

Überlegungen zur Wirkung und toxikologischen Relevanz von NTP-Luftreinigungsgeräten

H. Heberer, E. Nies, M. Dietschi, A. Möller, W. Pflaumbaum, M. Steinhausen

Zusammenfassung Ein spezieller Typ von Luftreinigungsgeräten erzeugt durch elektrische Entladung zwischen zwei Elektroden ein nichtthermisches Plasma (NTP) mit energiereichen Teilchen, die mit Luftschadstoffen zu gesundheitlich unbedenklichen Produkten abreagieren sollen. Theoretische Überlegungen und publizierte Daten begründen jedoch Zweifel an einer auf diese Weise erzielbaren vollständigen Oxidation organischer Innenraumluft-Verunreinigungen. Die prozessbedingte Entstehung von Ozon ist unvermeidlich und dessen Freisetzung wahrscheinlich. Nach den verfügbaren Informationen ist eine fundierte Gefährdungsbeurteilung im Sinne des deutschen Arbeitsschutzgesetzes und der neuen Gefahrstoffverordnung von 2004 nicht möglich. Der Betrieb solcher Geräte in unmittelbarer Nähe von Personen kann daher nicht empfohlen werden.

Considerations about the efficiency and toxicological implications of NTP air cleaning devices

Abstract By means of electrical discharge between two electrodes a special type of air cleaning devices generates a non-thermal plasma (NTP) consisting of particles of high energy, which are supposed to react with air pollutants to form toxicologically harmless products. Theoretical considerations and literature data justify doubts about attainable complete oxidation of organic indoor air pollutants by this technology. The generation of ozone caused in this process is inevitable and its release probable. According to the information available a sound hazard assessment according to the German Act on Occupational Health and Safety (Arbeitsschutzgesetz) and the new Ordinance on hazardous substances of 2004 is not possible. Therefore, the operation of such devices in direct proximity of persons cannot be recommended.

1 Einleitung

Bei industriellen Abluftströmen sind Art und Konzentration der anfallenden Luftschadstoffe meist bekannt, wodurch ihre Reinigung auf die spezifischen Bedingungen zugeschnitten werden kann. Bei universellen Reinigungsgeräten für die Innenraumluft stellt sich die Situation anders dar: Sie sollen eine Vielzahl unterschiedlichster Stoffe zuverlässig eliminieren, die dabei im Vergleich zu Industrieemissionen in wesentlich geringeren Konzentrationen vorliegen (Größenordnung: ppb bis 1 ppm).

Die Lösung dieses Problems versprechen die Hersteller eines besonderen Luftreinigertyps, der mithilfe reaktiver

Sauerstoffspezies (Reactive oxygen species, ROS) die Ver-nichtung von Schadstoffen durch oxidative Umsetzung zu unbedenklichen Reaktionsprodukten, wie Kohlendioxid und Wasser, gewährleisten soll. Darüber hinaus wird damit geworben, dass solche Geräte Mikroorganismen abtöten und zusätzlich das Wohlbefinden der im Raum befindlichen Personen steigern. Im Handel wird diese Technologie unter verschiedenen Namen vertrieben, wie z. B. Plasmafeld-Ionisator/-Generator, NTP-Generator/-Ionisator oder auch Luft-ionisator.

Im Folgenden soll eine theoretische Beurteilung der Realisierbarkeit der formulierten Ziele aus technischer, toxikologischer und arbeitsmedizinischer Perspektive versucht werden.

1.1 Funktionsweise von NTP-Reaktoren

Die verschiedenen auf dem Markt angebotenen Luftreiniger (nachfolgend als NTP-Reaktoren bezeichnet) bedienen sich einer Technik, die ihren Ursprung im Siemensschen Ozonisator hat: Sie erzeugen ein so genanntes nichtthermisches Plasma (NTP), indem Elektronen mit hoher kinetischer Energie – etwa 3 bis 6 eV entsprechend 290 bis 580 kJ/mol – durch elektrische Entladungsvorgänge zwischen zwei Elektroden freigesetzt und im elektrischen Feld beschleunigt werden (**Bild 1**). Je nach Bauart wird Gleich- oder Wechselspannung permanent oder pulsierend an konzentrische, platten- oder stabförmige Elektroden angelegt. Durch verschiedene Verfahren, z. B. durch Coronatechnik oder durch stille bzw. Barriereentladung, vermeidet man eine Funkenentladung. Die physikalischen Grundlagen des Entstehungsprozesses von NTP in Barriereentladungsreaktoren sind kürzlich von *Chirokov et al.* im Detail dargestellt worden [1].

Ein Ventilationssystem leitet die schadstoffbeladene Luft durch die Reaktionszone zwischen den Elektroden hindurch. Die Energie der Elektronen wird nun zur Aktivierung des in diesem Luftstrom enthaltenen Luftsauerstoffs durch Bildung von ROS genutzt, die in der Lage sein sollen, die im Trägergas vorhandenen Schadstoffe oxidativ zu eliminieren. Einige handelsübliche Geräte sind mit Filtern, Katalysatoren und/oder zusätzlichen Ionenquellen ausgestattet.

