



Kurz- und mittelkettige Chlorparaffine (C10 – C17)

Hintergrund

Chlorparaffine (CPs) werden großtechnisch durch Chlorierung von n-Alkanen (C10-C30) hergestellt; technische Chlorparaffine bestehen meist aus einem Gemisch von geradkettigen Chlorparaffinen mit unterschiedlicher Kettenlänge und Chlorierungsgrad. Man unterscheidet zwischen kurz- (C10-C13, short chain CPs, SCCP), mittel- (C14-C17, medium chain CPs, MCCP) und langkettigen (> C17, long chain CPs, LCCP) Chlorparaffinen, wobei der Chlorierungsgrad in technischen Produkten zwischen 15-70 % liegt.

Die Chlorparaffine finden u.a. Verwendung als Flammschutzmittel und Weichmacher in PVC und Lackrohstoffen sowie als Bestandteil von Anstrichmitteln und Schmierflüssigkeiten z.B. bei der Metallbearbeitung. Der Hauptanwendungsbereich für kurzkettige (C10-C13) Chlorparaffine ist die Metallverarbeitung, die mittelkettigen (C14-C17) Chlorparaffine finden ihren Einsatz als Weichmacher und Flammschutzmittel in verschiedenen PVC-Produkten wie z.B. in Fußbodenbelägen, Kabelummantelungen und Isolierungen.

Der Haupteintragsweg von Chlorparaffinen (SCCP und MCCP) in die Umwelt sind Emissionen aus der Metall- und Lederverarbeitung (als Abwasser) sowie aus der Abfallbehandlung und Deponierung von Kunststoffen (in Form von Abluft und Abwasser). Kurz- und mittelkettige Chlorparaffine wirken toxisch auf aquatische Organismen, sind biologisch schwer abbaubar und reichern sich in der Nahrungskette von Mensch und Tier an.

Sie sind mittlerweile in den meisten Umweltkompartimenten in Spuren nachweisbar, so in Wasser, Boden, Biota und im menschlichen Fettgewebe.

Die ökotoxikologischen Eigenschaften der Chlorparaffine hängen von der Kettenlänge und dem Chlorierungsgrad ab. Kurzkettige Vertreter (10-13 Kohlenstoffatome, 58 % Chlorierungsgrad) können als Tumorpromotor (kanzerogen) und reproduktionstoxisch (teratogen) wirken. Die MAK-Kommission (Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe) hat, zwar ohne präzise Angaben, verschiedene Chlorparaffine in die Gruppe III B: "Stoffe mit begründetem Verdacht auf krebs-erzeugendes Potential", eingestuft.

C10-13 Chlorparaffine sind persistente, bioakkumulierende, toxische Verbindungen, die im Rahmen der WRRL (Wasserrahmenrichtlinie) als prioritär gefährlich eingestuft wurden. Gemäß der EU-Richtlinie 2002/45/EG ist das Inverkehrbringen von Stoffen mit > 1 % kurzkettigen Chlorparaffinen in der Metallver- und -bearbeitung und der Lederverarbeitung seit Januar 2004 verboten. Es wird zudem erwogen, diese Chlorparaffine in die Liste der Stockholmer-POP-Konvention (Persistent Organic Pollutants) aufzunehmen.

Analysenparameter

- Summe der kurzkettigen Chlorparaffine (C10-C13)
- Summe der mittelkettigen Chlorparaffine (C14-C17)

Testmethode

Die Eurofins GfA Lab Service GmbH ist für die Bestimmung von kurz- und mittelkettigen Chlorparaffinen (C₁₀-C₁₇) in Luft, Abgas, Wasser, Pflanzen, Stäuben, Filterstaub, Asche, Schlacken, Böden, Lebensmittel und Humanproben gemäß DIN EN ISO/IEC 17025:2005 akkreditiert.

Die grundlegenden Analysenschritte sind bei allen Matrices wie folgt:

- Extraktion des homogenisierten Probenmaterials mittels Toluol
- Zugabe eines internen Standards (cis-Chlordan)
- Clean-up mittels Schwefelsäure-Behandlung und Säulenchromatographie
- Zugabe eines Wiederfindungsstandards (trans-Chlordan)
- Analyse mittels Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC/MS-NCI)
- Quantifizierung der nativen Chlorparaffine nach der Methode des internen Standards
- Kalibrierung mittels technischer C10-C13 und C14-C17 Cl-Paraffingemische:
- SCCP: 51,5 %, 55,5 %, 60 % und 63 % Chlorgehalt; MCCP: 42 %, 52 % und 57 % Chlorgehalt
- Das Kalibriergemisch wird dem Chlorparaffinpattern der zu analysierenden Probe angepasst

Bestimmungsgrenzen, Probenmengen und Probentransport

Matrix	Bestimmungsgrenze*	Probenmenge	Bevorzugte Probengefäße
Schlamm, Sediment, Boden	1 - 5 µg/kg Trockenmasse	100 g Originalprobe	Glasgefäße
Flüssigkeiten (wässrige Matrix)	1 - 5 ng/l	2 x 1 l Flüssigkeit	Glasgefäße
Biota	1 - 5 µg/kg	100 g Originalprobe	Glasgefäße
Bedarfsgegenstände	je nach Matrix	nach Absprache	Glasgefäße

* Die Bestimmungsgrenze variiert mit der Kettenlänge und dem Chlorierungsgrad.

