



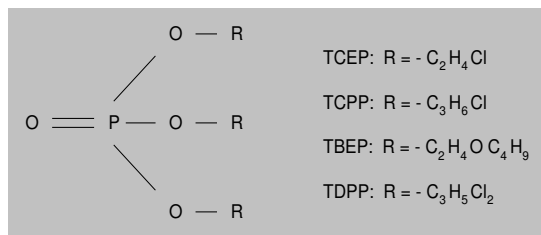
Umweltmonitoring organisch substituierter Triphosphate

© A. Friedle, Vortrag beim Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg, Nov. 1998

Allgemeines

Bei der öffentlichen Diskussion um chemische Innenraumschadstoffe wird der Blick in erster Linie auf Biozide gerichtet, die einem Insekten- und/ oder mikrobiellen Befall vorbeugen sollen. Es ist z.Zt. noch wenig bekannt, daß auch andere Substanzen in großem Umfang eingesetzt werden, die inzwischen ubiquitär in der Umwelt verbreitet sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich um die Verbindungsklasse der organisch substituierten Triphosphate (Abb.1).

Abbildung 1: Chemische Struktur



Abhängig von der alkoholischen Komponente R unterteilt man in die Gruppen der **Alkylphosphate**, ein typischer Vertreter ist das Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP), die **Haloalkylphosphate**, häufigste Vertreter sind das Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP), Tris(monochlorpropyl)phosphat (TCPP) und Tris(dichlorpropyl)phosphat (TDPP) und in die Gruppe der **Arylphosphate**, repräsentiert durch Triphenylphosphat (TPP) und Trikresylphosphat (TKP).

Diese Chemikalien werden als Flammschutzmittel eingesetzt, die gleichzeitig eine Weichmacherwirkung haben. In Tabelle 1 sind die Anwendungsgebiete dargestellt.

Tabelle 1: Anwendungsgebiete

Flammschutzmittel (mind. 10-20% im Material)	Konsistenzverbesserung (< 5% im Material)
Polyurethanschäume für Gebäudeisolierung (z.B. Montageschäume)	Möbelpolster Teppichrücken Matratzen
Lacke, Farben, Tapeten	
Bauteile für Transportmittel wie Kfz und Flugzeuge	

Staubuntersuchungen

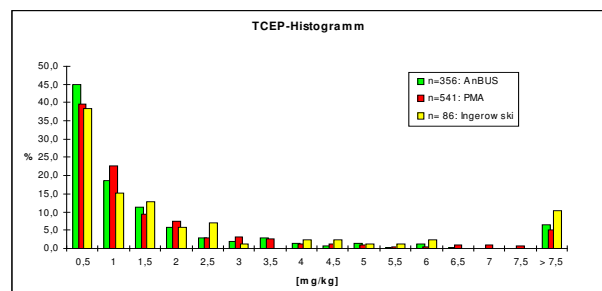
Aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften steht fest, daß Triphosphate nach der Emission aus Primärquellen inhalativ, oral, mukosal und resorptiv aufgenommen werden können. Die Frage, welche Relevanz dieser Verbindungsklasse im Innenraum zukommt, wurde durch die deskriptive Staubstudie, vorgestellt auf dem AGÖF- Kongreß 1997 in Fulda, am Beispiel des **Tris(2-chlorethyl)phosphat TCEP** beantwortet.

Das folgende Histogramm (Abb.2) zeigt das Ergebnis dreier unabhängiger Institute im Vergleich. Gelb dargestellt das Labor Dr. Ingerowski in Hamburg, grün AnBUS e.V. in Fürth und mit roter Farbe die Häufigkeitsverteilung der PMA Sindelfingen GmbH.

Zur Analyse kamen zusammen knapp 1000 Gesamtstaubproben aus deutschen Privathaushalten. Die Beprobung erfolgte durch Saugen des ca. 5 bis 7 Tage alten Frischstaubes in einen handelsüblichen Staubsaugerbeutel. Dieser wurde, in Aluminiumfolie verpackt, dem Labor zugestellt. Dort erfolgte nach Probenvorbereitung die Analyse mittels GC/MS.

Aus dem Säulendiagramm erkennt man die gute Übereinstimmung der drei Verteilungsfunktionen trotz deutlich unterschiedlicher Extraktionsmethoden der Laboratorien.