So prinzipiell einfach, wie sich diese Methode der Luftreinigung im Hinblick auf Technologie und Wirkung auf den ers-

Prof. Dr. rer. nat. habil. Henning Heberer,

TOXICHEM – UB Industrietoxikologie, Leuna.

Markus Dietschi,

Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich (UGZ), Zürich, Schweiz.

Dr. rer. nat. Angela Möller, Dr. rer. nat. Eberhard Nies,

Dr. rer. nat. Wolfgang Pflaumbaum, Dipl.-Chem. Marco Steinhausen,

Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz – BGIA, Sankt Augustin.

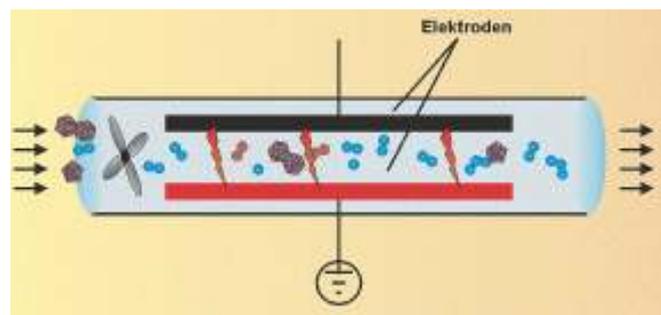


Bild 1. Schematische Darstellung eines NTP-Reaktors.

ten Blick darstellt, so komplex sind jedoch die unterschiedlichen Szenarien, die sich durch die Anwendung eines NTP ergeben. Bei den nachfolgenden Überlegungen sind neben „reiner“ Luft – 78,08% Stickstoff, 20,95% Sauerstoff, 0,93% Argon, 0,03% Kohlendioxid, Spurengase, zuzüglich Wasser in wechselnden Anteilen – und spezifischen Luftverunreinigungen auch die typischen organischen Luftinhaltsstoffe zu berücksichtigen. Diese liegen meist auch in „unbelasteten“ Innenräumen vor. Als Beispiele seien d-Limonen, Camphen, Ethanol, Formaldehyd, Acetaldehyd, Isopren, Styrol, Glykolether oder verschiedene Aromaten genannt.

1.2 NTP-Reaktoren in Innenräumen

Die Betrachtung von NTP-Reaktoren als Luftverbesserer in Innenräumen soll in knapper Form unter drei Teilaspekten erfolgen:

● **Entstehung von Primärprodukten im nichtthermischen Plasma**

Hersteller-Produktbeschreibungen enthalten widersprüchliche Angaben zur Entstehung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) im NTP. Deshalb muss zunächst ein Überblick über die potenziell gebildeten Verbindungen und ihre Entstehung gegeben werden. Es ist also abzuschätzen, ob und welche ROS beim Betrieb in reiner Luft entstehen können. Weiterhin stellt sich die Frage, in welchen Mengen die erzeugten ROS in die Innenraumluft gelangen. Luftverunreinigungen können aber auch durch das NTP direkt angegriffen und in Form von Reaktionsprodukten wieder freigesetzt werden.

● **Reaktionen der gebildeten Sauerstoffspezies mit Fremdstoffen in der Luft**

Da NTP-Reaktoren für den universellen Einsatz zur Beseitigung von nicht erwünschten Luftinhaltsstoffen angeboten werden, ist eine sehr allgemeine Betrachtung der Reaktionswege solcher Fremdstoffe mit den erzeugten ROS nötig. Dies soll immer im Hinblick auf das erwünschte Ziel erfolgen, Luftverunreinigungen mithilfe von NTP-Reaktoren auf unschädliche Art zu beseitigen.

● **Gesundheitliche Aspekte**

Die hier betrachteten NTP-Reaktoren erfüllen nur dann uneingeschränkt ihre Funktion, wenn sie Schadstoffe in der Innenraumluft mit den erzeugten reaktiven Spezies möglichst quantitativ zu harmlosen Substanzen umsetzen. Unstrittig geboten ist die Unterschreitung toxikologischer Wirkungsschwellen, und zwar nicht nur mit Blick auf die Luftschadstoffe und deren Abbauprodukte, sondern auch hinsichtlich der während des Betriebs von Luftreinigungsgeräten unmittelbar entstehenden reaktiven Substanzen.

