Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 70 (1979)

Heft: 4

Artikel: Einfaches Verfahren zur Schätzung von Schadstoffkonzentrationen in der Luft von Innenräumen

Autor: Zimmerli, B. / Zimmermann, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983728

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **70**, 429—442 (1979)
Eingegangen 14. Juni 1979. Angenommen 23. August 1979

Einfaches Verfahren zur Schätzung von Schadstoffkonzentrationen in der Luft von Innenräumen

B. Zimmerli und *H. Zimmermann*
Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern

Einleitung

Die Belastung der Bevölkerung mit körperfremden Stoffen, die im Wohnbereich Verwendung finden, ist noch weitgehend ungeklärt. Durch die Untersuchung von Haushaltstäuben wurde versucht, Hinweise über das Vorkommen von Schadstoffen in der menschlichen Umgebung zu erhalten (1—4). Die durch die Verwendung von Ungezieferbekämpfungsmitteln (5—8), Holzschutzmitteln (9—12) und Schimmelschutzfarben (13) in Innenräumen resultierenden Wirkstoffkonzentrationen in der Luft wurden in einigen Fällen ermittelt. Derartige Daten dienen dazu, die Aufnahme solcher Stoffe über die Atmungsorgane abzuschätzen und die dadurch resultierenden Risiken für die menschliche Gesundheit zu beurteilen. Es wird zum Beispiel angenommen, daß die im menschlichen Körperfett und Blut enthaltenen Mengen an p-Dichlorbenzol durch Inhalation in den Körper gelangen (14). Es wurde auch die Vermutung geäußert, daß die in menschlichem Körperfett vorkommenden polychlorierten Terphenyle möglicherweise nicht ausschließlich über die Nahrung aufgenommen werden (15).

Die zur Konzentrationsbestimmung von Schadstoffen in der Luft normalerweise verwendeten Meßverfahren, bei denen die Luft zur Probenahme durch ein geeignetes Sorbens gesaugt wird, sind recht aufwendig und dürften für epidemiologische Studien wenig geeignet sein. In der vorliegenden Arbeit wird ein einfaches, billiges, geräuschloses und ohne Elektrizität auskommendes Probenahmeverfahren beschrieben, mit dem sich die Konzentrationen gewisser Stoffe in der Luft von Innenräumen größenordnungsmäßig, für toxikologische Beurteilungen wahrscheinlich oft ausreichend genau, abschätzen lassen. Mit einem geeigneten Sorbens behandelte Flächen (z. B. Papierrundfilter oder Petrischalen) werden im Versuchsraum eine bestimmte Zeit der wirkstoffhaltigen Luft ausgesetzt und anschließend die sorbierte Wirkstoffmenge bestimmt. Falls sich das Sorbens für den betreffenden Stoff wie eine ideale Senke verhält, ist die durch solche Flächen pro Zeit- und Flächeneinheit sorbierte Stoffmenge nur abhängig von der Konzentration des Stoffes in der Luft und dessen Diffusionsgeschwindigkeit durch die sich in der Nähe der sorbierenden Flächen befindliche laminare Grenzschicht. Analoge Ver-

fahren werden oft auch zur Verfolgung der Konzentrationen gewisser Schadstoffe (HF, SO_2, NO) in der Außenluft eingesetzt (16—20). Im Zusammenhang mit dem Vorkommen von Pestiziden in der Luft von Innenräumen wurden von einigen Autoren zu qualitativen Zwecken mit Aethylenglykol imprägnierte Nylonnetze verwendet (21, 22). Aehnliche Verfahren dienten auch zum qualitativen Nachweis chlorierter Kohlenwasserstoffe in der Außenluft (23, 24).

Als angenähert ideale Senke verhält sich ein Sorbens dann, wenn die Stoffkonzentration in der unmittelbar an der Sorbensoberfläche vorhandenen Luftschicht zu jedem Zeitpunkt sehr viel kleiner ist als in der übrigen Raumluft (vgl. Anhang). Für die aus der Luft pro Zeit- und Flächeneinheit in das Sorbens übergehende Stoffmenge J gilt dann:

$$J = k\,c \qquad [1]$$

J = Massenstromdichte (g/m^2s)
k = Stoffübergangskoeffizient (m/s)
c = Stoffkonzentration in der Luft (g/m^3)

Für eine horizontal von Luft angeströmte runde Platte berechnet sich der theoretische Stoffübergangskoeffizient mit der nachstehenden Formel [2] (vgl. Anhang):

$$k = 9{,}84\ 10^{-4}\ \frac{u^{1/2}}{R^{1/2}} \qquad [2]$$

u = Luftgeschwindigkeit (m/s)
R = Radius der Platte (m)

Für mit Paraffinöl imprägnierte Filterpapiere, die auf Tischen, Stühlen usw. der wirkstoffhaltigen Luft exponiert werden, läßt sich die Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von u und R, wie im folgenden gezeigt wird, besser mit Formel [3] beschreiben. Eine Erhöhung von u um einen Faktor 16 ergibt eine

$$k \cong 10^{-3}\ \frac{u^{1/4}}{R^{1/4}} \qquad [3]$$

Verdoppelung von k. Um den Einfluß der Luftgeschwindigkeit auf J zu eliminieren, werden von einigen Autoren vor der sorbierenden Fläche zusätzliche, die Geschwindigkeit des Stoffübergangs bestimmende Diffusionswiderstände eingebaut (20, 27). Da in Innenräumen die herrschenden Luftgeschwindigkeiten nicht im gleichen Ausmaß variieren dürften wie in der Außenatmosphäre, verzichteten wir auf solche, die Expositionszeiten stark verlängernde Systeme.

Experimentelles

Paraffinölgetränkte Filterpapiere

Alle verwendeten Rundfilterpapiere waren Handelsprodukte der Firma Schleicher und Schuell AG (Art. Nr. 589², in der Regel ⌀ 6,9 cm). Filter mit Durchmesser 2,8 cm

wurden herausgestanzt. Die mit je ca. 5 ml Hexan abgespülten Filter wurden nach dem Trocknen in Paraffinöl (Merck, Art. 7162) getaucht, auf ein Kleenex-Tuch gelegt und mit einem zweiten abgetupft. Pro cm^2 Filterfläche ergaben sich dabei Paraffinölmengen von ca. 7—10 mg. Zur Exposition wurden die imprägnierten Filter mittels einer spitzen Pinzette auf eine Aluminiumfolie gleicher Abmessungen, die zuvor im Labor ebenfalls beidseitig mit ca. 5 ml Hexan abgespült worden war, gelegt und leicht angedrückt. Als Unterlage auf geeigneten Flächen im Raum (Tische, Stühle usw.) diente eine zweite größere Aluminiumfolie. Nach beendeter Exposition wurden die Filterpapiere samt der Aluminiumfolie gleichen Durchmessers vorsichtig mittels zweier spitzer Pinzetten derart gefaltet, daß sie in ein geeignetes, verschließbares Glasgefäß geschoben werden konnten. Der Gefäßverschluß wurde mit 10—20 ml Hexan nachgespült.

