

Tagungsberichte

DIOXIN 2005 und ISPAC-20: Ein 'Double Event'

25th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs

20th International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds

21. bis 26. August 2005 in Toronto, Kanada

Peter Luthardt

mas | münster analytical solutions gmbh, Mendelstr. 11, D-48149 Münster (p.luthardt@mas-tp.com)

So etwas wie Zufall trieb wohl die beiden großen Konferenzen in Toronto zusammen. Beide Organisationskomitees planten in diesem Jahr, ihre Tagung in Toronto abzuhalten. Und aus diesem Zufall erwuchs eine gemeinsame Planung, die – so mein Eindruck – beiden Veranstaltungen gut tat. Hinzu kam, dass beide Konferenzen große Jubiläen zu feiern hatten. Die ISPAC wurde 20, und die Dioxintagung ging in das 25. Jahr ihres Bestehens.

So standen zunächst ein paar Reminiszenzen aus der Geschichte der Dioxintagung im Mittelpunkt. Die 'Anniversary Celebration' am ersten Tag drückte (auch in humorvoller Art) den Dank der Organisatoren, Weggefährten und Förderer der Dioxin-Tagung an dessen Gründer, Otto Hutzinger, aus sowie an seine Mitstreiter schon seit den frühen Tagen, nämlich Frank Karasek, Alvin Young und Christopher Rappe. Die 'Diashow' mit Bildern aus 25 Jahren Dioxintagung-Geschichte gab einen Eindruck von der Gründerstimmung bis hin zum heutigen 'event'.

'Event' ist auch das Stichwort für etwas unvermeidliche Statistik. Auch in diesem Jahr kamen ca. 1000 Teilnehmer aus allen Erdteilen zusammen, um wieder einmal – in geballter Form – die neuesten Entwicklungen im Bereich der Probenahme, Analytik und Toxikologie persistenter organischer Schadstoffe (POPs, Persistent Organic Pollutants) zu verfolgen und zu diskutieren.

In knapp 90 Poster- und Vortrags-Sessionen wurden 800 Publikationen präsentiert.

Allein die Frage 'Was gab es Neues?' lässt sich wohl nur selten im Abstand von 2 Tagungen (wenn sie denn jährlich stattfinden) befriedigend beantworten. **Marianne Rappolders** guter Bericht über die Tagung 2004 in Berlin [1] kann in weiten Teilen auch auf Toronto übertragen werden. Auch Rappolder erwähnte schon in ihrem Bericht "Viele Präsentationen zeigten neue Messergebnisse zu den bekannten Quellen."

Ja. Neue Messergebnisse, d.h. Verbreiterung der Datenbasis, sind wohl die 'Konstanten' stetiger Entwicklung im Rahmen der Dioxintagung – eine sinnvolle Entwicklung angesichts doch manch abenteuerlicher Interpretationen auf schmalen Datenkollektiv.

Die großen Innovationen, Ermittlungen sowie die Verifizierung von Risikopotentialen brauchen Zeit und werden erst über einen Betrachtungszeitraum von mehreren Jahren deutlich, müssen sie doch vorher erst den Weg durch die Instanzen durchlaufen.

Dies wurde deutlich im Vortrag von **Stephen Safe** [2] anhand der Diskussionen über die Entwicklung von Toxizitätsäquivalent-Faktoren für die siebzehn 2,3,7,8-Cl-substituierten Dioxin- und Furan-Kongenere. Von anfänglich mehreren konkurrierenden Berechnungsmodellen bis hin zum internationalen Toxizitätsäquivalent (I-TEQ) vergingen Jahre. In den letzten Jahren ist das WHO-Modell unter Einschluss der dl-PCB (dl = dioxin-like = dioxinähnlichen) hinzugekommen. Und gegenwärtig wird über eine erneute Revision der Faktoren nachgedacht. Auch hier gilt: Die Idee ist gut, der Prozess ist lang.