2 Primärprodukte im nichtthermischen Plasma

2.1 Atomarer Sauerstoff und Ozon

Wie schon angedeutet, arbeiten NTP-Generatoren nach dem Prinzip eines Siemensschen Ozonisators. Dieser spaltet zur Erzeugung von Ozon (O₃) zunächst ein Molekül Disauerstoff (O₂) zu atomarem Sauerstoff (O). Die dafür benötigte hohe Energie (5,16 eV entsprechend ca. 500 kJ/mol [2]) stammt aus den elektrischen Entladungen (siehe Abschn. 1.1). Die einzelnen Sauerstoffatome, die eine extrem reaktive Spezies darstellen, können nun mit einem weiteren Molekül Disauerstoff zu Ozon abreagieren (**Bild 2**). Die zweite Reaktion in Bild 2 begründet die Reaktivität von Ozon, da es in Form der

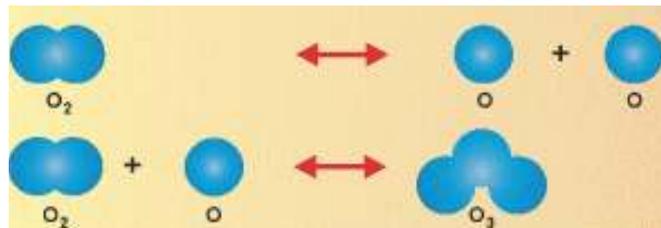


Bild 2. Erzeugung von ROS aus Sauerstoff.

Umkehrung der Bildung sehr leicht als Quelle von atomarem Sauerstoff in Erscheinung tritt.

Obwohl der Energieeintrag in NTP-Reaktoren im Vergleich zu Ozonisatoren deutlich niedriger ist, ist das Entstehen von Ozon aufgrund ihres Arbeitsprinzips unzweifelhaft¹⁾. Über das jeweilige Ausmaß können keine allgemeinen Aussagen gemacht werden; dies hängt von der individuellen Bauart und Leistung des Gerätes ab. Wegen der relativen hohen

Halbwertszeiten einiger reaktiver Spezies.

Spezies	Lebensdauer	Literatur
O	0,1 s	[3]
·OH	1 s	[4]
·OOH	1 min	[4]
O ₂ (¹ Δg)	< 64 min	[5]
O ₂ ⁻	s bis min	[6; 7]
O ₃	1 Monat	[4]
H	extrem kurz	[4]
N	extrem kurz	[4]
NO	1 Tag	[4]
NO ₂	einige Tage	[4]
HNO ₃	einige Tage	[4]

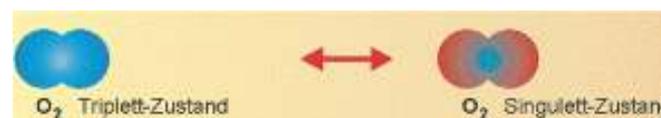


Bild 3. Anregung von Disauerstoff.

Lebensdauer des Ozons (**Tabelle**) ist seine Freisetzung in Bereiche außerhalb der Plasmazone plausibel.

Atomarer Sauerstoff besitzt dagegen – begründet durch seine hohe Reaktivität – eine extrem geringe Halbwertszeit (**Tabelle**). Mit seiner Freisetzung ist daher nicht zu rechnen.

2.2 „Singulett-Sauerstoff“

Oft ist im Zusammenhang mit NTP-Reaktoren von „Singulett-Sauerstoff“ als reaktivem Agens die Rede²⁾. Damit bezeichnet man eine Form des Disauerstoffs, der durch die Aufnahme von Energie in einen reaktiveren Zustand übergegangen ist (**Bild 3**). Obgleich die dafür benötigte Energiemenge (0,98 eV entsprechend 94,3 kJ/mol [2]) nicht allzu groß ist, ist diese Form der Anregung an spezielle Voraussetzungen geknüpft. Auswahlregeln, die durch die theoretische Chemie begründet werden, machen diese Aktivierung ohne

¹⁾ Der Energieeintrag gehorcht einer Boltzmann-Verteilung.

²⁾ Die chemisch korrekte Bezeichnung ist O₂ (¹Δg).

einen „Sensibilisator“ unwahrscheinlich. Unter dem Einfluss starker elektrischer Felder, wie sie in NTP-Reaktoren zu finden sind, herrschen indessen besondere Bedingungen. Ob diese eine Abschwächung der Auswahlregeln bewirken können, ist durch die vorliegende Literatur nicht belegt. Somit bleibt unklar, ob „Singulett-Sauerstoff“ wirklich in nennenswertem Ausmaß gebildet wird.

2.3 Hydroxylradikal ($\cdot\text{OH}$)

Das Hydroxylradikal entsteht durch die Reaktion des atomaren Sauerstoffs mit ubiquitärem Wasser (H_2O , Bild 4) und auch als ein mögliches Produkt aus Ozon und ungesättigten Verbindungen (Abschn. 3.2). Es zeichnet sich durch seine relative Reaktivität bei vergleichsweise hoher Stabilität und der damit verbundenen Lebensdauer von ca. einer Sekunde (Tabelle) aus. Eine – geringfügige – Freisetzung aus dem Reaktionsraum eines NTP-Reaktors ist daher nicht auszuschließen.

