

Abschlussbericht FZKA - BWPLUS

**MONITORING VON BROMIERTEN FLAMMSCHUTZMITTELN IN FLIESSGEWÄSSERN,
ABWÄSSERN UND KLÄRSCHLÄMMEN IN BADEN-WÜRTTEMBERG**

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

Förderkennzeichen: BWB 99011

Die Arbeiten des Projektes „Umwelt und Gesundheit“ wurden mit Mitteln des Landes Baden-
Württemberg gefördert

Mai 2001

MONITORING VON BROMIERTEN FLAMMSCHUTZMITTELN IN FLIESSGEWÄSSERN, ABWÄSSERN UND KLÄRSCHLAMM IN BADEN-WÜRTTEMBERG

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

Zusammenfassung

Polybromierte Diphenylether (PBDE) und Tetrabrombisphenol A (TBBPA) werden seit 1970 als Flammschutzmittel produziert. Verschiedene Studien belegen das rasche Ansteigen der Umweltkonzentrationen dieser vielfältig eingesetzten Verbindungen. Um Aussagen über den Verbleib der PBDE und von TBBPA in der Umwelt treffen zu können, wurden Proben von Fließgewässern, Sedimenten, Zu- und Abläufen und Schlämmen von verschiedenen Kläranlagen in Baden-Württemberg analysiert.

In Wasserproben ober- und unterhalb der Kläranlagen konnte hauptsächlich 2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether (BDE-47) in Konzentrationen bis zu 0,7 ng/L gefunden werden. Die in den Abläufen gemessenen PBDE-Konzentrationen scheinen von der technischen Ausstattung der Kläranlagen abzuhängen. Hohe TBBPA-Werte in einigen wässrigen Proben werden wahrscheinlich durch lokale industrielle Quellen verursacht. Bei allen untersuchten Sedimenten waren die PBDE hauptsächlich durch BDE-47 und die Pentabromdiphenylether BDE-99, -100 repräsentiert. Im allgemeinen zeigten die Konzentrationen eine große Abhängigkeit von den Eigenschaften der Sedimente und dem Vorhandensein von anthropogenen Substanzen wie Detergentien und Ölen. Ein ansteigender Trend konnte bei den *Echaz*-Sedimenten, die vergleichbare Eigenschaften hatten, beobachtet werden. Das Auftreten von TBBPA in den Sedimenten war mit gleichfalls erhöhten Konzentrationen in den dazugehörigen Schlamm- und Wasserproben verbunden. Die PBDE-Konzentrationen in den Klärschlämmen reichten von 77,7 µg/kg bis zu 338,4 µg/kg Trockengewicht. Die gemessenen Werte zeigten keine Abhängigkeit zur Kläranlagengröße oder zur Nachbarschaft industrieller Niederlassungen. In allen Schlammproben konnte TBBPA in variierenden Konzentrationen, die punktuelle industrielle Einleitungen indizieren, detektiert werden. Einhergehend mit ihren lipophilen Eigenschaften werden die PBDE mit einer Verschiebung zu höheren Bromierungsgraden bevorzugt an festen Phasen angereichert. Die phenolische Verbindung TBBPA ist überwiegend in den wässrigen Phasen gelöst; die Eliminierungsraten scheinen ebenfalls eine Funktion der technischen Ausstattung der Anlagen zu sein.

Summary

Polybrominated diphenylethers (PBDEs) and Tetrabromobisphenol A (TBBPA) have been used as flame retardants since the 1970s. The levels of these widely used substances are rising rapidly in the environment, as evidenced by several studies. In order to verify the environmental fate of PBDEs and TBBPA water samples, sediments, effluents and sludge of sewage treatment plants (STPs) from various locations in Baden-Württemberg, South-West Germany were analysed.

Mainly BDE-47 was found in water up- and downstream of the STPs in concentrations up to 0.7 ng/L. The levels of PBDE measured in effluents (max. 1.1 ng/L) seems to depend on the technical equipment of the STPs. Higher TBBPA concentrations in a few samples are possibly referring to local industrial sources. In all sediments analysed PBDE were mainly represented by BDE-47, BDE-99 and BDE-100. Generally the concentrations showed a strong dependence on the properties of the sediments and the occurrence of substances like detergents and oils. An increasing trend was observed in sediment samples with very similar properties (river *Echaz*). The presence of TBBPA in the samples conformed with high concentrations in related sludge and water samples. The PBDE concentrations in sludge samples ranged from 77,7 µg/kg d.w. up to 338,4 µg/kg d.w.. The values measured showed no relation to the size of the STPs or industrial settlements. In all samples TBBPA was detected in varying concentrations indicating industrial sources. According to their lipophilic properties PBDEs are enriched in solid phases with a striking shift to higher bromination grades. The phenolic compound TBBPA is primarily solvated in the water phases, the elimination rates in the STPs also appears to be a function of the technical equipments.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	1
I.1	Eigenschaften der PBDE und TBBPA	1
I.2	Umweltdaten	3
I.3	Toxikologische Daten	4
I.4	Ökotoxikologische Daten	5
II	Aufgabenstellung und Zielsetzung	6
III	Voraussetzungen zur Durchführung des Themas	6
IV	Probenarten und Probenumfang	7
IV.1	Wasserproben	8
IV.2	Oberflächensedimente und Klärschlämme	8
V	Methoden und Analytik	9
V.1	Probenvorbereitung und Extraktion	9
	a) Wässrige Proben (Vorfluter, Kläranlagenabläufe)	9
	b) Feste Proben (Sedimente, Klärschlämme)	9
V.2	Aufarbeitung der Extrakte	10
V.2.1	Aufarbeitung der Extrakte für TBBPA und TBBPA-Me	10
	a) Abtrennung der freien phenolischen Verbindungen	10
	b) Derivatisierung von TBBPA und TBBPA-Me zu TBBPA-Me ₂	10
	c) Derivatisierung von TBBPA und TBBPA-Me zu TBBPA-Ac ₂ und TBBPA-MeAc	11
	d) Säulenchromatographische Aufreinigung der derivatisierten Phenole	11
V.2.2	Aufarbeitung der Extrakte für PBDE und TBBPA-Me ₂	11
V.3	Wiederfindungsraten der Aufarbeitungsschritte	13
V.4	GC/MS-Analytik und Quantifizierung	14
	a) Detektion	14
	b) Quantifizierung und Wiederfindungsraten	17
	c) Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	17
VI	Ergebnisse	19
VI.1	PBDE, TBBPA und TBBPA-Me ₂ in wässrigen Proben	19
VI.1.1	PBDE in wässrigen Proben	19
	a) Kläranlagenabläufe	19
	b) Fließgewässer	19
	c) Kläranlagenzuläufe	21
	d) Deponiesickerwässer	21
VI.1.2	TBBPA und TBBPA-Me ₂ in wässrigen Proben	22
	a) Kläranlagenabläufe	23
	b) Fließgewässer	23
	c) Kläranlagenzuläufe	25
	d) Deponiesickerwässer	25

VI.2	PBDE, TBBPA und TBBPA-Me ₂ in festen Proben	27
VI.2.1	PBDE in Sedimenten	27
	a) PBDE in Sedimenten der Echaz	27
	b) PBDE in Sedimenten der Körsch	28
	c) PBDE in Sedimenten von Neckar und Donau	29
VI.2.2	TBBPA und TBBPA-Me ₂ in Sedimenten	31
VI.2.3	PBDE und TBBPA in Klärschlämmen und Prozessschlämmen	32
	a) PBDE in Klärschlämmen	32
	b) PBDE in Prozessschlämmen	36
	c) TBBPA und TBBPA-Me ₂ in Klärschlämmen	38
	d) TBBPA und TBBPA-Me ₂ in Prozessschlämmen	39
	e) PBDE und TBBPA in Papier	40
VI.3	Zusammenführung der Ergebnisse	41
	a) Fließgewässer und Sedimente	41
	b) Kläranlagenzuläufe, Klärschlämme und Kläranlagenabläufe	42
VII.	Zusammenfassung und Ausblick	44
VIII.	Literatur	46
IX.	Anhang	
	49	
A	Zusammenstellung von PBDE/TBBPA-Untersuchungen in Umweltkompartimenten	49
a)	Luftproben	49
b)	Klärschlämme	49
c)	Sedimente von Fließgewässern	49
d)	Partikelphasen von Kläranlagenzuläufen	49
e)	Menschliches Muttermilch	50
f)	Menschliches Fettgewebe	50
g)	Menschliches Blut	50
h)	Terrestrisches Ökosystem	50
i)	Süßwasserökosystem	50
j)	Marines Ökosystem	51
B	Eigenschaften von PBDE und TBBPA	51
C	Struktur einiger TBBPA-Derivate und Verwendung	52

Abkürzungsverzeichnis

Amu:	atomar mass unit
BDE-#:	bromierter Diphenylether, #: Kongenerenbezeichnung von 1-209
Br#DE:	BDE des gleichen Bromierungsgrades, #: Bromierungsgrad von 1-10
FSM:	Flammschutzmittel
HRGC:	high resolution gas chromatograph
KA:	Kläranlage
KS:	Klärschlamm
LRMS:	low resolution mass spectrometer
PBDE:	Polybromierte Diphenylether
PBDE-OH:	Monohydroxylierte polybromierte Diphenylether
PCB:	Polychlorierte Biphenyle
PCB-209:	Dekachlorbiphenyl
PCB-209*:	¹³ C-markiertes Dekachlorbiphenyl
SNKA:	Sediment nach Kläranlage
SVKA:	Sediment vor Kläranlage
TBBPA:	Tetrabrombisphenol A
TBBPA-Ac2:	Diacetyliertes Tetrabrombisphenol A
TBBPA-Me:	Tetrabrombisphenol A-monomethylether
TBBPA-Me2:	Tetrabrombisphenol A-dimethylether
TBBPA-MeAc:	Monoacetylierter Tetrabrombisphenol-A-monomethylether
VNKA:	Vorfluter nach Kläranlage
VVKA:	Vorfluter vor Kläranlage

Probennahmeorte:

BL:	Balingen	MÜN:	Münsingen
BUG:	Buggensegel	B-N:	Bad Niedernau
DE:	Denkendorf	OF:	Offenburg
FR:	Freiburg	PFO:	Pforzheim
FRI:	Frickingen	PFU:	Pfullingen
GRA:	Grasbeuren	PL:	Plieningen
KAP:	Kappelrodeck	RT:	Reutlingen
KA:	Karlsruhe	SIF:	Sindelfingen
KE:	Kenzingen	TÜ:	Tübingen
LA:	Lahr	UB:	Ubstadt-Weiher
MÖ:	Möhringen	UL:	Ulm

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Zusammensetzung der technischen PBDE-Mischungen und geschätzter PBDE/TBBPA-Verbrauch Europas 1999	3
Tab. 2:	Akute Toxizität (LC10 und LC50) von PBDE/TBBPA und Inhibierung der larvalen Entwicklungsrate (EC10 und EC50) von <i>acartia tonsa</i>	5
Tab. 3:	Beprobte Kläranlagen mit Einwohnerequivalenzziffern (EWF), Verfahren und Reinigungsschritten und untersuchten Probenarten	8
Tab. 4:	Massenspuren für die Quantifizierung der PBDE	16
Tab. 5:	PBDE in Fließgewässern und Kläranlagenabläufen	20
Tab. 6:	PBDE in Kläranlagenzuläufen	22
Tab. 7:	PBDE in Deponiesickerwässern	22
Tab. 8:	TBBPA und TBBPA-Me2 in Fließgewässern und Kläranlagenabläufen	23
Tab. 9:	TBBPA und TBBPA-Me2 in Kläranlagenzuläufen	25
Tab. 10:	TBBPA und TBBPA2 in Deponiesickerwässern	25
Tab. 11:	PBDE in Sedimenten vor und nach Kläranlagen	30
Tab. 12:	TBBPA und TBBPA-Me2 in Sedimenten vor und nach Kläranlagen	32
Tab. 13:	PBDE in Klärschlamm	37
Tab. 14:	TBBPA und TBBPA-Me2 in Klärschlamm	39

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Anteil der bromierten Flammschutzmittel an der Gesamtproduktion; Einsatzbereich der bromierten Flammschutzmittel	1
Abb. 2:	Chemische Struktur der polybromierten Diphenylether und Tetrabrombisphenol A	2
Abb. 3:	Strukturanalogie von PBDE, hydroxylierten PBDE (PBDE-OH) und TBBPA zum Schilddrüsenhormon Thyroxin	5
Abb. 4:	Schematische Darstellung eines Mikroseparators	10
Abb. 5:	Schematische Darstellung der analytischen Vorgehensweise zur Aufarbeitung und Trennung von PBDE, TBBPA und TBBPA-Me ₂ aus festen Proben	12
Abb. 6:	Schematische Darstellung der analytischen Vorgehensweise zur Trennung von TBBPA und TBBPA-Me aus festen Proben	13
Abb. 7:	Massenspektrum von 4,4'-Dibromdiphenylether mit den typischen Fragmentationen 168 amu (M-Br ₂) ⁺ und 220/221 amu (M-COBr) ⁺	14
Abb. 8:	Hauptfragmentierungen chlorierter Diphenylether als Funktion des Chlorierungsgrades	15
Abb. 9:	Zur Quantifizierung von TBBPA verwendete Massenspuren; Massenfragmentogramme einer Sedimentprobe	16
Abb. 10:	Graphische Darstellung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze; Massenfragmentogramme von BDE-47 aus einer realen Probe	18
Abb. 11:	PBDE, TBBPA und TBBOPA-Me ₂ in Kläranlagenabläufen und Fließgewässern vor und nach den Kläranlagen	26
Abb. 12:	PBDE und TBBPA in Oberflächensedimenten der Echaz	28
Abb. 13:	PBDE und TBBPA in Sedimenten der Körsch	29
Abb. 14:	Verhältnis der Br ₄ DE und Br ₅ DE in Sedimenten des Neckars	29
Abb. 15:	TBBPA und PBDE in Sedimenten des Neckars	31
Abb. 16:	PBDE-Konzentrationen und -verteilungen in Klärschlämmen	33
Abb. 17:	Prozentuale Zusammensetzung der eingesetzten technischen PBDE-Mischungen	33
Abb. 18:	Isomerenverhältnis BDE-100/BDE-99 in Klärschlämmen und Prozessschlämmen	35
Abb. 19:	Struktur und Bezifferung der Pentabromdiphenylether BDE-99 und BDE-100	35
Abb. 20:	PBDE in Prozessschlämmen der Kläranlage Ulm	36
Abb. 21:	PBDE in Prozessschlämmen der Kläranlage Tübingen	37
Abb. 22:	PBDE, TBBPA und TBBPA-Me ₂ in Klärschlämmen	38
Abb. 23:	PBDE-Konzentrationen in Kläranlagenabläufen als Funktion des CSB-Wertes	42
Abb. 24:	TBBPA-Konzentrationen in Kläranlagenabläufen als Funktion der Einwohnergleichwerte	43
Abb. 25:	PBDE-Konzentrationen in Kläranlagenabläufen als Funktion der Einwohnergleichwerte	43

I. Einleitung

Flammschutzmittel werden in steigendem Umfang in Kunststoffen, Textilien, in elektronischen Bauteilen und anderen Materialien eingesetzt. Einige der kommerziellen Flammschutzmittel enthalten bromierte organische Verbindungen wie polybromierte Biphenyle, polybromierte Diphenylether, Tetrabrombisphenol A und Hexabromcyclododekan. Die meisten dieser Substanzen sind lipophil, haben sich als persistent und bioakkumulierend erwiesen und sind in der Umwelt nachweisbar.

Weltweit werden pro Jahr etwa 150.000 Tonnen bromierte Flammschutzmittel produziert. Das entspricht einem Anteil von 29 % des Gesamtaufkommens an Flammschutzmitteln, wobei der Bedarf von West-Europa alleine ein Viertel davon beträgt. Der größte Teil der bromierten Verbindungen wird im Bau- und Konstruktionswesen in der Elektro- und Elektronikindustrie eingesetzt:

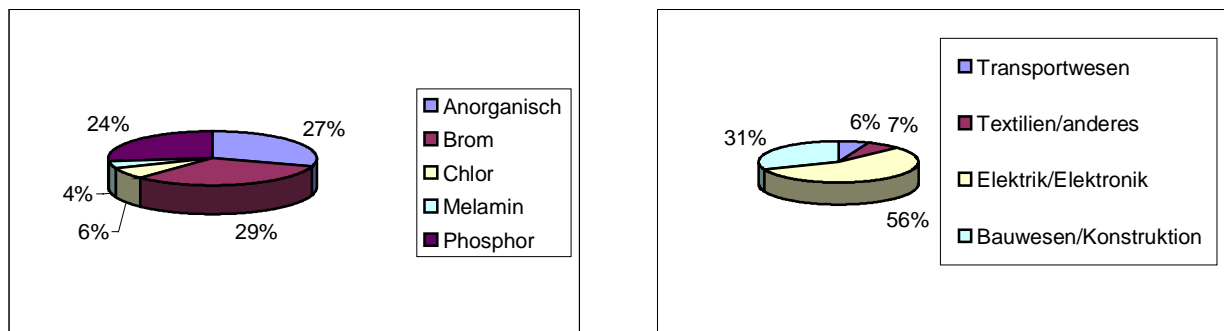


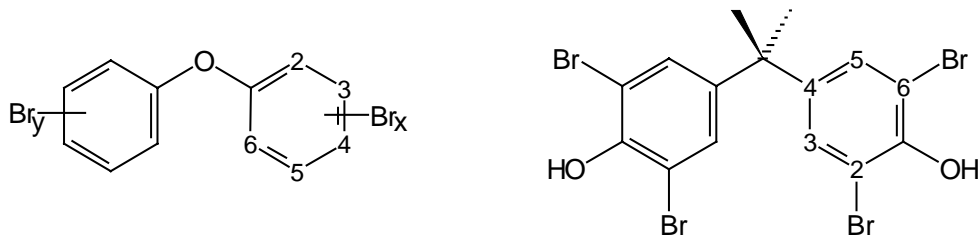
Abb.1: Anteil der bromierten Flammschutzmittel an der Gesamtproduktion (linke Abbildung); Einsatzbereiche der bromierten Flammschutzmittel (rechte Abbildung); (Quelle BSEF)

Von besonderem Interesse sind die toxikologisch bedenklichen polybromierten Diphenylether (PBDE) und Tetrabrombisphenol A (TBBPA), die seit etwa 1970 eingesetzt werden und in steigenden Konzentrationen in menschlichem Gewebe, Muttermilch und aquatischen Lebewesen nachweisbar sind.

I.1 Eigenschaften der PBDE und TBBPA

Polybromierte Diphenylether und TBBPA unterscheiden sich stark in ihren chemischen Eigenschaften, die sich auch in ihren unterschiedlichen Anwendungen niederschlagen. Die PBDE werden technisch durch die Bromierung des unpolaren Diphenylethers hergestellt; von den möglichen 209 Isomeren werden hierbei nur wenige Einzelverbindungen gebildet. Die PBDE sind wegen des Fehlens reaktiver funktioneller Gruppen hydrophob und aufgrund ihrer hohen Molekülmassen durch niedrige Dampfdrücke gekennzeichnet.

TBBPA, das bromierte Derivat des in großen Mengen technisch eingesetzten Bisphenol A, ist aufgrund seiner freien phenolischen Gruppen bedingt wasserlöslich (ausführlichere Beschreibung von Eigenschaften und Verwendung siehe Anhang B).



Polybromierter Diphenylether

Tetrabrombisphenol A

Abb. 2: Chemische Struktur der polybromierten Diphenylether und Tetrabrombisphenol A

Die PBDE gehören zur Gruppe der additiven Flammschutzmittel, während das reaktive TBBPA überwiegend als Polymerkomponente eingesetzt wird. Additive Flammschutzmittel werden den Polymeren oder Textilien zugemischt. Da sie nicht chemisch gebunden werden, können sie außer bei der Produktion und Verarbeitung durch Auslaugung oder Verdunstung diffus in die Umwelt eingetragen werden. Die reaktiven Flammschutzmittel sind chemisch in die Polymere eingebunden, sollten also unter der Voraussetzung einer vollständigen Polymerisation lediglich während Verarbeitungsprozessen austreten können.

Die kommerziellen PBDE bestehen hauptsächlich aus drei technischen Mischungen Penta-, Okta- und Dekabromdiphenylether. Herstellungsbedingt setzen sich die verwendeten PBDE aus nur wenigen Kongeneren zusammen. Br4DE besteht hauptsächlich aus 2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether (BDE-47), Br5DE aus den zwei Komponenten 2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether (BDE-99, ca. 90 %) und 2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether (BDE-100, ca. 10 %). Br6DE setzt sich aus BDE-153 und BDE-154 zusammen. Die Br7DE werden von einem Kongener vertreten, die Br8DE bestehen aus 3, die Br9DE aus einem Isomer (Die Bezifferung der PBDE richtet sich nach einem System, das in analoger Form bei den polychlorierten Biphenylen verwendet wird. Beim technischen Einsatz der PBDE findet zur Zeit eine Verschiebung hin zu den höherbromierten Verbindungen statt. Die Produktion der technischen Mischung Pentabromdiphenylether wird stark gedrosselt und teilweise eingestellt, während die Einsatzgebiete für den Dekabromdiphenylether BDE-209 stark erweitert werden (siehe Tab.1). BDE-209 ist aufgrund seiner hohen Molekülmasse durch einen sehr niedrigen Dampfdruck gekennzeichnet und wird von der Industrie als unreaktive, nicht bioakkumulierbare Verbindung eingestuft. Damit soll dem Umstand Rechnung getragen werden, dass bis vor kurzem in der Umwelt überwiegend niederbromierte PBDE nachgewiesen wurden.

Der westeuropäische Verbrauch an TBBPA entspricht etwa 21 % des Gesamtbedarfs an bromierten Flammschutzmitteln, wobei neben der reinen Verbindung eine Vielzahl von teilweise additiv verwendeten Derivaten wie Glycid-, Allyl-, Methyl-, Propylether, Ethoxylate und Oligomere eingesetzt werden (siehe Anhang C).