Analytik

Die exponierten Filterpapiere wurden in der Regel wie folgt extrahiert: 10—20 ml Hexan oder Petroläther, dann 2- bis 3mal mit je ca. 15 ml Aethyläther. Je nach Wirkstoffgehalt wurden die kombinierten Extrakte auf ein Volumen von 10 bis 50 ml eingestellt und ohne weitere Reinigung gaschromatographisch (Elektroneneinfangdetektor) untersucht. Paraffinölkonzentrationen bis zu 6 mg/ml störten die Bestimmung der Wirkstoffe nicht und führten auch zu keiner merkbaren Beeinträchtigung des gaschromatographischen Systems. Pentachlorphenol wurde mit Diazomethan in Pentachloranisol überführt und als solches gemessen. Die gaschromatographische Untersuchung der Extrakte wurde mindestens auf zwei gepackten Trennsäulen verschiedener Polaritäten (z. B. OV-101 und Carbowax 20 M), jedoch nur je einmal, durchgeführt. Die auf den verschiedenen Kolonnen erhaltenen Resultate wurden gemittelt. Die Eichung geschah mit den entsprechenden Standardlösungen. Es wurden stets die für Spurenanalysen üblichen und notwendigen Vorsichtsmaßnahmen, wie z. B. Leerwertuntersuchungen, getroffen. Zur Messung der Wirkstoffkonzentration in der Raumluft wurde ein bestimmtes Luftvolumen durch Chromosorb 102 gesaugt und anschließend die in diesem sorbierte Wirkstoffmenge gaschromatographisch bestimmt. Die Wirkstoffkonzentrationen in $\mu g/m^3$ sind auf die bei Raumtemperatur und Barometerdruck gemessenen Luftvolumina bezogen. Für detaillierte Angaben zur Durchführung dieser Messungen wird auf frühere Arbeiten (11, 13) verwiesen. Sofern nicht anders vermerkt, sind alle aus den Meßwerten berechneten Größen mit den 95% Vertrauensbereichen versehen. Zur Messung der Luftgeschwindigkeiten fand das Hitzdrahtanemometer Typ 641 N der Firma Lambrecht in Göttingen (Vertreter in der Schweiz: Krüger AG und Co., 9113 Degersheim) Verwendung.

Resultate und Diskussion

Zur experimentellen Bestimmung von k wurden in den Versuchsräumen (vgl. Tabelle 1) mit Paraffinöl imprägnierte Rundfilterpapiere ($R = 3{,}45$ cm) an drei bis vier luftzugfreien Stellen im Raum ausgelegt. Während der Versuchsdauer blieben Fenster und Türen in der Regel geschlossen. Die während der Expositionsdauer im Raum herrschende mittlere Wirkstoffkonzentration in der Luft wurde entweder gleichzeitig gemessen oder aus früheren Meßdaten interpoliert. Zur Interpolation diente die mit der Zeit gewogene mittlere Temperatur der Raumluft. Aus der Expositionsdauer der Filter, der darin bestimmten Wirkstoffmenge und

Tabelle 1. Charakterisierung der Versuchsräume

Bezeichnung	Anstrich	Wirkstoff	Gestrichene Fläche (m^2)	Nettoraumvolumen (m^3)	Expositionszeit der Filter (h)
A	Holzschutz	α-Endosulfan 450 mg/m^2 β-Endosulfan 225 mg/m^2	50,6 (Wände, Decke, Fußboden)	28,8	5
B	Holzschutz	Pentachlorphenol	25,5 (Wände, Decke)	25,2	5
C	Schimmelschutz	Chlorothalonil 1,9—3,8 g/m^2	53,9 (Wände, Decke)	45,0	20

Für detaillierte Angaben zu den Räumen A u. C wird auf die Literatur verwiesen (11, 13).

der wie angegeben erhaltenen mittleren Wirkstoffkonzentrationen in der Luft wurde der Stoffübergangskoeffizient k berechnet. Dabei wurde angenommen, daß an jedem Ort im Raum, mit Ausnahme in unmittelbarer Nähe der wirkstoffabgebenden Flächen, die gleiche Wirkstoffkonzentration herrsche. Die derart anhand dreier Räume und für vier verschiedene Wirkstoffe bestimmten mittleren k-Werte pro Expositionsort sind in Tabelle 2 zusammengestellt (angegeben in der

Tabelle 2

Aus Massenstromdichten berechnete Stoffübergangskoeffizienten $k \cdot 10^2$ cm/s

Expositionsorte	Raum A α-Endosulfan (c = 8,3 μg/m^3) β-Endosulfan (c = 0,68 μg/m^3)		Raum B Pentachlorphenol (c = 10,2 μg/m^3)		Raum C Chlorothalonil (c = 1,5 μg/m^3)	
	α-Endosulfan R = 3,45 cm	β-Endosulfan R = 3,45 cm	R = 3,45 cm	R = 1,40 cm	R = 3,45 cm	R = 3,55 cm[1]
I	5,77 ± 0,15	5,55 ± 0,40	5,63 ± 0,15	7,04 ± 0,38	8,11 ± 0,47	5,07 ± 0,08
II	6,94 ± 0,19[2]	5,26 ± 0,99[2]	8,60 ± 0,44	10,14 ± 0,47	6,42 ± 0,44	4,23 ± 0,16
III	7,64 ± 0,21	6,90 ± 0,33	7,40 ± 0,53	8,27 ± 0,37	4,14 ± 0,36	2,76 ± 0,10
IV	—	—	9,48 ± 0,25	12,39 ± 0,66	6,69 ± 0,35	3,85 ± 0,10

[1] Petrischale der Randhöhe 1,2 cm mit 5 mg Paraffinöl pro cm^2.

