mit Toluol extrahiert.

Die Aufreinigung erfolgte über SiO₂/H₂SO₄(44%) und anschließend über aktivem Al₂O₃ (Alumina B Super I für die Dioxinanalytik, ICN).

Die Flugaschen wurden analog mit Fluoriden dotiert und behandelt wie beschrieben [3].

Die Freone (R11, R12 und R13) wurden bei verschiedener -Temperatur (300-700°C), -Matrix (Modellflugaschen auf SiO₂/Al₂O₃ Basis wurden mit verschiedenen Konzentrationen Cu, Fe

und Zn dotiert), -Sauerstoffkonzentration (die Freone wurden mit technischer Luft (0-50%) angereichert), -Beimengung von Wasser und -Flußrate (0,1 mol Freon wurden innerhalb von 3-45 Minuten verdampft) in einen Nickel, Glas- oder Quarzrohr pyrolysiert. Die Pyrolyseprodukte wurden anschließend an aktivem Al_2O_3 adsorbiert und durch eine Waschflasche mit Toluol geleitet.

Teflon (20g) und teflonhaltige Verbundmaterialien wurde mit einer Bunsenbrennerflamme verschmort bzw. verbrannt. Die entstehenden Gase wurden abgesaugt und an aktivem Al_2O_3 adsorbiert.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese der PFDDs, PFDFs und PFBs

Fluorierte Dioxine wurden analog zu den chlorierten Dioxinen [1,2] bei 280°C durch basische Kondensation der fluorierten Phenole mit Fluorsubstitution in Orthostellung hergestellt. Es wurden alle 75 Kongenere in einfachen Gemischen, paarweise (Smiles Umlagerung) oder einzeln dargestellt und zugeordnet [Abb.:1].

Fluorierte Furane wurden durch basische Kondensation von Fluorphenolen mit Fluorbenzolen oder durch radikalische Kondensation von Phenolen bei höherer Temperatur (380°C) erhalten. Wird bei der Darstellung der Furane unter 330°C kondensiert entstehen als Hauptprodukte fluorierte Biphenylether. Es konnten alle 135 Furankongenere dargestellt und zugeordnet werden.

Fluorierte Biphenyle wurden nur als komplexes Gemisch durch Hydrogenierung von Decafluorbiphenyl mit CaH_2 dargestellt.

HRGC/LRMS- Analytik

Zur Trennung der Kongenere erwies sich die polare CP-Sil88 Säule am geeignetsten. Verwendet man für fluorierte Dioxine und Furane ein Temperaturprogramm wie es für die chlorierten Kongenere verwendet wird, eluieren sie kaum aufgetrennt kurz nach dem Lösungsmittel. Während nämlich durch Substitution mit einem leicht polarisierbaren Chlor oder Bromatom für Aromaten eine größere Wechselwirkung mit der Trennphase resultiert und somit die Retention vergrößert wird, wechselwirkt das wenig polarisierbare Fluoratom kaum mit der Trennphase und erniedrigt durch Elektronenzug aus dem aromatischen System zusätzlich dessen Wechselwirkung. Die meisten fluorierten Dioxine und Furane eluieren deshalb vor dem unsubstituierten Dibenzodioxin und Dibenzofuran.

Während die durchschnittlichen Retentionszeiten der Homologen bei den bromierten und chlorierten Dioxinen, Furanen und Biphenylen mit dem Substitutionsgrad zunehmen, nehmen sie bei den fluorierten Kongeneren ab [Abb.:1].

Massenspektrometrische Detektion.

Da Fluor im Gegensatz zu Chlor und Brom ein monoisotopisches Element ist, kann man fluorierte Verbindungen nicht über ein Isotopencluster charakterisieren. Zur Charakterisierung muß man vielmehr charakteristische Fragment-Ionen heranziehen.

Die fluorierten Dioxine und Furane spalten analog zu den chlorierten COF ab $(\text{M}-47)^+$.

Analog zu den unsubstituierten Grundkörpern spalten die fluorierten Dioxine zweimal CO $(\text{M}-56)^+$, die fluorierten Furane HCO $(\text{M}-29)^+$ ab [Abb.:2]. Zur Identifizierung der fluorierten Dioxine werden im SIM (Selected Ion Monitoring) Mode M^+ , $(\text{M}-47)^+$ (Tetra-Octakongenere) und $(\text{M}-56)^+$ (Mono-Tetrakongenere) detektiert. Analog bei Identifikation der Furane M^+ und $(\text{M}-29)^+$ oder $(\text{M}-47)^+$.

