



Kläranlagen als Quelle für polyfluorierte Verbindungen in der Atmosphäre

Lena Vierke (Lena.Vierke@uba.de), Lutz Ahrens (Lutz.Ahrens@ec.gc.ca), Mahiba Shoeib (Mahiba.Shoeib@ec.gc.ca), Tom Harner (Tom.Harner@ec.gc.ca), Wolf-Ulrich Palm (palm@uni.leuphana.de), Ralf Ebinghaus (ralf.ebinghaus@hzg.de)

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der vorliegenden Studie zeigen, dass eine Kläranlage eine Quelle für Polyfluorierte Verbindungen (PFCs) in der Atmosphäre darstellt. Generell waren die mittlere Konzentrationen in der Gas- und Partikelphase am Belebungsbecken höher als am Nachklärbecken (Fluortelomeralkohole [FTOHs]: 11000 und 590 pg m^{-3} , Perfluoroktansulfonamide und Perfluoroktansulfonamidethanole [FOSAs & FOSEs]: 120 und 30 pg m^{-3} und Perfluoroalkylcarboxylate und Perfluoroalkylsulfonate [PFCAs & PFSAs]: 4000 und 1300 pg m^{-3}). Partikelgebundene Anteile lagen bei ~3% für FTOHs, ~30% für FOSAs, ~40% für FOSEs, ~60–100% für PFCAs und ~98% für PFSAs, wobei der Anteil der PFCAs mit zunehmender Kettenlänge anstieg. Aktive und passive Probennahme wurden in der Studie miteinander verglichen und zeigten gute Übereinstimmung.

1. Hintergrund und Ziel

Die bekanntesten Vertreter der Polyfluorierten Verbindungen (PFCs) sind das Perfluorooktanoat (PFOA) und das Perfluoroktansulfonat (PFOS). PFOA und PFOS gehören zu den Perfluoroalkylcarboxylaten (PFCAs) bzw. Perfluoroalkylsulfonaten (PFSAs). Sie sind sehr persistent, konnten in einer Vielzahl von Umweltmedien und im Menschen nachgewiesen werden und weisen zum Teil toxische Eigenschaften auf (Lau et al. 2007). Vorläuferverbindungen der PFCAs und PFSAs sind Fluortelomeralkohole (FTOHs), Perfluoroktansulfonamide (FOSAs) und Perfluoroktansulfonamidethanole (FOSEs) (Ellis et al. 2004; Martin et al. 2006). Sie sind flüchtig und können in der Atmosphäre weiträumig transportiert werden (Dreyer et al. 2009). Dagegen erfolgt der weiträumige Transport von PFCAs und PFSAs überwiegend über Ozeanströmungen (Ahrens et al. 2009). Die beiden beschriebenen Transportwege können jedoch nicht das Vorkommen von PFCs in entlegenen Regionen vollständig erklären (Schenker et al. 2008; Young et al. 2007). Deshalb werden weitere Transportmöglichkeiten diskutiert: In einem Laborexperiment konnte gezeigt werden, dass PFOA in ionischer Form gebunden an wässrigen Aerosolen einen Wasserkörper verlassen und in neutraler Form in die Gasphase übergehen kann (McMurdo et al. 2008). Der Transport von gasförmigen PFCAs wurde somit vorgeschlagen. Bisher gibt es eine Vielzahl von Messungen die nachweisen, dass PFCAs und PFSAs partikelgebunden in der Atmosphäre vorkommen (Dreyer et al. 2009). Das Vorkommen von PFCAs und PFSAs in der Gasphase wurde jedoch nur in wenigen Studien untersucht (Kim, Kannan 2007; Barton et al. 2007).

In dieser Studie fand eine Luftprobennahme über dem Belebungsbecken und Nachklärbecken einer Kläranlage statt, um zu untersuchen, ob Kläranlagen als Quelle von PFCs in Frage kommen. Des Weiteren wurde die Verteilung der PFCs zwischen der Gas- und Partikelphase untersucht. Zum Schluss wurden die Ergebnisse von aktiver und passiver Probennahme verglichen.