[2] $n = 2$

I—IV = Bezeichnung für unterschiedliche Expositionsorte in den verschiednen Räumen

R = Radius der mit Paraffinöl imprägnierten Filterpapiere

c = mittlere Wirkstoffkonzentration in der Luft während der Expositionszeit (vgl. Text)

k = aus den gemessenen Massenstromdichten und c berechnete mittlere Stoffübergangskoeffizienten mit $\pm s/\sqrt{n}$

n = Anzahl exponierter Filterpapiere pro Expositionsort, normalerweise $n = 3$

— = nicht gemessen

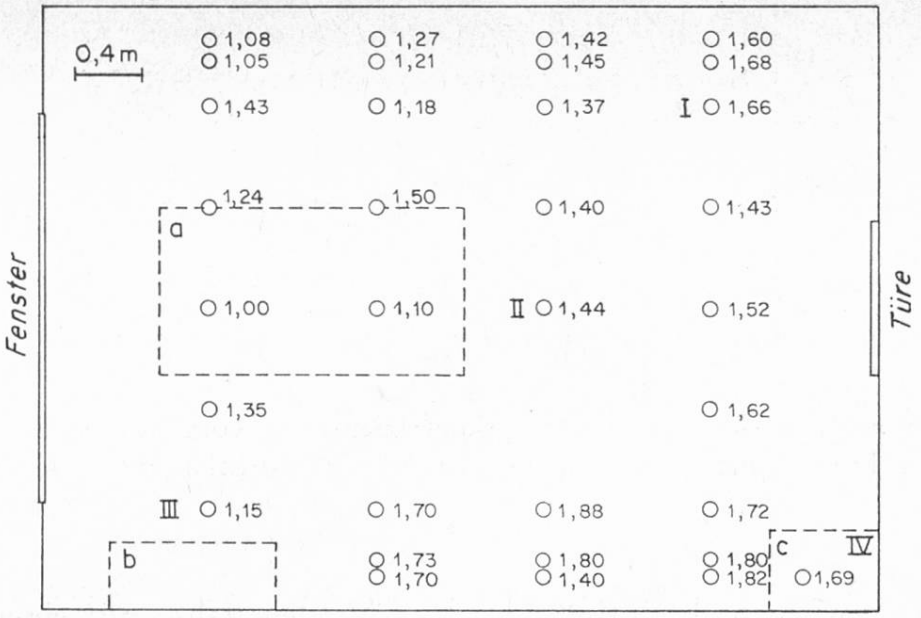

Abb. 1. Abhängigkeit der Stoffübergangskoeffizienten vom Expositionsort im Raum C ($c = 1{,}8\ \mu g/m^3$, $R = 3{,}45$ cm). Eingetragene Werte als Vielfache des kleinsten Wertes von 0,034 cm/s.
I—IV Standortbezeichnungen vgl. dazu Tabelle 2, a = Schreibtisch, b = Büchergestell, c = Kassenschrank

Form $k \cdot 10^2$ cm/s). In Abbildung 1 sind die Resultate eines analogen Versuchs mit 33 Rundfilterpapieren graphisch dargestellt. Die Stoffübergangskoeffizienten wurden als Vielfache des kleinsten Wertes (0,034 cm/s) eingetragen. Es ist ersichtlich, daß die Werte vom Fenster in Richtung zur Türe sowie von der Raummitte gegen die behandelten Wände hin zunehmen. Kleinster und höchster Wert unterscheiden sich um maximal einen Faktor 2.

Es geht hervor, daß die unter der Annahme einer im ganzen Raum vorliegenden homogenen Wirkstoffkonzentration in der Luft aus Messungen von J berechneten Stoffübergangskoeffizienten k je nach Expositionsort verschieden sind (Tabelle 2, Abb. 1). Entweder ist die Wirkstoffkonzentration in der Luft der Versuchsräume nicht wie angenommen überall gleich groß, oder es existieren an unterschiedlichen Orten verschiedene Luftbewegungen. Anläßlich von früher durchgeführten Bestimmungen der Chlorothalonilkonzentration in der Luft des Raumes C ergaben sich an den Standorten II—IV (vgl. Abb. 1) praktisch gleiche Meßwerte (13). Da sicher die Luftbewegungen auch in einem geschlossenen Raum nicht an jedem Ort gleich sind und sich zudem zeitlich ändern dürften, schreiben wir die beobachteten unterschiedlichen k-Werte bzw. Massenstromdichten an verschiedenen Stellen im Raum unterschiedlichen Luftbewegungen zu.

Aus den in Tabelle 1 und Abbildung 2 zusammengefaßten Einzelwerten ($n = 65$) berechnet sich für mit Paraffinöl imprägnierte Rundfilterpapiere ($R = 3{,}45$ cm) ein Mittelwert für k von 0,06 cm/s. Die Extremwerte für k betragen 0,034 cm/s und 0,095 cm/s (Abb. 1 und Tabelle 2). Der Stoffübergangskoeffizient sollte, sofern die im Anhang gemachten Bedingungen eingehalten sind, vom ver-

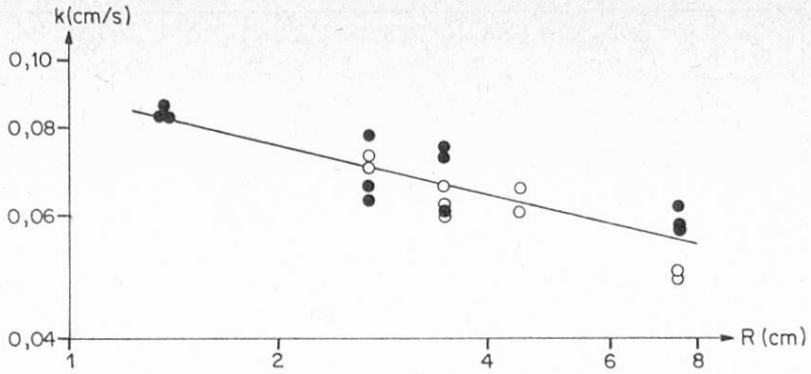

Abb. 2. Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten k vom Radius R des paraffinölimprägnierten Filterpapiers. ● Pentachlorphenol, ○ Chlorothalonil; Luftgeschwindigkeiten < 2 cm/s