Qualitätssicherung

Ausgewählte Ringversuchsteilnahmen

Zeitraum	Organisator	Titel	Parameter	Matrix
04/2015 -	Umweltministerium von Ontario (MOECC), CA	NCP III - Phase 9	OCP, PCB, Organophosphor FSM, Chlorparaffine	Standards
04/2015 -	BIPEA (Bureau Inter-Professionnel d'Etudes Analytiques), Paris, FR	Waste Waters 202015 - 53 c,d, h	Alkylphenole, PBDE, OZV, Chlorparaffine	Abwasser
08/2014 -	QUASIMEME Projektbüro, Wageningen UR, NL	Quasimeme Inter-laboratory Study on the Analysis of Chlorinated Paraffins - Phase III	Chlorparaffine	Sediment
06/2013 - 08/2013	Universitäres Institut für Umweltstudien (IVM), Amsterdam, NL	Quasimeme Interlaboratory Study on the Analysis of Chlorinated Paraffins - Phase II	Chlorparaffine	Fischextrakt, Standard

Referenzen

Analyse von 27 Wanderfalkeneiern im Rahmen des POP-Monitorings auf PBDE, TBBP A, HBCD, Bisphenol A, Chlorparaffine, Organozinnverbindungen, Perfluorierte Chemikalien u.a. im Auftrag der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW; 2009-2014)

Untersuchung von etwa 80 Material-Proben auf kurz- und mittelkettige Chlorparaffine (SCCP/MCCP) im Unterauftrag der Eurofins Scientific AG Schönenwerd, Schweiz (2009)

Busmann, P., „Entwicklung eines Analyseverfahrens zur Bestimmung von mittelkettigen Chlorparaffinen (C₁₄-C₁₇) in Umweltproben“, Diplomarbeit der Fachhochschule Münster, Abteilung Steinfurt, Fachbereich Chemieingenieurwesen, Juni 2006

Petersen, M., „Entwicklung eines Analyseverfahrens zur Bestimmung von kurzkettigen Chlorparaffinen (C₁₀-C₁₃) in Umweltproben“, Diplomarbeit im Studiengang Umwelttechnik der Fachhochschule Hamburg, Fachbereich Naturwissenschaftliche Technik, Juni 2002

Landesweite Untersuchung auf organische Spurenverunreinigungen in Hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen, HLUG, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz, 2001 und 2002

Publikationen

Neugebauer, F., Paepke, O., Petersen, M., Opel, M., Organohalogen Compounds 72 (2010) 1135 – 1138, 24 POPs - Comprehensive analysis of all Stockholm Convention and candidate POPs in cod liver and salmon

von der Trenck, K. T., Behnisch, P. A., Bitomsky, N., Brouwer, A., Kotz, A., Malisch, R., Neugebauer, F., Pöpke O., Schmidt, D., Organohalogen Compounds 72 (2010) 1150 – 1153, 40 years of POPs Monitoring with peregrine falcon eggs in Baden-Württemberg/Germany: Recent results

Pellizzato, F., Ricci, M., Held, A., Emons, H., Böhmer, W., Geiss, S., Iozza, S., Mais, S., Petersen, M., Lepom P., Trends in Analytical Chemistry, Personal edition, Vol. 28 (2009), No. 8, pp 1029 - 1035, Laboratory intercomparison study on the analysis of short-chain chlorinated paraffins in an extract of industrial soil

Petersen, M., Busmann, P., Grümping, R., Lieck, G., Organohalogen Compounds 68 (2006) 2101-2104, Analysis of Short-chain (C₁₀-C₁₃) and Medium-chain Chlorinated Paraffins (C₁₄-C₁₇) in Norwegian Sediment and Water Samples by GC/ECNI-MS

Maulshagen, A., Hamm, S., Petersen, M., Elsholz, O., Fengler, S., Seel, P., Organohalogen Compounds 62 (2003) 371-374, Analysis of Short-chain Chlorinated Paraffins (C₁₀-C₁₃) in German River Suspended Particulate Matter, Sewage Sludge and Industrial Sludge Sample