2. Material und Methoden

In einer Kläranlage in Ontario, Kanada, wurden im Frühjahr 2010 Luftproben parallel am Belebungsbecken und am Nachklärbecken genommen. Zum Einsatz kamen an jedem Probennahmestandort ein hochvolumiges (hi-vol) aktives Probennahmesystem (~140 m^3 pro Probe), bei dem die Partikelphase auf Glassfaserfiltern (GFF) und die Gasphase auf PUF/XAD/PUF-Kartuschen angereichert wurden. Zusätzlich kamen zwei Passivsammler mit sorbensimprägnierten Polyurethanschaum (SIP)-Disks (Shoeib et al. 2008) zum Einsatz. Die SIP Disks waren über einen Zeitraum von sechs Wochen installiert. Während dieses Zeitraums wurden zweimal pro Woche für jeweils 12 Stunden hi-vol Proben genommen (12 Proben pro Probennahmestandort).

Die Extraktion der Kartuschen und der SIP-Disks erfolgte mittels Soxhletextraktion (Lösungsmittel: Petroleumether und Methanol). Die Extraktion der GFF wurde mit Dichlormethan und Methanol im Ultraschallbad vorgenommen. Die Zielanalyten beinhalteten drei FTOHs (6:2 FTOH, 8:2 FTOH und 10:2 FTOH), drei FOSAs (PFOSA, MeFOSA und EtFOSA), zwei FOSEs (MeFOSE und EtFOSE), vier PFSAs (C_4 , C_6 , C_8 , C_{10}) und zehn PFCAs (C_4 – C_{12} , C_{14}). Die instrumentelle Analytik erfolgte mittels Gaschromatographie – Massenspektrometrie (GC-MS) und Flüssigkeitschromatographie – negativ Elektrospray Ionisation – Tandem Massenspektrometrie (LC-ESI-MS/MS). Die Konzentrationen aus den Proben wurden mit den Wiederfindungen von internen Standards und den Konzentrationen von Blindwertproben korrigiert.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Konzentrationen in der Atmosphäre

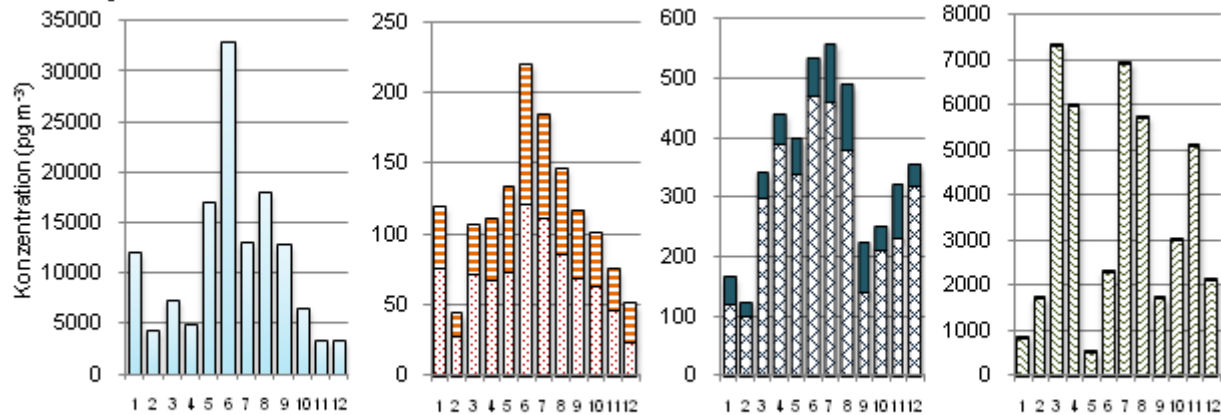
Die atmosphärischen Konzentrationen in der Gas- und Partikelphase sind in Abb. 1 und Tab. 1 zusammengefasst. Der Vergleich zwischen Konzentrationen am Belebungs- und am Nachklärbecken zeigte ~19 mal höhere Σ FTOH Konzentrationen, ~7 mal höhere Σ FOSA&FOSE Konzentrationen und ~3 mal höhere Σ PFCA&PFSA Konzentrationen am Belebungsbecken