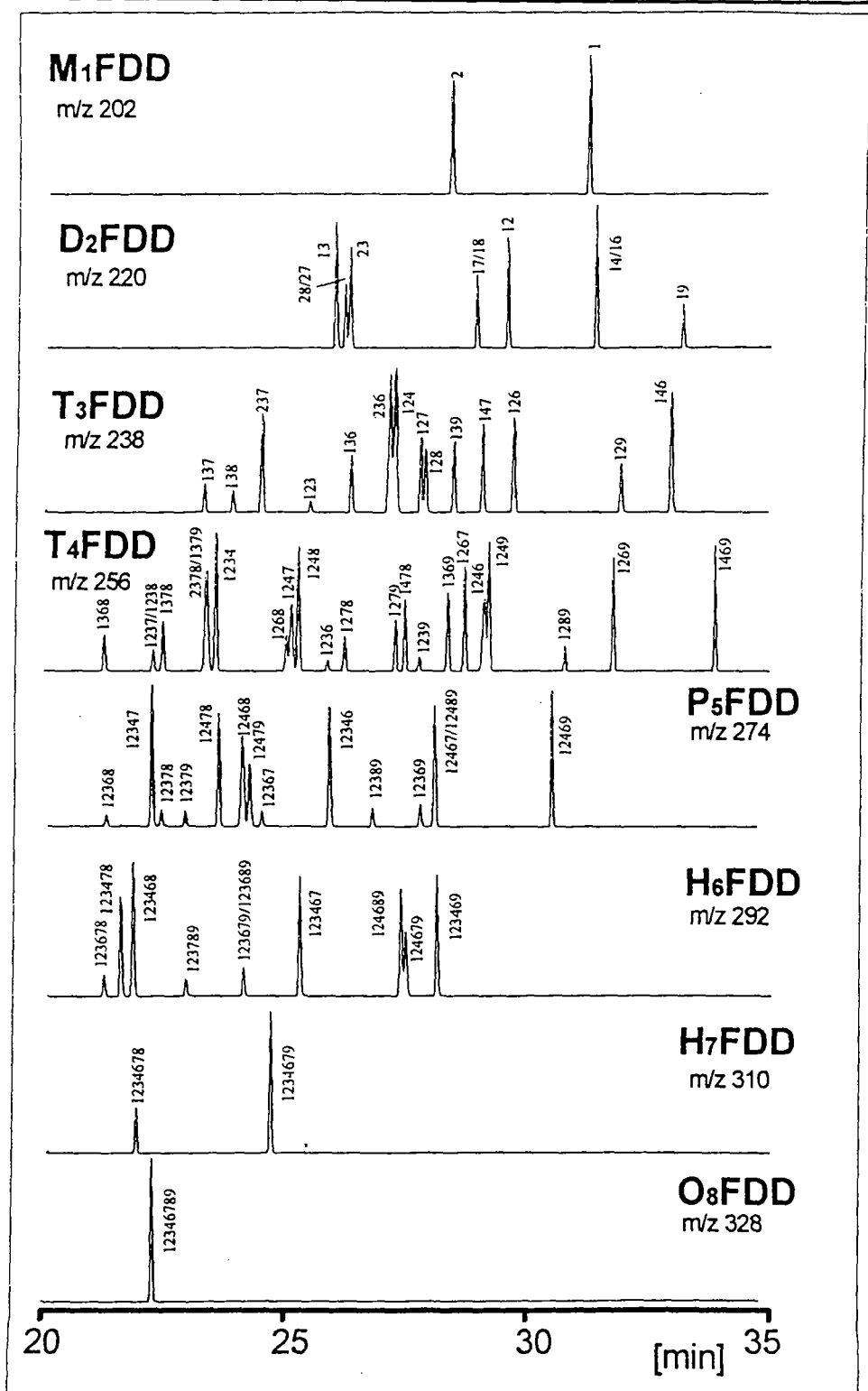


Abbildung 1: Massenfragmentogramme aller Mono-Octafluordibenzodioxine (auf CP-Sil88)
Organohalogen Compounds 22 (1995)