Tab. 1: Zusammensetzung der technischen PBDE-Mischungen (WHO 1994) und geschätzter PBDE/TBBPA-Verbrauch Europas im Jahr 1999 (BSEF 2000); Angaben in Prozent

FSM	Br3DE	Br4DE	Br5DE	Br6DE	Br7DE	Br8DE	Br9DE	Br10DE	Verbrauch Europa
TBBPA	-	-	-	-	-	-	-	-	13800 t
Penta-BDE	0-1	24-38	50-62	4-8	-	-	-	-	210 t
Okta-BDE	-	-	-	10-12	43-44	31-35	9-11	0-1	450 t
Deka-BDE	-	-	-	-	-	-	0,3-3	97-98	7500 t

I.2 Umweltdaten

PBDE und TBBPA wurden in verschiedenen Umweltkompartimenten wie Sedimenten und Klärschlämmen nachgewiesen, wobei die Untersuchungen bis vor kurzem auf nur wenige europäische Länder beschränkt waren. Entsprechend ihrer zunehmenden Verwendung werden die Umwelt und auch der Mensch immer stärker mit diesen Verbindungen belastet. Mehrere Untersuchungen belegen die steigenden Konzentrationen in der aquatischen Umwelt und im Menschen. So haben sich in schwedischer Muttermilch seit 1972 die PBDE-Konzentrationen etwa alle fünf Jahre verdoppelt (MEIRONYTE et al. 1998, 1999, NOREN und MEIRONYTE 1998). Die vor kurzem veröffentlichten Ergebnisse zur Belastung deutscher Muttermilch zeigen Konzentrationen in den gleichen Größenordnungen und weisen einen ebenfalls ansteigenden Trend auf (UMWELTBUNDESAMT 2001). Von besonderem Interesse ist der Umstand, dass trotz rückläufiger Verwendung der niederbromierten PBDE diese Verbindungen in steigender Konzentration in der Umwelt nachweisbar sind, wobei hier der Zusammenhang mit der wachsenden Bedeutung des Dekabromdiphenylethers BDE-209 als Flammschutzmittel nahe liegt. BDE-209 ist in der Umwelt, in der Biota und in Humanproben (SJÖDIN et al. 1999) nachweisbar und damit bioakkumulierbar. Untersuchungen zum Photoabbau (NORRIS et al. 1973, 1975,

WATANABE und TATSUKAWA 1987, SELLSTRÖM 1998) und zum Abbau in Fischen (KIERKEGAARD et al. 1999) belegen das Potential von BDE-209 zur Bildung niederbromierter PBDE, ein Umstand, der von der Industrie bis jetzt abgestritten wird.

Hydroxylierte PBDE (PBDE-OH) konnten ebenfalls in der Biota nachgewiesen werden (ASPLUND et al. 1997, 1999, HAGLUND et al. 1997). Diese Verbindungen sind wegen der Strukturanalogie zum Schilddrüsenhormon Thyroxin, die sie mit TBBPA gemeinsam haben, von Bedeutung (siehe toxikologische Daten). Die Metabolisierung der niederbromierten PBDE zu PBDE-OH konnte bei in vivo-Studien nachgewiesen werden (ÖRN und KLASSON-WEHLER, 1998).

Eine ausführlichere Übersicht über ermittelte Umweltkonzentrationen von PBDE und TBBPA ist dem Anhang beibefügt (Anhang A).

I.3 Toxikologische Daten

Bei in vitro-Tests zeigten PBDE eine schwach dioxinähnliche Toxizität (HANBERG et al. 1991); eine Aktivierung des Ah-Rezeptors konnte bei 7 von 17 untersuchten PBDE nachgewiesen werden, wobei die Potenzen einiger Kongenere in der Größenordnung mono-orthosubstituierter polychlorierter Biphenyle (PCB) lagen (MEERTS et al. 1998).

Neurotoxikologische Untersuchungen an neugeborenen Mäusen führten zu dem Ergebnis, dass BDE-47 und BDE-99 permanente Veränderungen im spontanen Bewegungsverhalten auslösen, die mit dem Alter zunehmen. Ähnliche Auswirkungen konnten bei vergleichbaren Dosen einiger mono-orthosubstituierter und coplanarer PCB festgestellt werden. Zusätzlich beeinflusste die neonatale Gabe der PBDE die Lern- und Gedächtnisfunktionen der erwachsenen Tiere (ERIKSSON et al. 1998, 1999). TBBPA zeigte keine Auswirkungen.

In vivo-Tests mit dem kommerziellen Produkt BromKal 70-DE (hauptsächlich BDE-47, BDE-99 und BDE-100) führten bei Mäusen zu einer Erhöhung des Leber/Gesamtkörpergewichts-Verhältnisses und bei Mäusen und Ratten zu einer Konzentrationserniedrigung des Schilddrüsenhormons Thyroxin (FOWLES et al. 1994).

Hydroxylierte PBDE und insbesondere TBBPA haben sich bei in vitro-Versuchen als sehr potente kompetitive Hemmer des Schilddrüsenhormons Thyroxin erwiesen (MARSH et al. 1998, MEERTS et al. 1998b, MEETRS et al. 1999, BROUWER 1998); TBBPA zeigte eine gegenüber Thyroxin zehnfach stärkere Bindung an menschliches Transthyretin und ist damit die wirksamste aller bisher getesteten chlorierten und bromierten Verbindungen. Ein mögliches Interferieren mit dem Metabolismus und Transport von Thyroxin und eine mögliche Beeinflussung von thyroxingesteuerten Mechanismen ist daher nicht auszuschließen. TBBPA (Körner et al. 1998) und Hydroxy-PBDE (MEERTS et al. 2000) wirken außerdem estrogenartig.

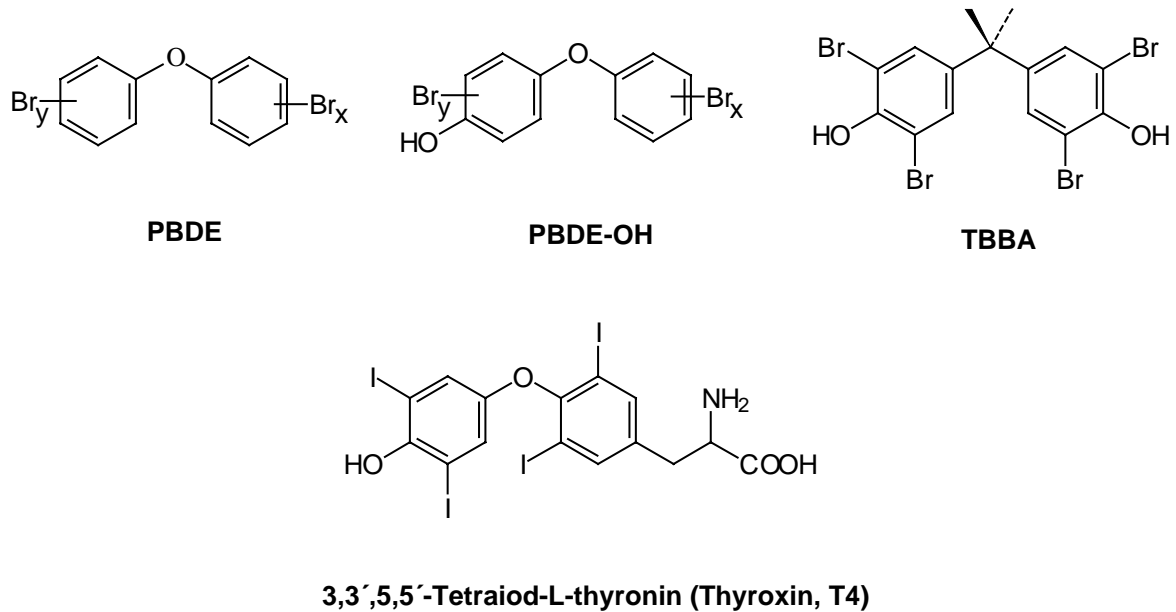


Abb. 3: Strukturanalogie von PBDE, hydroxylierten PBDE (PBDE-OH) und TBBPA zum Schilddrüsenhormon Thyroxin

I.4 Ökotoxikologische Daten

TBBPA wirkt sehr toxisch auf aquatische Organismen. Daten zur Ökotoxikologie der PBDE sind bis jetzt nur in geringerem Umfang verfügbar; für weitergehende Darstellungen zur Ökotoxikologie der PBDE und von TBBPA sei hier auf folgende Quellen hingewiesen: DANISH EPA, SWEDISH EPA, US EPA.

in jüngster Zeit wurde der Einfluß einiger PBDE-Kongenerne und von TBBPA auf die larvale Entwicklung von *Acartia tonsa* untersucht (BREITHOLTZ et al. 2001). Bei diesem empfindlichen System konnte eine erhebliche Beeinflussung durch die Verbindungen festgestellt werden.

Tab. 2: Akute Toxizität (LC₁₀ und LC₅₀) von PBDE/TBBPA und Inhibierung der larvalen Entwicklungsrate (EC₁₀ und EC₅₀) in *Acartia tonsa* (BREITHOLTZ et al. 2001); Angaben in mg/L.

Verbindung	LC _{10,48h}	EC _{10,5d}	LC _{50,48h}	EC _{50,5d}
TBBPA	0,30	0,013	0,40	0,125
BDE-47	0,51	0,0024	2,37	0,0125
BDE-99	0,028	0,0010	0,70	0,0111
BDE-100	0,044	0,00005	0,52	0,0072

II. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Im Rahmen der Monitoringstudie sollten PBDE und TBBPA in Fließgewässern, Sedimenten, Kläranlagenabläufen und Klärschlämmen Baden-Württembergs untersucht werden. Zielsetzung war hierbei die Erweiterung der Datenlage zum Verbleib dieser Verbindungen in der Umwelt, die über die getroffene Probenauswahl eine erste Abschätzung möglicher Quellen und Eintragspfade zulässt. Um erste Aussagen zur Abbaubarkeit der Verbindungen und ihrer Verteilung zwischen festen und flüssigen Probenphasen treffen zu können, wurden zusätzlich einige Kläranlagenzuläufe und Prozessschlämme in das Probenvolumen mit aufgenommen.

Bei den PBDE erstreckte sich der angestrebte Detektionsrahmen zur vollständigen Erfassung aller in kommerziellen Flammschutzmitteln eingesetzten Diphenylether von den tribromierten Vertretern bis zum perbromierten BDE-209. Bei der phenolischen Verbindung TBBPA waren zusätzlich die Methylierungsprodukte TBBPA-Me und TBBPA-Me₂ zu bestimmen, deren Bildung während Klärprozessen oder in Sedimenten unter anaeroben Bedingungen zur Diskussion steht (WATANABE et al. 1987, SELLSTRÖM et al. 1995).

Zur Bestimmung der PBDE sollten bestehende analytische Methoden (HAGENMAIER et al. 1992) erweitert und validiert werden; eine Zielsetzung hierbei war die Kombination dieser Methoden mit einer Vorgehensweise, die die parallele Anreicherung und Bestimmung von TBBPA und seinen Derivaten aus einem Probenextrakt zulässt.

III. Voraussetzungen zur Durchführung des Themas

Die Untersuchungen wurden am Organischen Institut der Universität Tübingen im Arbeitskreis Prof. Dr. Hagenmaier durchgeführt. Die vorhandene Ausstattung wird zur Spurenanalytik verschiedener Verbindungsklassen wie Dioxinen, Pharmaka, estrogenaktiver Substanzen usw. in schwierigeren Matrices wie Klärschlämmen eingesetzt. Für die Durchführung der Messungen stehen mehrere HRGC/LRMS zur Verfügung (Gaschromatographen HP 5890 und HP 5890 Serie II, Massenselektive Detektoren HP 5970 und HP 5971, direkt gekoppelt, splitloser Injektor, Trägergas 4.6).

1992 wurde im Arbeitskreis eine analytische Methode zur Bestimmung von PBDE und ihren Pyrolyseprodukten, den polybromierten Dibenzodioxinen und -furanen in Klärschlämmen entwickelt und im Rahmen einer Studie an 18 Klärschlämmen bundesdeutscher Kläranlagen angewendet (HAGENMAIER et al. 1992).

IV. Probenarten und Probenumfang

Insgesamt wurden 22 baden-württembergische Kläranlagen beprobt, die sich in ihrer Ausbaugröße und in ihrer technischen Ausstattung unterscheiden. Die auf Einwohnergleichwerte (EWG) bezogenen Ausbaugrößen reichen von 6000 EWG bis zu 700000 EWG (siehe Tab. 3). Bei der Prozessführung der Anlagen überwiegt das Belebungsverfahren, bei vier Anlagen erfolgt die Durchführung mit aerober Stabilisierung. Die KA Sindelfingen arbeitet ausschließlich nach dem Tropfkörperverfahren, das in Pforzheim zusätzlich zum Belebungsverfahren eingesetzt wird. Mit Ausnahme der KA Münsingen-Böttental, deren Ablauf direkt versickert und deshalb einem zusätzlichen Filtrationsschritt unterworfen ist, leiten alle Anlagen in Fließgewässer ein.

IV.1 Wasserproben

Die Beprobung der Kläranlagenabläufe erfolgte einmalig im Zeitraum von Frühjahr bis Sommer 2000. In der Regel handelt es sich um Tagesmischproben (Einleitung Seefelder Aach: Wochenmischproben). Insgesamt wurden 19 Ablaufproben untersucht.

Die Fließgewässerproben wurden, wenn möglich, zum gleichen Zeitpunkt wie die Kläranlagenabläufe genommen; hier wurden nur Stichproben (insgesamt 29) in einem Bereich von etwa 500 m ober- und unterhalb der Kläranlagen gezogen. Bei den Anlagen, die in die Seefelder Aach einleiten, wurde nur eine Fließgewässerprobe untersucht (Pegel Seefelder Aach), bei den Kläranlagen an der Körsch und in Sindelfingen standen keine Fließgewässerproben zur Verfügung.

Bei den KA Reutlingen, Tübingen, Ulm und Münsingen-Böttental wurden zusätzlich die Kläranlagenzuläufe untersucht; die Analyse wurde für die wässrigen Phasen und die Partikelphasen getrennt durchgeführt. Die Tagesmischproben wurden im gleichen Zeitraum wie die Abläufe und Fließgewässerproben genommen.

Des Weiteren wurden Sickerwässer der stillgelegten Deponien Eglingen und Pfuhl untersucht; diese werden mit einem durchschnittlichen Volumen von etwa 10 bis 20 m³ pro Tag in den Zulauf der KA Ulm eingeleitet (Hebeverfahren).

IV.2 Oberflächensedimente und Klärschlämme

Die untersuchten Oberflächensedimente wurden ebenfalls stichprobenartig parallel zu den Fließgewässerproben entnommen, wobei darauf geachtet wurde, möglichst vergleichbare Proben zu erhalten. Insgesamt wurden hier 9 Kläranlagen beprobt, zusätzlich wurden Sedimente aus den Quellbereichen der Flüssen Kleine Lauter und Echaz (Landkreis Reutlingen) untersucht. Bei 8 Kläranlagen wurden Klärschlammproben analysiert; die

Entnahme erfolgte ebenfalls parallel zu den Fließgewässer- und Sedimentproben. Bei zwei Schlämmen mit landwirtschaftlicher Zulassung (Bad Niedernau und Münsingen-Böttental) handelte es sich um Flüssigschlämme (5-7 %), bei den übrigen um getrocknete Schlämme (30-35 %). Zusätzlich wurden bei den Kläranlagen Ulm und Tübingen flüssige Prozessschlämme entnommen.

Tab. 3: Beprobte Kläranlagen mit Einwohnergleichwerten (EWG), Verfahren und Reinigungsschritten und untersuchten Probenarten (Quelle: DVWK 2000)

Verfahren: B: Belebung, Bs: Belebung mit gemeinsamer Schlammstabilisierung, T: Tropfkörper, Tk: Tauchkörper
 Weitergehende Reinigung: N: Nitrifikation, D: Denitrifikation, P: Phosphateliminiierung, Fi: Filtration, E: Entfärbung, St: Nitrifikation und Schlammstabilisierung
 Schlammbehandlung: Bf: Bandfilterpresse, K: Kammerfilterpresse, Z: Zentrifuge, Tr: Trocknung, S: Schlammsilo, -stapeltäume, -eindicker, V: Verbrennung, At: Aerob-thermophilöe Stabilisierung, Fb: Faulraum, beheizt, L: Landwirtschaftliche Verwertung
 Probenart: A: Ablauf, VF: Vorfluter, SE: Sediment, KS: Klärschlamm, ZU: Zulauf, BS: Belebtschlamm, FS: Faulschlamm, PS: Primärschlamm, RS: Rohschlamm

Kläranlage	EWG	Verfahren	Weitergehende Reinigung	Schlammbehandlung	Vorfluter	Probenart
Balingen	124000	B	N+D+P	S+Fb+K+S		A, VF, SE, KS
Buggensegel	15000	Bs	St+D+P	K	Seefelder Aach	A (VF)
Denkendorf	15000	B	N+D+P	S+K+L	Körsch	SE
Freiburg	600000	B	N+D+P	S+S+Fb+K Tr	Leopoldskanal	A, VF
Frickingen	10000	B	N+D+P	Bf	Seefelder Aach	A (VF)
Grasbeuren	9500	Bs	St+D+P	Z	Seefelder Aach	A (VF)
Kappelrodeck	20000	Tk	N+P	S+Fb+Bf+L	Acher	A, VF
Karlsruhe	700000	B+T	N+P	S+K+Z+Tr+V	Rhein	A, VF
Kenzingen	13000	Bs	N+D+P	S+S+K	Elz	A, VF
Lahr	115000	B+T	N+P	S+S+Fb+Z	Schutter (Entlastungskanal)	A, VF
Möhringen	150000	B	P	Fb+K+Z	Körsch	SE
Münsingen-Böttental	6000	Bs	St+D+P Fi	S+L	Kein Vorfluter	A, KS, ZU
Bad Niedernau	9500	B	N+D P	S+L	Neckar	A, VF, SE, KS
Offenburg	200000	B	N+D+P	S+S+Z+Fb+K, L, Tr	Mühlbach	A, VF
Pforzheim	250000	T+B	N+P	S+Fb+Bf	Enz	A, VF
Pfullingen	100000	B	N+D+P	Fb+K+S	Echaz	A, VF, SE, KS
Plieningen	100000	B	P	Fb+Bf	Körsch	SE
Reutlingen	300000	B	N+P	Fb+K+S	Echaz	A, VF, SE, KS, ZU
Sindelfingen	226000	T	N+P+D	Fb+K	Schwippe	A, KS, ZU
Tübingen	200000	Bs	P	Fb+K	Neckar	A, VF, SE, KS, BS, FS, ZU
Ubstadt-Weiher	12500	B	N+D	S+At+Fb+S	Kraichbach	A, VF
Ulm	350000	B	N+D+P+E	Z+V	Donau	A, VF, SE, KS, PS, RS, ZU

V. Methoden und Analytik

Zur Bestimmung von TBBPA, seines Mono- und Dimethylethers (TBBPA-Me, TBBPA-Me₂) und der PBDE wurde eine Methode angestrebt, die die gemeinsame Aufarbeitung dieser Verbindungen aus jeweils einem Probenextrakt gestattet. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der phenolischen Verbindungen TBBPA und TBBPA-Me und der unpolaren PBDE und TBBPA-Me₂ bietet sich die Trennung der beiden Verbindungsgruppen durch Flüssig/flüssig-Extraktion der organischen Extrakte mit wässriger Alkalihydroxidlösung an; die PBDE und TBBPA-Me₂ verbleiben in der organischen Phase, die phenolischen Verbindungen gehen in die wässrige Phase über. Das Ausschütteln mit den alkalischen Lösungen führt gleichzeitig durch Entfernung von Fettsäuren, Detergentien, Huminsäuren u.ä., die insbesondere bei Klärschlämmen zu unerwünschten Matrixeffekten führen, zu einem willkommenen Aufreinigungseffekt der organischen Extrakte.

V.1 Probenvorbereitung und Extraktion

Bei allen Arbeitsschritten ist zur Vermeidung photolytischer Abbauprozesse auf möglichst Lichtausschluß zu achten.

a) Wässrige Proben (Vorfluter, Kläranlagenabläufe)

Die wässrigen Proben wurden mit konzentrierter Schwefelsäure einheitlich auf einen pH-Wert von etwa 3 eingestellt. 2 L der Probe wurden in einer braunen Enghalsflasche unter Rühren (Magnetrührer) mit 50 µl einer Toluollösung des inneren Standards (¹³C-markiertes Dekachlorbiphenyl, PCB-209*) und etwa 300 µl Methanol als Lösungsvermittler versetzt. Nach 30 Minuten erfolgte die Zugabe von 8 mL des Extraktionsmittels n-Heptan; beendet wurde die unter starkem Rühren durchgeführte Extraktion nach 2 h. Die Abtrennung der sich abscheidenden organischen Phase erfolgte mit einem Mikroseparator (siehe Abb. 4); der mit einer Pipette übernommene Extrakt wurde über Natriumsulfat getrocknet.

b) Feste Proben (Sedimente, Klärschlämme)

Die Extraktion der gefriergetrockneten festen Proben erfolgte nach Zugabe des inneren Standards PCB-209* in einer Soxhlet-Apparatur mit einer 1:1-Mischung von n-Heptan/Aceton (24 h). Nach Beendigung der Extraktion wurde das Aceton am Rotationsverdampfer abgezogen und die n-Heptanphase der weiteren Aufarbeitung unterworfen.

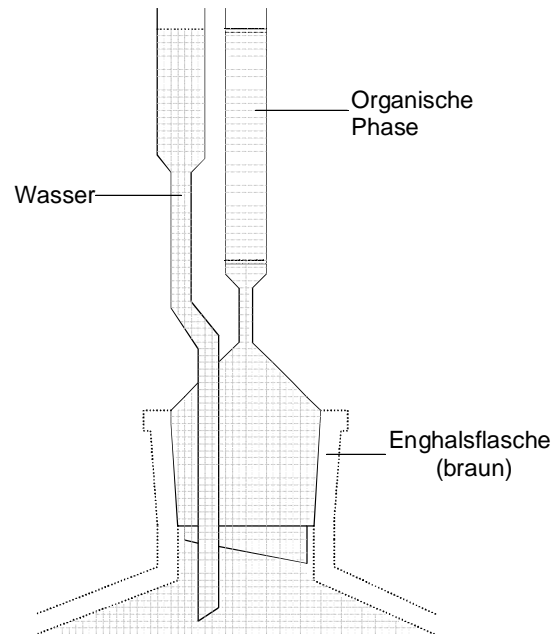


Abb. 4: Schematische Darstellung eines Mikroseparators

V.2 Aufarbeitung der Extrakte

V.2.1 Aufarbeitung der Extrakte für TBBPA und TBBPA-Me

a) Abtrennung der freien phenolischen Verbindungen

Zur Abtrennung von TBBPA und TBBPA-Me wurden die Extrakte dreimal mit ca. 3 - 4 mL 2N wässriger Kaliumhydroxidlösung ausgeschüttelt. Hierbei handelt es sich um ein allgemein zur Abtrennung phenolischer Verbindungen gebräuchliches Verfahren, das auch schon speziell zur Abtrennung von TBBPA in Umweltproben angewendet wurde (SELLSTRÖM 1995).

