

Belastung von Innenraumluft mit per- und polyfluorierten Verbindungen

Annekatriin Dreyer^{1,2}, Vera Langer¹, Ralf Ebinghaus¹

¹ Helmholtz Zentrum Geesthacht, Zentrum für Material und Küstenforschung, Geesthacht

² Air Monitoring, Eurofins GfA GmbH, Hamburg

Einleitung

In den letzten Jahren sind poly- und perfluorierte Verbindungen (PFC) aufgrund ihrer Persistenz, partiellen Akkumulation in der biotischen und abiotischen Umwelt und ihrer weltweiten Verbreitung vermehrt in den Fokus von wissenschaftlichem und öffentlichem Interesse geraten (1-3). Nach anfänglichen Nachweisen in menschlichen und tierischen Organismen (4) folgten Untersuchungen verschiedenster Umweltmatrices auf lokaler, regionaler und globaler Ebene sowie die Abschätzung von Transport- und Umweltverhalten (2,3,5-7). Zunehmend wuchs auch das Interesse der Bewertung der menschlichen Exposition gegenüber PFC, was sich unter anderem in der Etablierung internationaler Großprojekte wie Perfood äußert (8,9). Dabei standen und stehen besonders die perfluorierten Sulfonate und Carboxylate im Zentrum der Untersuchungen, unter ihnen die Hauptvertreter Perfluoroktansulfonat (PFOS) und Perfluoroktanoat (PFOA), die kürzlich in die Liste der persistenten organischen Schadstoffe (persistent organic pollutants, POPs) aufgenommen bzw. als solche zur Diskussion stehen (10). Aufgrund starker Bedenken bezüglich der Umweltverträglichkeit von perfluorierten Verbindungen kam es in der Vergangenheit zu freiwilligen Ausstiegen und gesetzlichen Beschränkungen der Produktion und Inverkehrbringung von langkettigen perfluorierten Säuren und ihrer Derivate (11,12). Ersatzweise wurde nachfolgend auf kurzkettige und/oder teil(poly)fluorierte Verbindungen zurückgegriffen was sich in deren steigenden Produktionszahlen widerspiegelt (13-15). Diese sind nicht bioakkumulierend und im Falle der polyfluorierten Verbindungen abbaubar (1,16,17). Allerdings führt der Metabolismus bzw. abiotische Abbau zu den persistenten „Problem“-verbindungen (16,17). Im Gegensatz zu den perfluorierten Säuren sind polyfluorierte Verbindungen flüchtig und kommen daher vor allem in der Atmosphäre vor (3,18,19). Der Mensch verbringt schätzungsweise 90 % seiner Zeit in Innenräumen (9). Aufgrund der vielfältigen Verwendung von PFCs für/in Produkte(n) des täglichen Lebens wie Imprägniermittel für Möbel und Textilien oder Putzmittel sowie als Industriechemikalien (15,20) kann häusliche und gewerbliche Innenraumluft durch Ausgasung aus diesen Produkte mit PFC belastet sein. Damit kann Innenraumluft einen Expositionspfad für PFC darstellen. Deshalb wurde in dieser Studie die Luft von häuslichen und gewerblichen Innenräumen mit teilweise hohem Belastungspotential untersucht.

Methodik

16 Innenräume im Großraum Hamburg wurden beprobt. Unter den untersuchten Innenräumen waren zwei Wohnhäuser (H1, H2), zwei Büros (OF1, OF2), zwei Möbelläden (FS1, FS2), zwei Outdoor-Ausstatter (OS1, OS2), ein Galvanotechnik Betrieb (EP), ein Beschichtungsservice (COS), zwei Autolackierereien (ABS1, ABS2), zwei Druckereien (PRI1, PRI2), ein Autohaus (CAR) und ein Teppichladen (CAS). Um den häuslichen bzw. gewerblichen Betrieb nicht zu stören, wurden die Proben mit Passivsammlern genommen. Diese bestanden aus XAD-4 imprägnierten Scheiben aus Polyurethanschaum (PUF) in einem Stahlgehäuse (21). Vor den Probenahmen der ‚Realproben‘ wurde eine optimierte Probenahme- und Extraktionsmethode entwickelt. Diese beinhaltete eine Aufnahmestudie der Sammler um die verschiedenen Aufnahmestadien der Analyte zu untersuchen. Auf den Resultaten basierend wurde eine Probenahmedauer von 14 Tagen bestimmt (22). Die Sammler wurden als Parallelproben in allen Probenahmestellen aufgehängt. Die PUF Scheiben wurden mittels Wirbelschicht mit Methyl tert-butyl Ether (MTBE):Aceton (1:1) als

Lösungsmittel extrahiert und anschließend mittels GC-MS quantitativ analysiert. Unter den Zielanalyten (nur flüchtige PFC) waren fünf Fluortelomeralkohole (FTOH), drei Fluortelomeracrylate (FTA), drei Perfluorsulfonamide (FASA) und drei Perfluorsulfonamidoethanole (FASE).

Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Studie sind detailliert von Langer et al. (22) beschrieben und diskutiert. Gesamt PFC-Konzentrationen (Abbildung 1) lagen zwischen 8.2 ng m^{-3} und 458 ng m^{-3} und waren damit um mehrerer Größenordnungen höher als in Außenluft bestimmte Konzentrationen (5). Einzelanalytenkonzentrationen lagen zwischen 42 pg m^{-3} (6:2 FTA) und 209 ng m^{-3} (8:2 FTOH). Die Konzentrationen der Substanzgruppen waren 0.2 ng m^{-3} bis 152 ng m^{-3} (FTA), 3.3 ng m^{-3} bis 307 ng m^{-3} (FTOH) und 4.4 ng m^{-3} bis 148 ng m^{-3} (FASA + FASE). Aufgrund der individuellen Kontaminationslevel und einer statistischen Auswertung wurden die Probenahmeorte in niedrig und hoch belastete Innenräume eingeteilt. Sowohl häusliche als auch gewerbliche Innenräume wiesen vergleichsweise niedrige Konzentrationen auf. Trotzdem waren alle Hochkonzentrationsinnenräume gewerblicher Natur.

Erhöhte Gesamt- Substanzgruppen- und Einzelanalytenkonzentrationen wurden bei den Outdoor Ausstattern, einem Möbelladen und dem Teppichladen nachgewiesen. Dabei sind Konzentrationen bis Faktor 50 höher als bereits publizierte Innenraumkonzentrationen (23,24). Bis auf den Teppichladen waren alle Hochkonzentrationsinnenräume durch einen hohen Anteil an FTOH und FTA gekennzeichnet (Abbildung 2). In publizierten Studien waren diese Verbindungen charakteristisch für Imprägniermittel (20), deren Verwendung für Outdoorbekleidung oder als Textilienschutz üblich ist. Der Teppichladen zeigte eine stark erhöhte Konzentration (absolut und relativ) von Methylperfluorbutansulfonamidoethanol (MeFBSE). Für den amerikanischen Raum wurde gezeigt, dass FASE insbesondere in der Teppichherstellung verwendet werden (25). Die Dominanz der C4-Verbindung zeigt dabei den aktuellen Wechsel zu kurzkettingen PFC.

Die Konzentrationen der Niedrigkonzentrationsinnenräume liegen in ähnlichem Bereich wie zuvor publizierte Werte (23,24). Sie weisen im Vergleich zu den Hochkonzentrationsinnenräumen einen erhöhten Gehalt an FASA und FASE auf. Das Substanzspektrum ist dabei v.a. bei den ‚häuslicheren‘ Innenräumen außenluftähnlicher. Die gewerblichen Niedrigkonzentrationsinnenräume haben meist etwas höhere FASA/FASE Gehalte als Außenluft. Die genaue PFC Herkunft in diesen Innenräumen kann hier nicht geklärt werden.