Abbildung 2: Ergebnis einer Studie – TCEP-Verteilung



Lediglich 13% der Proben (Labor PMA Sindelfingen GmbH) lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) von 0,1mg/kg. Das Labor Dr. Ingerowski wies bei gleicher Bestimmungsgrenze sogar in nur 5% aller Fälle kein TCEP nach, während der AnBUS e.V., mit einer BG von 0,3mg/kg, in 27% aller Proben kein TCEP detektierte. Eine Tatsache, die auf einen vielfältigen und auch



hoch konzentrierten Einsatz dieses Flamm- schutzmittels im Innenraum schließen läßt. Die auf- bzw. abgerundeten 10-, 50-, 90- und 95- Perzentilen der Konzentrationsverteilung waren Grundlage für einen Bewertungsmaßstab einer TCEP- Belastung im Frischstaub, der sich als praxi- stauglich erwiesen hat (Tab.2).

Ergänzend werden in dieser Tabelle auch die in gleicher Weise ermittelten Bewertungsrichtlinien für Tris(monochlorisopropyl)phosphat (TCPP) aufgelistet, sie wurden 1997 auf der ISEM in München vorgestellt. Ebenso finden sich die Da- ten für Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP), Stand 21.September 1998. Sie wurden vom AnBUS e.V. zur Verfügung gestellt und entstammen aus einem Pool von 713 Staubuntersuchungen.

Table 2: Bewertung - alle Angaben im [mg/kg]

TCEP TCPP	TBEP	Bewertung von Trisphosphaten im Hausstaub	
< 0,1	< 0,1	Grund- last	Die Grundlast wird auch "Hintergrundbelastung" genannt und weist Gehalte an Trisphosphaten auf, die im Staub von Räumen mit unbehandel- ten Materialien durch ihr ubiquitäres Vorkommen nachweisbar sind.
< 1	< 2	Gering	Über die Grundlast hinausgehende Konzentra- tion, die durch diffuse Quellen verursacht häufig in Haushalten anzufinden ist, ohne daß direkte Ursachen hierfür gefunden werden können.
> 5	> 50	Auffällig	Staubkonzentrationen, die die Anwendung von Trisphosphaten in den untersuchten Räumen wahrscheinlich machen, z.B. auf und in Materiali- en. Die Ursache sollte geklärt und entsprechende Minimierungsmaßnahmen ergriffen werden.
> 10	> 100	Hoch	Konzentrationen, die eindeutig auf die direkte Anwendung von Trisphosphaten zurückzuführen sind. Es gilt die Primärquelle zu finden und diese zu sanieren.

Es versteht sich, daß insbesondere unter Berück- sichtigung der Inhomogenität, der Matrix Staub lediglich eine Aussagekraft mit orientierendem Charakter zukommt. Trotzdem ist sie, richtig angewandt, ein wertvolles Instrument in der Schadstofferkundung.

Primärquellen

Der Passivsammler "Staub" belegt, daß Trisphos- phate im Innenraum eine breite Anwendung finden. Dieser Umstand verlangt nach einer Ursa- chenforschung, das bedeutet eine Quellensuche.

Typische Konzentrationen, wie sie auf oder in Primärquellen quantifiziert werden, sind in Ab- bildung 3 dargestellt.

Abbildung 3: Einige Primärquellen

Material	Konzentration
Holzspäne (Kontrasol®)	800 mg/kg TCEP
Glasfasertapete	1.500 mg/kg TCEP
Linoleumboden	2.000 mg/kg TBEP
Montageschaum	250.000 mg/kg TCPP

Materialgehalt < 5 mg/kg; unbelastet

Neueste Untersuchungsergebnisse aus eigenen Studienprojekten bestätigen, daß besonders bei den mittelflüchtigen Trisphosphaten mit Sekun- därkontaminationen zu rechnen ist. Sorptionsfä- hige Materialien weisen dann Gehalte im zwei- stelligen ppm- Bereich auf und sollten daher bei erforderlichen Sanierungsmaßnahmen berück- sichtigt werden.

Beschwerdebilder

Im Falle hoher Raumbeladungen können ge- sundheitliche Beschwerden bei den Bewohnern beobachtet werden; bedingt durch die Emissio- nen der Flammenschutzmittel und Weichmacher aus Primär- und Sekundärquellen.

Eine umweltmedizinische Kasuistik über die "Mögliche neurotoxische Wirkung des chlorier- ten Phosphorsäureesters Tris(2-chlorethyl)- phosphat" wurde 1997 von Ingerowski vorge- stellt. Ansonsten liegen keine gesicherten Erfah- rungen zur Wirkung beim Menschen vor. Von den Betroffenen werden relativ unspezifische Symptome angegeben, wie sie auch bei anderen umweltmedizinischen Problemstellungen ge- schildert werden (Tab.3).