Die organische Phase enthält die PBDE und TBBPA-Me₂ und den inneren Standard PCB-209*. Die vereinigten wässrig alkalischen Extrakte (ca. 9 - 12 mL) wurden zur vollständigen Abtrennung der organischen Phase zentrifugiert, erneut mit dem inneren Standard PCB-209* versetzt und in zwei gleich große Volumina aufgeteilt.

b) Derivatisierung von TBBPA und TBBPA-Me zu TBBPA-Me₂:

Eine Hälfte der alkalischen Lösung (ca. 4,5 - 6 mL) wurde direkt mit 200 µL des Derivatisierungsreagenz Dimethylsulfat versetzt und 2 min geschüttelt. Anschließend wurde der Vorgang mit der gleichen Menge Reagenz wiederholt, wobei ein pH-Wert > 9 gewährleistet sein muß. Unter den angewendeten Bedingungen derivatisiert Dimethylsulfat

nur phenolische Gruppen. Als Carboxylate vorliegende Fettsäuren werden nicht methyliert, was zu einer Erleichterung der nachfolgenden Aufreinigungsschritte führt. Die Phenolderivate wurden durch eine Flüssig/flüssig-Extraktion in Toluol übergeführt, über Natriumsulfat getrocknet und auf ein Volumen von etwa 200 µL eingeeengt.

c) Derivatisierung von TBBPA und TBBPA-Me zu TBBPA-OAc2 und TBBPA-MeOAc

Die Anwendung von Acetanhydrid auf die zweite Hälfte des in a) erhaltenen alkalischen Extraktes erlaubt die Differenzierung zwischen TBBPA und seinem in den Umweltproben vermuteten Monomethylierungsprodukt. Die Durchführung der Derivatisierung und der weiteren Aufarbeitungsschritte erfolgte analog zur Vorgehensweise bei der Methylierung.

d) Säulenchromatographische Aufreinigung der derivatisierten Phenole:

Für die Aufreinigung der Phenolderivate bewährte sich eine Kieselgel-Mikrosäule (Pasteurpipette, 230 mm, ca. 0,7 g Kieselgel) mit 5 mL n-Heptan als erstem Eluenten und weiteren 5 mL einer 1:1-Mischung von Dichlormethan/n-Heptan, die den inneren Standard PCB-209* und TBBPA-Me2 bzw. TBBPA-Oac2/TBBPA-MeOAc enthält.

Bei stärker verunreinigten Proben wurde der säulenchromatographische Schritt gegebenenfalls wiederholt. Bei TBBPA-Me2 enthaltenden Lösungen wurde z.T. eine Schwefelsäurebehandlung durchgeführt: nach einem Lösungsmittelwechsel zu n-Heptan (ca. 1 - 2 mL) wird die Lösung in der Kälte mit der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt und nach der Phasentrennung separiert. Das Verfahren ist für die Acetylderivate nicht anwendbar und ergibt für TBBPA-Me2 Wiederfindungsraten zwischen 80 und 85 %.

V.2.2 Aufarbeitung der Extrakte für PBDE und TBBPA-Me2

Nach der Abtrennung von TBBPA und TBBPA-Me (V.2.1 a)) enthalten die n-Heptan-Phasen die PBDE, TBBPA-Me2 und den inneren Standard PCB-209*. Zur weiteren Aufarbeitung wurden die Extrakte über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Einengen auf ein Volumen von etwa 1,5 mL einer Schwefelsäurebehandlung unterworfen, die sich für die PBDE in der Kälte ohne größere Verluste mehrfach bis zur fast vollständigen Entfärbung durchführen ließ. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgte an einer Aluminiumoxid-Mikrosäule (Pasteurpipette, ca. 0,7 g Al₂O₃ -basisch, überschichtet mit 44 %iger Kieselgel/Schwefelsäure), wie sie in der Dioxinanalytik etabliert ist. Als 1. Eluent wurden 5 mL n-Heptan eingesetzt, die PBDE, TBBPA-Me2 und PCB-209* eluierten mit 5 mL einer 1:1-Mischung Dichlormethan/n-Heptan.

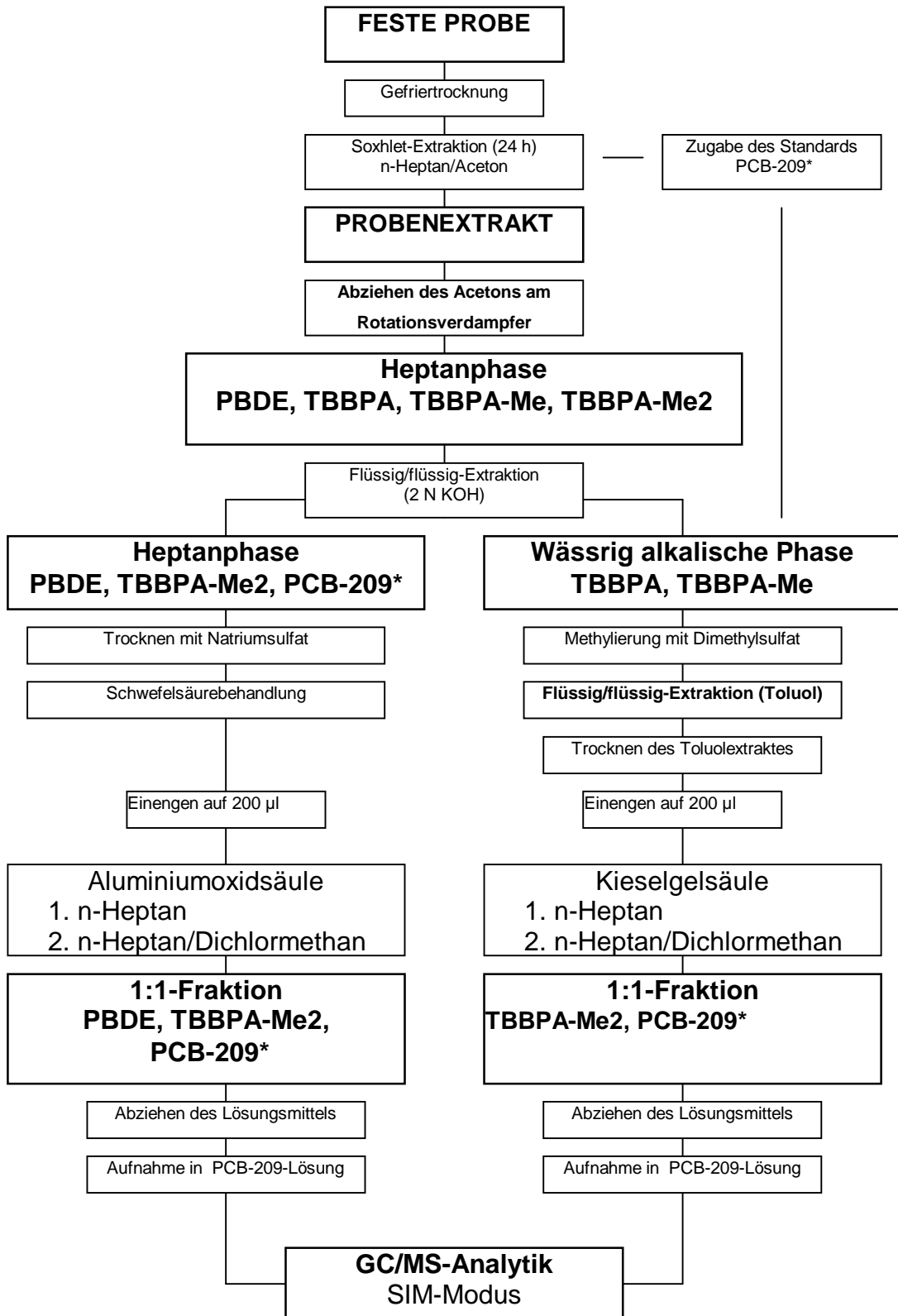


Abb. 5: Schematische Darstellung der analytischen Vorgehensweise zur Aufarbeitung und Trennung von PBDE, TBBPA-Me₂ und TBBPA aus festen Proben

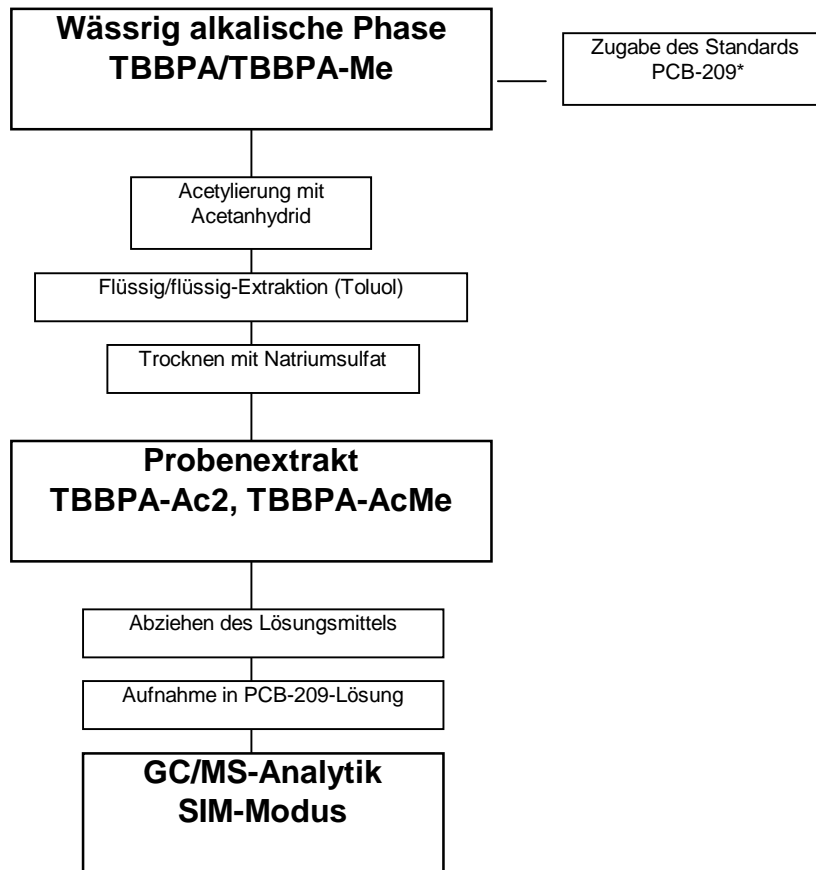


Abb. 6: Schematische Darstellung der analytischen Vorgehensweise zur Unterscheidung von TBBPA und TBBPA-Me aus festen Proben

V.3 Wiederfindungsraten der Aufarbeitungsschritte

Zur Ermittlung der Wiederfindungsraten der Analyten aus wässrigen Proben wurden 2 L demineralisiertes Wasser mit Standardlösungen der PBDE, TBBPA, TBBPA-Me₂ und PCB-209* in verschiedenen Konzentrationen versetzt (1,25 ng/L bis 12,5 ng/L) und unter vergleichbaren Bedingungen versetzt. Für die Extraktion mit dem Mikroseparator ergab sich eine mittlere Wiederfindungsrate von 95,6 %, wobei keine isomerenspezifische Diskriminierung festgestellt werden konnte. Die Zugabe von 25 mg bzw. 125 mg eines unbelasteten Sediments zum demineralisierten Wasser führte zu keinen starken Veränderungen der Wiederfindungsraten (94,3 % bzw. 93,8 %). Für TBBPA und TBBPA-Me₂ betragen die Wiederfindungsraten 86,3 % bzw. 91,4 %. Wegen den stark wechselnden Zusammensetzungen und Eigenschaften von Klärschlämmen und Sedimenten wurde bei diesen Matrices auf die Bestimmung der Wiederfindungsraten in analoger Form verzichtet; stattdessen wurde das Verhältnis des vor den Aufreinigungsschritten zugesetzten inneren Standards PCB-209* zum nachträglich zugegebenen unmarkierten PCB-209 als Vergleichswert für die Wiederfindung bestimmt, die in diesem Fall gleichzeitig die gerätespezifischen Schwankungen der GC/MS-Analytik berücksichtigt.

V.4 GC/MS-Analytik und Quantifizierung

Die aus den Aufarbeitungs- und Aufreinigungsschritten erhalten Probenextrakte wurden einheitlich sowohl für die Analytik der PBDE als auch von TBBPA und seinen Derivaten mit Stickstoff bis zur Trockene abgeblasen und in jeweils 40 µl einer Lösung von PCB-209 (200 pg/µL) aufgenommen und der GC/MS-Analytik zugeführt (Die Anreicherung beträgt z.B. für einen Liter wässriger Probe 1:25000).

Eingesetzt wurden hochauflösende Gaschromatographen mit niedrig auflösenden Massendetektoren (HRGC/LRMS: Gaschromatograph HP 5890, Massenselektiver Detektor 5970, direkt gekoppelt, splitloser Injektor bzw. Gaschromatograph 5890 Serie II, Massenselektiver Detektor 5972 A, direkt gekoppelt, splitloser Injektor, Trägergas Helium 4.6). Zur gaschromatographischen Trennung bewährte sich die Kapillarsäule DB-XLB (Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm (J&W)), die bei 12 m Länge gute Trennleistungen bei kurzen Messzeiten gewährleistete.

a) Detektion

PBDE fragmentieren charakteristisch unter Br_2 - bzw. COBr -Abspaltung. Die Intensitäten der Fragmentionen im Vergleich zum Molekülion M^+ sind vom Substitutionsmuster der einzelnen Isomere und vom Bromierungsgrad abhängig. Die Intensität des Fragmentions $(\text{M}-\text{Br}_2)^+$ steigt mit zunehmendem Bromierungsgrad (siehe Abb. 8, hier ist die Funktion am Beispiel der Chlordiphenylether dargestellt).

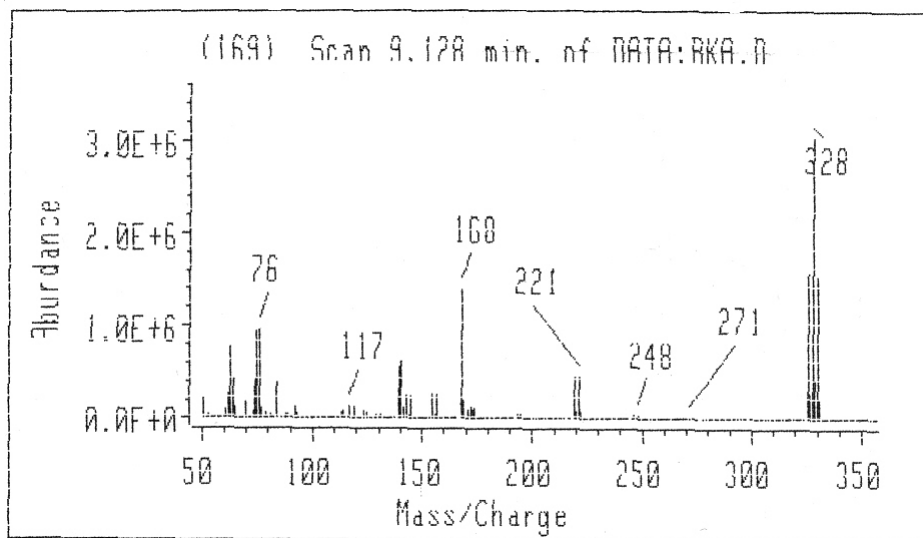


Abb. 7: Massenspektrum von 4,4'-Dibromdiphenylether mit den typischen Fragmentionen 168 amu $(\text{M}-\text{Br}_2)^+$ und 220/221 amu $(\text{M}-\text{COBr})^+$

Bei den hochbromierten PBDE ist der Fragmentionencluster $\text{M}-\text{Br}_2$ am intensivsten. Weiterhin erwies es sich, dass die PBDE einen relativ starken Halogeneffekt bei der

Massenspektroskopie zeigen: die Fragmentierungsreaktionen sind konzentrationsabhängig; die Erfassung nur zweier Ionen kann die Quantifizierung verfälschen. Für die Konzentrationsbestimmung der PBDE wurden aus diesen Gründen neben typischen Ausschnitten aus dem Bromcluster des Molekülions (M^+ , $(M+2)^+$) zusätzlich die intensiven Fragmentationen $(M-Br_2)^+$, $(M+2-Br_2)^+$ erfasst.

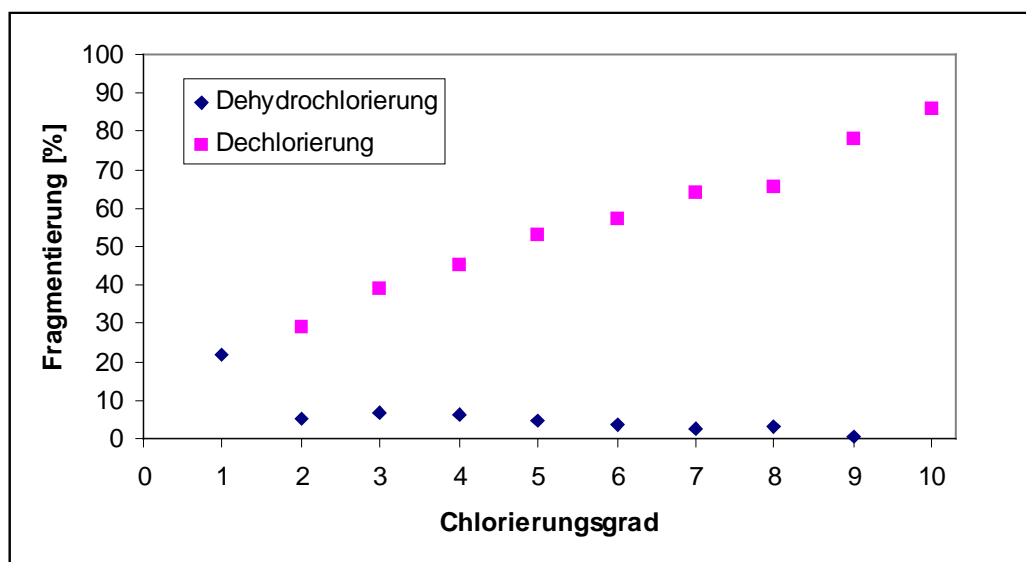


Abb. 8: Hauptfragmentierungen chlorierter Diphenylether als Funktion des Chlorierungsgrades (KUCH 2000); Mittelwerte über die Kongenere ($100\% = \sum \text{Chlorcluster } M^+$, $(M-HCl)^+$, $(M-Cl_2)^+$)

Für das als Dimethylderivat untersuchte TBBPA wurden als typische Fragmente die Ionen 555,0 amu, 557,0 amu und 559,0 amu aus der Methylgruppenabspaltung zur Detektion gewählt.

Die Zuordnung und Identifizierung der Analyten erfolgte zum einem mit der Überprüfung der typischen Halogenclusterverhältnisse, zum anderen über den direkten Vergleich mit den zur Verfügung stehenden unmarkierten Standardverbindungen (TBBPA-Me₂, BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-190, BDE-209 und eine technische Oktabromdiphenylethermischung). Eine durch kupferkatalysierte Bromierung von Diphenylether bei 200 °C hergestellte PBDE-Mischung wurde zusätzlich zur Zuordnung nicht durch die Standardverbindungen erfasster Analyten durch Vergleich der Retentionszeiten zugeordnet. Ebenfalls hergestellte polybromierte Dibenzofurane, deren Massenspuren mit den PBDE-Fragmentationen interferieren können, konnten in keiner der Proben nachgewiesen werden. Als typische Störionen insbesondere bei den Fragmentationen der Br₄DE kamen die in einer Vielzahl der Proben in hohen Konzentrationen enthaltenden Pentachlorbiphenyle (Massenspuren 324, 326) und Triphenylphosphat (Massenspur 326) in Frage.

