

## Rüstungsaltpasten

## Originalarbeit

## Polychlorierte Naphthaline bei Rüstungsaltpasten\*

– Vorkommen, Nachweis, toxikologische Bedeutung

R. Haas

Dr. R. Haas, Freiberuflicher Chemiker, Hohe Leuchte 8 a, D-W-3550 Marburg

**Zusammenfassung.** Technische Mischungen von polychlorierten Naphthalinen (PCN, Handelsname: Halowax) werden als Flammenschutzmittel und Öl-Additive eingesetzt. Sie sind toxisch und in der Umwelt persistent. PCN wurden in Wasser- und Bodenproben aus einer ehemaligen Munitionsfabrik nachgewiesen. Die chemisch-analytischen Untersuchungsmethoden für PCN werden beschrieben.

## Abstract.

Polychlorinated Naphthalenes in Ammunition Scrap. Detection and Toxicology

Technical mixtures of polychlorinated naphthalenes (PCN, trade name: Halowax) are used as fireproof agents and oil additives. Halowaxes are toxic and persistent in the environment. PCN were detected in water and soil samples of a former ammunition plant. The analytical methods for the detection of PCN are described.

## 1 Einleitung

Technische Gemische von polychlorierten Naphthalinen (PCN) werden in der Elektroindustrie und als Öl-Additive, u. a. in Flammenschutzmitteln und Kondensatoren, unter dem Handelsnamen „Halowax“ eingesetzt. Die Weltjahresproduktion an Halowaxen liegt bei ca. 5 000 t. Theoretisch existieren 76 Chlornaphthalin-Isomere. Die Tabelle zeigt die Isomerenzusammensetzung verschiedener Halowaxe (→ *Tabelle*).

**Tabelle:** Isomerenzusammensetzung verschiedener Halowaxe in Prozent

Anzahl der Chloratome	Halowax				
	1000	1001	1013	1014	1061
1	60	–	–	–	–
2	40	10	–	–	–
3	–	40	10	–	–
4	–	40	50	20	–
5	–	10	40	40	–
6	–	–	–	40	–
7	–	–	–	–	10
8	–	–	–	–	90

\* Vgl. auch S. 381

Gemische aus Mono-Dichlornaphthalinen (z.B. Halowax 1000) sind flüssig, Gemische aus höher chlorierten Naphthalinen sind wachsartige Feststoffe. Mit steigendem Chlorierungsgrad erhöhen sich Schmelz- und Siedepunkte; Dampfdruck und Wasserlöslichkeit nehmen ab. Die Wasserlöslichkeit von 2-Chlornaphthalin liegt bei 6,7 mg/l; weitere Angaben zur Wasserlöslichkeit von polychlorierten Naphthalinen sind nicht verfügbar [2].

Chlorierte Naphthaline sind chemisch gegen Säuren und Alkalien sowie thermisch stabil. Sie besitzen in der Umwelt eine geringe Mobilität, sind jedoch persistent und haben eine hohe Bio- und Geoakkumulationstendenz [1, 2].

## 2 Toxikologische Bedeutung

Monochlornaphthaline werden mikrobiell zu Dihydroxy-Verbindungen metabolisiert, höherchlorierte PCN werden mikrobiell nicht abgebaut. Für aquatische Organismen sind – vermutlich aufgrund der höheren Wasserlöslichkeit – Monochlornaphthaline akut toxischer als höher chlorierte Naphthaline, während für Säugetiere Penta- und Hexachlornaphthaline die höchste akute Toxizität zeigen.

PCN können oral, inhalativ und dermal resorbiert werden [1, 2]. Im Säugerorganismus ist bei Mono- und Dichlornaphthalinen und in geringerem Umfang auch bei Tetrachlornaphthalinen eine Biotransformation zu Hydroxychlornaphthalinen beobachtet worden. Die Metabolite werden über Urin und Faeces ausgeschieden [3, 4, 5].