wendeten Sorbens nicht beeinflußt werden. Werden daher mit einem geeigneten Sorbens imprägnierte Rundfilterpapiere ($R = 3{,}45$ cm) in einem Raum an verschiedenen luftzugfreien Orten, also z. B. nicht in unmittelbarer Nähe von Türen, Fenstern oder Heizkörpern, der wirkstoffhaltigen Luft ausgesetzt und die im Mittel pro Zeit- und Flächeneinheit sorbierte Wirkstoffmenge J bestimmt, so ergibt sich durch Einsetzen von $k = 0{,}06$ cm/s in Gleichung [1] ein Schätzwert für die mittlere, während der Versuchsdauer vorhanden gewesene Wirkstoffkonzentration c in der Luft. Der maximale Schätzwert von c wird aus derartigen Messungen erhalten, wenn für k der niedrigste in dieser Arbeit bestimmte Wert von 0,034 cm/s eingesetzt wird. Werden statt Filterpapiere mit dem Sorbens belegte Petrischalen mit gleichem Radius verwendet, sind für k ca. 1,6mal kleinere Werte einzusetzen (vgl. Tabelle 2). Für Rundfilter mit Radius 1,4 cm, die in der Praxis leichter zu handhaben sind, müssen die oben erwähnten k-Werte mit 1,25 multipliziert werden (vgl. Formel [3] und Tabelle 2). Sie betragen demnach minimal 0,043 cm/s und maximal 0,12 cm/s, Mittel 0,075 cm/s.

Zum Studium des Einflusses des Filterpapierradius R und der Luftgeschwindigkeit u auf k wurden in den Räumen B (Pentachlorphenol) und C (Chlorothalonil) jeweils an einem Ort im Raum entsprechende Versuche durchgeführt (Expositionszeit 5 h). Die Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von R, bei Luftgeschwindigkeiten < 2 cm/s (Bestimmungsgrenze des Meßinstrumentes), ist in Abbildung 2 graphisch dargestellt. Die eingezeichnete Gerade wurde durch Regressionsrechnung aus den Einzelwerten ($n = 21$) erhalten ($\log k = \text{const} + b_1 \log R$); der Regressionskoeffizient b_1 beträgt $-0{,}23 \pm 0{,}07$. In einem weiteren Versuch wurden im Raum B Filter verschiedener Radien auf einem Tisch plaziert und horizontal mit Luft angeblasen. Die erhaltenen mittleren k-Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Der aus allen Einzelwerten ($n = 27$) berechnete gemeinsame Regressionskoeffizient b_2 ($\log k = \text{const} + b_2 \log u$) beträgt $0{,}26 \pm 0{,}07$. Mit b_1 und b_2 (ca. 0,25) wird aus Gleichung [2] die modifizierte Beziehung [3] (vgl. Einleitung) erhalten. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, ergibt sich in den allermeisten Fällen eine annehmbare Uebereinstimmung zwischen den mittleren bestimmten k-Werten und den mit Formel [3] berechneten. Daß Gleichung [2] die

Tabelle 3. Einfluß von Luftgeschwindigkeit und Radius auf den Stoffübergangskoeffizienten (Versuchsraum B)

u (cm/s)	$R = 7{,}45$ cm	$R = 2{,}70$ cm	$R = 1{,}4$ cm
	$k \cdot 10^2$ (cm/s)	$k \cdot 10^2$ (cm/s)	$k \cdot 10^2$ (cm/s)
< 2	5,90 ± 0,10 (5,09)[1]	6,90 ± 0,46 (6,56)[1]	8,37 ± 0,07 (7,73)[1]
5,2	9,53 ± 0,44 (9,14)	11,73 ± 0,37 (11,78)	10,43 ± 0,19** (13,88)
9,6	11,87 ± 1,38 (10,65)	16,40 ± 0,90 (13,73)	15,07 ± 0,27 (16,18)
26,9	14,27 ± 1,54 (13,78)	17,63 ± 0,81 (17,78)	18,30 ± 0,72 (20,94)

[1] berechnet für $u = 0{,}5$ cm/s

** signifikante Abweichung vom berechneten Wert ($P < 0{,}01$)

R = Radius der mit Paraffinöl imprägnierten Filterpapiere

u = Luftgeschwindigkeit

k = mittlerer Stoffübergangskoeffizient mit $\pm s/\sqrt{n}$ (n = Anzahl exponierter Filterpapiere = 3), in Klammern der mit Formel [3] berechnete Wert

in der Praxis vorliegende Situation nur näherungsweise zu beschreiben vermag, ist nicht unerwartet, denn ein auf einem Tisch oder anderer geeigneter Unterlage sich befindliches Rundfilter kann bezüglich der Ausbildung von laminaren Grenzschichten sicher nicht ohne weiteres als eine ebene, runde, sich frei im Raum befindliche Platte betrachtet werden, die horizontal von Luft angeströmt wird (vgl. Anhang). Mit Rundfilterpapieren ($R = 3{,}45$ cm) ergaben sich für k die Extremwerte 0,034 cm/s und 0,095 cm/s, was gemäß Formel [3] Luftgeschwindigkeiten von 0,05 cm/s und 2,8 cm/s entsprechen würde («ruhende Luft»). Dies ist nicht unvernünftig, denn verschiedene Einzelmessungen der Luftgeschwindigkeiten in den Versuchsräumen B und C ergaben in der Regel Werte unterhalb 2 cm/s.

Anwendungen

Die hölzerne Deckenkonstruktion im Kellerraum des älteren Einfamilienhauses der Familie Ka. war vor ca. 5 Monaten mit einem Holzschutzmittel behandelt worden. An 7 Orten im Raum wurden in Höhen von ca. 1,5 m, bei geschlossener Türe und Fenster, je zwei paraffinölgetränkte Rundfilterpapiere ($R = 1{,}4$ cm und 3,45 cm) während 32 h exponiert. Die Meßresultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Es ergeben sich für $R = 1{,}4$ cm folgende mittlere Massenstromdichten: Lindan 0,42 ± 0,06 pg/cm²s, Pentachlorphenol (PCP) 0,16 ± 0,04 pg/cm²s, Tetrachlorphenol (TCP) 0,06 ± 0,01 pg/cm²s. Die aus den Einzelwerten berechneten mittleren Verhältnisse der Massenstromdichten für $R = 1{,}4$ cm zu $R = 3{,}45$ cm betragen: Lindan 1,42, PCP 1,10 und TCP 1,38; sie weichen von dem mit Formel [3] berechneten Wert von 1,25 nicht signifikant ab. Aus den für $R = 1{,}4$ cm erhaltenen Daten lassen sich folgende Wirkstoffkonzentrationen abschätzen:

Tabelle 4

Im Kellerraum der Familie Ka. erhaltene Meßwerte (R = 1,4 cm und 3,45 cm)[1]

Wirkstoff	$J \cdot 10^2$ (pg/cm²s)													
	I		II		III		IV		V		VI		VII	
	1,4 cm	3,45 cm	1,4 cm	3,45 cm	1,4 cm	3,45 cm	1,4 cm	3,45 cm	1,4 cm	3,45 cm	1,4 cm	3,45 cm	1,4 cm	3,45 cm
Lindan	34,5	24,3	37,0	32,0	46,0	30,2	42,5	27,5	53,3	36,2	39,2	—	39,8	—
Pentachlorphenol	11,2	11,8	15,1	16,6	22,3	17,6	17,4	12,3	21,3	22,0	10,8	—	15,5	—
Tetrachlorphenol	4,8	3,3	4,6	4,0	7,5	4,5	5,7	4,0	6,5	5,5	4,4	—	5,2	—

[1] Deckenkonstruktion (ungehobelte Balken und Bretter) vor ca. 5 Monaten mit Holzschutzmittel behandelt: ca. 100 ml/m² (5% Pentachlorphenol, 1% Lindan, 0,4% 2,3,4,6-Tetrachlorphenol); gestrichene Fläche 25 m², Nettoraumvolumen 31 m³. Expositionszeit der Filter 32 h, Lufttemperatur ca. 18 °C, relative Luftfeuchtigkeit ca. 80%.

I—VII = Bezeichnung verschiedener Expositionsorte im Raum
R = Radius der mit Paraffinöl imprägnierten Filterpapiere
J = Massenstromdichte
— = nicht bestimmt

Lindan 6 µg/m³ (4—10 µg/m³), PCP 2 µg/m³ (1—4 µg/m³), TCP 1 µg/m³ (0,5—1,5 µg/m³). Das aus allen in Tabelle 4 enthaltenen Einzelwerten ($n = 12$) berechnete mittlere Verhältnis der Massenstromdichte von Lindan zu PCP beträgt 2,4 ± 0,4 und stimmt überein mit dem Verhältnis der Sättigungsdampfdichten (c^o) der Reinsubstanzen, das bei 18 °C 2,3 ± 0,3 beträgt (28).

Im gleichen Versuchsraum wurden auch 3 Aepfel (300 g), Margarine (120 g) sowie Zucker (1 kg in Schale) während 150 h unverpackt gelagert. Zur Analyse wurde jeweils die ganze exponierte Lebensmittelmenge eingesetzt; die Aepfel wurden mehrmals gründlich mit Benzol abgespült. Die Wiederfindungsraten wurden nur bei Margarine und Zucker ermittelt. Aus den gemessenen Wirkstoffmengen und der ungefähren geometrischen Oberfläche, die der wirkstoffhaltigen Luft ausgesetzt war, wurde auch die pro Zeit- und Flächeneinheit sorbierte Menge berechnet (vgl. Tabelle 5). Die für Margarine bestimmten Massenstromdichten von Lindan, PCP und TPC verhalten sich wie 5,3 : 3,3 : 1, d. h. ungefähr gleich wie die mit den paraffinölimprägnierten Filterpapieren gefundenen: 7,4 ± 0,5 : 3,3 ± 0,4 : 1 (aus allen in Tabelle 4 enthaltenen Meßwerten berechnet, $n = 12$). Die Absolutwerte sind 2- bis 3mal kleiner, was durch die Ausbildung anderer laminarer Grenzschichten erklärt werden könnte. Der Lindangehalt der Aepfel ist rund 7mal kleiner als aufgrund des gefundenen PCP-Gehaltes und der Konzentration in der Luft erwartet werden kann. Entweder wurde bei der Extraktion Lindan weniger gut herausgelöst als PCP oder die Aepfeloberfläche sorbiert PCP besser als Lindan. Weitere analoge Studien zur Sorption verschiedener Schadstoffe durch Lebensmittel sind geplant.

Tabelle 5

Rückstände in offen gelagerten Lebensmitteln (150 h, Kellerraum Familie Ka.)

Lebensmittel	Lindan		Pentachlorphenol		Tetrachlorphenol	
	(µg/kg)	(pg/cm²s)[1]	(µg/kg)	(pg/cm²s)[1]	(µg/kg)	(pg/cm²s)[1]
Zucker	3	~0,02	17	~0,1	2	~0,01
Aepfel	~38	~0,06	~100	~0,2	~12	~0,02
Margarine	85	~0,14	53	~0,09	16	~0,03

[1] Massenstromdichte

Der im Erdgeschoß befindliche Wohnraum des Hauses, in dem sich der Versuchsraum B befand, enthielt keine mit PCP behandelten Holztäfer. Vier in diesem Raum an verschiedenen Orten ($u < 2$ cm/s), während 6 h exponierte paraffinölimprägnierte Filterpapiere ($R = 1{,}4$ cm) ergaben einen Mittelwert für J von 0,029 ± 0,013 pg/cm²s. Es läßt sich für die PCP-Konzentration in der Raumluft folgender Schätzwert ermitteln: 0,4 µg/m³ (0,2—0,7 µg/m³). Eine gleichzeitig durchgeführte Einzelmessung von PCP mittels Durchsaugen von Luft durch Chromosorb 102 ergab 0,1 µg/m³, was größenordnungsmäßig im Rahmen der Abschätzung liegt.

Die Holzverkleidungen an Decken und Wänden des ca. 3 Jahre alten Einfamilienhauses der Familie Kö. waren vor dem Einbau durch den Schreiner, sehr wahrscheinlich beidseitig, mit einem PCP-haltigen Holzschutzmittel behandelt worden. Während der 24 h dauernden Exposition der Filterpapiere, in Höhen zwischen 0,4 m und 3 m, wurden die Räume nicht gelüftet, jedoch normal benützt. Die Meßwerte sind in Tabelle 6 aufgeführt. Aus allen Meßwerten ($n = 10$) berechnet sich ein Mittelwert für J von 0,08 ± 0,02 pg/cm²s, und es ergibt sich eine PCP-Konzentration von 1 µg/m³ (0,5—2 µg/m³).