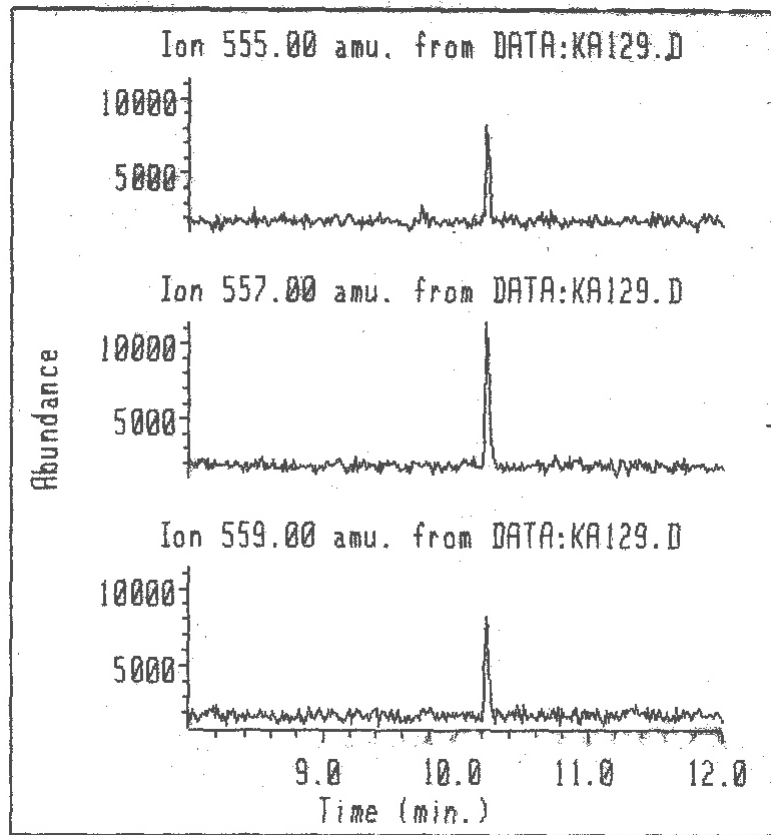


Abb. 9: Zur Quantifizierung von TBBPA verwendete Massenspuren; Massenfragmentogramme einer Sedimentprobe

Tab. 4: Massenspuren für die Quantifizierung der PBDE

PBDE	M+	(M+2)+	(M-Br ₂)+	M+2-Br ₂)+
Br ₂ DE	326,0	328,0	168, 169	
Br ₃ DE	405,8	407,8	246,0	248,0
Br ₄ DE	483,7	485,7	324,0	326,0
Br ₅ DE	563,6	565,6	403,8	405,8
Br ₆ DE	641,5	643,5	481,7	483,7
Br ₇ DE	719,4	721,4	561,6	563,6
Br ₈ DE	797,3	799,3	639,5	641,5
Br ₉ DE	-	-	717,4	719,4
Br ₁₀ DE	-	-	795,3	797,3

b) Quantifizierung und Wiederfindungsraten

Die Quantifizierung der Analyten erfolgte über eine externe 5-Punkt-Kalibrierung. Vor und nach dem Durchgang einer Probenserie (üblicherweise 8-10 Einzelproben) wurden 5 Standardlösungen unterschiedlicher Konzentrationen injiziert (Konzentrationsbereich von 50 pg absolut bis 2 ng absolut für Br3DE bis Br6DE und TBBPA, bis 4ng absolut für Br7DE und BDE-209). Die Standardlösungen enthielten PCB-209* in konstanten Konzentrationen; die eigentliche Quantifizierung erfolgte über den Vergleich der Responsefaktoren der Analyten zum in der Probe enthaltenden PCB-209* und den Responsefaktoren der Standardverbindungen zum in den Kalibrierlösungen enthaltenden PCB-209*. Die Auswertung erfolgte graphisch über die Bestimmung der Peakhöhen. Die Ermittlung des Verhältnisses von PCB-209/PCB-209* in den Proben erlaubte gleichzeitig die Ermittlung probenspezifischer Wiederfindungsraten und die Eliminierung gerätespezifischer Schwankungen. Die über die PCB-209-Verhältnisse ermittelten Wiederfindungsraten betragen im Mittel für die wässrigen Proben (insgesamt 52) 88 %, für Oberflächensedimente (insgesamt 19 Proben) 78 % und für die 12 untersuchten Schlammproben 76 %. Es sei in diesem Zusammenhang nochmals darauf hingewiesen, dass die Bestimmung von Wiederfindungsraten über Dotierungen vor allem bei festen Proben nur modellhaften Charakter hat und nicht zu Aussagen über tatsächliche Wiederfindungen der Analyten herangezogen werden sollte.

c) Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

In Anlehnung an die Leitlinien zur Methodvalidierung des Bund/Länder-Meßprogramms Nord- und Ostsee (AG „Qualitätssicherung“ BLMP 1999) wurden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen über das Signal/Rausch-Verhältnis festgelegt. Der dreifache Wert der Standardabweichung des Blindwertauschens (3σ) ergibt so die Nachweisgrenze, der sechsfache Wert ergibt die Bestimmungsgrenze, unterhalb derer nicht mehr quantifiziert wurde. Die stoffspezifischen Nachweisgrenzen hängen stark vom Bromierungsgrad der PBDE ab: mit zunehmendem Bromgehalt sinkt der Response-Wert der Verbindungen. Die ermittelten Nachweisgrenzen waren ebenso von der Matrix der Proben abhängig. Bei wässrigen Proben reichten die Grenzen von üblicherweise $<0,2$ ng/L (teilweise $<0,1$ ng/L) für die niederbromierten PBDE und TBBPA bis zu 4ng/L für BDE-209. Bei den festen Proben konnten nach Durchlaufen mehrerer clean-up-Schritte oftmals ähnliche Grenzen erreicht werden.

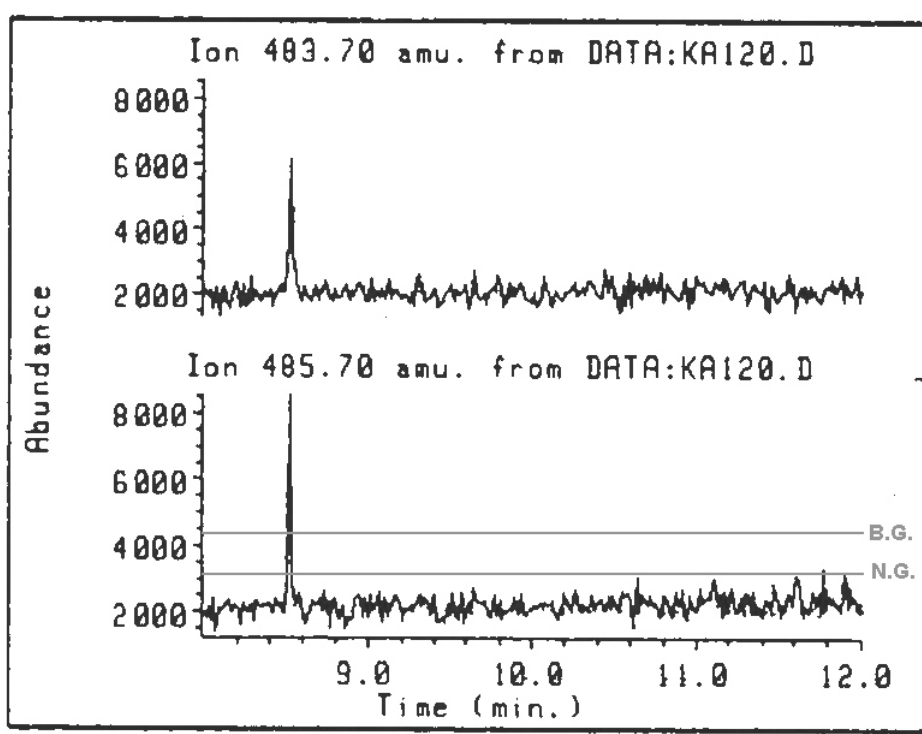


Abb. 10: Graphische Darstellung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze; Massenfragmentogramme von BDE-47 aus einer realen Probe (Kläranlagenablauf Buggensegel, 21 pg BDE-47 absolut; B.G.: Bestimmungsgrenze, N.G. Nachweisgrenze)

VI. Ergebnisse

VI.1 PBDE, TBBPA und TBBPA-Me₂ in wässrigen Proben

Einhergehend mit dem Bromierungsgrad erhöhen sich die lipophilen Eigenschaften der PBDE. Neben insgesamt geringen Konzentrationen waren deshalb in den wässrigen Proben nur niedrigbromiertere Kongenere zu erwarten, wobei die individuellen Konzentrationen als Funktion organischer Beifrachten wie Detergentien und anderer lipophiler Substanzen, aber auch des Partikelgehaltes zu betrachten sind. Bei TBBPA hingegen wurde aufgrund der phenolischen Funktion mit einer bedingten Löslichkeit in den wässrigen Phasen gerechnet, die sich im Wesentlichen bei den Untersuchungen bestätigte (chem. und phys. Eigenschaften der Verbindungen siehe Anhang B). Der Dimethylether des TBBPA ist in seinen Eigenschaften den PBDE vergleichbar.

Analysiert wurden 19 Kläranlagenabläufe, insgesamt 29 Proben von Oberflächengewässern, in die die Kläranlagen einleiten und 4 Kläranlagenzuläufe, deren flüssige und Partikelphasen getrennt untersucht wurden. Zusätzlich aufgenommen wurden zwei Deponiesickerwässer, die in den Zulauf der Kläranlage Ulm einleiten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im Folgenden die Ergebnisse für die PBDE und TBBPA in getrennter Form vorgestellt.

VI.1.1 PBDE in wässrigen Proben

a) Kläranlagenabläufe

Bei 15 von 19 untersuchten Kläranlagenabläufen konnten PBDE in Konzentrationen von 0,14 ng/L bis maximal 2,23 ng/L nachgewiesen werden (Wertetabelle siehe Tab. 5). In 11 der 15 positiven Proben war das Kongener BDE-47 der alleinige Vertreter der PBDE, in 4 der positiven Proben konnten zusätzlich die Pentabromdiphenylether BDE-99 und BDE-100 in Konzentrationen zwischen 0,28 ng/L und 1,10 ng/L bestimmt werden. Diese Abläufe waren auch durch die höchsten Σ PBDE-Konzentrationen gekennzeichnet; ein Indiz dafür, dass die betreffenden Kläranlagen durch industrielle Einleitungen belastet werden.

b) Fließgewässer

PBDE ließen sich in 11 von 14 analysierten Vorfluterproben vor den Kläranlagen in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,11 ng/L und maximal 0,59 ng/L und in 11 von 15 Vorfluterproben nach den Kläranlagen in einem Konzentrationsbereich von 0,09 ng/L bis maximal 0,71 ng/L bestimmen. Es konnte ausschließlich das Kongener BDE-47 nachgewiesen werden.

Tab. 5: PBDE in Fließgewässern und Kläranlagenabläufen; Angaben in ng/L (VVKA: Vorfluter vor Kläranlage, VNKA: Vorfluter nach Kläranlage)

Kläranlage	Vorfluter	Probenart	Br4DE	Br5DE	ΣPBDE
Balingen	Eyach	VVKA	0,14	nn	0,14
		Ablauf	nn	nn	nn
		VNKA	0,22	nn	0,22
Buggensegel	Seef. Aach	Ablauf	0,61	nn	0,61
Frickingen	Seef. Aach	Ablauf	0,29	nn	0,29
Grasbeuren	Seef. Aach	Ablauf	1,06	nn	1,06
	Pegel S. Aach	VNKA	0,34	nn	0,34
Freiburg	Dreisam	VVKA	nn	nn	-
		Ablauf	0,4	nn	0,4
		VNKA	nn	nn	-
Kappelrodeck	Acher	VVKA	nn	nn	-
		Ablauf	nn	nn	-
		VNKA	nn	nn	-
Karlsruhe	Rhein	VVKA	0,22	nn	0,22
		Ablauf	1,13	1,10	2,23
		VNKA	0,34	nn	0,34
Kenzingen	Elz	VVKA	0,30	nn	0,30
		Ablauf	0,57	nn	0,57
		VNKA	nn	nn	-
Lahr	Schutter	VVKA	0,11	nn	0,11
		Ablauf	0,49	nn	0,49
		VNKA	0,32	nn	0,32
Münsingen	Kein Vorfluter	Ablauf	nn	nn	nn
Bad Niedernau	Neckar	VVKA	0,11	nn	0,11
		Ablauf	nn	nn	-
		VNKA	0,14	nn	0,14
Offenburg	Mühlbach	VVKA	0,59	nn	0,59
		Ablauf	0,62	nn	0,62
		VNKA	0,43	nn	0,43
Pforzheim	Enz	VVKA	0,31	nn	0,31
		Ablauf	0,69	0,58	1,27
		VNKA	0,43	nn	0,43
Pfullingen	Echaz	VVKA	nn	nn	-
		Ablauf	nn	nn	-
		VNKA	0,71	nn	0,71

Kläranlage	Vorfluter	Probenart	Br4DE	Br5DE	Σ PBDE
Reutlingen	Echaz	VVKA	nn	nn	-
		Ablauf	0,32	nn	-
		VNKA	0,09	nn	0,09
Sindelfingen		Ablauf	0,88	0,42	1,30
Tübingen	Neckar	VVKA	0,18	nn	0,18
		Ablauf	0,24	nn	0,24
		VNKA	0,18	nn	0,18
Ubstadt	Kraichbach	VVKA	0,45	nn	0,45
		Ablauf	0,82	0,28	1,10
		VNKA	0,47	nn	0,47
Ulm	Donau	VVKA	0,22	nn	0,22
		Ablauf	0,34	nn	0,34
		VNKA	0,21	nn	0,21

c) Kläranlagenzuläufe

Bei den Kläranlagen Münsingen, Reutlingen, Tübingen und Ulm wurden Tagesmischproben der Zuläufe analysiert. Die PBDE und TBBPA wurden zur Abschätzung der Verteilungen zwischen der wässrigen Phase und der Partikelphase sowohl im Filtrat/Zentrifugat als auch in den abgetrennten Schwebstoffen bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen deutlich die Anreicherung der lipophilen PBDE an den Partikelphasen. Die Konzentrationen in den wässrigen Phasen lagen in einem Bereich von 0,52 ng/L und 0,69 ng/L und damit in den gleichen Größenordnungen wie die mittleren Konzentrationen aller untersuchten Abläufe. An den Partikelphasen waren zwischen 17,78 $\mu\text{g}/\text{kg}$ und 54,78 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht Σ PBDE adsorbiert. Unter Miteinbeziehung des Schwebstoffgehalts der einzelnen Proben ergibt sich eine gleichbleibende Verteilung: 3 % der Σ PBDE, ausschließlich BDE-47, befinden sich in der wässrigen Phase, ca. 97 % (BDE-47, BDE-99 und BDE-100) sind adsorbiert. Höherbromierte PBDE konnten nicht nachgewiesen werden; der zu erwartende Gehalt liegt bei den untersuchten Probenmengen, die im Mittel etwa 200 mg/L bis 300 mg/L betragen, unterhalb der Nachweisgrenzen.

d) Deponiesickerwässer

Bei der Kläranlage Ulm wurden zwei Deponiesickerwässer untersucht, die in den Zulauf der Kläranlage eingeleitet werden. In der Probe der Deponie Pfuhl, die durch eine große organische Beifracht gekennzeichnet war, konnten die höchsten PBDE-Konzentrationen (17,78 ng/L Σ PBDE) unter allen untersuchten wässrigen Proben gefunden werden.

Der Eintrag der Deponiesickerwässer beträgt etwa 10 m³ bis max. 20 m³ pro Tag, während der Gesamtzulauf im Bereich von 100000 m³ liegt. Die Deponien kommen deshalb zwar als punktuelle PBDE-Quellen in Frage, können aber bei dem untersuchten Beispiel nur einen geringen Beitrag zum Gesamteintrag stellen.

Tab. 6: PBDE in Kläranlagenzulaufen; Angaben für die Filtrate in ng/L, für die mit * gekennzeichneten Partikelphasen in µg/kg Trockengewicht

Kläranlagenzulauf	Probenart	Br3DE	Br4DE	Br5DE	ΣPBDE
Münsingen	Filtrat	nn	0,52	nn	0,52
	Schwebstoff	nn	15,99*	23,06*	39,05*
Reutlingen	Filtrat	nn	0,69	nn	0,69
	Schwebstoff	nn	23,44*	6,76*	30,20*
Tübingen	Filtrat	nn	0,62	nn	0,62
	Schwebstoff	nn	40,32*	14,47*	54,79*
Ulm	Filtrat	nn	0,45	nn	0,54
	Schwebstoff	nn	12,42*	5,36*	17,78*

Tab. 7: PBDE in Deponiesickerwässern, Angaben in ng/L

Deponiesickerwasser	Br3DE	Br4DE	Br5DE	ΣPBDE
Pfuhl	nn	11,24	5,73	17,78
Eglingen	nn	<0,5	nn	<0,5

VI.1.2 TBBPA und TBBPA-Me₂ in wässrigen Proben

Wie schon eingangs erwähnt, wurden für TBBPA aufgrund seiner bedingten Wasserlöslichkeit andere Verteilungen zwischen wässrigen und festen Phasen als bei den PBDE erwartet. Ein weiterer Unterschied, der sich auch bei den Untersuchungen bestätigen ließ, besteht in der unterschiedlichen Quellencharakteristik, die bei den PBDE einen eher diffusen, gleichmäßigen Eintrag und bei TBBPA eher punktuelle Belastungen, verursacht durch industrielle Einleitungen, erwarten lässt. Das dimethylierte Derivat TBBPA-Me₂, dessen Bildung während Klärprozessen unter anaeroben Bedingungen zur Diskussion steht, entspricht in seinen Eigenschaften den ebenfalls unpolaren PBDE. Das bei der Methylierung zu erwartende monomethylierte Zwischenprodukt konnte in keiner Probe nachgewiesen werden.

a) TBBPA und TBBPA-Me2 in Kläranlagenabläufen

11 der untersuchten 19 Kläranlagenabläufe enthielten zwischen <0,2 ng/L und maximal 24,99 ng/l TBBPA, TBBPA-Me2 war in 8 Proben in Konzentrationen von <0,2 ng/L bis 1,45 ng/L nachzuweisen. Das Auftreten von TBBPA indiziert eine eher punktuelle Belastung durch diese Verbindung (siehe Abb. 11); höhere Konzentrationen von TBBPA-Me2 treten in den meisten Fällen parallel mit der unmethylierten Verbindung auf. Das Verhältnis der Ausgangssubstanz zu seinem dimethyliertem Derivat könnte das Methylierungspotential der einzelnen Kläranlagen widerspiegeln; nicht auszuschließen ist die Möglichkeit, dass TBBPA-Me2 als additive Flammschutzkomponente eingesetzt wird und parallel zu TBBPA eingeleitet wird (siehe Anhang, Verwendung von TBBPA und Derivaten).

b) Fließgewässer

TBBPA war in 4 Fließgewässern vor und nach den Kläranlagen in einem Konzentrationsbereich von <0,2 ng/L bis zu maximal 20,41 ng/L enthalten. Bei den Kläranlagen Pfullingen, Reutlingen und Ulm liegen die Ablaufwerte in den gleichen Größenordnungen; der Vergleich der Profile vor und nach den Anlagen spricht aber dafür, dass es sich bei den gemessenen Belastungen um punktuelle Einleitungen handelt, die wenig von den Abläufen beeinflusst werden.

TBBPA-Me2 konnte bei 3 Vorflutern vor und bei 4 Vorflutern nach der Kläranlage detektiert werden (<0,2 ng/L bis maximal 1,45 ng/L). Die Werte sind ebenfalls überwiegend im Zusammenhang mit hohen TBBPA-Werten zu sehen. Die im Vergleich hohen Konzentrationen im Bereich der Kläranlage Pfullingen hängen, wie schon angesprochen, mit großer Wahrscheinlichkeit von einer punktuellen Quelle ab.

Tab. 8: TBBPA und TBBPA-Me2 in Fließgewässern und Kläranlagenabläufen; Angaben in ng/L (VVKA: Vorfluter vor Kläranlage, VNKA: Vorfluter nach Kläranlage)

Kläranlage	Vorfluter	Probenart	TBBPA	TBBPA-Me	TBBPA-Me2
Balingen	Eyach	VVKA	nn	nn	nn
		Ablauf	nn	nn	nn
		VNKA	nn	nn	nn
Buggensegel	Seef. Aach	Ablauf	nn	nn	nn
Frickingen	Seef. Aach	Ablauf	0,62	nn	0,33
Grasbeuren	Seef. Aach	Ablauf	0,82	nn	<0,2
	Pegel S. Aach	VNKA	nn	nn	nn
Freiburg	Dreisam	VVKA	nn	nn	nn
		Ablauf	nn	nn	nn
		VNKA	nn	nn	nn

Kläranlage	Vorfluter	Probenart	TBBPA	TBBPA-Me	TBBPA-Me2
Kappelrodeck	Acher	VVKA	nn	nn	nn
		Ablauf	3,28	nn	nn
		VNKA	nn	nn	nn
Karlsruhe	Rhein	VVKA	nn	nn	0,42
		Ablauf	0,88	nn	0,52
		VNKA	nn	nn	nn
Kenzingen	Elz	VVKA	nn	nn	nn
		Ablauf	nn	nn	nn
		VNKA	nn	nn	nn
Lahr	Schutter	VVKA	nn	nn	nn
		Ablauf	11,34	nn	nn
		VNKA	nn	nn	nn
Münsingen	Kein Vorfluter	Ablauf	nn	nn	nn
Bad Niedernau	Neckar	VVKA	0,81	nn	<0,2
		Ablauf	nn	nn	nn
		VNKA	0,73	nn	<0,2
Offenburg	Mühlbach	VVKA	nn	nn	nn
		Ablauf	4,29	nn	nn
		VNKA	nn	nn	nn
Pforzheim	Enz	VVKA	nn	nn	nn
		Ablauf	nn	nn	0,59
		VNKA	nn	nn	<0,2
Pfullingen	Echaz	VVKA	20,41	nn	0,86
		Ablauf	24,99	nn	1,45
		VNKA	18,79	nn	1,06
Reutlingen	Echaz	VVKA	1,02	nn	nn
		Ablauf	2,43	nn	nn
		VNKA	1,10	nn	nn
Sindelfingen		Ablauf	2,91	nn	0,39
Tübingen	Neckar	VVKA	nn	nn	nn
		Ablauf	<0,2	nn	nn
		VNKA	nn	nn	nn
Ubstadt	Kraichbach	VVKA	nn	nn	nn
		Ablauf	nn	nn	<0,2
		VNKA	nn	nn	nn
Ulm	Donau	VVKA	1,78	nn	nn
		Ablauf	6,45	nn	<0,2
		VNKA	1,72	nn	<0,2

c) Kläranlagenzuläufe

Bei den 4 untersuchten Zuläufen konnte TBBPA in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,86 ng/L und 17,3 ng/L in der wässrigen Phase nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den PBDE wird die Verbindung in gelöster Form in die Kläranlagen eingetragen. Das hydrophobe TBBPA-Me₂ konnte in keiner der untersuchten Proben gefunden werden.

Tab. 9: TBBPA und TBBPA-Me₂ in Kläranlagenzuläufen; Angaben für die Filtrate in ng/L, für die Partikelphase in µg/kg Trockengewicht

Kläranlagenzulauf	Probenart	TBBPA	TBBPA-Me	TBBPA-Me ₂
Münsingen	Filtrat	17,35	nn	nn
	Schwebstoff	nn	nn	nn
Reutlingen	Filtrat	4,32	nn	nn
	Schwebstoff	nn	nn	nn
Tübingen	Filtrat	0,94	nn	nn
	Schwebstoff	nn	nn	nn
Ulm	Filtrat	0,86	nn	nn
	Schwebstoff	<0,2	nn	nn

d) Deponiesickerwässer

Die zwei untersuchten Deponiesickerwässer enthielten hohe TBBPA- und TBBPA-Me₂-Konzentrationen. In diesem speziellen Fall können die Sickerwässer nur einen geringen Anteil am Gesamteintrag der Kläreinlage stellen (siehe PBDE in Deponiesickerwässern). Die hohen Konzentrationen weisen aber deutlich auf den nicht zu vernachlässigenden Quellencharakter der Deponien hin. TBBPA-Me₂ könnte ebenfalls durch anaerobe Methylierung gebildet worden sein; möglicherweise weisen die Werte aber auch auf die additive Verwendung der Verbindung hin.