Resorption und Verteilung verlaufen schnell. Zielorgan ist die Leber. Aufgrund ihrer hohen Lipidlöslichkeit werden PCN im Fettgewebe abgelagert. Bei Hautkontakt ist, ähnlich wie bei PCB, das Auftreten von Chlorakne beobachtet worden [5]. Akute Vergiftungserscheinungen äußern sich in Müdigkeit, Kopfschmerzen, Schwindel, Übelkeit und Erbrechen. Chronische Vergiftungen mit PCN lösen Ikterus und toxische Hepatitis aus [2]. Studien über Mutagenität bzw. Kanzerogenität von PCN liegen nicht vor [2].

## 3 Chemisch-analytische Untersuchungsmethoden

Zur Probenaufbereitung werden 500 ml Wasserprobe zweimal mit je 5 ml Toluol p.a. für 12 Stunden am Schütt-

ler extrahiert. 5 g Bodenprobe werden zweimal 30 Minuten mit 10 ml Methanol p.a. im Ultraschallbad eluiert.

**Quantitative Bestimmungen** der Halowaxe werden mit Kapillargaschromatographie durchgeführt (DB-5-Kapillarsäule 30 m; 230 °C isotherm; Elektroneneinfangdetektor (ECD)). Als Standardsubstanzen standen verschiedene Halowaxe zur Verfügung.

Die **qualitative Einzelsubstanzidentifizierung** wird mit gekoppelter Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) durchgeführt (DB-5-Kapillarsäule 30 m; Temperaturprogramm: 50 – 250 °C, 10 °C/min; Electron-Impact-(EI-)Methode).

#### 4 Nachweis von Halowaxen in Wasser- und Bodenproben

Auf dem Verbrennungsplatz eines ehemaligen Munitionserlegungsbetriebes (Grauerort/Stade) wurden in einer Wasserprobe aus einem Teich und vier Bodenproben Halowaxe gefunden [6]. Nachforschungen ergaben, daß von dem Munitionserlegebetrieb auf diesem Brandplatz Munitionskisten verbrannt wurden, die mit Halowaxen als Flammschutzmittel imprägniert waren.

Mit GC/MS wurden Di-, Tri-, Tetra- und Pentachlornaphthaline identifiziert (Molekülmassen  $m/e = 196, 230, 266, 300$ ). Durch Vergleich der Kapillar-Gaschromatogramme dieser Proben mit Halowax-Standardmischungen wurde im GC-Fingerprint ein ähnliches Muster gefunden, wie es Halowax 1001 zeigt.

Die Abbildung zeigt das Gaschromatogramm einer Halowax-belasteten Bodenprobe, die zusätzlich mit 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) und Aminodinitrotoluolen belastet ist (→ Abb.).

Bezogen auf Halowax 1001 wurden in der Wasserprobe 8,8 µg/l, in drei oberflächennah entnommenen Bodenproben (Tiefe 0 – 1 m) 7 100 mg/kg TS, 220 mg/kg TS und 6,5 mg/kg TS an PCN bestimmt. Während in der Mischprobe 0 – 1 m einer Sondierung 7 100 mg/kg TS an PCN ermittelt wurden, lagen die PCN-Mengen in der Mischprobe aus 1 – 2 m Tiefe dieser Sondierung lediglich bei 1,9 mg/kg TS.

Da die Munitionserlegung an diesem Standort 1985 eingestellt wurde, deutet das Ergebnis auf eine geringe Mobilität der PCN hin. Weiterhin belegt der Nachweis von PCN auf dem Brandplatz, daß PCN thermisch stabil und in der Umwelt persistent sind.