Donald G. Patterson (Center of Disease Control, Atlanta, USA) hat in seinem Plenumsvortrag [3] in interessanter Weise den Bogen geschlagen von den ersten PCN-Untersuchungen in den 20er Jahren des vergangenen Jahrhunderts über die ersten POPs-Analysen 1979 bis hin zur multidimensionalen Chromatographie heutiger Tage. Dies war der Einstieg in die eigentlichen Themen und Sektionen der diesjährigen Tagung:

- Human Exposure, Human Poisonings (!)
- Dioxins and Dioxin-like Compounds in Food and Feed
- Toxicology
- Brominated Flame Retardents
- Perfluorinated Chemicals
- Formation and Sources
- Thermal Processes
- Atmospheric Levels
- Global Distribution
- POPs in Biota

Einen immer größeren Raum in der Forschung nehmen die Themen Toxikologie, oder konkreter, die Untersuchung der Wirkung auf den (menschlichen) Organismus ein, zusammengefasst unter **Toxicology, Human Poisonings, Human Exposure**. Hier sorgten gerade in jüngster Vergangenheit einige recht drastische Beispiele für Aufsehen. So wurden Fälle konkreter Dioxin-Intoxikationen von Menschen aus der Ukraine und aus Österreich beschrieben [4–6].

Der Dauerbrenner in den Themen der Dioxintagung, die thermischen Prozesse (**Thermal Processes**, 1980 hieß das entsprechende Thema noch 'Incineration Story'), lag zwar mit 14 Vorträgen und 14 Postern deutlich unter dem Durchschnitt vergangener Jahre, erfährt jedoch durch Untersuchungen aus dem osteuropäischen Raum sowie aus Japan, China und Korea eine kleine Renaissance.

POPs in Biota bleiben ein interessantes Thema (23 Präsentationen aus 13 Ländern). **POPs in Mexiko, Zentral- und Süd-Amerika** bekamen gar eine eigene Session, und insgesamt lag es sicher nicht nur an der gleichzeitig stattfindenden ISPAC, dass sich die PAH zunehmender Aufmerksamkeit unter den POPs-Forschern erfreuten. Eine unterschätzte Substanzklasse.

Ein klares Lob geht an die Organisatoren der Tagung. Von der ersten Ankündigung bis zur Abschlussveranstaltung am Freitag der Tagungswoche ist es ein langer und beschwerlicher Weg, den jetzt bereits das norwegische Organisationskomitee um Prof. Georg Becher für die kommende Tagung vom 21.–25. August 2006 in Oslo eingeschlagen hat (www.dioxin2006.org). Vom 3. bis 7. September 2007 wird der Kongress in Tokyo, Japan, stattfinden.

Tagungsberichte

FLUOROS 2005

An International Symposium on Fluorinated Alkyl Organics in the Environment

18. bis 20. August 2005 in Toronto, Kanada

Felix Endres

BUA – Beratergremium für Altstoffe, Büro Essen, Schwärzlocherstraße 58, D-72070 Tübingen (felix.endres@endres-lab.de)

Perfluorierte organische Verbindungen wie Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA) sind in jüngster Zeit verstärkt in die öffentliche Diskussion geraten. Nachdem 'die Perfluorierten' noch im letzten Jahr innerhalb von Dioxin 2004 diskutiert wurden, widmete sich ihnen in diesem Jahr eine eigene Tagung, die FLUOROS 2005. Das große Interesse zeigt sich an der überraschend hohen Teilnehmerzahl: Über 300 Vertreter aus Wissenschaft, Behörden und der Industrie aus aller Welt kamen in die größte kanadische Stadt am Ontariosee und tauschten sich über den aktuellen Stand von Forschung, Regulierungen sowie industriellen Fortschritten auf diesem Gebiet aus. Die Veranstalter hatten ursprünglich lediglich mit der Hälfte gerechnet.

Zum Hintergrund: pressebekannt wurden Perfluoralkylsubstanzen (PFAS) mit dem Nachweis von PFOS im Blut unbelasteter Probanden der amerikanischen Bevölkerung durch die Firma 3M. Dadurch alarmiert, stellte 3M die Produktion von PFOS und davon abgeleiteter Substanzen ein. Mittlerweile wurden PFOS und Perfluoroktansäure (PFOA) nicht nur in menschlichem Blut aus aller Welt nachgewiesen, sondern selbst in Biota der Arktis.