Tab. 10: TBBPA und TBBPA-Me₂ in Deponiesickerwässern; Angaben in ng/L

Deponiesickerwasser	TBBPA	TBBPA-Me	TBBPA-Me ₂
Pfuhl	202,98	nn	27,27
Eglingen	220,73	nn	40,85

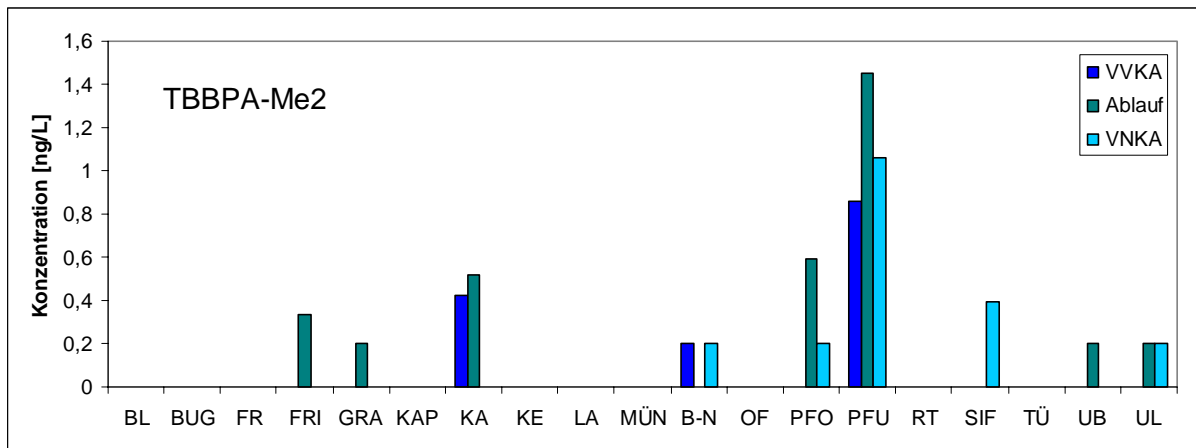
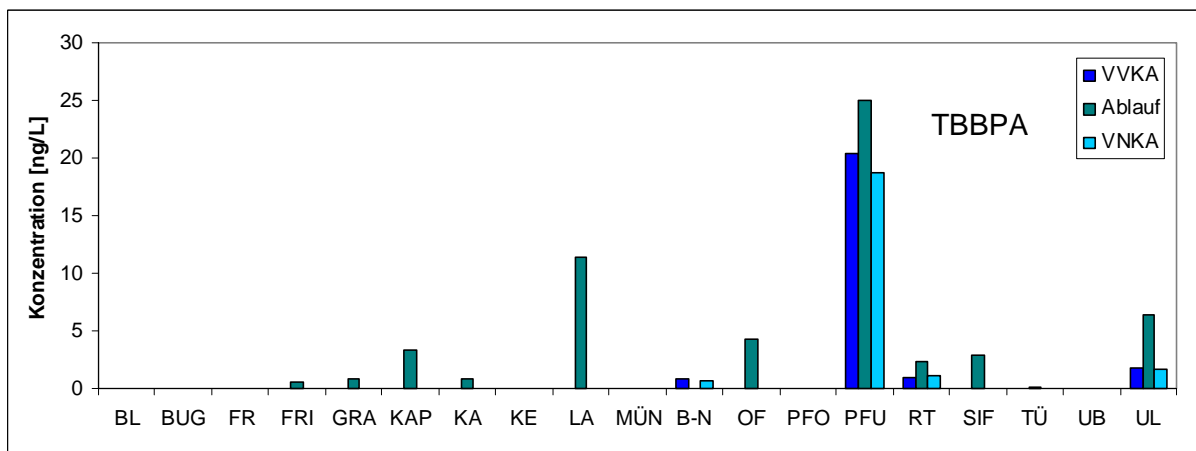
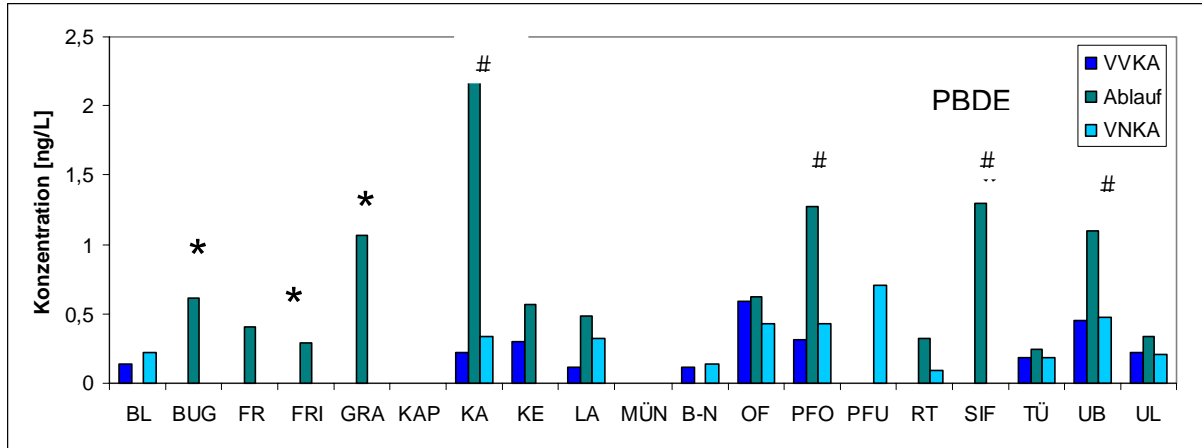


Abb. 11: PBDE, TBBPA und TBBPA-Me2 in Fließgewässern und Kläranlagenabläufen vor und nach den Kläranlagen; Angaben in ng/L (VVKA: Vorfluter vor Kläranlage, VNKA: Vorfluter nach Kläranlage, *: keine Vorfluterproben verfügbar; MÜN: bundeseigene Kläranlage ohne Vorfluter, #: Proben enthalten zusätzlich zu BDE-47 die Pentabromdiphenylether BDE-99 und BDE-100)

VI.2 PBDE und TBBPA in festen Proben

VI.2.1 PBDE und TBBPA in Sedimenten

Unter der Voraussetzung, dass durch Kläranlagenabläufe in Fließgewässer eingetragene PBDE aufgrund ihrer Hydrophobie rasch an Partikel gebunden werden, sollte bei den Sedimenten vor und nach den Kläranlagen unterschiedliche Konzentrationen festzustellen sein. Problematisch bei diesem Ansatz sind bei den kleinen Fließgewässern insbesondere die zeitlich stark wechselnden Eigenschaften wie Wasserpegel und Strömungsgeschwindigkeit, bei den größeren Fließgewässern der Verdünnungseffekt.

Des Weiteren haben die Oberflächensedimente eines Fließgewässers zum Teil sehr unterschiedliche Eigenschaften; bei der Probennahme wurde darauf geachtet, möglichst ähnlich beschaffene Proben zu nehmen. Zusätzlich besteht wegen der geringen Probenzahl die Wahrscheinlichkeit, dass punktuelle Konzentrationsspitzen nicht erkannt werden.

a) PBDE in Sedimenten

PBDE konnten in allen untersuchten 19 Sedimenten in einem Konzentrationsbereich von unterhalb der Bestimmungsgrenze bis zu einem Maximalwert von 29,55 µg/kg Trockengewicht detektiert werden (siehe Tab. 11). Bei drei Proben waren Br3DE, bei 18 Proben Br4DE (von <0,1 µg/kg bis 29,66 µg/kg Trockengewicht), bei 16 Proben Br5DE (von <0,1 µg/kg bis 4,56 µg/kg) und bei einer Probe Br6DE nachzuweisen. Bei den gefundenen Isomeren handelte es sich um BDE-28, BDE-47, BDE-99 und BDE-100. Mit nur wenigen Ausnahmen war BDE-47 immer das dominierende Kongener, wenn auch gegenüber den Verteilungen der PBDE in den Fließgewässerproben grundsätzlich eine Anreicherung der lipophileren, höherbromierten Verbindungen festzustellen war. Die mittleren ΣPBDE-Konzentrationen von etwa 5 µg/kg Trockengewicht sind mit vorliegenden Daten vergleichbar: in Holland wurden z.B. in Sedimenten zwischen 0,3 µg/kg und 7,1 µg/kg BDE-47 und zwischen 0,2 µg/kg bis 5,5 µg/kg BDE-99 gefunden (DE BOER et al. 2000).

b) PBDE in Sedimenten der Echaz

Im kleinen Fluß Echaz, in den 2 Kläranlagen einleiten, wurden von der Quelle bis zur letzten Entnahmestelle nach der Kläranlage Reutlingen 5 Oberflächensedimente mit sehr ähnlichen Eigenschaften entnommen. Hier konnte über 15 km ein kontinuierlicher Anstieg der PBDE-Konzentrationen festgestellt werden (siehe Abb. 12). Der zu beobachtende Trend scheint aber in erster Linie nicht durch die Einleitung der Kläranlagen, sondern auch durch diffusen Eintrag über andere Einleitungsquellen oder aus der Atmosphäre verursacht zu werden. Eine weitere einer Quelle zum Vergleich entnommene Sedimentprobe (Quelle Kleine Lauter Offenhausen) zeigte ebenfalls eine geringe Konzentration an BDE-47 unterhalb der

Bestimmungsgrenze, die ebenfalls auf einen diffusen atmosphärischen Eintrag hindeuten könnte.

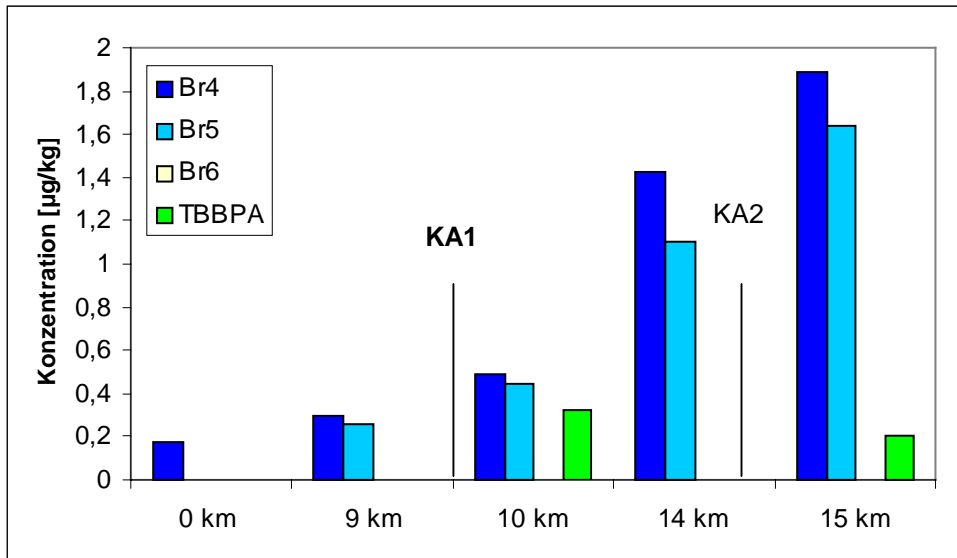


Abb. 12: PBDE und TBBPA in Oberflächensedimenten der Echaz (Angaben in µg/kg Trockengewicht; KA1: Pfullingen, KA2: Reutlingen)

c) PBDE in Sedimenten der Körtsch

In die ebenfalls beprobte Körtsch leiten drei Kläranlagen ein. Bei Trockenzeiten können die Kläranlagenabläufe einen erheblichen Anteil der Gesamtwassermenge stellen. Hier konnte bei den untersuchten Sedimenten kein Trend festgestellt werden (siehe Abb. 13). Als Begründung mag hierfür die sehr unterschiedliche Beschaffenheit der Proben herangezogen werden, die von körnigen, kalkhaltigen bis zu schlammigen, teilweise ölbelastrten Sedimenten reichte. Bei einer Probe aus einem Stichgraben in der Nähe des Kläranlagenablaufs Möhringen (Nr.3 in Abb. 13), die in einer nahezu stehenden Wasserzone entnommen wurde, konnten große PBDE-Konzentrationen nachgewiesen werden. Die schlammige Probe, die zusätzlich mit Ölen und Detergentien belastet war, enthielt als einzige unter den untersuchten Br6DE. Die Kongenerenprofile der wesentlich belasteteren Körtsch unterscheiden sich von der Echaz. Es ist eine eindeutige Verschiebung hin zu höheren Bromierungsgraden festzustellen, die eine größere Ähnlichkeit mit der technischen Flammenschutzmittelmischung Pentabromdiphenylether aufweisen. Dieser Effekt kann zum einen auf unterschiedlichen Eintragungspfadern und Quellen eher industrieller Natur hindeuten, zum anderen führt eine höhere Belastung der Sedimente mit anderen anthropogenen organischen Begleitsubstanzen wie Ölen und Detergentien auf jeden Fall zu einer Anreicherung der lipophilen Verbindungen in den Sedimenten, wie sie sich auch bei non-target-Verbindungen wie PCB oder Desinfektionsmitteln feststellen ließ.

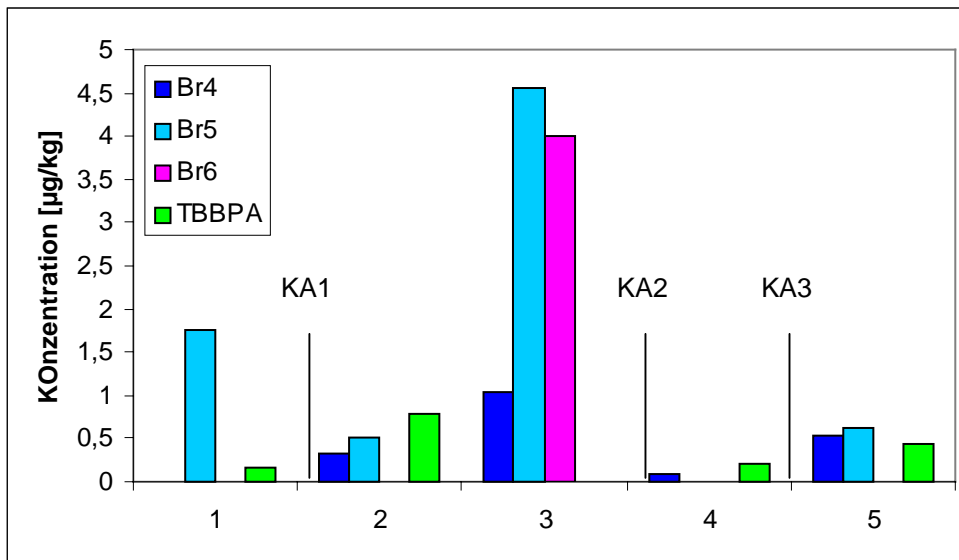


Abb. 13: PBDE und TBBPA in Oberflächensedimenten der Körch (Angaben in µg/kg Trockengewicht; KA1: Möhringen, KA2: Plieningen, KA3: Denkendorf)

d) PBDE in Sedimenten von Neckar und Donau

Neckarsedimente wurden vor und nach den Kläranlagen Bad Niedernau (Rottenburg) und Tübingen entnommen. Die ermittelten Konzentrationen weisen nochmals auf die Problematik hin, die aus wenigen Messpunkten entstehen kann. Vor der Kläranlage Tübingen wurden die höchsten PBDE-Konzentrationen in Sedimenten gemessen, die in diesem Fall vermutlich auf eine punktuelle Einleitung einer in der Nähe befindlichen Textilverarbeitung zurückzuführen ist. Der Spitzenwert wird allein durch BDE-47 verursacht, während insgesamt über den Probenverlauf eine Veränderung des Br4DE/Br5DE-Verhältnisses zugunsten der Br5DE festzustellen ist:

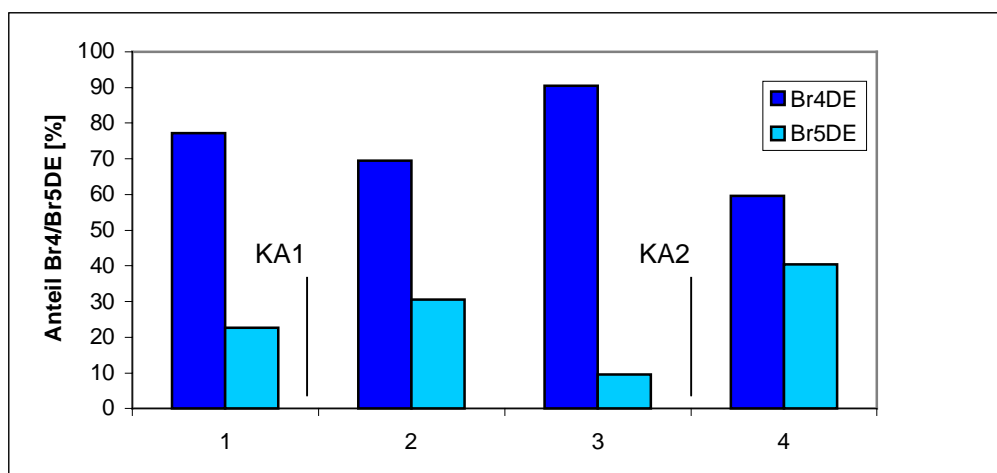


Abb. 14: Verhältnis der Br4DE und Br5DE in Sedimenten des Neckars; Angaben in Prozent des Gesamtgehalts (KA1: Bad Niedernau, KA2: Tübingen)

Die zwei untersuchten Donausedimente oberhalb und unterhalb der Kläranlage Ulm zeigten vergleichbare PBDE-Konzentrationen und Kongenerenprofile (Br4DE etwa 69 %, Br5DE etwa 31 %).

Tab. 11 : PBDE in Sedimenten vor und nach Kläranlagen (Angaben in µg/kg Trockengewicht)
(*: dieses Sediment ist einem kleinen zur Körsch führenden Stichgraben in der Nähe des Kläranlagenablaufs Möhringen entnommen)

Fließgewässer	Ort	Br3DE	Br4DE	Br5DE	Br6DE	ΣPBDE
Eyach	Vor KA BL	nn	1,98	0,91	nn	2,89
Eyach	Nach KA BL	nn	2,43	1,10	nn	3,53
Echaz	Quelle Honau	nn	0,18	nn	nn	0,18
Echaz	Vor KA PFU	<0,1	0,30	0,26	nn	0,56
Echaz	Nach KA PFU	nn	0,49	0,44	nn	0,93
Echaz	Vor KA RT	nn	1,43	1,10	nn	2,53
Echaz	Nach KA RT	nn	1,89	1,64	nn	3,53
Körsch	Vor KA MÖ	nn	nn	1,76	nn	1,76
Körsch	Nach KA MÖ	nn	0,32	0,51	nn	0,83
Körsch	Nach KA MÖ*	nn	1,04	4,56	<4	<9,6
Körsch	Nach KA PLI	nn	<0,1	nn	nn	<0,1
Körsch	Nach KA DEN	nn	0,54	0,62	nn	1,16
Neckar	Vor KA B-N	nn	3,83	1,13	nn	4,96
Neckar	Nach KA B-N	nn	4,22	1,86	nn	6,08
Neckar	Vor KA TŪ	0,68	26,72	2,83	nn	29,55
Neckar	Nach KA TŪ	0,13	4,08	2,77	nn	6,98
Donau	Vor KA UL	nn	3,83	1,72	nn	5,55
Donau	Nach KA UL	nn	3,75	1,71	nn	5,46
Lauter	Quelle OFFH	nn	<0,1	nn	nn	nn

VI.2.2 TBBPA und TBBPA-Me2 in Sedimenten

TBBPA war in 12 der untersuchten Oberflächensedimente in einem Konzentrationsbereich von unterhalb der Bestimmungsgrenze bis zu maximal 1,83 µg/kg Trockengewicht nachzuweisen; 4 Proben enthielten TBBPA-Me2 unterhalb der Bestimmungsgrenze. Das monomethylierte Derivat TBBPA-Me konnte wie bei den Fließgewässerproben nie detektiert werden. Die im Mittel erhaltenen TBBPA-Konzentrationen lagen bei den gemessenen Proben in der gleichen Größenordnung wie bei zur Verfügung stehenden Literaturdaten (siehe Anhang A).

Bei den Echazsedimenten (siehe Abb. 12) waren die Konzentrationen nach den Kläranlagen entsprechend der Belastung der Vorfluter- und Ablaufproben erhöht. Für das bedingt wasserlösliche TBBPA ergibt sich beim Vergleich der Werte eine bevorzugte Anreicherung in den wässrigen Phasen. Die Konzentrationsspitzen sind zumindest bei der Kläranlage Pfullingen (siehe Abb. 12) in der Echaz schon vor der Anlage enthalten, was für einen punktuellen Eintrag der Verbindung in Zusammenhang mit ihrer Verarbeitung spricht.

Bei der Körsch standen keine wässrigen Proben zur Verfügung; die in den Sedimenten ermittelten Konzentrationen deuten aber darauf hin, dass der Eintrag der Verbindung teilweise über die Kläranlagenabläufe erfolgen kann (siehe Abb. 13). Die TPPBA-Konzentrationen in den Neckarsedimenten bewegten sich im Bereich der Kläranlage Bad Niedernau im Bereich der Bestimmungsgrenze, das Sediment nach der Kläranlage Tübingen enthielt den höchsten TBBPA-Wert aller untersuchten Proben.