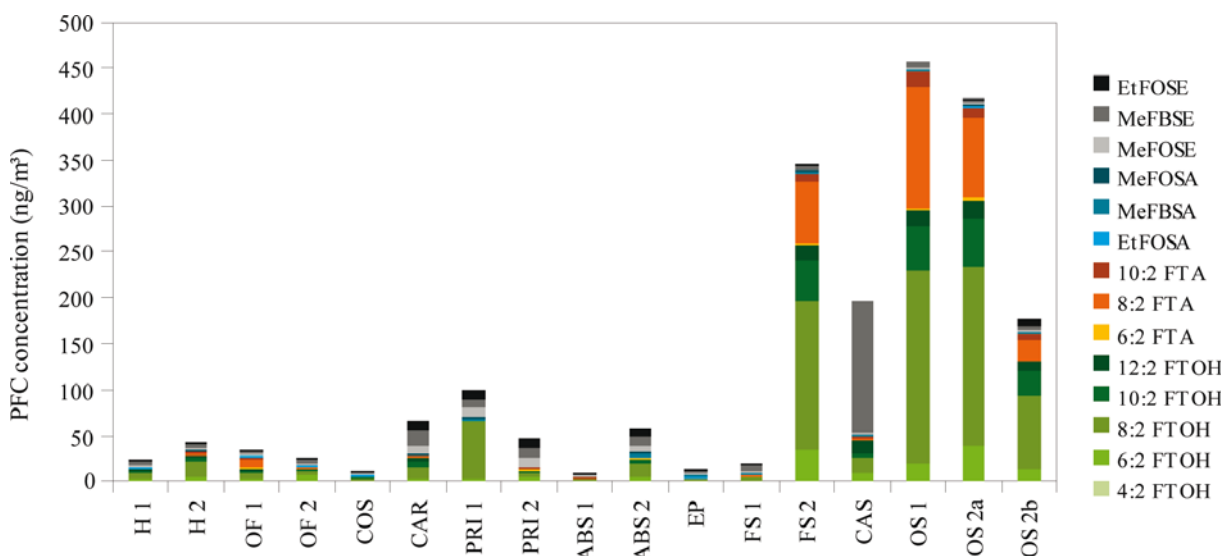


Abbildung 1: Mittlere PFC Konzentrationen (ng m^{-3} , $n=2$) in den untersuchten Innenräumen. Abkürzungen siehe „Methodik“. Graphik aus (22).

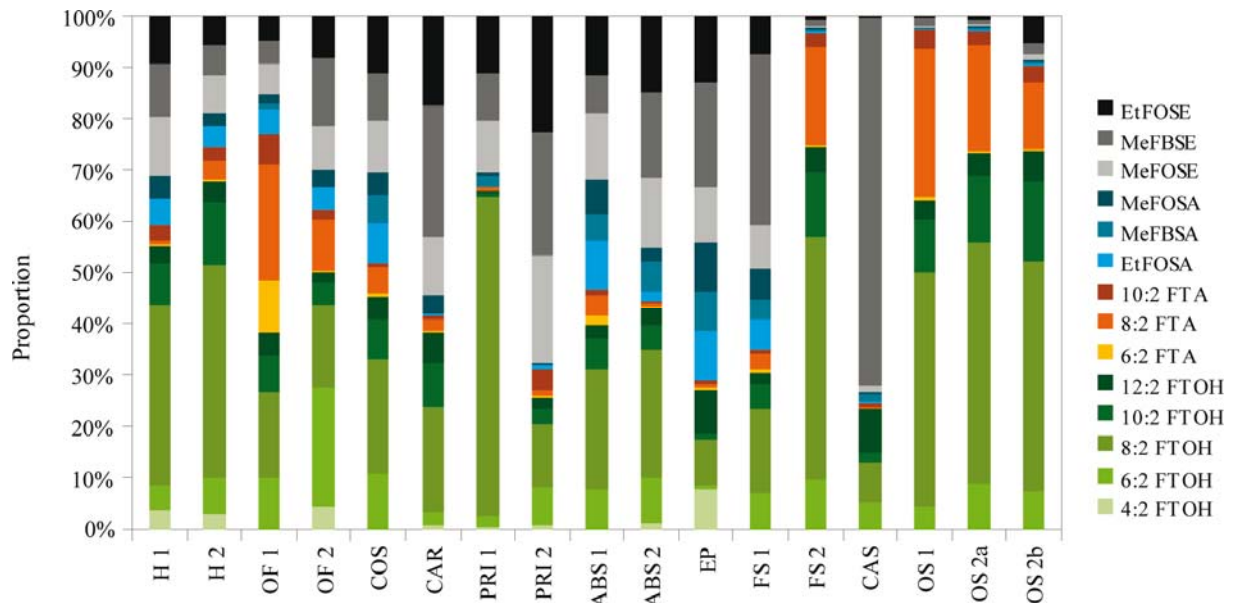


Abbildung 2: Relative PFC Konzentrationen (% , n=2) in den untersuchten Innenräumen. Abkürzungen siehe „Methodik“. Graphik aus (22).

Daten dieser Studie wurden genutzt um eine grobe Abschätzung der Exposition gegenüber PFC zu erhalten. Die Exposition gegenüber volatilen PFC lag zwischen 0,6 und 34 ng kg⁻¹ d⁻¹ und war damit geringer als die durch häusliche Verwendung von Imprägniermitteln (20). Die Exposition gegenüber PFOA und PFOS aufgrund des Metabolismus einiger volatiler PFC lag im Mittel/maximal bei ca. 0,2/0,8 (PFOA) und 0,15/0,4 (PFOS) ng kg⁻¹ d⁻¹ und ist damit eher vernachlässigbar im Vergleich zur Exposition durch Kontamination von Trinkwasser und Nahrungsmitteln (1,6-8,8 ng kg⁻¹ d⁻¹ (PFOS), 2,9-12,6 ng kg⁻¹ d⁻¹ PFOA)) (9).