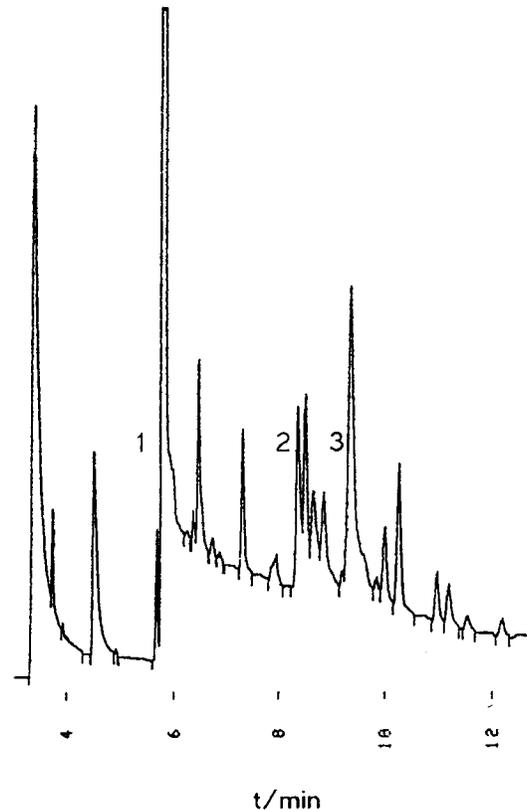


Abb.: Gaschromatogramm des Eluates einer Halowax-belasteten Bodenprobe; T = 230 °C isotherm. 1: 2,4,6-Trinitrotoluol; 2: 4-Amino-2,6-dinitrotoluol; 3: 2-Amino-4,6-dinitrotoluol. Alle weiteren Peaks bezeichnen verschiedene PCN

#### 5 Literatur

- [1] R. KOCH: Umweltchemikalien. VCH Weinheim 1989
- [2] Literaturrecherche Faktendatenbanken RTECS und HSDB (Juni 1992)
- [3] H. H. CORNISH; W. D. BLOCK: Metabolism of chlorinated naphthalenes. J. Biol. Chem. 231, 583 – 588 (1958)
- [4] L. O. RUZO; S. SAFE; O. HUTZINGER; N. PLATONOW; D. JONES: Hydroxylated metabolites of chloronaphthalenes (Halowax 1031) in pig urine. Chemosphere 3, 121 – 123 (1975)
- [5] L. O. RUZO; S. SAFE; D. JONES; N. PLATONOW: Uptake of chloronaphthalenes and their metabolites in pigs. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 16, 233 – 239 (1976)
- [6] R. HAAS; P. KOPECZ; G. STORK: Bericht über die Entnahme und chemisch-analytische Untersuchung von Wasser-, Sediment- und Bodenproben aus dem Bereich des ehemaligen Marinesperrzeugamtes „Grauerort“ bei Stade. Marburg 1991, unveröffentlicht

Eingegangen: 13. 07. 1992  
Akzeptiert: 11. 09. 1992

#### Rüstungsalasten

– Bisher ersichene Beiträge  
PAK- und Schwermetall-Aufnahme in Getreide  
– Wechselseitige Beeinflussung  
R. HAAS, I. SCHREIBER, G. KOSS  
UWSF 2 (2) 66 – 70 (1990)

Vorkommen von PCB und PAK  
R. HAAS, I. SCHREIBER, G. STORK  
UWSF 2 (2) 84 (1990)

Vorkommen des Pulverstabilisators Diphenylamin und seiner Nitroderivate  
R. HAAS, I. SCHREIBER, G. STORK  
UWSF 2 (2) 84 (1990)

Grundwasserbelastung durch Rüstungsalast-Emissionen  
– Nachweis von Arsenkampfstoffen und weiteren kampfmittel-spezifischen Rückständen  
R. HAAS, I. SCHREIBER, Petra KOPECZ, G. STORK  
UWSF 3 (2) 70 – 73 (1991)

Untersuchung von Kampfstoffen der Blaukreuzgruppe  
R. HAAS, I. SCHREIBER, L. KAMINSKI, G. STORK  
UWSF 3 (3) 133 – 136 (1991)

Erfassung, Erkundung und Bewertung am Beispiel der ehemaligen Trinitrotoluol-Fabrik „Werk Tanne“ bei Clausthal-Zellerfeld  
R. HAAS, I. SCHREIBER, G. STORK  
UWSF 2 (3) 139 – 141 (1990)

Der Grenzstreifen als Herbizid-Altlast  
K. LOHS, D. MARTINETZ  
UWSF 3 (4) 217 (1991)

Militär-chemische Altlasten in der (ehemaligen) DDR – Status quo, Rückblick und Ausblick  
K. LOHS  
UWSF 3 (2) 74 – 75 (1991)

Graphische Auswertung von Analysedaten zur Erstellung eines Belastungsprofils  
R. HAAS, I. SCHREIBER, E. v. LOW, G. STORK  
UWSF 4 (1), 17 – 19 (1992)