2.4 Weitere Intermediate

Bei elektrischen Entladungen freigesetzte Elektronen können eine Reduktion des Disauerstoffs zum Hydroperoxidanion (O_2^-) bewirken. Mit Wasser entsteht das Hydroperoxidradikal ($\cdot\text{OOH}$, Bild 5). Die Spaltung von Wassermolekülen zu Wasserstoffatomen und Hydroxylradikalen ist eine weitere Quelle reaktiver Spezies. Beide können in der Reaktion mit Sauerstoff bzw. Ozon das Hydroperoxidradikal ($\cdot\text{OOH}$, Bild 6) erzeugen.

Luft besteht zu ca. 78 % aus Stickstoff, der darin wie Disauerstoff diatomar als N_2 -Molekül vorliegt. Die Dissoziation von N_2 führt zu atomarem Stickstoff. Sie benötigt jedoch deutlich höhere Energien als die entsprechende Reaktion des O_2 -Moleküls und ist daher in NTP-Reaktoren – wenn überhaupt – nur in sehr untergeordnetem Maße zu erwarten.

2.5 Direkte Reaktionen organischer Luftinhaltsstoffe mit dem nichtthermischen Plasma

Grundsätzlich vermögen elektrische Entladungen in den Entladungsreaktoren direkte Reaktionen der organischen Luftverunreinigungen zu initiieren. Diese können je nach Art durch Elektronenaufnahme in Radikalanionen überführt werden. Damit sind sie aktiviert für Folgereaktionen mit anderen vorhandenen Substanzen, wie z. B. ROS oder andere Luftinhaltsstoffe, oder sie stabilisieren sich durch Fragmentation. Hier gilt Ähnliches wie für direkte Umsetzungen mit ROS: Es ist eine Vielzahl unterschiedlicher Produkte denkbar, im Falle von Fragmentierungen ist sogar eine Erhöhung der Schadstoffkonzentration möglich. Das Ausmaß ist wiederum von Leistung und Beschaffenheit des NTP-Reaktors abhängig und kann ohne tiefer gehende Untersuchungen nicht abgeschätzt werden.

2.6 Exkurs „Luftionen“

Eine spezielle Gruppe von NTP-Reaktoren (Luftionisatoren) verspricht durch die Erzeugung von negativen Ionen eine Steigerung des Wohlbefindens bzw. Förderung der Gesundheit. Ferner wird argumentiert, dass die in der Innenraumluft enthaltenen Aerosolpartikeln durch die elektrische Aufladung Kondensationskeime bilden, die nach ihrer Agglomeration schneller sedimentieren. Dies führt zu einer Verringerung der Feinstaubbelastung, wobei ein nennenswerter Erfolg stark von der Leistung des eingesetzten Gerätes



Bild 4. Entstehung des Hydroxylradikals.

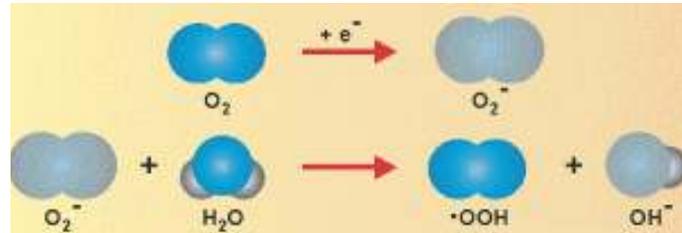


Bild 5. Entstehung des Hydroperoxidanions und seine Reaktion mit Wasser.

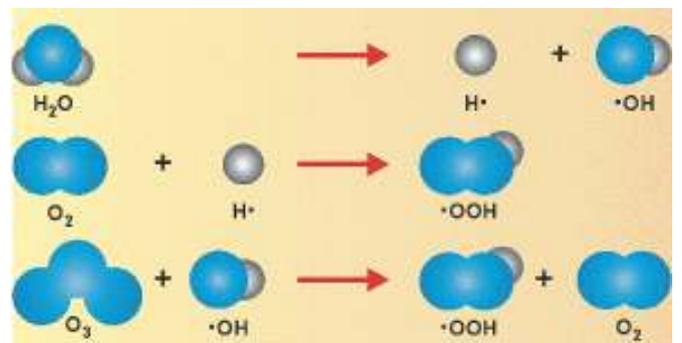


Bild 6. Weitere Entstehungsmöglichkeiten des Hydroperoxidradikals.

und der Raumgröße abhängt. Es liegen jedoch Untersuchungen vor, die einen deutlichen bzw. anhaltenden Effekt in beiden Punkten infrage stellen [6; 8].

Luftionisatoren arbeiten mit einem relativ niedrigen Energieeintrag. Trotzdem existieren bereits Studien, die eine Freisetzung von Ozon auch beim Einsatz dieser Geräte belegen [9]. Unter Arbeitsschutzaspekten scheint eine gesonderte Beurteilung dieser Geräte bzw. ihres Verwendungszwecks nicht geboten. Je nach Energieeintrag gelten für sie die gleichen Überlegungen wie für NTP-Reaktoren.