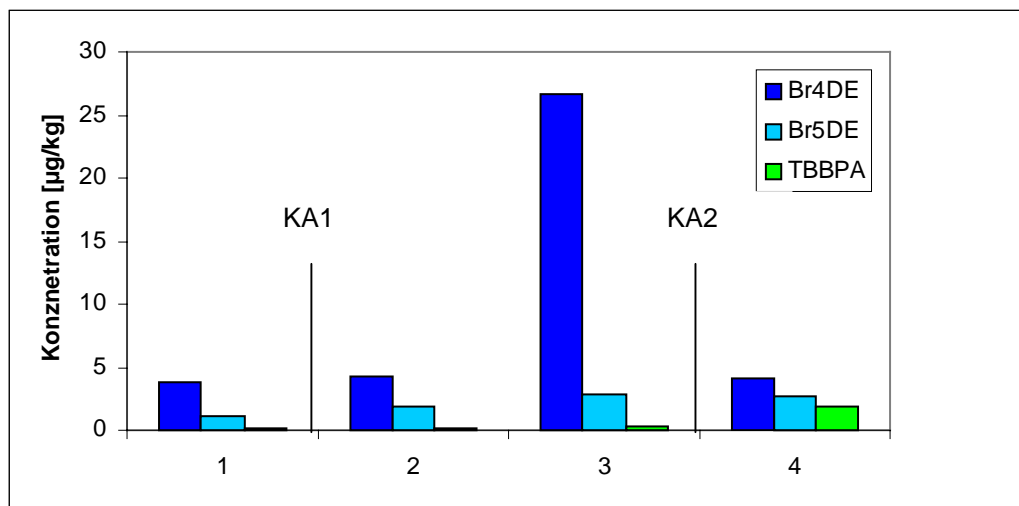


Abb. 15: TBBPA und PBDE in Sedimenten des Neckars; Angaben in µg/kg Trockenwert (KA1: Bad Niedernau, KA2: Tübingen)

Tab. 12: TBBPA und TBBPA-Me2 in Sedimenten vor und nach Kläranlagen (Angaben in µg/kg Trockengewicht)

Fließgewässer	Ort	TBBPA	TBBPA-Me	TBBPA-Me2
Eyach	Vor KA BL	nn	nn	nn
Eyach	Nach KA BL	nn	nn	nn
Echaz	Quelle Honau	nn	nn	nn
Echaz	Vor KA PFU	nn	nn	<0,2
Echaz	Nach KA PFU	0,32	nn	<0,2
Echaz	Vor KA RT	nn	nn	nn
Echaz	Nach KA RT	<0,2	nn	nn
Körsch	Vor KA MÖ	0,17	nn	nn
Körsch	Nach KA MÖ	0,78	nn	nn
Körsch	Nach KA MÖ*	nn	nn	nn
Körsch	Nach KA PLI	<0,2	nn	nn
Körsch	Nach KA DEN	0,45	nn	nn
Neckar	Vor KA B-N	<0,2	nn	nn
Neckar	Nach KA B-N	<0,2	nn	nn
Neckar	Vor KA TÜ	0,35	nn	nn
Neckar	Nach KA TÜ	1,83	nn	<0,2
Donau	Vor KA UL	0,46	nn	<0,2
Donau	Nach KA UL	0,43	nn	<0,2
Lauter	Quelle OFFH	nn	nn	nn

VI.2.3 PBDE und TBBPA in Klärschlämmen und Prozessschlämmen

Insgesamt wurden 12 Klärschlämme, davon 4 aus dem Prozessverlauf von Kläranlagen entnommen, untersucht. Aufgrund der hohen Lipophilie der PBDE war eine Anreicherung der Substanzen in diesen Matrices zu erwarten, die sich bei den Untersuchungen bestätigte.

TBBPA konnte ebenfalls in allen Klärschlämmen nachgewiesen werden, das von den Polaritäten mit den PBDE vergleichbare TBBPA-Me2 in 8 Proben.

a) PBDE in Klärschlämmen

In allen Proben konnten PBDE in Gesamtkonzentrationen von etwa 50 µg/kg bis zu über 300 µg/kg Trockengewicht bestimmt werden. Die detektierten Bromierungsgrade erstreckten sich von den Br3DE bis zu den Br7DE, wobei die Maxima mit einer Ausnahme bei den Br4DE und Br5DE lagen. Dekabromdiphenylether, BDE-209, konnte nur im Klärschlamm der KA Sindelfingen nachgewiesen werden. Bei allen Proben waren grundsätzlich die Isomere nachzuweisen, die der Zusammensetzung der technischen Flammschutzmittelmischungen

entsprechen. Bei den Br4DE waren zum Teil zusätzlich bis zu 6 Isomere nachweisbar, dominierend war aber immer BDE-47, bei den Br5DE BDE-99 und BDE-100.

Die ermittelten Konzentrationen sind mit aus der Literatur bekannten Angaben durchaus vergleichbar (siehe Anhang, Tab. A).

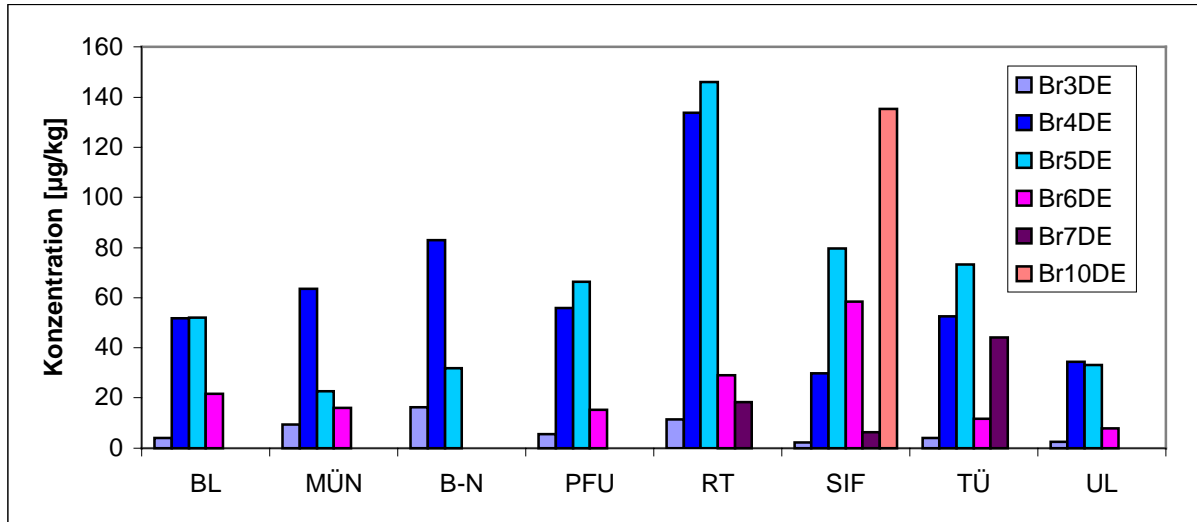


Abb. 16: PBDE-Konzentrationen und –verteilungen in Klärschlämmen (Angabe in µg/kg)

Die auf den Bromierungsgrad bezogene Lage der ermittelten Konzentrationen entspricht bei einigen Proben der Verteilung in der technischen Pentabromdiphenylethermischung (siehe Abb. 17). Bei den Kläranlagen BL, MÜN, B-N sind jedoch auffällige Verschiebungen zu niedrigeren Bromierungsgraden zu erkennen: hier dominiert BDE-47. Bei den anderen Schlammproben liegt eine mehr oder weniger starke Verschiebung zu den höheren Bromierungsgraden vor, die als teilweise Überlagerung der Pentabromdiphenylethermischung mit den höherbromierten technischen Mischungen zu interpretieren ist.

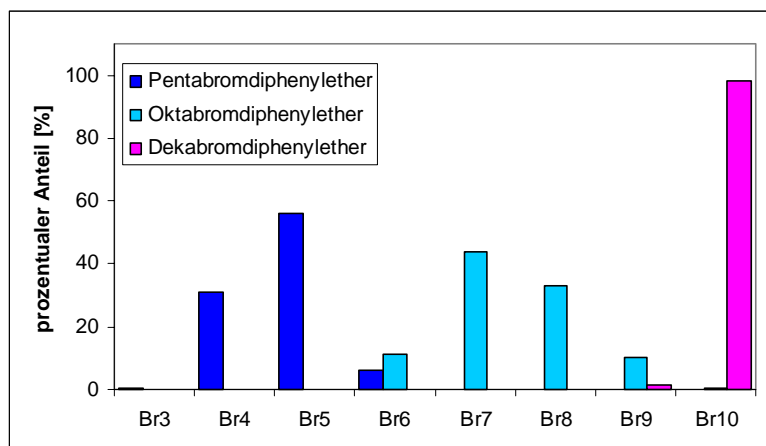


Abb. 17: Prozentuale Zusammensetzung der eingesetzten technischen PBDE-Mischungen (WHO)

Diese unterschiedlichen Verteilungen können durchaus als Abbild der Quellencharakteristik aufgefasst werden. Die Verschiebung zu höheren Bromierungsgraden mit zunehmender Ähnlichkeit mit den Profilen der technischen Mischungen entspricht dann der Nähe industrieller Einleiter. Die Verschiebung zu niedrigeren Bromierungsgraden mit einem Maximum bei BDE-47 ist geradezu typisch für einen großen Teil von Umweltproben (siehe Anhang) und ist als Folgeerscheinung des Transportverhaltens der PBDE zu interpretieren. Aufgrund der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen ist sowohl bei einem atmosphärischen als auch bei einem in wässrigem Milieu stattfindenden Eintrag mit einer Diskriminierung der hochbromierten PBDE zu rechnen (Die Wasserlöslichkeiten von BDE-47 und BDE-99 betragen z.B. 10,9 µg/l bzw. 2,4 µg/L).

Br₃DE sind nur in der technischen FSM-Mischung Pentabromdiphenylether enthalten (< 1 %). In allen untersuchten Schlammproben waren die Konzentrationen dieses Bromierungsgrades (hauptsächlich BDE-28 und ein ortho-bromiertes Kongener) im Vergleich zu den technischen Mischungen deutlich höher. Der maximale Anteil an Br₃DE von über 12 % der Gesamt-PBDE-Konzentration konnte in der Kläranlage Bad-Niedernau gefunden werden, die niedrigsten Anteile in den Kläranlagen Tübingen und Sindelfingen, die durch das Auftreten höherer Bromierungsgrade gekennzeichnet sind.

Dieser Befund ist ebenfalls als bestätigendes Argument für den Einfluß des Transportverhaltens auf die Verteilung der PBDE in der Umwelt zu interpretieren. Gleichzeitig ist das Potential der hochbromierten Verbindungen zur Bildung niederbromierter Kongenere durch debromierende Prozesse nicht zu vernachlässigen. Für diesen Abbau sind photolytische Reaktionen in Betracht zu ziehen. Zum einen kommt die direkte Photolyse in Betracht, wie sie zum Beispiel beim Dekabromdiphenylether BDE-209 mehrfach nachgewiesen wurde (HAUGEN, J.E. et al. 1999), zum anderen kann die Debromierung über eine indirekte Photolyse unter dem Einfluß gelöster natürlicher Substanzen wie Huminsäuren u.ä. verursacht werden. Ein weiterer Punkt ist das nicht zu unterschätzende Potential der bromierten aromatischen Verbindungen zu Reaktionen im Sinne der nucleophilen Substitution, die z.B. durch Hydroxy-Debromierungen in wässrigem Milieu oder durch Etherspaltungen zu Hydroxy-PBDE bzw. Bromphenolen führen können, wobei die Bereitschaft zu nucleophilen Reaktionen mit steigendem Bromierungsgrad einhergeht. Die in der Umwelt zu beobachtenden PBDE-Verteilungen könnten dann zumindest teilweise den unreaktivsten bzw. stabilsten Kongeneren entsprechen.

Als Beispiel für eine PBDE-Verteilung, die sowohl durch ein unterschiedliches Transportverhalten als auch durch unterschiedliche chemische Reaktivitäten verursacht werden könnte, wird in der folgenden Abbildung das Isomerenverhältnis der Br₅DE bei den untersuchten Klärschlammproben dargestellt. In den technischen FSM-Mischungen bestehen die Br₅DE hauptsächlich aus BDE-99 und BDE-100 in einem Verhältnis von etwa 90:10.

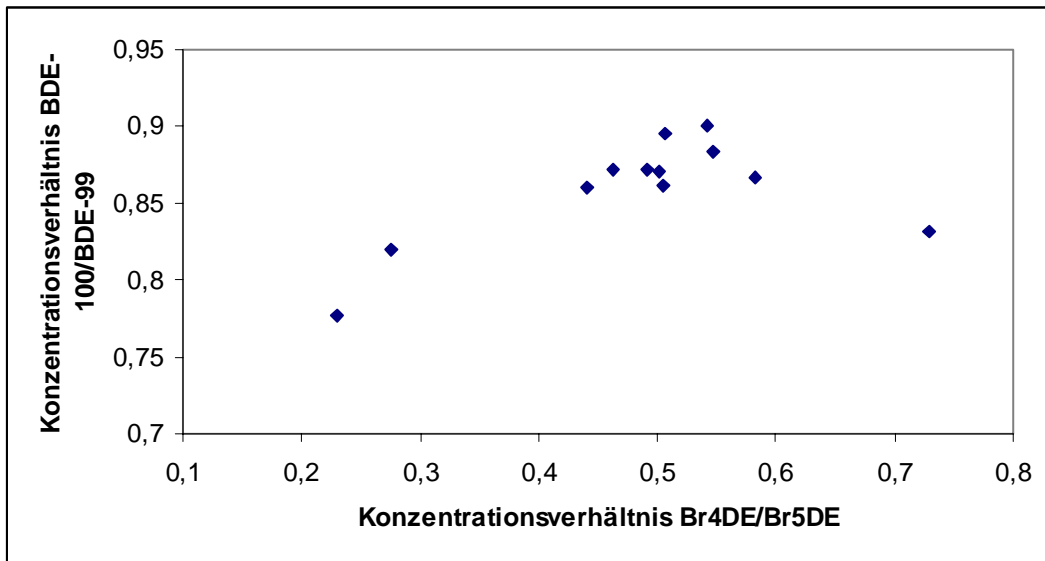


Abb. 18: Isomerenverhältnis BDE-100/BDE-99 in Klärschlämmen und Prozeßschlämmen
 Aufgetragen ist das Konzentrationsverhältnis von BDE-100 zu BDE-99 als Funktion des Konzentrationsverhältnisses der Br4DE zu den Br5DE (BDE-100 + BDE-99). Mit zunehmendem Ordinatenwert steigt der Br5DE-Anteil der Probe; 1,0 entspricht einem Verhältnis von 0 % Br4DE und 100 % Br5DE. Mit zunehmendem Abszissenwert erhöht sich bei den Br5DE das Verhältnis BDE-100/BDE-99 zugunsten von BDE-99; 1,0 entspricht einem BDE-100/BDE-99-Verhältnis von 0 % zu 100 %.

Bei den untersuchten Proben führt eine Verschiebung der maximalen Konzentrationen von den Br5DE hin zu den Br4DE gleichzeitig zu einer Änderung des Isomerenverhältnisses der Br5DE. Es ist ein Trend festzustellen, der sich darin äußert, dass mit zunehmenden Br4DE-Konzentrationen bei den Br5DE der Anteil von BDE-100 gegenüber BDE-99 größer wird. Dieser Effekt könnte durch unterschiedliche Polaritäten der Isomere verursacht werden: BDE-100 würde dann als lipophileres Molekül effektiver an Partikelphasen adsorbieren (Transporteigenschaft). Wird der Effekt aus einer Debromierung erklärt, sind zwei Möglichkeiten zu beachten: Entweder wird BDE-100 etwas bevorzugt aus den höherbromierten PBDE gebildet oder der weitergehende Abbau zu BDE-47 ist bei BDE-99 besser möglich.

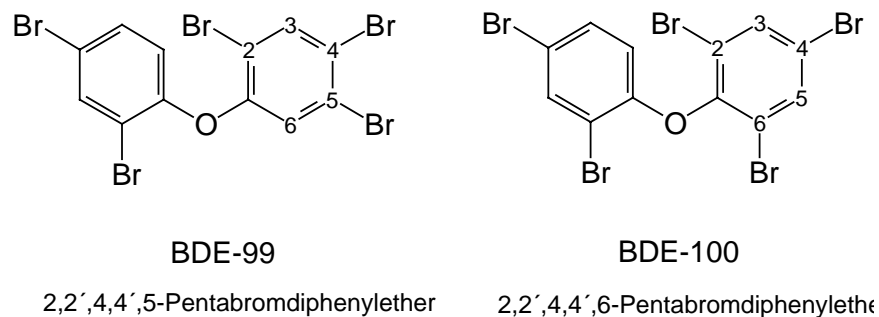


Abb. 19: Struktur und Bezifferung der Pentabromdiphenylether BDE-99 und BDE-100

Mit einiger Wahrscheinlichkeit haben sowohl die abbauenden Reaktionen als auch die unterschiedlichen Transporteigenschaften einen Einfluß auf die typische Erscheinungsform der PBDE-Verteilungen in der Umwelt und weitergehende Untersuchungen sind unabdingbar.

b) PBDE in Prozessschlamm

Bei den Kläranlagen Tübingen und Ulm standen Schlammproben aus dem Prozessverlauf zur Verfügung. Bei der KA Ulm handelte es sich um Primärschlamm (PS, nach der Vorklärung) und um Überschussschlamm (RS). Beide zusammen entsprechen der Menge des Rohschlammes (Verhältnis PS zu RS etwa 1:3), der nach der Eindickung mit Flockungshilfsmitteln zentrifugiert wird (Anreicherung von 4 % Trockensubstanz auf 22 –25 % TS). Nach einer bei 100 °C durchgeführten Dünnschichttrocknung beträgt der Anteil der Trockensubstanz zwischen 30 % und 45 %.

Die ermittelten PBDE-Konzentrationen von Primärschlamm und Überschussschlamm sind bei der untersuchten Kläranlage höher als im endbehandelten Schlamm. Unserer Meinung deutet dies jedoch nicht auf einen Abbau der PBDE während des Klärprozesses hin, sondern wird eher durch Substanzverlust während der Zentrifugation und Dünnschichttrocknung verursacht. Zur Klärung dieser Vermutung ist eine Wiederholung dieses Bilanzierungsversuches mit einer Erweiterung auf mehrere Kläranlagen mit Einbeziehung der Filtratwässer und Zentrifugate notwendig. Die Kongenerenprofile der einzelnen Prozessschlämme zeigen auf jeden Fall keine nennenswerten Abweichungen, die auf einen Abbau der PBDE während der Klärung hindeuten:

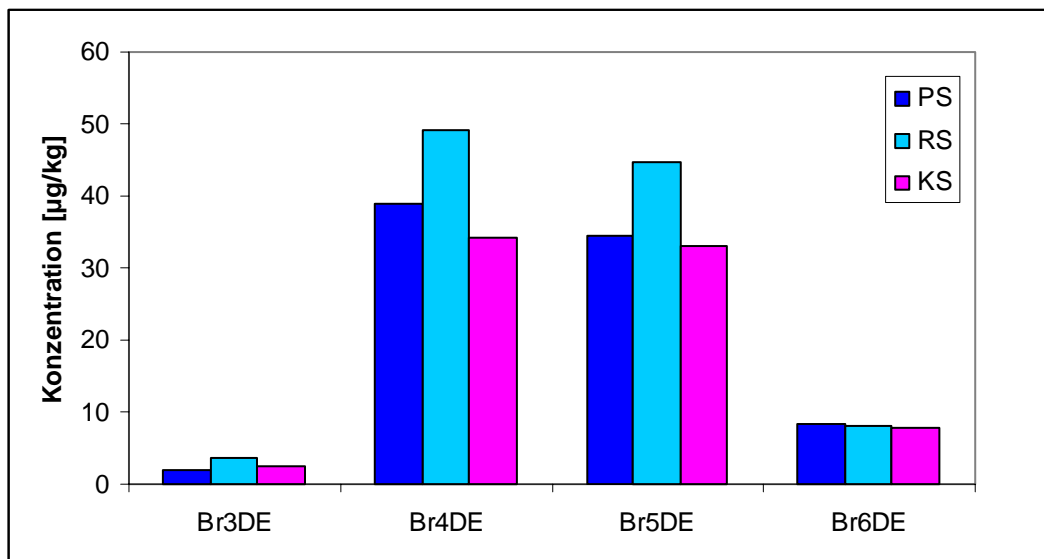


Abb. 20: PBDE in Prozessschlamm der Kläranlage Ulm; Angaben in µg/kg Trockengewicht

Bei der KA Tübingen wurden die Kongenerenprofile von Belebtschlamm, Faulschlamm und endbehandeltem Klärschlamm verglichen. Im Belebtschlamm (Rückführung) mit einem sehr niedrigen Feststoffanteil konnten nach Zentrifugation und Gefriertrocknung PBDE mit einem Maximum bei den Br4DE nachgewiesen werden, beim Faulschlamm und beim endbehandelten Schlamm war eine deutliche Verschiebung hin zu den höheren Bromierungsgraden erkennbar.

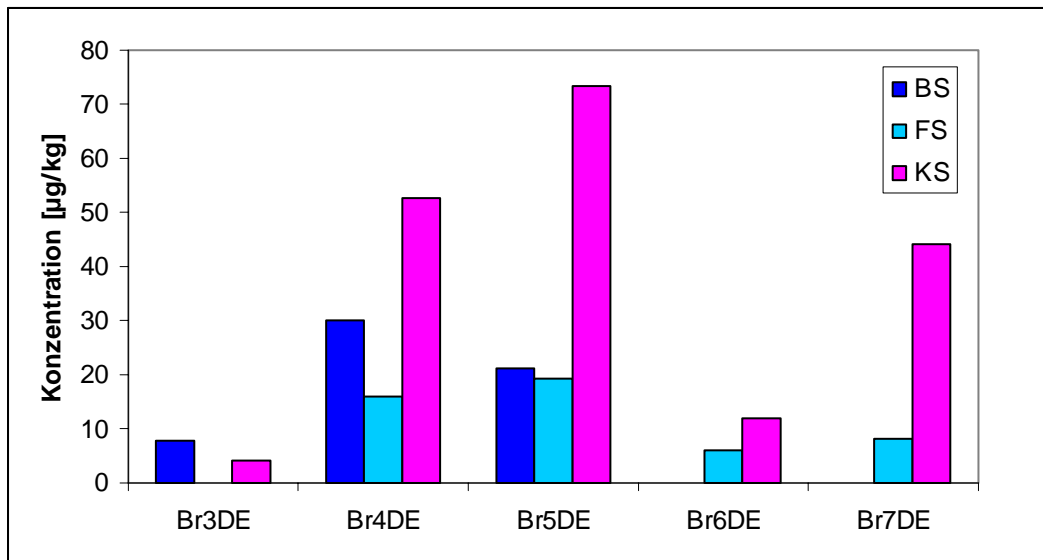


Abb. 21: PBDE in Prozessschlammern der Kläranlage Tübingen

Tab. 13: PBDE in Klärschlammern, Angaben in µg/kg Trockengewicht, **: Probe Sindelfingen enthielt 135,21 µg/kg BDE-209 (KS: Klärschlamm, BS: Belebtschlamm, FS: Faulschlamm, PS: Primärschlamm, RS: Überschufschlamm)

Kläranlage	Br3DE	Br4DE	Br5DE	Br6DE	Br7DE	ΣPBDE
Balingen	4,06	51,77	52,14	21,68	nn	129,65
Münsingen	9,40	63,53	22,74	15,95	nn	111,22
Bad Niedernau	16,16	83,91	31,91	nn	nn	131,98
Pfullingen	5,53	55,86	66,3	15,2	nn	142,89
Reutlingen	11,36	133,64	146,12	28,99	18,26	338,37
Sindelfingen	2,19	29,79	79,58	58,41	6,43	176,44**
Tübingen (KS)	4,15	52,66	73,22	11,75	44,23	186,00
Tübingen (BS)	7,93	29,86	21,15	nn	nn	58,94
Tübingen (FS)	n.a	15,95	19,21	5,79	8,21	49,16
Ulm (KS)	2,51	34,29	33,19	7,74	nn	77,73
Ulm (PS)	1,91	38,83	34,39	8,21	nn	83,34
Ulm (RS)	3,75	49,21	44,8	8,16	nn	105,92

c) TBBPA und TBBPA-Me2 in Klärschlämmen

TBBPA konnte in allen untersuchten Schlämmprouben in einem Konzentrationsbereich von unterhalb der Nachweisgrenze bis zu maximal 35 µg/kg Trockengewicht nachgewiesen werden; TBBPA-Me2 war in 8 Proben in Konzentrationen von <0,2 µg/kg bis zu 11 µg/kg Trockengewicht enthalten. Die ermittelten Belastungen lassen keinen auffälligen Zusammenhang zu den PBDE-Gesamtkonzentrationen erkennen; dies deutet wiederum auf die unterschiedliche Eintragscharakteristik der beiden Verbindungsklassen hin.