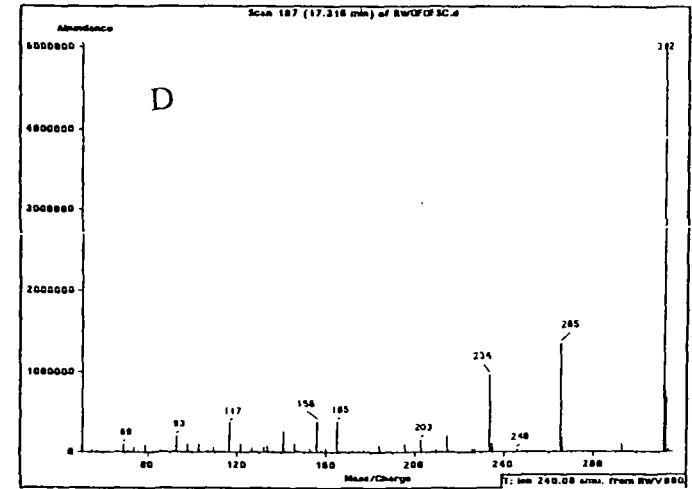
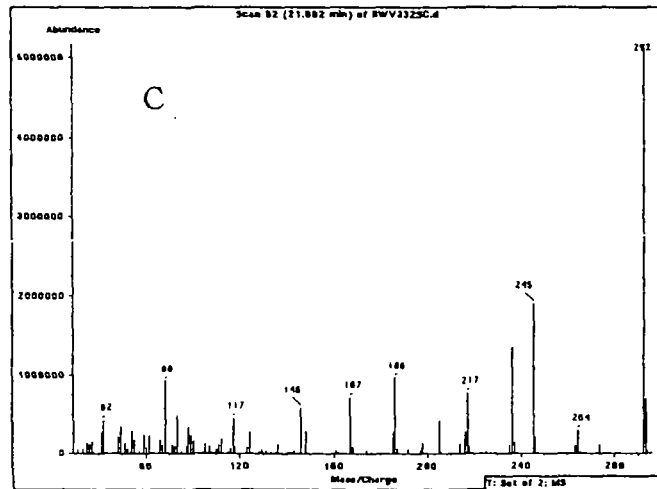
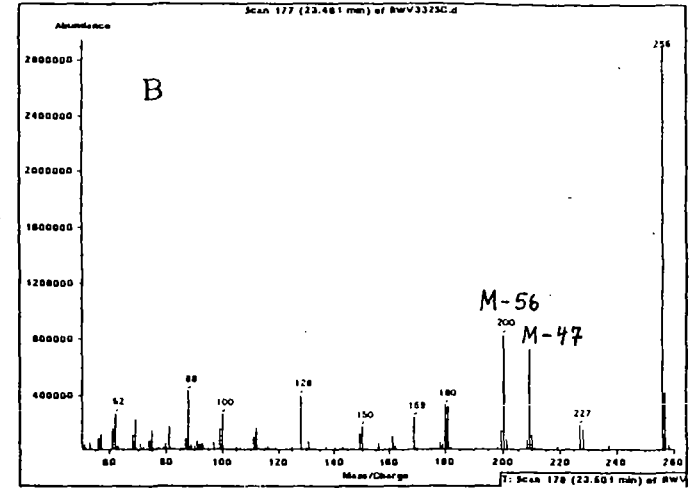
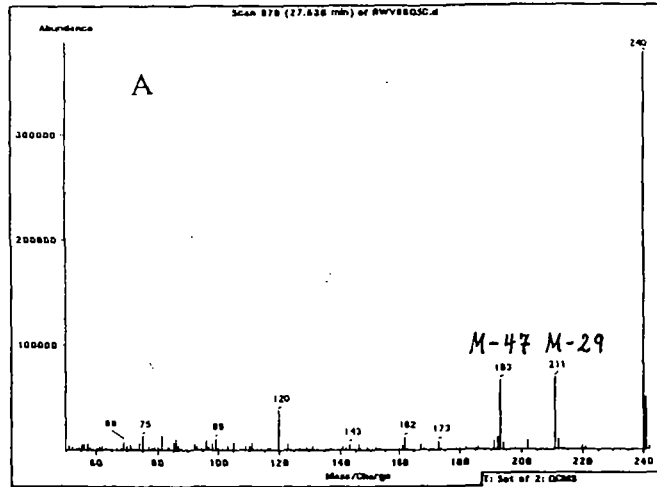


Abbildung 2: Massenspektren von A: 2,3,7,8 TFDF; B: 2,3,7,8 TFDD; C: 1,2,3,4,7,8 HFDD; D: 1,2,3,4,6,7,8,9 OFDD

Extraktion, Anreicherung und Aufreinigung der Proben.