Die Konferenz war von **Scott Mabury** (Inhaber des Lehrstuhls für Chemie an der Universität von Toronto) als Tagungsvorsitzenden und seinem Arbeitskreis perfekt organisiert. Zwei Tage waren in vier Themenblöcke mit jeweils drei Vorträgen und einer Poster-Session mit über 100 Postern unterteilt:

- Transport und Verbleib in der Umwelt (27 Poster)
- Analytik und Monitoring (43 Poster)
- Toxikologie und Ökotoxikologie (25 Poster)
- Risikobewertung und Ordnungspolitik (5 Poster)

Die folgende Übersicht soll einige 'Highlights' beschreiben. Der Tagungsband und in Kürze auch die Abstracts stehen im Internet [1] bereit.

Literatur

- [1] Rappolder M (2004): DIOXIN 2004. UWSF – Z Umweltchem Ökotox 16 (4) 278–280
- [2] Safe S (2005): Dioxin Toxicity: Advances Over the Past 25 Years. Organohalogen Compounds 67, 8–9
- [3] Patterson D (2005): Analytical Measurement Advances Over 25 Years: POPs and PAHs, Organohalogen Compounds 67, 10–14
- [4] Brouwer A, Botschuijver S, Veerhoek D, Besselink HA, Hamm S, Traag W, Zimpfer M (2005): Observation of an Extremely High Dioxin Level in a Human Serum Sample from Ukraine by DR CALUX® which was Confirmed to be 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin by GC-HRMS. Organohalogen Compounds 67, 1705–1708
- [5] Ryan JJ (2005): Human Poisonings and the Yushchenko Case. Organohalogen Compounds 67, 1699–1701
- [6] Geusau A, Abraham K (2005): Severe 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin Intoxication: A Follow-up of the Patients from Vienna. Organohalogen Compounds 67, 1702–1704

Transport und Verbleib in der Umwelt

Scott Mabury (Universität Toronto) führte im ersten Vortrag in die chemischen Eigenheiten organischer fluorhaltiger Chemikalien ein. In der belebten Umwelt sind nur einfach fluorierte Säuren (unter anderem Fluoressig- und Fluorcitronensäure, ω -Fluorfettsäuren) bekannt. Kleine polyfluorierte Kohlenstoffverbindungen (CF_4 , C_2F_6 u.a.) emittiert die Aluminiumindustrie. Hier wurden aber auch natürliche Quellen diskutiert. Bei Pharmazeutika und Pestiziden führt die Einführung von Fluor in ein Molekül zur Erhöhung des Dampfdrucks und zur Verringerung der Abbaugeschwindigkeit.

Die starke Bindung zwischen Kohlenstoff und Fluor verlangsamt die Oxidation des Kohlenstoffs zu CO_2 stark. Deshalb spielt der für viele andere Substanzen wichtige Abbau in der Atmosphäre durch Oxidation mit Hydroxylradikalen für reine Fluor-Kohlenstoffverbindungen keine Rolle. Damit ist beispielsweise für CF_4 als Abbauweg nur die atmosphärische Photolyse (Wellenlänge < 210 nm) mit einer Halbwertszeit von über 50000 Jahren relevant.

Tim Wallington (Ford Motor Company) erläuterte die Hypothese zum Nachweis der nicht-flüchtigen Perfluoroktansäure (PFOA) in Biota und im Niederschlag arktischer Gebiete.

Das industriell in Form des Ammoniumsalzes eingesetzte PFOA wird als Hilfsmittel der Polytetrafluorethylen (PTFE) Polymerisation verwendet. PFOA entsteht auch als Verunreinigung bei der Herstellung des Fluortelomeralkohols, 8:2-FTOH ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$). Allerdings sind der atmosphärische Transport von PFOA, und als Folge davon dessen Eintrag in die Arktis, mit den gängigen Rechenmodellen nicht erklärbar. Dafür ist PFOA weder direkt, noch aus Wasser hinreichend flüchtig.