3 Reaktionen der reaktiven Sauerstoffspezies mit organischen Luftverunreinigungen

3.1 Atomarer Sauerstoff

Atomarer Sauerstoff gehört zu den aggressivsten Oxidationsmitteln. Mit seiner Hilfe wäre eine komplette Umsetzung von organischen Luftschadstoffen (Volatile Organic Compounds, VOC) zu einfachen Verbindungen, wie Kohlendioxid und Wasser, möglich, vorausgesetzt, er stünde in ausreichender Menge zur Verfügung. Heteroatome, wie Schwefel und Stickstoff, die in VOC enthalten sein können, würden dabei unweigerlich zur Bildung von Schwefel- bzw. Stickoxiden führen.

Die Erzeugung großer Mengen atomaren Sauerstoffs ist andererseits in NTP-Reaktoren wegen des dann ebenfalls in großen Mengen anfallenden Ozons (Bild 2) nicht gewollt [10]. Kleine Konzentrationen dürften sich wegen des enormen Überschusses an Disauerstoff im Vergleich zu möglichen Luftverunreinigungen (21 % O_2 gegenüber < 1 ppm

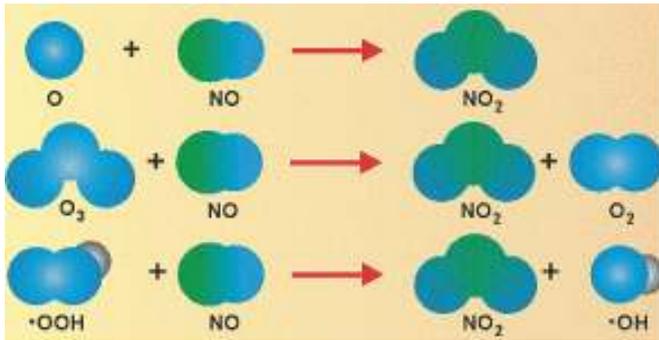


Bild 7. Reaktionen von Stickstoffmonoxid.

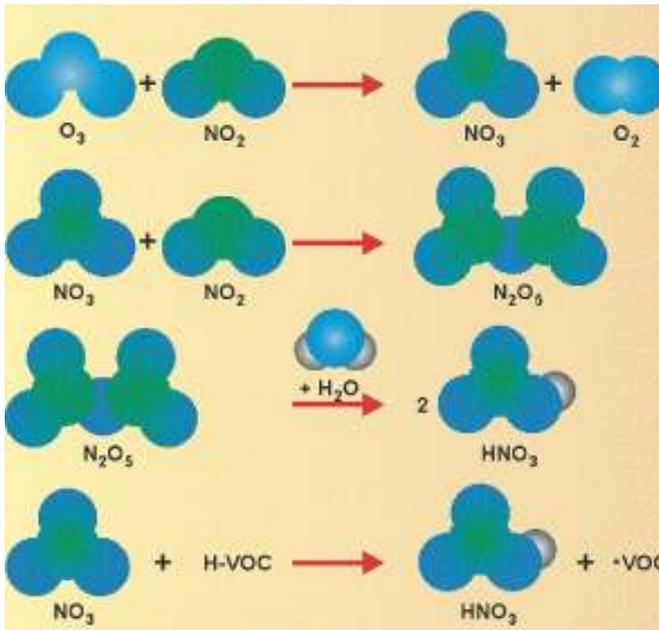


Bild 8. Weitere Reaktionen von Stickstoffverbindungen.

Luftverunreinigungen) weit überwiegend mit atomarem Sauerstoff zu Ozon umsetzen. Somit können Luftschadstoffe durch direkte Reaktion mit atomarem Sauerstoff allenfalls zu teiloxidierten Produkten zersetzt werden. Dies führt in unspezifischen Umsetzungen zu neuen Verbindungen.

3.2 Ozon

Reaktionen von Ozon mit organischen Verbindungen sind in der Literatur zahlreich beschrieben. In der Synthese findet Ozon z. T. deshalb Verwendung, weil es sich für selektive Umsetzungen in Form der so genannten Ozonolyse eignet. Dies bedeutet, dass sich mithilfe von Ozon gezielt bestimmte funktionelle Gruppen an organischen Molekülen verändern lassen, ohne den Rest des Moleküls anzugreifen. Verlaufen die Reaktionen mit Ozon unkontrolliert (wie in einem NTP-Reaktor), so werden ebenfalls bevorzugt diese funktionellen Gruppen angegriffen. Aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen beispielsweise über den Weg von Ozoniden oder Criegee-Intermediaten – z. T. unter Spaltung des Ausgangsmoleküls – unspezifisch verschiedene Verbindungsgruppen wie Carbonsäuren, Aldehyde, Ketone und Hydroperoxide. Hydroperoxide des Typs $R_2C=CR-OOH$ (aus einem Criegee-Intermediat) zersetzen sich wiederum unter

Freisetzung der ROS Hydroxylradikal [2]. Es ist nicht damit zu rechnen, dass bei Ozonkonzentrationen im niedrigen ppm- bis hohen ppb-Bereich eine quantitative Umsetzung von organischen Luftschadstoffen zu CO_2 und H_2O erfolgt [11].