	Belebungsbecken		Nachklärbecken	
	Gas (pg m ⁻³)	Partikel (pg m ⁻³)	Gas (pg m ⁻³)	Partikel (pg m ⁻³)
ΣFTOH	3300–33000 (11000)	4,5–79 (25)	34–1700 (590)	1,4–5,8 (2,5)
ΣFOSA& FOSE	11–100 (43)	23–120 (69)	11–31 (16)	4,2–31 (11)
ΣPFSA	1,2–42 (6,6)	500–7300 (3600)	1,1–30 (5,2)	630–1600 (1100)
ΣPFCA	24–110 (63)	100–470 (290)	16–56 (29)	68–230 (120)

In der Gasphase wiesen die FTOHs die höchsten Konzentrationen auf. Die Verteilung von 6:2 FTOH (54%), 8:2 FTOH (38%) und 10:2 FTOH (8%) war ähnlich an beiden Probenahmestellen. Die FOSA- und FOSE-Konzentrationen in der Gasphase waren ein bis drei Größenordnungen geringer. Am Belebungsbecken hatten MeFOSE (47%) und MeFOSA (27%) die höchsten Anteile, während am Nachklärbecken PFOSA (39%) und MeFOSA (24%) dominierend waren. Bei den PFCA und PFSA in der Gasphase waren vor allem die kürzerkettigen PFCA von Bedeutung (am Belebungsbecken PFHxA 29%, PFOA und PFBA jeweils ~19%; am Nachklärbecken PFBA 48%, PFPA 15% und PFOS 11%).

Tab. 1: PFC-Konzentration in der Gas- und Partikelphase am Belebungs- und Nachklärbecken in pg m⁻³ (Min–Max, Mittelwerte in Klammern).

Belebungsbecken



Nachklärbecken

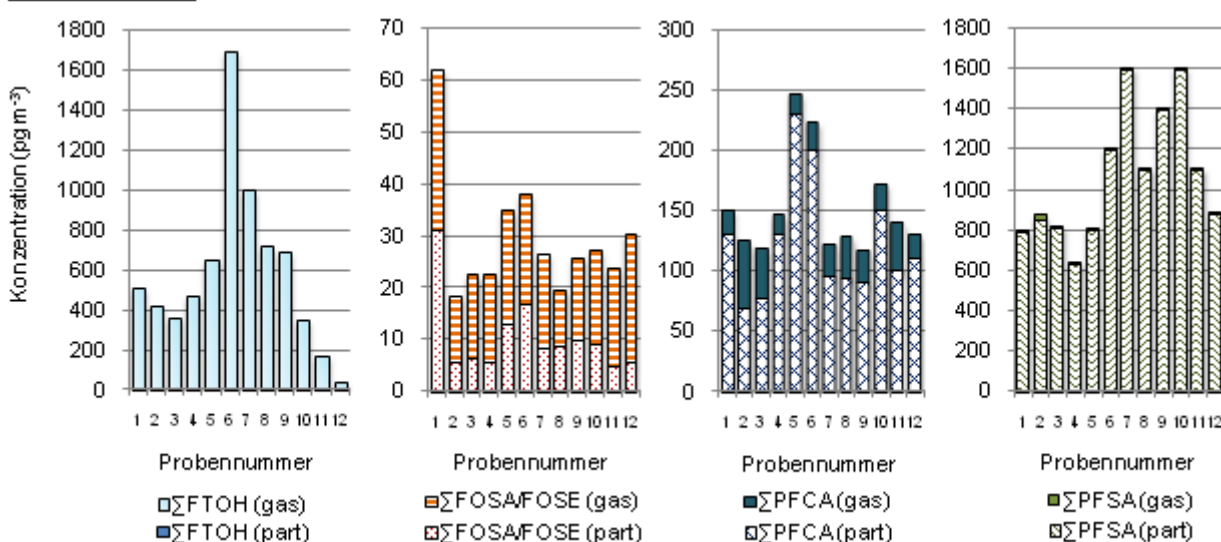


Abb. 1: PFC-Konzentrationen in der Gas- und Partikelphase am Belebungsbecken (oben) und Nachklärbecken (unten) in pg m⁻³ über einen Zeitraum von 6 Wochen (Probe 1–12).