Aus dem oben erwähnten 8:2-FTOH kann allerdings durch atmosphärische Oxidation PFOA entstehen. 8:2-FTOH ist vergleichsweise flüchtig. 8:2-FTOH wurde als Restgehalt in

den daraus hergestellten höhermolekularen Textil-, Teppichboden- und Papierausrüstungen nachgewiesen. Auch in den Schmutz-abweisenden Produkten selbst wurde 8:2-FTOH gefunden. Darüber hinaus war man in der Lage, die Substanz in der Atmosphäre bzw. im Niederschlag industrialisierter Gebiete analytisch zu erfassen.

Anhand von Erkenntnissen aus Smogkammer-Experimenten konnte Tim Wallington zeigen, dass 8:2-FTOH in der Atmosphäre stabil genug ist (Halbwertszeit 20 Tage), um aus den industrialisierten Gebieten Amerikas in die Arktis transportiert zu werden. In der Atmosphäre erfolgt dann der Abbau zu PFOA. Dabei führt der atmosphärische Hauptabbauweg nur bei niedrigen atmosphärischen NO_x -Gehalten von 8:2-FTOH zu PFOA. Niedrige NO_x -Konzentrationen in der Atmosphäre sind typisch für unbelastete Gebiete wie die Arktis. Bei hohen NO_x -Gehalten (charakteristisch für Ballungsräume) wird die perfluorierte Kohlenstoffkette des 8:2-FTOHs unter sukzessiver Abspaltung von Difluorphosgen langsam völlig abgebaut.

Poster: Einige Poster hatten die Bildung von PFOA und dessen Vorläufersubstanzen im Wasser zum Thema.

Den aeroben Bioabbau im Wasser von 8:2-FTOH zu PFOA zeigten **Dinglasan et al.** (ENV022 in [1]) Den Bioabbau von Methacrylsäure-8:2-FTOH-ester zu 8:2-FTOH konnten **Dinglasan** und **Mabury** (ENV023 in [1]) nachweisen. In geringen Mengen gefunden wurden dabei auch 8:2-FT-Carbonsäure ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), die ungesättigte Säure ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}=\text{CHCOOH}$) sowie PFOA. Vergleichbare Resultate erhielten **Koch et al.** (ENV004 in [1]). Darüber hinaus wiesen Koch et al. nach, dass das Polymer von Methacrylsäure-8:2-FTOH-ester (Einsatz in der Textilausrüstung) in dem durchgeführten Zahn-Wellens-Test nicht zu kleinen Molekülen rückgespalten wird, zumindest nicht in analytisch fassbarer Konzentration.

Wang et al. (ENV023 in [1]) präsentierten in ihrem Poster längerfristige Abbauuntersuchungen mit [$3\text{-}^{14}\text{C}$]-8:2-FTOH in Klärschlamm, Sediment und Boden. Neben der erwarteten ^{14}C -PFOA wurden nach 7 Monaten unter anderen Substanzen auch 12% $^{14}\text{C}_2$ gefunden.

Analytische Chemie und Vorkommen

Bogdan Szotek (DuPont) wies in seinem Vortrag auf ein Problem der Analytik von Perfluoralkylsubstanzen (PFAS) hin: Die Kontamination im Labor stellt neben dem Mangel an käuflichen Referenzsubstanzen (beispielsweise ^{13}C -PFOA) besondere Anforderungen an die Sorgfalt. Gerade einige hochwertige Laborgeräte enthalten Teile aus Teflon, die PFOA abgeben können.

Als Faustformel für das Vorkommen einiger perfluorierter Verbindungen in wildlebenden Tieren im Norden Kanadas nannte **Derek Muir** (NWRI, Environment Canada) ein Konzentrationsverhältnis für Perfluoroktansulfonsäure (PFOS): Perfluorononancarbonsäure (PFNA):PFOA von 100 : 10 : 1.

Poster: Die Rubrik 'Analytik und Vorkommen' wies die höchste Zahl an Postern auf.

