

MONITORING VON HEXABROMCYCLODODECAN IN FISCHEN EUROPÄISCHER GEWÄSSER

MONITORING OF HEXABROMOCYCLODODECANE IN FISH FROM EUROPEAN WATERS

Hintergrund und Ziele

Hexabromcyclododecan (HBCD) ist ein bromiertes Flammschutzmittel, das vorwiegend in extrudiertem und expandiertem Polystyrol-Hartschaum verwendet wird. Diese Produkte werden als Isoliermaterial in der Bauindustrie eingesetzt. Eine weitere Anwendung sind brandhemmend ausgerüstete Rückenschichten, beispielsweise von Textilien für Polstermöbel. In den letzten Jahren wurden von der HBCD-Industrie Programme zur Emissionsüberwachung (VECAP und SECURE) eingeführt, um potentielle Umweltbelastungen zu reduzieren. Um Auswirkungen und Relevanz dieser Maßnahmen zu bewerten, wurde 2007 von der „Industry working group for HBCD“, einer Branchenvereinigung innerhalb des European Chemical Industry Council (CEPIC), ein Umweltmonitoring-Projekt für HBCD initiiert.

Projektbeschreibung

Durch räumliche und zeitliche Vergleiche von Monitoring-Daten über einen Zeitraum von bis zu zehn Jahren soll untersucht werden, wie sich Umweltkonzentrationen von HBCD verändern. Die Untersuchung umfasst Fische und Schwebstoffe, die an verschiedenen Standorten in Europa beprobt werden. Fische werden jährlich an den Flüssen Tees (UK), Westschelde (Niederlande) und Rhone (Frankreich) gesammelt sowie am Belauer See (Deutschland), der als Referenzstandort gewählt wurde. An allen ausgewählten Probenahmestellen kommen Brassen (*Abramis brama*) vor, die auch im Rahmen des deutschen Umweltprobenbank-Programms als Akkumulationsindikatoren genutzt werden. Nach der Probenahme wird das Muskelgewebe von 15 Fischen von jedem Standort direkt mit Flüssig-Stickstoff tiefgefroren. Die Bestimmung von HBCD in den tiefkalt vermahlenden Mischproben sowie in einigen Fällen auch Einzel-fischen erfolgt mit einer gemäß DIN 17025 akkreditierten Methode mittels LC/MS-MS. Diese erlaubt die Quantifizierung der wichtigsten HBCD-Diastereomere (α -, β - und γ -HBCD).

Ergebnisse

Bislang liegen erst die Ergebnisse der Brassen-Untersuchungen für den Zeitraum 2007-2009 vor (Fig. 1). Ein klarer Rückgang der Gehalte an Gesamt-HBCD (Summe α -, β - und γ -HBCD) zeigt sich bei den Rhone-Brassen (ca. -60 %) und den Brassen der Westschelde (ca. -45 %). Noch deutlicher ist die Abnahme in Brassen aus dem Belauer See, wo 2009 ein HBCD-Gehalt deutlich unter dem der beiden Vorjahre gefunden wurde (ca. -98 %). Sehr hohe und zwischen den einzelnen Jahren stark variierende HBCD-Konzentrationen wurden in den Brassen aus dem River Tees gefunden. Dort liegt die Probenahmestelle unterhalb eines ehemaligen Produktionsbetriebs. Die hohen Belastungen passen zu Literaturdaten, die für Fische aus Regionen mit Punktquellen vorliegen. In fast allen Brassenproben war α -HBCD das dominante Diastereomer. Nur in Fischen aus dem Belauer See dominierte in den ersten beiden untersuchten Jahren γ -HBCD.