In der Partikelphase wiesen die Σ PFCAs&PFSAAs etwa zwei Größenordnungen höhere Konzentrationen auf als Σ FTOH und Σ FOSA&FOSE. PFOS hatte dabei einen Anteil von ~90% der Σ PFCAs&PFSAAs gefolgt von PFOA (4%), PFHxS, PFHxA und PFDA (jeweils >0.5%). Die Verteilung der FOSAs und FOSEs in der Partikelphase war ähnlich an beiden Probenahmestellen (PFOSA ~46%, MeFOSE ~32%, EtFOSE ~17%). Niedrigste Partikelkonzentrationen lagen für die FTOHs vor.

Die Verknüpfung der atmosphärischen Konzentrationen mit Parametern wie Lufttemperatur, relative Feuchte und organischer Kohlenstoffgehalt der Partikel ergab keine relevanten Korrelationen. Somit kann darauf geschlossen werden, dass die Belüftung im Belebungsbecken (eine potentielle Aerosolquelle) für die erhöhten atmosphärischen Konzentrationen verantwortlich war. Ein Vergleich der Konzen-

trationen aus dieser Studie mit urbanen Gebieten [z. B. Σ FTOH 81 pg m^{-3} (Shoeib et al. 2006), $\Sigma_{\text{C}_6, \text{C}_{10}}$ PFSA&C₇₋₁₂PFCA 8.03 pg m^{-3} und PFOS 2.34 pg m^{-3} (Kim, Kannan 2007)] zeigte ein bis drei Größenordnungen höhere Konzentrationen an der Kläranlage. Kläranlagen sollten somit als Quelle für PFCs in die Atmosphäre in Betracht gezogen werden.

3.2 Gas-Partikel Verteilung

Die Verteilung von PFCs zwischen der atmosphärischen Gas- und Partikelphase, berechnet als Verhältnis der Konzentrationen in der Partikelphase und der Summe in der Gas- und Partikelphase, ist in Abb. 2 dargestellt. Die FTOHs wiesen die geringsten partikelgebundenen Anteile auf, während PFSAAs fast vollständig partikelgebunden vorlagen. Bei den PFCAs war ein Anstieg der partikelgebundenen Anteile mit zunehmender Kettenlänge zu beobachten.