Stynar und Lindstrom (ANA009 in [1]) bestimmten PFAS in 112 Hausstaubproben aus dem Probenarchiv der US EPA. Dabei wurde PFOA in 97% der Proben mit einem Durchschnittsgehalt von 3 μg PFOA/g Staub quantifiziert.

Shoeb et al. (ANA042 in [1]) bestimmten in 59 Hausstaubproben aus Ottawa (gesammelt im Winter 2002/2003) einen durchschnittlichen PFOA Gehalt von 0,1 $\mu\text{g/g}$.

Human- und Ökotoxikologie

Wim DeCoen (Universität Antwerpen) beschrieb die ökotoxikologische Wirkung von PFOS. Nicht die Wirkung auf Standardorganismen, sondern die durch PFOS verursachte Genexpression stand bei seiner Präsentation im Mittelpunkt. Neben der Untersuchung von Fischen aus belasteten Gebieten (Gehalt an perfluorierten Verbindungen, Gewebeveränderung) führt die durch PFOS verursachte Genexpression zu Aussagen über den biochemischen Wirkungsmechanismus von PFOS. Die betroffenen Gene beeinflussen unter anderem den Fettsäureabbau, den Cytochrom P450 Komplex und das endoplasmatische Retikulum.

Nach Versuchen an Nagetieren sieht **Joseph Depierre** (Universität von Stockholm) den biochemischen Wirkmechanismus von PFOS und PFOA in der hydrophoben Proteinbindung. Die Substanzen ersetzen bzw. konkurrieren so beispielsweise mit Thyroid-Hormonen bei der Rezeptorbindung.

Riskobewertung und Ordnungspolitik

Charles Auer (USEPA, Office of Pollution Prevention and Toxics) moderierte die Vorträge zu diesem Abschnitt.

John Giesy (Michigan State University) berichtete in seinem Vortrag zur ökotoxikologischen Beurteilung von PFOS unter anderem von einer Mehr-Generations Studie an Wildenten. Nach seiner Meinung ist oberhalb einer PFOS Konzentration im Wasser von 5 $\mu\text{g/l}$ mit nachteiligen Effekten für Fisch-fressende Vögel zu rechnen. Kein Effekt tritt bei einer Konzentration von 0,1 $\mu\text{g/l}$ auf.

Jennifer Seed (US EPA, Existing Chemicals) beschrieb detailliert die Aktivitäten der US EPA zu PFOA und anderen perfluorierten Verbindungen. Unter (auch finanzieller) Beteiligung der betroffenen Firmen wurde und wird eine Vielzahl an Forschungsprojekten in Angriff genommen. Zur Zeit wird beispielsweise die Umwandlung perfluorierter Verbindungen bei der Müllverbrennung untersucht.

Interessant ist der US-amerikanische Ansatz, alle Aktivitäten der EPA zum Thema perfluorierte Verbindungen im Internet öffentlich zu machen durch Zugang zu allen Studien, Sitzungsprotokollen und selbst dem Schriftverkehr [2]. Gegenwärtig erstellt die EPA gemeinsam mit dem deutschen Umweltbundesamt sowie BUA ein OECD Hazard Assessment zu PFOA. Dabei übernimmt die EPA den Bereich der Toxikologie.

Resümee

Als eine der Ursachen für den Nachweis von PFOS und PFOA in menschlichem Blut wird der Hausstaub genannt. Allerdings ist hier noch kein abschließendes Urteil möglich. Die Forschung zum Verhalten perfluorierter Verbindungen in der Umwelt, zu Umwandlung und Abbauverhalten sowie zum Vorkommen auch in Gebrauchsgegenständen liefert fast wöchentlich neue Erkenntnisse. Das zeigten gerade auch die vielen in Toronto präsentierten Ergebnisse.

Veranstalter und Teilnehmer waren zufrieden mit dem lebhaften wissenschaftlichen Austausch während des Symposiums. Eine Wiederholung wurde begrüßt.

[1] <http://www.chem.utoronto.ca/symposium/fluoros/welcome.htm>

[2] <http://www.epa.gov/oppt/pfoa> – hier der Verweise auf das 'online docket'