Tabelle 6. In den Schlafräumen der Familie Kö. erhaltene Meßwerte (Pentachlorphenol, $R = 1{,}4$ cm)[1]

Raum	$J \cdot 10^2$ (pg/cm²s)				
	I	II	III	IV	V
Eltern	5,2	10,6	7,3	9,1	12,8
Kinder	6,8	6,0	7,6	6,5	10,7

[1] Holzverkleidung an Decken und Wänden vor ca. 3 Jahren mit Holzschutzmittel behandelt: vermutlich ca. 80 ml/m² (ca. 67% Lösungsmittel, ca. 24% Alkydharz, 6% Pentachlorphenol); gestrichene Fläche: 33 m² (Eltern), 13 m² (Kinder); Nettoraumvolumen: 63 m³ (Eltern), 26 m³ (Kinder). Expositionszeit der Filter 24 h. Lufttemperatur ca. 20 °C, relative Luftfeuchtigkeit ca. 65%.

I—V = Bezeichnung verschiedener Expositionsorte in den Räumen
R = Radius der mit Paraffinöl imprägnierten Filterpapiere
J = Massenstromdichte

Die in einem vor ca. 10 Monaten umgebauten und auf rustikale Art mittels Holztäfer und frei sichtbaren Holzbalken eingerichteten Lebensmittelgeschäft erhaltenen Meßwerte sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Es handelt sich um einen Raum mit ca. 600 m² Grundfläche, der mittels Regalen, Holzwänden oder Sacktuch in mehrere kleinere Verkaufsstände aufgeteilt war. Ein freier Luftaustausch zwischen den Verkaufsständen war möglich. Die Abschätzung ergibt, daß in diesem Raum, je nach Ort, mit PCP-Konzentrationen in der Luft von 0,3—8 µg/m³ zu rechnen ist. Eine ca. 5 Monate vor den Messungen in diesem Geschäft eingekaufte Käseprobe (150 g von einem Laib abgeschnitten) wies denn auch einen PCP-Gehalt von rund 0,5 µg/kg auf (bzw. ca. 1 ng PCP pro cm² der Luft ausgesetzte Fläche).

Tabelle 7. Schätzung der PCP-Konzentration in der Luft eines rustikal eingerichteten Lebensmittelgeschäftes[1]

Verkaufsstand	n	J (pg/cm²s)	c (µg/m³)
Comestible	2	0,35 ± 0,23	3—8
Käse	6	0,15 ± 0,01	1—4
Backwaren	6	0,07 ± 0,02	0,5—2
Gemüse, Früchte	3	0,03 ± 0,01	0,3—1

[1] Mit Paraffinöl imprägnierte Filterpapiere ($R = 1{,}4$ cm), Expositionszeit 12 h (über Nacht), Lufttemperatur ca. 22 °C.
n = Anzahl Filterpapiere pro Verkaufsstand
J = gemessene mittlere Massenstromdichte
c = PCP-Konzentration in der Luft, Schätzung aus J mit $k = 0{,}043$ cm/s und 0,12 cm/s

Schlußfolgerungen

Wir sind der Ansicht, daß sich das vorgeschlagene Verfahren gut zu einer Schätzung der im Mittel während der Versuchszeit herrschenden Konzentrationen gewisser Schadstoffe in der Luft von Innenräumen eignet. Insbesondere läßt sich damit ein Maximalwert erhalten, der sehr oft zur Beurteilung der gesundheitlichen Risiken durch Einatmung dieser Stoffe sowie zur Schätzung der Rückstandsbildung in lagernden Lebensmitteln ausreichen dürfte. Genauere Resultate sollten sich ergeben, wenn die an den Filterexpositionsorten herrschenden natürlichen Luftgeschwindigkeiten ebenfalls gemessen werden oder wenn diese direkt durch Anblasen der Filter erzeugt und somit genau kontrolliert werden können. Wird ein mit einem geeigneten Sorbens imprägnierter Rundfilter während 10 h der wirkstoffhaltigen Innenluft («ruhende Luft») ausgesetzt und liegt die analytische Bestimmungsgrenze für den betreffenden Stoff bei 10 ng, so können Stoffkonzentrationen in der Größenordnung von 0,5 µg/m³ erfaßt werden. Ist die Nachweisgrenze höher, müssen die Expositionszeiten entsprechend verlängert werden.

Dank

Herrn Dr. *B. Marek*, Chef der Sektion Pestizidrückstände und Kontaminationen, danken wir für die wertvollen Diskussionen und Anregungen. Die kritische Durchsicht des Manuskriptes verdanken wir Herrn Dr. *F. Friedli*.

Anhang

Für in Wasser schlecht lösliche organische Spurenstoffe wurde gezeigt, daß bei konstanter Temperatur der Partialdruck eines solchen Stoffes über der wässerigen Lösung als eine Funktion der Konzentration im Wasser, der Löslichkeit und des Dampfdrucks des reinen Stoffes dargestellt werden kann (25). In Analogie zu diesem Ausdruck muß bei Gleichgewicht und konstanter Temperatur für ein flüssiges Sorbens gelten:

$$c' = \frac{c_a c^0}{c_a^0} \qquad [4]$$

c' = Stoffkonzentration in der Luft an der Sorbensoberfläche (g/m³)
c_a = Stoffkonzentration im Sorbens (g/m³)
c_a^0 = Löslichkeit des Stoffes im Sorbens (g/m³)
c^0 = Sättigungskonzentration des Stoffes in der Luft (g/m³)

Unter der Annahme, daß an der Oberfläche des in Form eines sehr dünnen Films vorliegenden Sorbens zwischen c' und c_a während der Exposition zu jedem Zeitpunkt Gleichgewicht herrsche, verhält sich das Sorbens dann wie eine ideale Senke, wenn für c_a stets folgende Bedingung erfüllt ist: $c_a \ll c\, c_a^0 / c^0$ (c = Stoffkonzentration in der Raumluft). Falls für J ein Fehler von maximal 5% toleriert wird, muß für die maximale Expositionszeit t der wirkstoffsorbierenden Fläche folgendes gelten:

$$t \leqslant 0{,}1 \frac{c_a^0\, \delta}{c^0\, k} \qquad [5]$$

δ = Filmdicke des flüssigen Sorbens (m)
t = Expositionszeit (s)
k = Stoffübergangskoeffizient (m/s)