Bei den bisher untersuchten Proben (Blut und Leber aus den toxikologischen Untersuchungen, fluorierte Phenole, mit fluorierten Dioxinen dotierte Böden und Flugaschen) konnte bei Extraktion, Anreicherung und der Aufreinigung kein signifikanter Unterschied zu den PCDD/F festgestellt werden. Bei den jeweiligen Arbeitsschritten muß aber die hohe Flüchtigkeit der PFDD/F beachtet werden. So darf man bei Entfernen der Lösungsmittel nicht zur Trockne einengen.

Möglichkeiten der Entstehung fluorierter Dioxine und Furane

I) Möglichkeit einer *de novo* Synthese in thermischen Prozessen.

Wenn Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen bei 300°C in einem Luftstrom erhitzt werden, nimmt die Konzentration an PCDD/F zu [3]. Es konnte gezeigt werden, daß dieses Phänomen aus einer *de novo* Synthese von PCDD/F resultiert. Wird die Flugasche noch zusätzlich mit Chloriden oder Bromiden dotiert, führt dies zu einer zusätzlichen Bildung von chlorierten bzw. bromierten Dioxinen und Furanen [3]. Wurde eine Gemisch von Kupferfluorid und Natriumfluorid zudotiert und dann in einem Luftstrom im Temperaturbereich von 250-500°C erhitzt, führte das aber zu keiner Bildung fluorierter Dioxine und Furane. Auch bei der Untersuchung von verschiedenen Flugaschen aus Müllverbrennungsanlagen konnte mit einer Nachweisgrenze von 0,01 ng/g für das einzelne Kongener keine PFDD/F gefunden werden.

Der Grund für diesen Befund ist darin zu suchen, daß hier keine C-F Bindungen gebildet werden. Es wird vermutet, daß die Bildung der C-Cl Bindung hier die Anwesenheit von elementarem Chlor voraussetzt [4,5], das in einem Deacon analogen Prozeß gebildet wird. Dies ist aber bei Fluor aufgrund seines Redoxpotentials nicht möglich

Eine metallkatalytische Bildung der C-F-Bindung findet erst bei einer Temperatur über 900°C statt.[6]. Bei dieser Temperatur werden aber Dioxine und Furane zerstört und nicht gebildet. Dies könnte gleichzeitig die Erklärung für die Untersuchung von Proben aus der aluminiumproduzierenden Industrie sein, wo, trotz Bildung fluororganischer Moleküle, keine PFDD/F und nur geringe Mengen PCDD/F gefunden wurden.

II) Bei schon gebildeter C-F Bindung

a) Möglichkeit der Bildung von PFDD/F aus fluorierten Prädioxinen

Wird Hexafluorbenzol mit $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ auf 270-450°C erhitzt so entstehen in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen Octafluordibenzodioxin/Decafluorbiphenylether und Octafluordibenzofuran/Decafluorbiphenyl.

PFDD/F wurden auch in den für die Synthese verwendeten Fluorphenolen nachgewiesen. Es wurden Konzentrationen von 1-100 µg/kg PFDD gefunden, vergleichbar mit den Mengen an PCDD, die in Chlorphenolen nachgewiesen wurden [7].

b) Möglichkeit der Bildung fluorierter Prädioxine

Wird Fluortribrommethan bei 550-750°C durch ein Platinrohr geleitet erhält man mit einer Ausbeute von bis zu 40% Hexafluorbenzol [8]. Bei der analogen Pyrolyse von Trichlorfluormethan (R11) werden keine fluorierten Biphenyle Dioxine oder Furane gefunden. Es entstehen dabei aber hochchlorierte Benzole, Biphenyle und je nach gewählter Bedingung

auch Furane und Dioxine. In geringerem Maß werden auch monofluorierte/polychlorierte Aromaten gefunden.

Auch bei der "Verbrennung" von Teflon und teflonhaltigen Verbundstoffen wurden keine PFDD/F nachgewiesen.

Literatur

- [1] W. Zoller, K. Ballschmiter, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **323**, 19 (1986).
- [2] H. R. Buser, *J. Chromatogr.*, **114**, 95 (1975).
- [3] H. Hagenmaier, H. Brunner, R. Haag, M. Kraft, *Environ. Sci. Technol.* **21**, 1080 (1987).
- [4] M. Kraft, Dissertation, Tübingen 1990.
- [5] R. D. Griffin, *Chemosphere* **15**, 1987 (1986).
- [6] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. V/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1962, pp. 8ff.
- [7] H.R. Buser, H.-p. Bosshard, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **59**, 562 (1976)
- [8] M.Hellmann, E.Peters, W.J. Pummer u. L.A.Wall, *Am.Soc.* **79**, 5654 (1957).