3.3 „Singulett-Sauerstoff“

Sollte „Singulett-Sauerstoff“ in relevanten Mengen gebildet werden, erscheint er als Luftreiniger ebenfalls nur bedingt geeignet. Bezeichnenderweise findet auch er in der präparativen Chemie nicht als universelles, sondern als selektives Oxidationsmittel zur gezielten Modifikation von ungesättigten Verbindungen Verwendung. Im NTP sind entsprechende Reaktionsprodukte zu erwarten, z. B. Peroxoverbindungen, eventuell gefolgt von Umlagerungen. Dies steht im Widerspruch zum angestrebten vollständigen Abbau von unterschiedlichsten Luftschadstoffen.

3.4 Hydroxylradikal

Von den übrigen ROS ist das Hydroxylradikal ($\cdot OH$) am bedeutendsten. Es ist sehr reaktiv und greift organische Luftschadstoffe, wie ungesättigte Verbindungen, Aromaten oder Aldehyde, an [12]. Daher ist eine große Palette an Produkten zu erwarten (Alkylradikale $R\cdot$, Alkoxiradikale $RO\cdot$, Alkylperoxide $ROO\cdot$). Ein weitergehender bzw. vollständiger Abbau der Primärprodukte ist wegen der geringen Quantitäten und dem weitgehenden Fehlen fotochemischer Folgereaktionen in Innenräumen unwahrscheinlich.

3.5 Stickstoffverbindungen

Die Bildung von Stickoxiden aus Luftstickstoff durch NTP-Reaktoren ist, wie oben schon angedeutet, in nennenswerten Mengen nicht zu erwarten. Jedoch sind in Innenräumen als Folge einer Angleichung an die Außenluft-Konzentrationen bis zu durchschnittlich 100 ppb Stickstoffmonoxid (NO) möglich [13]. Insofern muss auch die Entstehung von Stickstoffdioxid (NO_2) aus NO und atomarem Sauerstoff, Ozon oder dem Hydroperoxid ($\cdot OOH$) angenommen werden (Bild 7). In der letzten Reaktion in Bild 7 wird mit dem Hydroxylradikal wiederum eine ROS erzeugt. Weitere Folgeprodukte sind dann Stickstofftrioxid (NO_3) und Distickstoffpentoxid (N_2O_5), aus denen mit Wasser (aus der Luftfeuchte) bzw. mit VOC Salpetersäure entstehen kann (Bild 8).

4 Gesundheitliche Aspekte

4.1 Ozon

Die Diskussion über die gesundheitlichen Effekte des Ozons und „sichere“ Expositionskonzentrationen hält unvermindert an. Daher kann auf die einschlägige Literatur zur Toxizität dieser Verbindung verwiesen werden [10; 14 bis 17]. Die 33. Verordnung zur Durchführung des deutschen Bundes-Immissionsschutzgesetzes [18] strebt zum Schutz der menschlichen Gesundheit vor bodennahem Ozon einen Zielwert von $120 \mu g/m^3$ als höchsten 8-Stunden-Mittelwert während eines Tages bei 25 zugelassenen Überschreitungen im Kalenderjahr an. Die Informations- und die Alarmschwelle für bodennahes Ozon betragen 180 bzw. $240 \mu g/m^3$ als 1-Stunden-Mittelwert. Noch strenger ist die Luftreinhalte-Verordnung (LRV) der Schweiz: Sie schreibt vor, dass $120 \mu g/m^3$ als 1-Stunden-Mittelwert höchstens einmal pro Jahr überschritten werden dürfen [19].

Der nach TRGS 900 in Deutschland bis Ende 2004 gültige Arbeitsplatz-Luftgrenzwert für Ozon war in Anlehnung an einen älteren MAK-Wert der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), die so genannte MAK-Kommission, auf $0,2 \text{ mg/m}^3$ festgesetzt worden. Bereits 1995 hatte die MAK-Kommission ihrerseits jedoch diesen MAK-Wert wegen unklarer Wirkschwelle und des Verdachts auf Kanzerogenität ausgesetzt [14]. Schon allein aus diesem Grund ist es fragwürdig, in genutzten Innenräumen eine Ozonquelle zu installieren. Von der Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft in Modellräumen durchgeführte Konzentrationsmessungen während des Betriebes von NTP-Reaktoren unterschiedlicher Fabrikate ergaben Überschreitungen des damaligen Arbeitsplatz-Luftgrenzwertes von $0,2 \text{ mg/m}^3$ in der Nähe der Ausblasöffnung [20]. Die genauen Versuchsbedingungen und Messergebnisse sollen demnächst an dieser Stelle veröffentlicht werden.