Fazit

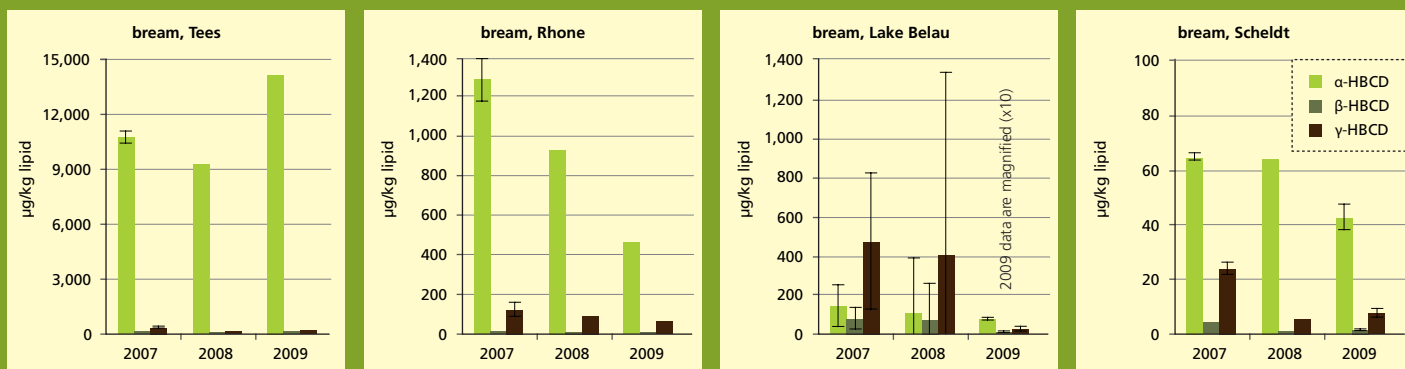
Es ist wichtig anzumerken, dass sich die beobachteten Veränderungen der Konzentrationen von HBCD in Fischgewebe bislang nur auf Analysendaten von drei Jahren stützen. Dennoch belegen die Messwerte, dass an den untersuchten Standorten, deren Belastung durch eine Kombination aus diffusen sowie Punktquellen charakterisiert werden kann, die Umweltbelastungen durch HBCD zurückgehen. Dies kann als Ergebnis der eingeführten Maßnahmen zur Emissionsminderung von HBCD interpretiert werden. Dagegen waren an dem Standort, der durch eine frühere Punktquelle belastet ist (Tees), für den bisher untersuchten Zeitraum keine abnehmenden HBCD-Gehalte in Fischen zu beobachten.

Auftraggeber / Sponsor

Industry Working Group for Hexabromocyclododecane

Kooperationspartner / Cooperation partner

Universität Trier, Freie Universität Berlin



F 1

Background and aims

Hexabromocyclododecane (HBCD) is a brominated flame retardant applied mainly to extruded and expanded polystyrene foams. These are used as thermal insulation in the building industry and as flame retardant back-coats for upholstery textiles. In recent years, emission control programs (VECAP and SECURE) have been implemented by the HBCD industry in order to reduce the potential environmental burden caused by HBCD. To assess the impact and relevance of these measures, a monitoring project for HBCD was initiated in 2007 by the "Industry working group for HBCD", a sector group of the European Chemical Industry Council (CEPIC).

Approach

Temporal and spatial comparisons of monitoring data over a period of up to ten years will allow us to determine how environmental concentrations of HBCD have changed. The study covers fish and suspended particulate matter sampled at different locations in Europe.

Fish are collected annually from the rivers Tees/UK, Western Scheldt/Netherlands and Rhone/France, as well as from Lake Belau/Germany (chosen as a reference site). Bream (*Abramis brama*), an accumulation bio-indicator also used for the German Environmental Specimen Bank, was caught at all the selected sites. After sampling muscle tissue, 15 fish from each site are frozen immediately in liquid nitrogen. HBCD analysis of cryo-milled pool samples and in some cases also individual fish is performed under ISO 17025 accreditation by LC/MS-MS allowing the quantification of major HBCD diastereomers (α -, β - and γ -HBCD).

Results

The monitoring data for bream from the period 2007 to 2009 are currently available (Fig. 1). Clear reductions in total HBCD levels (the sum of α -, β - and γ -HBCD) are obvious for Rhone bream (about 60%) and Western Scheldt bream (about

45%), but the decline for Lake Belau bream is even more pronounced, as the HBCD concentration measured in 2009 fell by about 98% compared to the two previous years. High HBCD levels with great variability between years were found in bream from the river Tees, sampled downstream a former production site. This is in line with published data for fish originating from regions close to point sources. The dominant diastereomer in nearly all bream samples was α -HBCD, the exception being Lake Belau fish where γ -HBCD was dominant during the first two years.

Conclusion

It is important to note that the observed HBCD concentration changes in fish tissues are based on data covering only three years. Nevertheless there is some evidence that at the investigated sites, which can be characterized by a combination of emissions from both diffuse and point sources, the environmental burden of HBCD is decreasing. This may reflect the implementation of emission control measures for HBCD. However, at the site affected by a former point source (river Tees) the HBCD concentrations in fish do not appear to have declined over the investigation period.

Contact / Ansprechpartner

Dr. Heinz Rüdel
Tel: +49 2972 302 - 301
heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de

Dr. Smadar Admon
Industry Working Group for Hexabromocyclododecane
smadar@tami-imi.icl-ip.com

Figure 1: Comparison of monitoring data for α -, β -, and γ -HBCD in bream muscle tissue (lipid weight data). Standard deviations are from replicate analysis of pooled samples ($n = 2-4$) or individual fish ($n = 15$; Lake Belau, 2008). Samples without standard deviations were analyzed once.