Table 3: Beschwerdebilder

Akute Unverträglichkeiten:	
Hautreizungen	Hautausschläge Hautbrennen Hautjucken Haarausfall
Schleimhautreizungen	Augenbrennen Rhinitis Halskratzen Husten
Chronische Unverträglichkeiten:	
Neurotoxische Symptome	Kopfschmerzen Lähmungen
Allgemeine Symptome	Antriebslosigkeit Müdigkeit Infektanfälligkeit

Der Hinweis, daß im Gegensatz zu den chemi- schen Luftschadstoffen wie Pentachlorphenol (PCP), Lindan und den polychlorierten Biphenylen (PCB) häufig akute Reizerscheinungen der Haut





und Schleimhäute von Betroffenen geschildert werden, erscheint dem Verfasser wichtig.

Raumluftuntersuchungen

Im nächsten Schritt wurde versucht, zu ermitteln, wie hoch die Konzentrationen der chlorierten Phosphorsäureester in der Raumluft sind und ob sich aus solchen Werten die Beurteilung einer Belastungssituation ableiten lassen würde.

So wurde ein analytisches Verfahren zum Nachweis von Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) in der Innenraumluft entwickelt und validiert. Grundlage für die Probenahme ist die VDI-Richtlinie 4300, für die Extraktion und Analytik kommt die EPA-Methode IP-8 in Anwendung; so, wie sie zur Bestimmung von PCP und Lindan eingesetzt wird:

Mittels aktiver Probenahme werden mit einem Fluß von 5 L/min mindestens 1000 L Luft über einen Polyurethanschaum gesammelt. Nach Soxhlet-Extraktion wird die Probe mit GC/MS/MS vermessen und nach interner Standardkorrektur das Ergebnis ermittelt. Bei dem Internen Standard handelt es sich um ein eigen dafür synthetisiertes, homologes Trisphosphat. Die Bestimmungsgrenze für TCEP liegt bei ca. 1 ng/m³ mit einem Verfahrensvariationskoeffizienten von 2,5%.

Seit Herbst 1998 setzen wir das beschriebene Verfahren nun routinemäßig ein und befinden uns in der Vorphase zur Erstellung von Referenzwerten. Nach den ersten 50 Messungen (es handelt sich um Raumluftmessungen aus unterschiedlichen Projekten die wir zur Zeit bearbeiten) käme man aus den Kennwerten der Verteilungsfunktion zu folgendem, vorläufigen Ergebnis:

Bei Raumluftkonzentrationen über der 95-Perzentile konnte eine Akustikdecke mit einem TCEP-haltigen Anstrich als Primärquelle identifiziert werden.

Es gilt nun, weitere Daten zu sammeln und diese mit den entsprechenden Staub- und Materialkonzentrationen zu vergleichen.

Ausblick

Sagunski hat 1997 einen vorläufigen ADI-Wert für TCEP nach dem Schema der WHO abgeleitet. Dieser liegt bei 40 µg/(kg KG*Tag). Für eine 70 kg schwere Person bedeutet dies eine akzeptable Aufnahme von 2800 µg/Tag. Nach einer Übereinkunft sollte der inhalative Anteil 10% der Gesamtaufnahme nicht überschreiten. Somit ver-

bleiben 280 µg/Tag für den inhalativen Expositionspfad. Bei einem täglichen Atemvolumen von 20 m³ entspricht dies einer Raumluftkonzentration an TCEP von 14 µg/m³ oder umgerechnet 14.000 ng/m³. Befindlichkeitsstörungen oder gesundheitliche Auswirkungen können allerdings bereits bei Werten über 100 ng/m³ registriert werden; also bei Konzentrationen, die um den Faktor 100 tiefer liegen.

Seit 1998 ist TCEP in die Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS 905) "Verzeichnis der krebserzeugenden, erbgutschädigenden und fortpflanzungsgefährdenden Substanzen" aufgenommen worden. Es erfolgte eine Einstufung in die Klassen K2 und RF3.

Zusammenfassend bleibt zu sagen, daß zum Umweltmonitoring von Flammschutzmitteln nahezu alle Instrumente zur Erfassung und Bewertung vorliegen. Die Datenbasis muß sicherlich noch erweitert werden.

Es steht fest, daß organisch substituierte Trisphosphate im Innenraum eine breite Anwendung finden. Beim Vorliegen einer Primärquelle konnte der Übergang in den Staub und in die Raumluft belegt werden, d.h. alle Voraussetzungen für eine Inkorporation sind gegeben. Der nächste Schritt wäre die Entwicklung eines Biomonitorings zum Belastungsnachweis im Körper. An diesem Vorhaben wird bereits gearbeitet.

Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Vorkommen von chlorierten Phosphorsäureester-Verbindungen im Innenraum und dem Auftreten von Gesundheitsbeschwerden wird beobachtet und kann daher nicht ausgeschlossen werden. Aus Gründen der Gesundheitsvorsorge ist im Sinne des Minimierungsgebotes ein Handlungsbedarf abzuleiten und aus präventivmedizinischer Sicht die Sanierung von Primär- und Sekundärquellen zu empfehlen.