Der Kehrwert des Stoffübergangskoeffizienten k kann als Stoffübergangswiderstand bezeichnet werden. Der durch die in der Nähe der sorbierenden Fläche existierende laminare Grenzschicht bedingte Stoffübergangswiderstand kann in bestimmten Fällen rechnerisch bestimmt werden. Für eine horizontal von Luft angeströmte runde Platte berechnet sich der Stoffübergangswiderstand mit der nachstehenden, experimentell im Windkanal überprüften Formel (26). Obwohl es sich in Wirklichkeit bei r resp. k um über die ganze Fläche gemittelte Größen handelt, werden diese in der vorliegenden Arbeit der Einfachheit halber nur als Stoffübergangskoeffizient resp. Stoffübergangswiderstand bezeichnet.

$$r = \frac{1}{k} = \frac{1{,}86\, R^{1/2}\, \nu^{1/6}}{D^{2/3}\, u^{1/2}} \qquad [6]$$

r = Stoffübergangswiderstand (s/m)
R = Radius der Platte (m)
ν = kinematische Viskosität der Luft (m²/s)
D = Diffusionskoeffizient des Stoffes in der Luft (m²/s)
u = Luftgeschwindigkeit (m/s)

Wird für Stoffe mit molaren Massen im Bereich von 200—400 für D ein Wert von 0,05 cm^2/s angenommen (29), so ergibt sich mit $\nu = 0{,}166$ cm^2/s die in der Einleitung aufgeführte Gleichung [2]. Eine, z. B. durch Temperaturschwankungen, bedingte Unsicherheit der Größe D von $\pm$ 30% bewirkt eine Aenderung von k von rund $\pm$ 20%.

Gegeben sei ein mit einem flüssigen Sorbens imprägnierter Rundfilter (max. 10 mg/cm^2, $\delta \cong 10^{-2}$ cm) des Durchmessers 2,8 cm, der sich in einem Raum mit Luftgeschwindigkeiten von 5 cm/s befinde. Die Raumluft enthalte einen Stoff, dessen Sättigungskonzentration bei 20 °C rund 10^5 pg/cm^3 betrage (z. B. DDVP), und die Löslichkeit des Stoffes im Sorbens sei 10% ($\sim 10^{11}$ pg/cm^3). Mit den Beziehungen [2] ($k = 0{,}2$ cm/s) und [5] berechnet sich eine maximal zulässige Expositionsdauer des Filters von 1,4 h. Für Stoffe mit Löslichkeiten im Sorbens von nur rund 100 ppm ($\sim 10^8$ pg/cm^3) und Sättigungskonzentrationen von ca. 500 pg/cm^3 (z. B. Lindan bei 20 °C) ergäben sich maximale Expositionszeiten von rund 0,3 h. Nur innerhalb dieser Zeiten wird sich das jeweilige Sorbens für den betreffenden Stoff angenähert wie eine ideale Senke verhalten und die Stoffkonzentration im Sorbens wird eine lineare Funktion der Expositionszeit. Wird als Sorbens Paraffinöl verwendet und angenommen, daß die Löslichkeit des flüchtigsten in dieser Arbeit erwähnten Stoffes (Tetrachlorphenol, geschätzter c^o-Wert bei 20 °C maximal 2000 pg/cm^3) 10% betrage, was für lipophile Stoffe nicht unvernünftig erscheint, so ergeben sich maximal zulässige Expositionszeiten von rund 70 h.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Schätzung der Konzentrationen gewisser Schadstoffe in der Luft von Innenräumen vorgeschlagen. Mit einem geeigneten Sorbens imprägnierte Rundfilterpapiere werden an verschiedenen luftzugfreien Orten im Raum ausgelegt. Die pro Zeit- und Flächeneinheit sorbierte Stoffmenge J ist proportional zur Stoffkonzentration c in der Luft: $J = k\,c$. Mit der Annahme, daß c an jedem Ort im Raum gleich groß sei, ergaben Messungen von J (paraffinölimprägniertes Filterpapier, ϕ 6,9 cm) und c in drei Räumen, die an Wänden und Decken pentachlorphenol-, endosulfan-, resp. chlorothalonilhaltige Anstriche aufwiesen, folgende Extremwerte für k («ruhende Luft»): 0,034 cm/s und 0,095 cm/s, arithmetischer Mittelwert 0,060 cm/s. Der Einfluß von Filterradius R (cm) und Luftgeschwindigkeit u (cm/s) auf k (cm/s) wurde untersucht: $k \cong 0{,}1\, u^{1/4} R^{-1/4}$. Das Verfahren wurde zur Schätzung der Konzentrationen von Pentachlorphenol, Tetrachlorphenol und Lindan in der Luft verschiedener mit Holzschutzmitteln behandelter Räume angewendet.

Résumé

Une méthode pour évaluer la concentration de certaines substances toxiques dans l'air des locaux est proposée. Au moyen d'un absorbant adéquat on imprègne des filtres ronds (en papier), que l'on place dans le local à plusieurs endroits non exposés à des courants d'air. La quantité J de substance absorbée par unité de temps et de surface est proportionnelle à la concentration c de la substance dans l'air: $J = k\,c$. En admettant une même concentration c à chaque endroit du local, nous avons obtenu sur la base des mesures de J (papier-filtre imprégné d'huile de paraffine, ϕ 6,9 cm) et de c dans trois locaux dont les parois et plafonds avaient été traités au moyen d'enduits contenant du pentachlorphénol, endosulfane, resp. du chlorothalonil, les valeurs extrêmes suivantes de k («air tranquille»): 0,034 cm/s et 0,095 cm/s, moyenne arithmétique 0,060 cm/s. L'influence sur k (cm/s) du rayon du filtre R (cm) et de la vitesse de l'air u (cm/s) a été exa-

minée: $k \cong 0{,}1\ u^{1/4}\ R^{-1/4}$. La méthode a été appliquée à l'évaluation des concentrations de pentachlorophénol, tétrachlorophénol et lindane dans l'air de différents locaux traités avec des enduits de protection du bois.

Summary

A procedure to estimate the concentrations of certain toxic chemicals in the indoor atmosphere is proposed. Circular filter-papers impregnated with a suitable absorbant are exposed at different draugth free places in the room. The amount J of chemical absorbed per unit of time and surface is determined. J is proportional to the concentration c of the chemical in the air: $J = k\,c$. On the assumption that c has the same value everywhere in the room, measurements of J (paraffin oil impregnated filter-papers, ϕ 6,9 cm) and c in three rooms with pentachlorophenol, endosulfan or chlorothalonil coated surfaces (walls, ceilings) gave the following extreme values for k («still air») : 0,034 cm/s and 0,095 cm/s, arithmetic mean 0,06 cm/s. The effect of filter radius R (cm) and air velocity u (cm/s) on k (cm/s) has been studied: $k \cong 0{,}1\ u^{1/4}\ R^{-1/4}$. The procedure has been applied to estimate the concentrations of pentachlorophenol, tetrachlorophenol and lindane in the air of different rooms treated with wood protecting agents.