4.2 Stickstoffverbindungen

Wegen des Verdachts auf eine krebserzeugende Wirkung wurde der MAK-Wert für Stickstoffdioxid ähnlich wie derjenige für Ozon durch die DFG-Senatskommission ausgesetzt. Der Schweizer Immissionsgrenzwert für NO_2 , der als 24-Stunden-Mittelwert höchstens einmal pro Jahr überschritten werden darf, beträgt $80 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ [19]. Die Kommission Innenraumlufthygiene des deutschen Umweltbundesamtes (UBA) hat für NO_2 Richtwerte in der Innenraumluft als Kurzzeitwert (RW II K) mit $350 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (0,5 Stunden) und als Langzeitwert (RW II L) mit $60 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (Mittelwert über eine Woche) ausgewiesen. Der Richtwert II stellt die Konzentration eines Stoffes dar, bei deren Erreichen bzw. Überschreiten unverzüglich Handlungsbedarf besteht, da diese Konzentrationen geeignet sind, insbesondere für empfindliche Personen bei Daueraufenthalt in den Räumen eine gesundheitliche Gefährdung darzustellen [21]. Allein durch den Eintrag aus der Außenluft werden diese Werte aber oftmals überschritten, so dass weitere Emittenten vermieden werden sollten. Erhebliche Konzentrationen an Stickstoffmonoxid sind aufgrund der oxidativen Bedingungen in Räumen, in denen NTP-Reaktoren betrieben werden, nicht zu erwarten, sofern die Richtwerte für NO_2 eingehalten werden. Für die Risikobewertung einer Inhalation von Salpetersäure (HNO_3) im niedrigen ppb-Bereich liegen keine geeigneten Studien vor.

4.3 Abbauprodukte von Luftinhaltsstoffen

Wie ausführlich begründet, sind die Reaktionsprodukte von organischen Luftinhaltsstoffen mit Ozon, „Singulett-Sauerstoff“ oder dem Hydroxylradikal keinesfalls ausschließlich CO_2 und H_2O . Vielmehr wird ein Cocktail neuer Stoffe generiert, wie z. B. Aldehyde oder organische Radikalverbindungen, deren Reizwirkung hinlänglich bekannt ist. Im Falle einer Spaltung des Ausgangsmoleküls kann daraus sogar eine Erhöhung der Teilchenkonzentrationen resultieren.

Versuche mit vergleichsweise hohen Konzentrationen von Modellschadstoffen (mindestens 15 ppm) in NTP-Reaktoren ergaben eine große Bandbreite von unvollständig abgebauten Reaktionsprodukten. Nachgewiesen wurden – je nach Ausgangssubstanz – u. a. Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Aldehyde sowie organische bzw. anorganische Säuren

[22 bis 25]. Ein Reaktor mit konzentrischer Elektrodenanordnung wandelte 160 ppm Trichlorethylen zu einem Produktgemisch um, das Dichloracetylchlorid, Phosgen und Chlorwasserstoff enthielt [26]. Es würde zu weit führen, hier grundlegende Ausführungen zur Toxikologie von Einzelprodukten anzuschließen, zumal die emittierten Mengen entsprechend der niedrigen Ausgangskonzentrationen an Innenraumluft-Kontaminanten im Normalfall gering sein dürften.

Synergistische gesundheitsgefährdende Effekte dieser unterschiedlichen Verbindungen sind nicht abzuschätzen und daher auch nicht völlig auszuschließen. In diesem Zusammenhang sei auf eine Studie mit Probanden hingewiesen, die in einer Expositions-kammer Konzentrationen an Ozon von ca. $0,05 \text{ mg/m}^3$ und Formaldehyd von ca. $0,1 \text{ mg/m}^3$ ausgesetzt waren. Die dabei beschriebenen Reizeffekte wurden einer Kombinationswirkung von beiden Stoffen zugeschrieben, die bei separater Exposition nicht beobachtet werden konnten. Ein Hauptteil des Formaldehyds entstand interessanterweise durch die Ozonolyse raumimmanenter Schadstoffemissionen [27].

5 Fazit

Die Idee, Sauerstoff zur gesundheits- und umweltverträglichen Beseitigung organischer Innenraum-Luftverunreinigungen zu nutzen, scheint auf den ersten Blick sinnvoll und vielversprechend. Jedoch wäre von den im nicht thermischen Plasma gebildeten Spezies vermutlich allein atomarer Sauerstoff geeignet, dieses ehrgeizige Ziel zu erreichen. Diesen in hohen Konzentrationen herzustellen, würde aber die Bildung immenser Ozonmengen durch nachfolgende Reaktion mit molekularem Sauerstoff nach sich ziehen, da das Verhältnis seiner konkurrierenden Reaktionspartner O_2 und VOC größer als 210 000 : 1 (nämlich 21 % O_2 gegenüber $< 1 \text{ ppm VOC}$) ist. Somit wäre Ozon als Hauptprodukt unvermeidlich. Hinzu käme, dass in VOC enthaltene Heteroatome, wie Stickstoff oder Schwefel, als Oxide freigesetzt würden.

In der Industrie werden Anlagen zur Dekontamination von Abluft betrieben, die mithilfe der NTP-Technik Schadstoffkonzentrationen aus einem hohen ppm-Bereich lediglich unter die Emissionsgrenzwerte zurückführen. Sie werden jedoch regelhaft in Verbindung mit Filtern und Katalysatoren eingesetzt.