Bibliographie

- (1) Conder, J. M.; Hoke, R. A.; De Wolf, W.; Russell, M. H.; Buck, R. C. Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory lipophilic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 995-1003.
- (2) Wei, S.; Chen, L. Q.; Taniyasu, S.; So, M. K.; Murphy, M. B.; Yamashita, N.; Yeung, L. W. Y.; Lam, P. K. S. Distribution of perfluorinated compounds in surface seawaters between Asia and Antarctica. *Marine Pollution Bulletin* **2007**, *54*, 1813-1818.
- (3) Dreyer, A.; Weinberg, I.; Temme, C.; Ebinghaus, R. Polyfluorinated Compounds in the Atmosphere of the Atlantic and Southern Oceans: Evidence for a Global Distribution. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 6507-6514.
- (4) Sturm, R.; Ahrens, L. Trends of polyfluoroalkyl compounds in marine biota and in humans. *Environmental Chemistry* **2010**, *7*, 457-484.
- (5) Dreyer, A.; Matthias, V.; Temme, C.; Ebinghaus, R. Annual Time-Series of Air Concentrations of polyfluorinated Compounds. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 4029-4036.
- (6) Washington, J. W.; Ellington, J. J.; Jenkins, T. M.; Evans, J. J. Analysis of perfluorinated carboxylic acids in soils: Detection and quantitation issues at low concentrations. *J. Chromatogr. A* **2007**, *1154*, 111-120.
- (7) Young, C. J.; Furdui, V. I.; Franklin, J.; Koerner, R. M.; Muir, D. C. G.; Mabury, S. A. Perfluorinated acids in arctic snow: New evidence for atmospheric formation. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 3455-3461.
- (8) Perfood. <http://www.perfood.eu/>, 16. April 2011.

- (9) Fromme, H.; Tittlemier, S. A.; Voelkel, W.; Wilhelm, M.; Twardella, D. Perfluorinated compounds - exposure assessment for the general population in western countries. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **2009**, *212*, 239-270.
- (10) Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs) 2009. <http://chm.pops.int/default.aspx>.
- (11) US-EPA 2010/15 PFOA Stewardship Program. **2006**, <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html>.
- (12) European Community Directive 2006/122/EC of the European Parliament and of the Council. *Official Journal of the European Union* **2006**, *L 372*, 32-34.
- (13) Renner, R. The long and the short of perfluorinated replacements. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 12-13.
- (14) Ritter, S. K. Fluorochemicals Go Short. *Chemical & Engineering News* **2010**, *88*, 12-17.
- (15) Dinglasan-Panlilio, M. J. A.; Mabury, S. A. Significant residual fluorinated alcohols present in various fluorinated materials. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1447-1453.
- (16) Ellis, D. A.; Martin, J. W.; De Silva, A. O.; Mabury, S. A.; Hurley, M. D.; Andersen, M. P. S.; Wallington, T. J. Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 3316-3321.
- (17) Dinglasan, M. J. A.; Ye, Y.; Edwards, E. A.; Mabury, S. A. Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 2857-2864.
- (18) Dreyer, A.; Langer, V.; Ebinghaus, R. Determination of Octanol-Air Partition Coefficients (K_{oa}) of Fluorotelomer Acrylates, Perfluoroalkyl Sulfonamids, and Perfluoroalkylsulfonamido Ethanols. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 3022-3025.
- (19) Thuens, S.; Dreyer, A.; Sturm, R.; Temme, C.; Ebinghaus, R. Determination of the octanol-air partition coefficient (K_{OA}) of fluorotelomer alcohols. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 223-227.
- (20) Fiedler, S.; Pfister, G.; Schramm, K.-W. Per- and polyfluorinated compounds in household consumer products. *Toxicological & Environmental Chemistry* **2010**, *in press*.
- (21) Shoeib, M.; Harner, T.; Lee, S. C.; Lane, D.; Zhu, J. P. Sorbent-impregnated polyurethane foam disk for passive air sampling of volatile fluorinated chemicals. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 675-682.
- (22) Langer, V.; Dreyer, A.; Ebinghaus, R. Polyfluorinated Compounds in Residential and Nonresidential Indoor Air. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 8075-8081.
- (23) Barber, J. L.; Berger, U.; Chaemfa, C.; Huber, S.; Jahnke, A.; Temme, C.; Jones, K. C. Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe. *J. Environ. Monit.* **2007**, *9*, 530-541.
- (24) Shoeib, M.; Harner, T.; Ikonomou, M.; Kannan, K. Indoor and outdoor air concentrations and phase partitioning of perfluoroalkyl sulfonamides and polybrominated diphenyl ethers. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 1313-1320.
- (25) Stock, N. L.; Lau, F. K.; Ellis, D. A.; Martin, J. W.; Muir, D. C. G.; Mabury, S. A. Polyfluorinated telomer alcohols and sulfonamides in the north American troposphere. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 991-996.