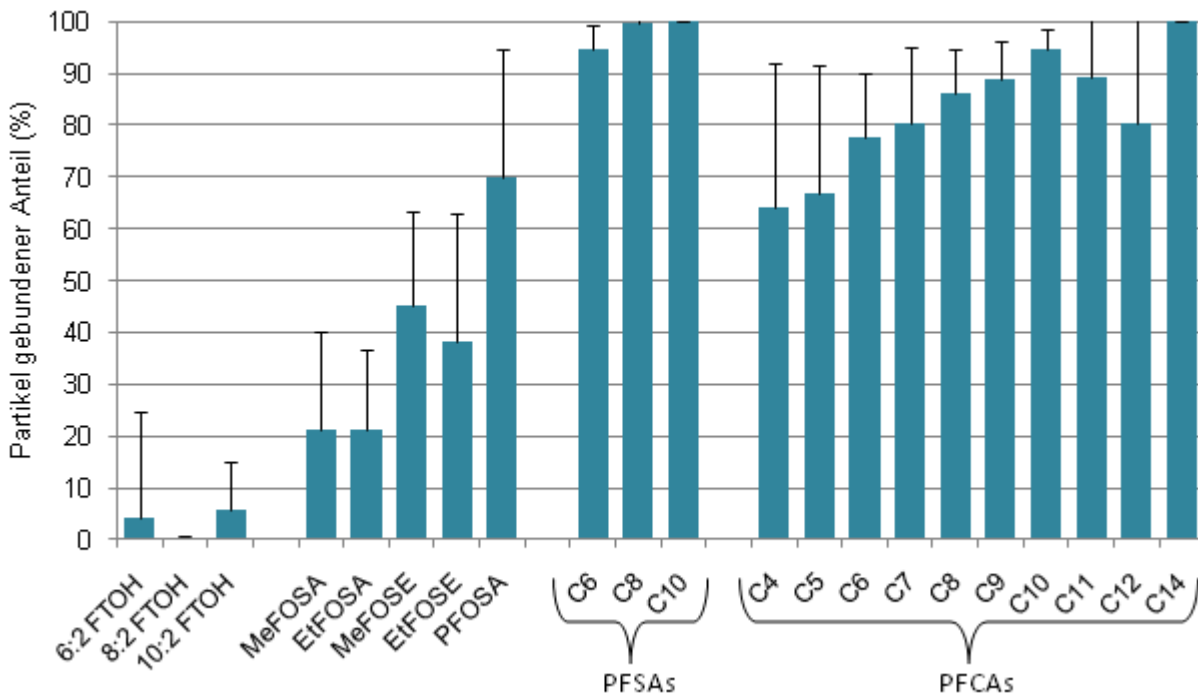


Abb. 2: Partikel gebundener Anteil einzelner PFCs über dem Belebungs- und dem Nachklärbecken. (Vierke et al. accepted, s. "weiterführende Literatur")

3.3 Vergleich von aktiver und passiver Probennahme

Der Vergleich der Ergebnisse der aktiven und passiven Probennahme ist in Abb. 3 gezeigt. Für den Vergleich muss berücksichtigt werden, dass die Zeiträume der Probennahme verschieden waren (6 Wochen passive Probennahme vs. 12x24 h hi-vol Probennahme) und die Aufnahmegeschwindigkeit (Sampling rates) der SIP Disks für einige PFCs mit Unsicherheiten verbunden sind. Hinzu kommen Diskussionen um Probennahmeartefakte: Laborergebnisse zeigen, dass PFCAs aus der Gasphase auf Filtern adsorbieren können und somit die Partikelkonzentrationen überschätzt werden. Für SIP Disks wurde gezeigt, dass diese bis zu 10% der partikulären Phase sammeln und somit die Gasphasenkonzen-

trationen überschätzt werden. Nichtsdestotrotz zeigten die Ergebnisse der verschiedenen Probennahmetechniken in dieser Studie gute Übereinstimmung, so dass davon auszugehen ist, dass Einflüsse durch Probennahmeartefakte gering waren.

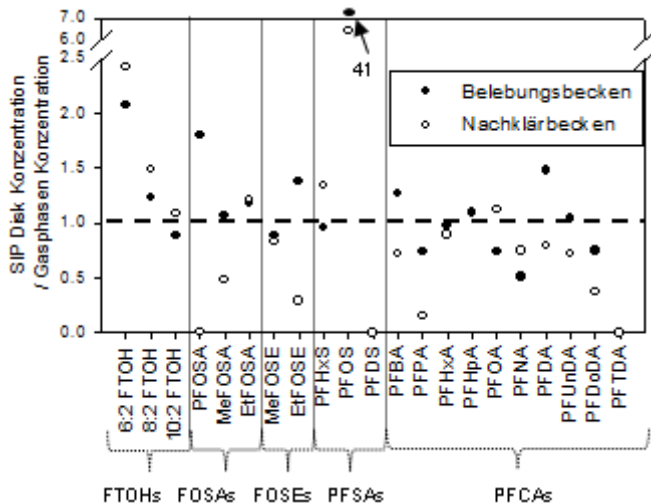


Abb.3: Verhältnis der Konzentrationen der einzelnen PFCs in den SIP Disk Passivsammlern und in der Gasphase der hi-vol Proben. Bei 1,0 liegt eine perfekte Übereinstimmung der Konzentrationen vor. (Vierke et al. accepted)

Danksagung

Wir danken dem Chemical Management Plan der kanadischen Regierung und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für die finanzielle Unterstützung. Außerdem gilt unser Dank Eric Reiner, Rui Guo und Cathy Cheng für Ihre Unterstützung.