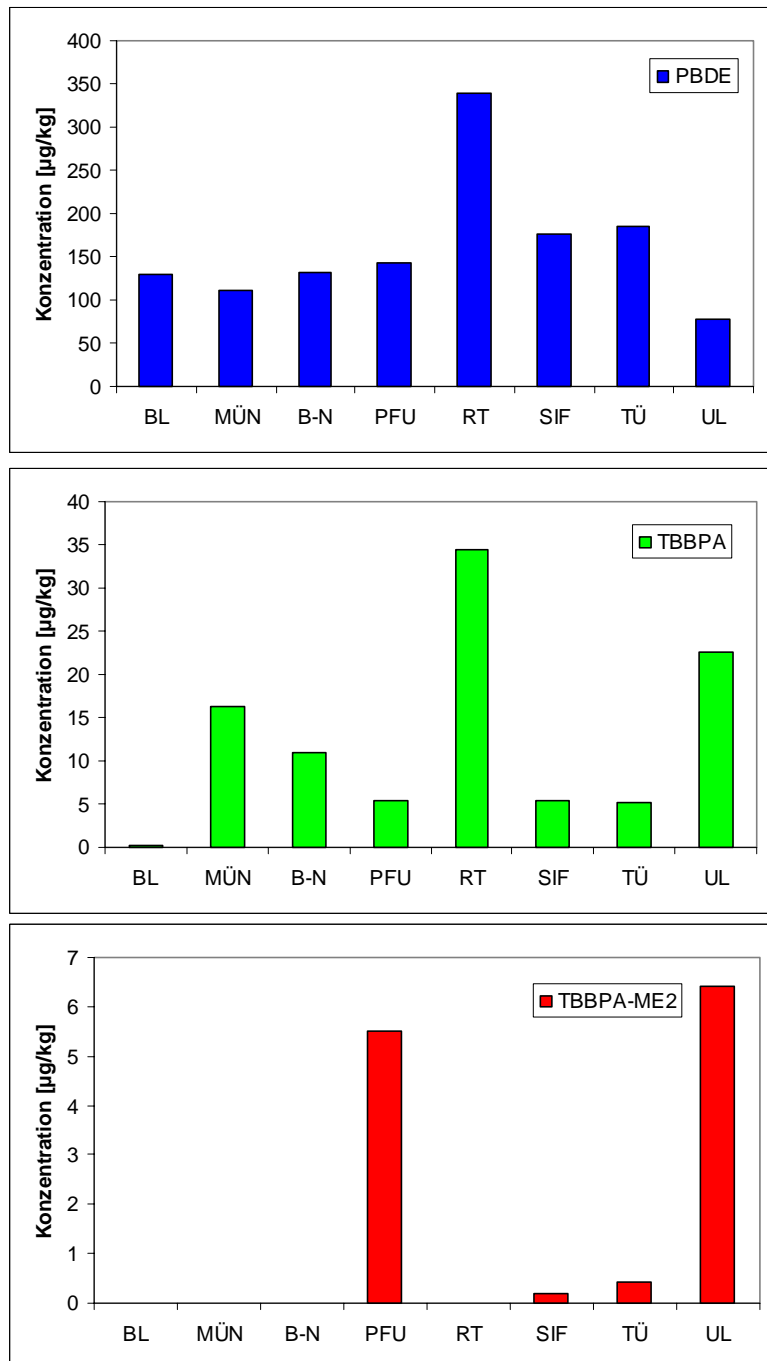


Abb. 22: PBDE, TBBPA und TBBPA-Me2 in Klärschlämmen; Angaben in µg/kg Trockengewicht (oberes Diagramm ΣPBDE)

Die im Vergleich hohen TBBPA-Me₂-Konzentrationen in den endbehandelten Schlämmen aus Pfullingen und Ulm sind hier wieder als Folge eines punktuellen industriellen Eintrags zu werten. Allgemein sind aus dem Verhältnis TBBPA/TBBPA-Me₂ in den Klärschlämmen keine Aussagen zum Methylierungspotential der individuellen Klärprozesse ableitbar. Der Vergleich mit den Konzentrationen in Kläranlagenabläufen zeigt, dass TBBPA im Gegensatz zu den PBDE weniger effektiv an den Klärschlamm gebunden wird; dies steht wiederum im Einklang mit der höheren Wasserlöslichkeit der Verbindung.

d) TBBPA und TBBPA-Me₂ in Prozessschlämmen

Die Untersuchung der Prozessschlamm der Kläranlage Ulm bestätigte die Vermutung, dass TBBPA-Me₂ nicht ausschließlich bei der Methylierung von TBBPA unter anaeroben Bedingungen während des Prozessverlaufes gebildet wird. Die dimethylierte Verbindung war zwar im Kläranlagenzulauf nicht detektierbar, konnte aber im Primärschlamm in vergleichsweise hohen Konzentrationen nachgewiesen werden. Die Verbindung wird entsprechend ihrer Hydrophobie überwiegend schon bei der Vorklärung in adsorbierter Form eliminiert, wie der Vergleich der TBBPA/TBBPA-Me₂-Verhältnisse mit den Werten des Überschussschlammes zeigt. Im Primärschlamm beträgt das Verhältnis ca. 1,3:1, im Überschussschlamm ca. 9,2:1 und im endbehandelten Klärschlamm, der sich im wesentlichen aus den beiden Schlämmen zusammensetzt, etwa 3,4:1.

Tab. 14: TBBPA, TBBPA-Me und TBBPA-Me₂ in Klärschlämmen (Angaben in µg/kg Trockengewicht); BS. Belebtschlamm, FS: Faulschlamm, PS: Primärschlamm, RS: Überschussschlamm, KS: Klärschlamm

Kläranlage	TBBPA	TBBPA-Me	TBBPA-Me ₂
Balingen	<0,2	nn	nn
Münsingen	16,23	nn	nn
Bad Niedernau	11,00	nn	nn
Pfullingen	5,35	nn	5,51
Reutlingen	34,45	nn	nn
Sindelfingen	5,42	nn	<0,2
Tübingen (KS)	5,16	nn	0,42
Tübingen (BS)	8,87	nn	0,98
Tübingen (FS)	19,32	nn	1,46
Ulm (KS)	22,63	nn	6,74
Ulm (PS)	13,98	nn	10,96
Ulm (RS)	7,86	nn	0,39

e) PBDE und TBBPA in Papier

Bei der Untersuchung der Partikelphasen von Kläranlagenzuläufen wurde festgestellt, dass es sich bei den abfiltrierbaren bzw. abzentrifugierbaren Bestandteilen überwiegend um Zellulosefasern handelte. Die ermittelten Konzentrationen führten zu der Aussage, dass PBDE hauptsächlich in partikelgebundener Form in die Kläranlagen eingetragen werden. Es stellte sich die Frage, ob die Adsorption der Verbindungen an die Fasern, die wohl größtenteils von Toilettenpapier und Hygienetüchern herrühren, erst in den wässrigen Phasen stattfindet oder ob eine Grundbelastung der Papiere besteht.

Bei der stichprobenartigen Untersuchung wurde ein recyceltes, ungebleichtes und ein gebleichtes Toilettenpapier untersucht. Im recycelten Papier konnten hohe Konzentrationen an PBDE, hauptsächlich BDE-47, aber auch Br3DE und Br5DE, und vor allem TBBPA gefunden werden (Σ PBDE: 24,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, TBBPA: 181,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$), in der zugehörigen Papprolle 26,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PBDE und 668,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TBBPA. Im gebleichten Toilettenpapier waren 8,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PBDE (hauptsächlich BDE-47) und TBBPA in einem Konzentrationsbereich nahe der Nachweisgrenze nachzuweisen. Geht man davon aus, dass ein Gutteil der in die Kläranlagen eingetragenen Schwebstoffe durch Toilettenpapier verursacht wird, könnten allein die Belastungen dieser Schwebstoffe zumindest in häuslichen Abwässern einen großen Anteil am PBDE/TBBPA-Eintrag in die Umwelt haben. Es stellt sich die Frage, ob die Zellulosefasern schon bei der Verarbeitung diese Substanzen anreichern oder ob diese zugesetzt werden. Aus der Literatur ist der Nachweis von Bisphenol A und anderen phenolischen Verbindungen in diversen, im Haushalt verwendeten Papiertüchern bekannt. Die sehr hohen Belastungen des Recyclingspapiers stehen im Einklang mit den Herstellungsprozessen und Quellen, die eine Senke für die Anreicherung organischer Spurenstoffe darstellen. Nicht zu vernachlässigen ist die Möglichkeit, dass PBDE und auch TBBPA bei der Lagerung von Packungsmaterialien in die Zellulose übergehen oder sogar aus der Gasphase an die Fasern adsorbiert werden. Weitere Untersuchungen sollten diese Fragestellungen unter Erweiterung der Probenzahl klären.

VI. 3 Zusammenführung der Ergebnisse

Die geringe Wasserlöslichkeit der PBDE und die mit dem Bromierungsgrad zunehmende Lipophilie ließen erwarten, dass die Verbindungen überwiegend in den Partikelphasen der untersuchten Umweltkompartimente angereichert werden und zusätzlich vom Bromierungsgrad abhängende Verteilungen der Einzelverbindungen zwischen flüssigen und festen Phasen vorliegen. Für das phenolische TBBPA mit seiner gegenüber den PBDE um mehrere Größenordnungen größeren Wasserlöslichkeit wurde eine Anreicherung in den wässrigen Phasen vermutet.

a) Fließgewässer und Sedimente

Bei drei Vierteln der Fließgewässerproben konnten PBDE nachgewiesen werden. Erwartungsgemäß lagen sie entsprechend ihrer geringen Wasserlöslichkeit in einem niedrigen Konzentrationsbereich von unterhalb der Bestimmungsgrenze bis zu maximal 0,71 ng/L, aber in relativ gleichmäßiger Verteilung vor. In allen Fällen konnte nur der Tetrabromdiphenylether BDE-47 nachgewiesen werden, der auch bei einer Vielzahl von Umweltproben aus dem aquatischen Bereich der dominierende Vertreter der PBDE ist.

Die in einem relativ engen, aber homogenen Bereich liegenden Konzentrationen deuten auf die diffusen Eintragspfade der additiv eingesetzten PBDE in die Umwelt hin. TBBPA hingegen konnte nur in 4 Fließgewässern jeweils vor und nach einer Kläranlage nachgewiesen werden; die Konzentrationen von unterhalb der Bestimmungsgrenze bis zu maximal 20,41 ng/L sind als punktuelle Einleitungen zu interpretieren, die auch zu einer erhöhten Belastung der dazugehörigen Kläranlagen beitragen. Parallel dazu konnten auch das dimethylierte Derivat TBBPA-Me₂ in höheren Konzentrationen bis zu 1,06 ng/L bestimmt werden.

Entsprechend ihren hydrophoben Eigenschaften, die sich mit größer werdendem Bromierungsgrad steigern, findet gegenüber den Oberflächengewässern eine Anreicherung der PBDE in den Oberflächensedimenten im unteren ppb-Bereich statt, die auch durch das Auftreten höher bromierter PBDE, hauptsächlich BDE-99 und BDE-100, gekennzeichnet ist. Die Belastungen sind schon in Sedimentproben aus den Quellbereichen kleiner Flüsse unterhalb der Bestimmungsgrenze nachweisbar und steigen in einem Fall mit zunehmender Flusslänge. Im Mittel betragen die Gesamt-PBDE-Konzentrationen in den untersuchten Sedimenten etwa 5 µg/kg Trockengewicht. Einzelne Konzentrationsspitzen mit bis zu 29,6 µg/kg Trockengewicht sind als Folge punktueller Einleitungen zu interpretieren.

b) Kläranlagenzuläufe, Klärschlämme und Kläranlagenabläufe

Bei den untersuchten Kläranlagenzuläufen ergab die getrennte Analytik der festen und der flüssigen Phasen eine Anreicherung der PBDE an den Partikelphasen von etwa 97:3, wobei die für die Schwebstoffe ermittelten PBDE-Konzentrationen von 17,78 µg/kg bis 54,78 µg/kg Trockengewicht reichten. TBBPA konnte nur in den wässrigen Phasen der Zuläufe in Konzentrationen zwischen 0,85 ng/L und 17,3 ng/L nachgewiesen werden. Der Eintrag der Verbindung in die Kläranlagen erfolgt also eindeutig in gelöster Form.

Der Hauptanteil der in die Kläranlagen eingetragenen PBDE ist an den Schwebstoffen adsorbiert und wird in dieser Form auch während der Prozessführung mit den Klärschlämmen abgeschieden. Der Anteil der PBDE, die letztendlich über die Kläranlagenabläufe in die aquatische Umwelt gelangen, scheint von einer gleichbleibenden Verteilungsfunktion zwischen wässrigen und festen Phasen abzuhängen: Vergleicht man die mittleren Konzentrationen der in „gelöster“ Form über die Zuläufe eingetragenen PBDE mit den Werten der Abläufe, sind hier sehr ähnliche Größenbereiche festzustellen. Individuelle Schwankungen der Konzentrationen in den Abläufen scheinen von den technischen Ausstattungen der Kläranlagen abzuhängen. Dies wird insbesondere an der Kläranlage Münsingen-Böttental deutlich, bei der sowohl Werte für den Zulauf als auch den Ablauf vorhanden sind. Nur bei dieser Kläranlage wird eine sehr effektive zusätzliche Filtration durchgeführt. Des weiteren scheinen die Konzentrationen in den Abläufen von den organischen Beifrachten wie Detergentien, Ölen und anderen lipophilen Substanzen anthropogenen Ursprungs, die lösungsvermittelnde Effekte auf die PBDE ausüben, beeinflusst zu werden. Als ein Maß hierfür könnte in einer ersten Näherung der Wert für den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) der Kläranlagen herangezogen werden:

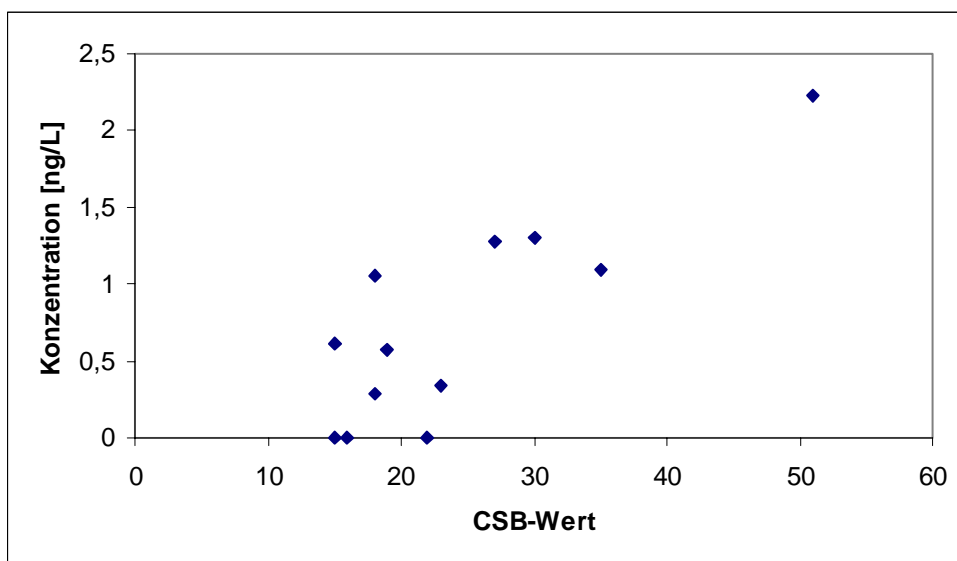


Abb. 23: PBDE-Konzentrationen in Kläranlagenabläufen als Funktion des CSB-Wertes (Jahresmittelwert, DVWK 2000)

Werden die Konzentrationen der PBDE in den Abläufen als Funktion der zur Verfügung stehenden CSB-Werte von 12 der beprobten Kläranlagen aufgetragen, ist zu erkennen, dass der PBDE-Gehalt tendenziell parallel mit dem CSB-Wert ansteigt.

Beim Vergleich der Konzentrationen der PBDE und von TBBPA in den Kläranlagenabläufen mit den Einwohnergleichwerten der untersuchten Kläranlagen ist keine Abhängigkeit festzustellen; ein Zusammenhang zwischen PBDE- und TBBPA-Konzentrationen ist nicht erkennbar. Die PBDE- und TBBPA-Konzentrationen in Klärschlämmen stellen gleichfalls keine Funktion der Kläranlagengröße dar.

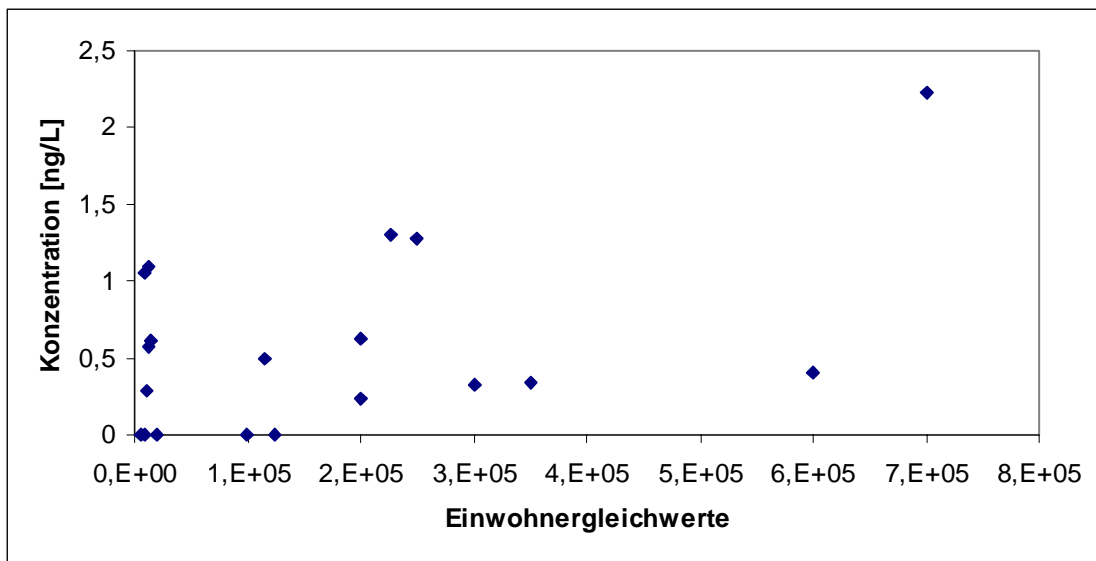


Abb. 24: PBDE-Konzentrationen in Kläranlagenabläufen als Funktion der Einwohnergleichwerte

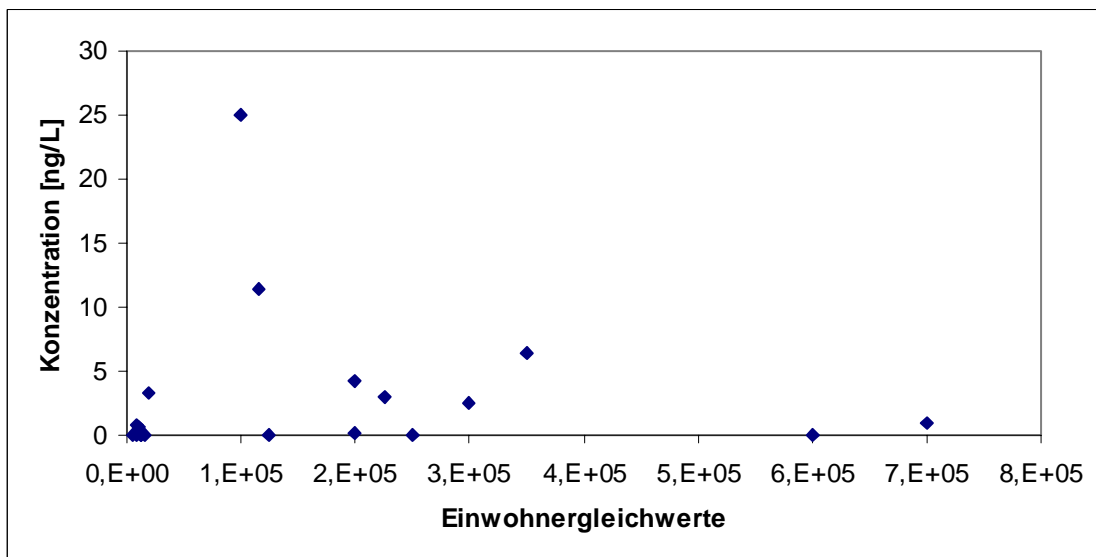


Abb. 25: TBBPA-Konzentrationen in Kläranlagenabläufen als Funktion der Einwohnergleichwerte

VII. Zusammenfassung und Ausblick

Die 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 Kläranlagenabläufen gehen oftmals mit einer erhöhten organischen Beifracht (Detergentien, Fettsäuren, Alkane usw.) einher. 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.

Berücksichtigt man die Tatsache, dass bis heute gut ein Drittel der anfallenden Klärschlämme in der Landwirtschaft ausgebracht wird, bedeutet die Anreicherung der PBDE im Klärschlamm keinesfalls eine Entfernung der Substanzen aus der Umwelt. Eine Verbrennung oder Pyrolyse der Schlämme kann durch die Bildung der ebenfalls bedenklichen polybromierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane zu neuen Problemen führen.

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 sollte neben der aquatischen Fauna insbesondere der menschlichen Ernährung dienende Produkte mit einbezogen werden, da im Ausland durchgeführte Untersuchungen an Humanblut auf einen Zusammenhang zwischen ermittelten PBDE-Konzentrationen und verstärktem Konsum belasteter Fische hindeuten.