Literatur

1. *Davies, J. E.:* The role of house dust in human DDT pollution. West Indian Med. J. **21**, 172 (1972).
2. *Starr, H. G., Aldrich, F. D., Mc Dougall, W. D. III.* and *Mounce, L. M.:* Contribution of household dust to the human exposure to pesticides. Pest. Monitor J. **8**, 209—212 (1974).
3. *Klemmer, H. W.* and *Leitis, E.:* Arsenic content of house dust in Hawai. Bull. Environ. Contam. Toxicol. **14**, 449—452 (1975).
4. *Klemmer, H. W., Budy, A. M.* and *Takahashi, M. A.:* Human tissue distribution of cyclodiene pesticides. Hawaii 1964—1973. Clin. Toxicol. **11**, 71—82 (1977).
5. *Elgar, K. E.* and *Steer, B. D.:* Dichlorvos concentration in the air of houses arising from the use of dichlorvos, PVC strips. Pest. Sci. **3**, 591—600 (1972).
6. *Miller, C. W.* and *Shafik, T. M.:* Concentrations of propoxur in air following repeated indoor applications. Bull. World Health Organization **51**, 41—44 (1974).
7. *Wright, C. G.* and *Leidy, R. B.:* Chlorpyrifos residues in air after application to crevices in rooms. Bull. Environ. Contam. Toxicol. **19**, 340—344 (1978).
8. *Ware, G. W.* and *Cahill, W. P.:* Air concentrations of chlorpyrifos (Dursban®) from a 2% slow-release paint-on formulation vs. a standard 0,5% emulsion spray. Bull. Environ. Contam. Toxicol. **20**, 413—417 (1978).
9. *Malina, M. A., Kearny, J. M.* and *Polen, P. B.:* Determination of chlordane in air of habitations treated for insect control. J. Agr. Food Chem. **7**, 30—34 (1959).
10. *Gebefügi, I., Parlar, H.* und *Korte, F.:* Kurze Mitteilung über die analytische Erfassung von Pentachlorphenol in geschlossenen Räumen. Chemosphere **5**, 227—230 (1976).
11. *Zimmerli, B., Zimmermann, H.* und *Marek, B.:* Der Uebergang biozider Stoffe aus Anstrichen in die Gasphase. Endosulfan. Chemosphere **8**, 465—472 (1979).
12. *Zimmerli, B.* und *Marek, B.:* Der Uebergang von Stoffen aus Anstrichen in die Luft von Innenräumen. Mitt Gebiete Lebensm, Hyg. **70**, 161—173 (1979).

13. *Zimmerli, B.* und *Marek, B.:* Der Uebergang biozider Stoffe aus Anstrichen in die Gasphase. Tetrachlor-isophthalonitril (Chlorothalonil). Chemosphere **6**, 215—221 (1977).
14. *Morita, M.* and *Ohi, G.:* Paradichlorbenzene in human tissue and atmosphere in Tokyo metropolitan area. Environ. Pollut. **8**, 269—274 (1975).
15. *Fukano, S.* and *Dogouchi, M.:* PCT, PCB and pesticide residues in human fat and blood. Bull. Environ. Contam. Toxicol. **17**, 613—617 (1977).
16. *Adams, D. F.:* A quantitative study of the limed filter paper technique for fluorine air pollution studies. Int. J. Air Water Poll. **4**, 247—255 (1961).
17. *Wilson, W. L, Campbell, M. W., Eddy, L. D.* and *Poppe, W. H.:* Calibration of limed filter paper for measuring short-term hydrogen fluoride dosages. The effect of temperature, humidity, wind speed, and dose. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. **28**, 254—261 (1967).
18. *Linch, A. J., McQuaker, N. R.* and *Gurney, M.:* Calibration factors and estimation of atmospheric SO_2 and fluoride by use solid absorbents. Environ. Sci. Technol. **12**, 169—173 (1978).
19. *Liang, S. F., Sternling, C. V.* and *Galloway, T. R.:* Evaluation of the effectiveness of the lead peroxide method for atmospheric monitoring of sulfur dioxide. J. Air Pollut. Control. Assoc. **23**, 605—607 (1973).
20. *Nadeau, J. S., Treen, M. E.* and *Boocock, D. G. B.:* Mass transfer effects in a nitric oxide dosimeter. Anal. Chem. **50**, 1871—1873 (1978).
21. *Tessari, J. D.* and *Spencer, D. L.:* Air sampling for pesticides in the human environment. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists **54**, 1376—1382 (1971).
22. *Winnet, G.* and *Siewierski, M.:* Air sample studies for measurement of pesticide contamination from storage areas. Bull. Environ. Contam. Toxicol. **14**, 681—686 (1975).
23. *Södergren, A.:* Chlorinated hydrocarbon residues in airborne fallout. Nature **236**, 395—397 (1972).
24. *McClure, V. E.* and *Lagrange, J.:* Deposition of heavy chlorinated hydrocarbons from the atmosphere. Bull. Environ. Contam. Toxicol. **17**, 219—224 (1977).
25. *Mackay, D.* and *Wolkoff, A. W.:* Rate of evaporation of low-solubility contaminants from water bodies to atmosphere. Environ. Sci Technol. **7**, 611—614 (1973).
26. *Barry, P. J.* and *Chamberlain, A. C.:* Deposition of iodine onto plant leaves from air. Health Physics **9**, 1149—1157 (1963).
27. *Palmes, E. D.* and *Gunnison, A. F.:* Personal monitoring device for gaseous contaminants. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. **34**, 78—81 (1973).
28. *Zimmerli, B.:* Unveröffentlichte Resultate.
29. *Zimmerli, B.* und *Marek, B.:* Modellversuche zur Kontamination von Lebensmitteln mit Pestiziden via Gasphase. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **65**, 55—64 (1974).

Dr. B. Zimmerli
H. Zimmermann
Bundesamt für Gesundheitswesen
Abteilung Lebensmittelkontrolle
Sektion Pestizidrückstände
und Kontaminationen
Postfach 2644
CH-3001 Bern