Weiterführende Literatur

Vierke, Lena; Ahrens, Lutz; Shoeib, Mahiba; Reiner, Eric J; Guo, Rui; Palm, Wolf-Ulrich; Ebinghaus, Ralf; Harner, Tom (accepted): Air Concentrations and Particle-Gas Partitioning of Polyfluoroalkyl Compounds at a Wastewater Treatment Plant. In: *Env. Chem.*

Literaturverzeichnis

- Ahrens, Lutz; Barber, Jonathan L.; Xie, Zhiyong; Ebinghaus, Ralf (2009): Longitudinal and Latitudinal Distribution of Perfluoroalkyl Compounds in the Surface Water of the Atlantic Ocean. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 43, S. 3122–3127.
- Barton, Catherine A.; Kaiser, Mary A.; Russell, Mark H. (2007): Partitioning and Removal of Perfluorooctanoate during Rain Events: The Importance of Physical-chemical Properties. In: *Journal of Environmental Monitoring*, Jg. 9, S. 839–846.
- Dreyer, Annekatrin; Weinberg, Ingo; Temme, Christian; Ebinghaus, Ralf (2009): Polyfluorinated Compounds in the Atmosphere of the Atlantic and Southern Oceans: Evidence for a Global Distribution. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 43, S. 6507–6514.
- Ellis, David A.; Martin, Jonathan W.; De Silva, Amila O.; Mabury, Scott A.; Hurley, Michael D.; Andersen, Mads P. S.; Wallington, Timothy J. (2004): Degradation of Fluorotelomer Alcohols: A Likely Atmospheric Source of Perfluorinated Carboxylic Acids. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 38, S. 3316–3321.
- Kim, Seung Kyu; Kannan, Kurunthachalam (2007): Perfluorinated Acids in Air, Rain, Snow, Surface Runoff, and Lakes: Relative Importance of Pathways to Contamination of Urban Lakes. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 41, S. 8328–8334.
- Lau, Christopher; Anitole, Katherine; Hodes, Colette; Lai, David; Pfahles-Hutchens Andrea; See, Jennifer (2007):

Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings. In: *Toxicological Sciences*, Jg. 99, H. 2, S. 366–394.

- Martin, Jonathan W.; Ellis, David A.; Mabury, Scott A. (2006): Atmospheric Chemistry of Perfluoroalkanesulfonamides: Kinetic and Product Studies of the OH Radical and Cl Atom Initiated Oxidation of N-Ethyl Perfluorobutanesulfonamide. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 40, S. 864–872.
- McMurdo, Colin J.; Ellis, David A.; Webster, Eva; Butler, Jessica; Christensen, Rebecca; Reid, Liisa K. (2008): Aerosol Enrichment of the Surfactant PFO and Mediation of the Water-Air Transport of Gaseous PFOA. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 42, S. 3969–3974.
- Schenker, Urs; Scheringer, Martin; Macleod, Matthew; Martin, Jonathan W.; Cousins, Ian T.; Hungerbühler, Konrad (2008): Contribution of Volatile Precursor Substances to the Flux of Perfluorooctanoate to the Arctic. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 42, S. 3710–3716.
- Shoeib, Mahiba; Harner, Tom; Lee, Sum Chi; Lane, Douglas; Zhu, Jiping (2008): Sorbent-Impregnated Polyurethane Foam Disk for Passive Air Sampling of Volatile Fluorinated Chemicals. In: *Anal. Chem.*, Jg. 80, S. 675–682.
- Shoeib, Mahiba; Harner, Tom; Vlahos, P. (2006): Perfluorinated Chemicals in the Arctic Atmosphere. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 40, S. 7577–7583.
- Young, Cora J.; Furdui, Vasile I.; Franklin, James; Koerner, Roy M.; Muir, Derek C. G.; Mabury, Scott A. (2007): Perfluorinated Acids in Arctic Snow: New Evidence for Atmospheric Formation. In: *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 41, S. 3455–3461.

Korrespondenzadresse

Lena Vierke
Air Quality Research Division
Science and Technology Branch
Environment Canada
4905 Dufferin Street
Downsview, Ontario M3H 5T4 Canada

aktuell
Umweltbundesamt,
Fachgebiet Chemikalien (IV 2.3)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau
Tel. 0340 2103 6642, Fax. 0340 2104 6642