Obwohl die Verwendung niederbromierter Flammschutzmittelmischungen stagniert, steigen die in der Umwelt gemessenen Konzentrationen dieser Verbindungen, wie der Vergleich der

Ergebnisse dieser Monitoringstudie mit zur Verfügung stehenden Werten von 1992 zeigt. Mit großer Wahrscheinlichkeit stellen die nachzuweisenden Verteilungen umweltstabile, chemische oder photochemische Abbauprodukte der höherbromierten PBDE und insbesondere 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.

Zukünftige Untersuchungen sollten neben Analysen von Umweltproben verstärkt Eintragspfade und Quellen berücksichtigen; gleichzeitig sollte auch das Abbauverhalten der bromierten Flammschutzmittel sowohl in der Umwelt als auch detaillierter in den Prozessabläufen von Kläranlagen untersucht werden, da der Eintrag der Verbindungen in die Umwelt nur durch konsequente Quellenvermeidung oder durch optimierte Klärprozesse vermieden werden kann.

VIII. Literatur

- ALAE, M. et al. (1999) : Distribution of polybrominated diphenyl ethers in the Canadian environment, *Organohalogen Compounds* **40**, 347
- ALLCHIN, C.R. et al. (1999) : Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK, *Environ. Poll.* **105**, 197
- ANTUSCH, E (1999): Lokalisierung organischer Schadstoffemissionen in kommunale Abwässerkanäle durch Sielhautuntersuchungen, Dissertation Universität Karlsruhe (TH)
- ASPLUND et al. (1997) : Mass spectrometric screening for organohalogen substances in blood plasma from Baltic salmon (*Salmo salar*), *Organohalogen Compounds* **33**, 355
- ASPLUND et al. (1999) : Organohalogen substances in muscle, egg and blood from healthy Baltic salmon (*salmo salar*) and Baltic salmon affected by the M74 syndrome, *Ambio* **28**, 67
- BLMP (1999): Leitlinie zur Methodvalidierung, AG „Qualitätssicherung“ Bund/Länder-Meßprogramm Nord- und Ostsee, Okt. 1999, verfügbar über www.umwelt-bundesamt.de/wasser/themen/blmp.htm
- BERGANDER, L. (1995): Are brominated flame retardants present in ambient air? Poster, 6th Nordic Symposium on organic pollutants, Smygehuk, September 17-20, 1995
- BROUWER, A. (1998): Struktur-dependent multiple interaction of polyhalogenated hydrocarbons with the thyroid hormone system, *Organohalogen Compounds* **37**, 225
- BREITHOLTZ, M. et al. (2001): Impacts of brominated flame retardants and musk fragrances on the development and reproduction of two Copepod species, *Nitroca spinipes* and *acartia sponsa*, Poster SETAC Society of Environmental Toxicology and Chemistry, 11th Annual Meeting of SETAC Europe, 6-10 May 2001, Madrid, Spain
- BSEF (2000): An introduction to Brominated flame retardants, Bromine Science and Environmental Forum, verfügbar über www.bsef.com, www.firesafety.org.
- BUREAU, S. et al. (1997) : Dietary uptake in pike (*Esox lucius*) of some polychlorinated biphenyls, polychlorinated naphthalenes and polybrominated diphenylethers administered in natural diet, *Environ. Toxicol. Chem.* **16**, 2508
- DANISH EPA: Brominated Flame Retardants, Environmental Projekt no. 494 1999, Danish Environmental Protection Agency, verfügbar über www.mst.dk
- DE BOER, J. et al. (1990) : Brominated diphenylethers in Dutch freshwater and marine fish, *Organohalogen Compounds* **2**, 315
- DE BOER, J. (1995) : Analysis and biomonitoring of complex mixtures of persistent halogenated micro-contaminants, Ph.D. dissertation, Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands
- DE BOER, J. et al. (2000) : PBDEs and PBBs in suspended particulate matter, sediments, sewage plants in- and effluents and biota from the Netherlands, BSEF workshop on Polybrominated diphenylethers : Global distribution of PBDEs, Proceedings of a workshop, 25-27 June 2000, Ijmuiden, The Netherlands
- CRAMER et al. (1990) : Evaluation of an analytical method for the determination of polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/PBDF) in human adipose tissue, *Chemosphere* **20**, 821
- DVWK Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall i.G, Landesverband Baden-Württemberg: Kläranlagen- und Kanalnachbarschaften Baden Württemberg 2000,
- ERIKSSON, P. et al. 1998: Developmental neurotoxicity of brominated flame retardants, polybrominated diphenylethers and tetrabromobisphenol A, *Organohalogen Compounds* **35**, 375

- ERIKSSON, P. et al. 1999: PBDE, 2,2',4,4',5-pentabromodiphenylether, causes permanent neurotoxic effects during a defined period of neonatal brain development, *Organohalogen Compounds* **40**, 333
- FOWLES, J.R. et al. (1994): Immunologic and endocrine effects of the flame retardant pentabromodiphenyl ether (DE-71) in C57BL/6J mice, *Toxicology* **86**, 49
- HAGENMAIER, H. et al. (1992) : Analysis of sewage sludge for polyhalogenated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and diphenylethers, *Chemosphere* **25**, 1457
- HAGLUND et al. (1997) : Identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers and methoxy-polybrominated diphenylethers in Baltic biota., *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3281
- HANBERG, A. et al. (1991): Evaluation of the H-4-II E bioassay for screening environmental samples for dioxin-like activity, *Pharmacology and Toxicology* **69**, 442
- HAUGEN, J.E. et al. (1999): Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of southern Norway, *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2340
- KIERKEGAARD, A. et al. (1999) : Dietary uptake and effects of decabromodiphenyl ether in the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1612
- KÖRNER, W. et al. (1998) : Validation and application of a rapid in vitro assay for assessing the estrogenic potency of halogenated phenolic chemicals, *Chemosphere* **37**, 2395
- KRÜGER, C. (1988) : Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenylethers - detection and quantification in selected foods, Dissertation Universität Münster 1988
- LINDSTRÖM, G. et al. (1998) : Current level of 2,2',4,4'-tetrabrominated diphenylether in human adipose tissue – a risk factor for non-Hodgkin's lymphoma?, *Organohalogen Compounds* **35**, 431
- KUCH, B. (2000): Untersuchungen über Bildungsmechanismen polychlorierter Dibenzofurane und Dibenzodioxine, Dissertation Universität Tübingen 2000
- KUCH, B. et al. (2001): Determination of brominated flame retardants in sewage sludge and sediments in South-West-Germany, Poster SETAC Society of Environmental Toxicology and Chemistry, 11th Annual meeting of SETAC Europe, 6-10 May 2001, Madrid, Spain
- MARSH, G. et al. (1998) : Synthesis of p-hydroxybromodiphenyl ethers and binding to the thyroid receptor, *Organohalogen Compounds* **37**, 305
- MEERTS I.A.T.M. et al. (1998a): Polybrominated diphenylethers (PBDEs) as Ah-receptor agonists and antagonists, *Organohalogen Compounds* **37**, 147
- MEERTS, I.A.T.M. et al. (1998b): Interaction of polybrominated diphenyl ether metabolites (PBDE-OH) with human transthyretin in vitro, *Organohalogen Compounds* **37**, 309
- MEERTS, I.A.T.M. et al. (1999) : Distribution of the flame retardant tetrabromobisphenol A in pregnant and fetal rats and effect on thyroid hormone homeostasis, *Organohalogen Compounds* **40**, 375
- MEERTS, I.A.T.M. et al. (2000): *Environ. Health Perspect.*, subm.
- MEIRONYTE, D. et al. (1998) : Analysis of polybrominated diphenyl ethers in human milk, *Organohalogen Compounds* **35**, 375
- MEIRONYTE, D. et al. (1999) : Analysis of polybrominated diphenylethers in Swedish human milk. A time-related trend study, 1972-1997, *J. Toxicol. Environ. Health, Part A* **58**, 101
- NOREN, K. und MEIRONYTE, D. 1998: Contaminants in Swedish human milk. Decreasing levels of organochlorine and increasing levels of organobromine compounds, *Organohalogen Compounds* **38**, 1

NORRIS, J.M. et al. 1973 : Toxicological and environmental factors involved in the selection of decabromodiphenyl oxide as a fire retardant chemical, *Appl. Polymer Symp.* **22**, 195

NORRIS, J.M. et al. (1975): Evaluation of decabromodiphenyloxide as a flame-retardant chemical, *Chem. Hum. Health Environ* **1**, 100

NYLUND, K. et al (1992) : Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage sludge, *Chemosphere* **24**, 1721

ÖRN, U., KLASSON-WEHLER, E. (1998): Metabolism of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenylether in rat and mouse, *Xenobiotica* **28**, 199

PETERS, A.J. et al. (1999) : Persistent organic pollutants in the atmosphere of the United Kingdom, Poster DIOXIN '99: 19th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Venice, Italy, September 12-17, 1999

PETERS, A.J. et al (1999): Organochlorine pesticides in UK air, *Organohalogen Compounds* **41**, 447

SELLSTRÖM, U. et al. (1993): Polybrominated diphenylethers (PBDE) in biological samples from the Swedish environment, *Chemosphere* **26**, 1703

SELLSTRÖM, U. (1995): Analysis of tetrabromobisphenol A in a product and environmental samples, *Chemosphere* **31**, 3085

SELLSTRÖM, U. et al. (1998): Photolytic debromination of decabromodiphenylether (DeBDE), *Organohalogen Compounds* **35**, 447

SELLSTRÖM, U. et al. (1999): Brominated flame retardants in sediments from European estuaries, the Baltic Sea and in sewage sludge, *Organohalogen Compounds* **40**, 383

SJÖDIN, A. et al. (1999): Flame retardant exposure – Polybrominated diphenylethers (PBDEs) in blood from Swedish workers, *Environ. Health Perspect.* **107**, 643

STRANDMAN, T. et al. (1999) : Levels of some polybrominated diphenylethers (PBDEs) in fish and human adipose tissue in Finland, *Organohalogen Compounds* **40**, 355

UMWELTBUNDESAMT 2001: Schwerpunkte der Umweltprobenbank Archiv für ein retrospektives Monitoring, verfügbar über www.umweltbundesamt.de

SWEDISH EPA: Brominated Flame Retardants (Cynthia de Wit), Report 5065, Swedish Environmental Protection Agency, verfügbar über www.swedenvironment.se bzw. <http://honeybee.helsinki.fi/mmlym/ymps74/Br-flame%retardants.pdf>

US EPA: verfügbar über www.epa.gov/opptintr/chemtest/tetra.pdf

WATANABE, I. et al. (1983) : The flame retardant tetrabromobisphenol A and its metabolite found in river and marine sediments in Japan, *Chemosphere* **12**, 1533

WATANABE, I. Und TATSUKAWA, R. (1987): Polybrominated diphenylethers in marine fish, shellfish and river and marine sediments in Japan, *Chemosphere* **16**, 2389

WHO 1994: Environmental Health Criteria **162**: Brominated Diphenyl Ethers, World Health Organisation, Geneva

Anhang

A. Zusammenstellung von PBDE/TBBPA-Untersuchungen in Umweltkompartimenten

a) Luftproben, Angaben in pg/m³; bestimmt wurden BDE-47, BDE-99 und BDE-100, *: Messung weiterer Kongenere

Ort	Br4DE	Br5DE	ΣPBDE	BDE-209	TBBPA	Literatur
Schweden	0,7-6,3	0,42-2,0	1,1-8,3	nd		BERGANDER 1995
Großbritannien	4,7-50	6,6-13,9	11-67			PETERS et al. 1999
Kanada			1-28*			ALAEI et al. 1999

b) Klärschlämme, Angaben in µg/kg Trockengewicht; bestimmt wurden BDE-47, BDE-99 und BDE-100; * Messung weiterer Kongenere

Ort	Br4DE	Br5DE	ΣPBDE	BDE-209	TBBPA	Literatur
Schweden 1 Probe	15	22,5	38			NYLUND et al. 1992
Schweden 2 Proben	22-53	23,4-66	45,4-119		31-56	SELLSTRÖM 1995, 1999
Schweden 3 Proben	39-91	59-148	98-239	140-350	2,9-76	SELLSTRÖM et al. 1999
Deutschland 2 Proben	5-36	6-47	18-97*	<8-350		ANTUSCH 1999
Deutschland 14 Proben	0,2-8,4	0,2-7,5	0,4-15*			HAGENMAIER et al. 1992
Deutschland 12 Proben	15,9- 133,6	19,2- 146,1	49,2- 338,4*	nn-135,2	<0,2- 34,5	KUCH et al. 2001

c) Sedimente von Fließgewässern, Angaben in µg/kg Trockengewicht; bestimmt wurden BDE-47, BDE-99 und BDE-100; *: Messung weiterer Kongenere (bei den schwedischen Messungen handelt es sich um Proben ober- und unterhalb von Kunststoff- bzw. Textilindustriestandorten)

Ort	Br4DE	Br5DE	ΣPBDE	BDE-209	TBBPA	Literatur
Europ. Fluß- mündungen 22 Proben	<0,17- 6,2	<0,19-7,0		<0,51- 1800		VAN ZEIL 1997
Großbritannien 7 Proben	<0,3- 368	<0,6-898		<0,6-3190		ALLCHIN et al. 1999
Japan			21-59	<25- 11600		WATANABE et al. 1986, 1987, 1995
Deutschland 19 Proben	<0,2- 26,7	<0,2-4,6	<0,2- 29,6*	nn	<0,2- 1,83	KUCH et al. 2001
Schweden 2 Proben	3,7-780	10,4- 1470	14,1- 2250		50-430	SELLSTRÖM et al. 1995
Schweden 5 Proben	<2-50	<1-73	nd-120	nd-16000		SELLSTRÖM et al. 1998b

d) Partikelphasen von Kläranlagenzuläufen

Ort	Br4DE	Br5DE	ΣPBDE	BDE-209	TBBPA	Literatur
Niederlande 13 Proben	<0,1-68	0,3-33	<0,4-101	<0,5-350		DE BOER 2000
Deutschland 4 Proben	12,4- 40,3	5,4-23,1	17,8- 54,8*	nn	nn	KUCH et al. 2001

e) Menschliche Muttermilch

Ort	Br4DE	Br5DE	Σ PBDE	BDE-209	TBBPA	Literatur
Deutschland			0,6-11*			KRÜGER 1988
Schweden	2,3	0,9	4*			NOREN et al. 1998, 2000
Schweden	2,5	1,2	4,4*			DARNERUD et al. 1998
Deutschland						UMWELTBUNDESAMT 2001

f) Menschliches Fettgewebe

Ort	Br4DE	Br5DE	Σ PBDE	BDE-209	TBBPA	Literatur
Schweden	8,8	2,9	11,7			HAGLUND et al. 1997
Schweden	2,2	1,7	5*			MEIRONYTE et al. 1999
Schweden	3,8-16					LINDSTRÖM et al. 1998
USA				Nd-0,7		CRAMER et al. 1990
Finnland	7,3	2,3	6,2-22*			STRANDMAN et al. 1999

g) Menschliches Blut, Angaben in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Fettgewicht; 2: Arbeiter Computerherstellung, 2a: Reinigungspersonal, Bürokräfte, 3: Personen mit hohem Fischverzehr, 3a: Personen mit niedrigem Fischverzehr

Ort	Br4DE	Br5DE	Σ PBDE	BDE-209	TBBPA	Literatur
Schweden 1			2,1*		ca. 1,0	KLASSON-WEHLER et al. 1997
Schweden 2	2,9		26*	4,8		SJÖDIN et al. 1999
Schweden 2a	1,5-1,6		3,3-4,1*	<0,7		dito
Schweden 3	2,1					BERGMAN et al. 1999
Schweden 3a	0,4					dito

h) Terrestrisches Ökosystem

Probenart	Br4DE	Br5DE	Σ PBDE	BDE-209	TBBPA	Literatur
Star (Schweden)	2,7-7,8	2,9-5,3	5,7-13			SELLSTRÖM et al. 1993, 1996
Kanichnen (Schweden)	<1,8	<0,3	<2,3			dito
Maus (Schweden)	0,8	0,8	1,6			dito
Rentier (Schweden)	0,17	0,3	0,47			dito
Kuhmilch (Deutschland)			2,5-4,5*			KRÜGER 1988

i) Süßwasser-Ökosystem

Probenart	Br4DE	Br5DE	Σ PBDE	BDE-209	TBBPA	Literatur
Forelle (USA)			140-540*			ALAEI et al. 1999
Aal (Niederlande)	<20-1400		<50-1700			DE BOER 1990
div. Fische (Deutschland)			18-983*			KRÜGER 1998

j. Marines Ökosystem

Dieses System ist über einen größeren Bereich durch Untersuchungen abgedeckt, die hier nicht im Einzelnen aufgeführt werden sollen. An Beispielen seien hier erwähnt:

Heringe aus der Ostsee mit Σ PBDE zwischen 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ und 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Fettgewicht (SELLSTRÖM et al. 1993, 1996, HAGLUND et al. 1997, BUREAU et al. 1997, STRANDMAN et al. 1997, DE BOER 1990, 1995)

und Kormoranleber aus dem Rheindelta mit einem sehr hohen Wert von Σ PBDE von 28000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Fettgewicht (DE BOER 1990). Bei verschiedenen anderen Fisch- und Meeressäugerarten sind PBDE in Konzentrationen bis zu 3000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Fettgewicht nachgewiesen worden (Für eine ausführlichere Übersicht siehe SWEDISH EPA 1999).

B. Eigenschaften von PBDE und TBBPA (RIVO 2000, BSEF 2000, WHO 1994)

a) Tetrabrombisphenol A (2,2',6,6'-Tetrabrombisphenol A)

CAS-Nr.: 79-94-7

Wasserlöslichkeit: 0,72 mg/l (15 °C)

Schmelzpunkt: 178 – 180 °C

Dampfdruck: < 1mm Hg bei 20 °C

Verwendung: Epoxypolymere, Polyester (PET, PBT), Polycarbonate, ABS, Phenolharze

b) Pentabromdiphenylether

CAS-Nr.: 32534-81-9

Schmelzpunkt: 202 °C (Zersetzung > 200 °C)

Wasserlöslichkeit: 13,3 $\mu\text{g}/\text{L}$ (techn. Produkt)

2,4 $\mu\text{g}/\text{L}$ BDE-99

10,9 $\mu\text{g}/\text{L}$ BDE-47

Dampfdruck: $4,69 \times 10^{-5}$ Pa (techn. Produkt)

log K_{ow} : 6,58 (techn. Produkt)

Verwendung: Textilien, PUR

c) Oktabromdiphenylether

CAS-Nr.: 32536-52-0

Schmelzpunkt: 200 °C (167-257 °C)

Wasserlöslichkeit: < 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ (techn. Produkt)

Dampfdruck: $6,59 \times 10^{-5}$ Pa (techn. Produkt)

log K_{ow} : 6,29 (techn. Produkt)

Verwendung: ABS

d) Dekabromdiphenylether

CAS-Nr.: 1163-19-5

Schmelzpunkt: 290-306 °C

Wasserlöslichkeit: < 0,1 $\mu\text{g}/\text{L}$

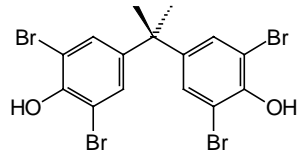
Dampfdruck: $4,63 \times 10^{-6}$ Pa

log K_{ow} : 6,265

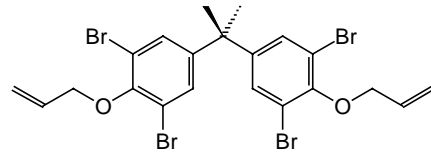
Verwendung: HIPS, Thermoplastische Polyester (PET, PBT), PA, Textilien

C. Struktur einiger TBBPA-Derivate und ihre Verwendung

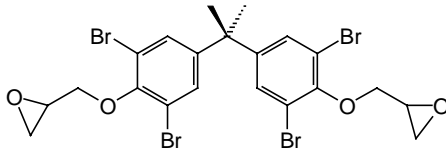
(R: Reaktives Flammschutzmittel, A: Additives Flammschutzmittel, eckige Klammer: CAS-Nr.)



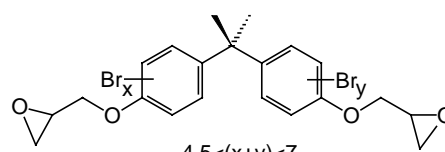
2,2',6,6'-Tetrabrombisphenol A
[79-94-7] R, A



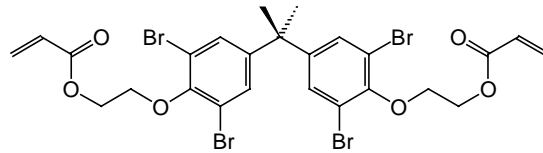
2,2',6,6'-Tetrabrombisphenol A-diallylether
[25327-89-3] A



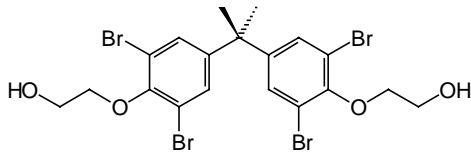
Tetrabrombisphenol A diglycidether
[40039-93-8] R, A



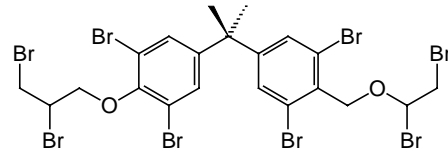
4,5-(x+y)<7
Bisphenol A diglycidether, polybromiert
[40039-93-8] R, A



2,2',6,6'-Tetrabrombisphenol A-ethoxylat (1EO/Phenol) Diacrylat
[66710-97-2] R, A

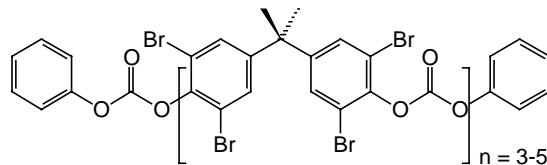


2,2',6,6'-Tetrabrombisphenol A-ethoxylat (1EO/Phenol)
[4162-45-2] A

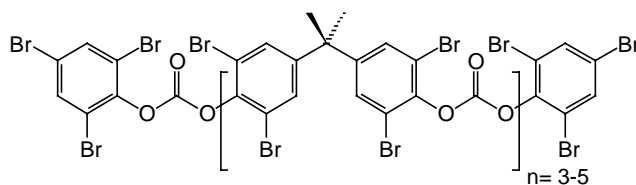


2,2',6,6'-Tetrabrombisphenol A-bis(2,3-dibrompropylethe)
[21850-44-2] A

TBBPA-Carbonat-Oligomere:



BC 52



BC 58