Nach Auswertung aller vorliegenden Fakten kann gefolgert werden, dass die Anpassung von NTP-Reaktoren an die Erfordernisse der Reinigung von schwach kontaminierter Innenraumluft nicht ohne Weiteres möglich ist. Ein hoher Energieeintrag in das System führt zu inakzeptablen ROS-Konzentrationen, ein geringer dagegen nur zu teiloxidierten Produkten, die als Reizstoffe mitunter wirksamer sind als ihre Präkursoren. Trotzdem ist für den zweiten Fall ebenfalls mit der Freisetzung von ROS – speziell Ozon – zu rechnen. Diese auf theoretische Überlegungen gestützte Prognose konnte durch unabhängige orientierende Messungen bestätigt werden.

Unsere Erfahrungen nach sind die Informationen der Hersteller von NTP-Reaktoren für Innenräume bezüglich der tatsächlichen Luftreinigungskapazität (einschließlich Desodorierung und Abtöten von Mikroorganismen) und möglicher Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit unzu-

reichend. Vereinzelt wird auf die Einhaltung des in Deutschland nicht mehr gültigen Ozon-MAK-Wertes verwiesen, jedoch liegen keine validen Dokumentationen von neutralen Instituten vor. Aussagekräftige Veröffentlichungen, die unter realen Innenraumluftbedingungen mögliche Reaktionsprodukte identifizieren und quantifizieren, sind uns trotz intensiver Bemühungen nicht zur Kenntnis gekommen. Somit

ist keine fundierte Gefährdungsbeurteilung im Sinne des deutschen Arbeitsschutzgesetzes und der neuen Gefahrstoffverordnung möglich. Der Einsatz von NTP-Reaktoren kann demzufolge nicht empfohlen werden. Insbesondere ist vor dem Betrieb in Räumen zu warnen, in denen sich Menschen aufhalten.

Literatur

- [1] Chirokov, A.; Gutsol, A.; Fridman, A.: Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges. *Pure Appl. Chem.* 77 (2005), S. 487-495.
- [2] Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts Jr., J. N.: *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. San Diego: Academic Press 2000.
- [3] Rafflenbeul, R.: Chancen und Grenzen der nichtthermischen Plasmatechnologie zur Abluftreinigung. Vortragsmanuskript, VDI-Kolloquium, 14.-16.09.1999, Mannheim.
- [4] Hollemann A. F.; Wiberg, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter 1995.
- [5] Wilkinson, F.; Helman, W. P.; Ross, A. B.: Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. An expanded and revised compilation. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 24 (1995), S. 663-1021.
- [6] Dolezalek, H.: Remarks on the physics of atmospheric ions (natural and artificial). *Int. J. Biometeorol.* 29 (1985), S. 211-221.
- [7] Sulman, F. G.; Levy, D.; Lunkan, L.; Pfeifer, Y.; Tal, E.: Absence of harmful effects of protracted negative air ionisation. *Int. J. Biometeorol.* 22 (1978), S. 53-58.
- [8] Reiter, R.: *Phenomena in atmospheric and environmental electricity*. Chap. 2; Chap. 7. Amsterdam: Elsevier 1992.
- [9] Keim- und Luftschadstoffemissionen einer Sauenzuchtanlage. Hrsg.: Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie. www.umwelt.sachsen.de/de/wu/umwelt/lfug/lfug-internet/documents/Messbericht_Luftionisation.pdf
- [10] Blome, H.; Smola, T.: Ozon und Arbeitsschutz. Teil 1 und 2. Gefahrstoffe – Reinhalt. *Luft* 56 (1996), S. 231-237; S. 269-273.
- [11] Ozone generators that are sold as air cleaners: an assessment of effectiveness and health consequences. Hrsg.: U. S. Environmental Protection Agency. www.epa.gov/iaq/pubs/images/ozone_generator.pdf
- [12] Weschler, C. J.; Shields, H. C.: Measurements of the hydroxyl radical in a manipulated but realistic indoor environment. *Environm. Sci. Technol.* 31 (1997), S. 3719-3722.
- [13] Weschler, C. J.; Shields, H. C.; Naik, D. V.: Indoor chemistry involving O₃, NO and NO₂ as evidenced by 14 months of measurements at a site in southern California. *Environm. Sci. Technol.* 28 (1994), S. 2120-2132.
- [14] Ozon. In: Greim, H. (Hrsg.): *Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten*. Weinheim: Wiley-VCH 1972 – Losebl.-Ausg.
- [15] Bock, K. W.; Degen, G. H.; Foth, H.; Kahl, R.; Kappus, H.; Neumann, H. G.; Oesch, F.; Schulte-Hermann, R.: Ozon. Stellungnahme der Beratungskommission der Sektion Toxikologie der DGPT. DGPT-Forum Nr. 22 (1998), S. 19-25.
- [16] Weisel, C. P.; Cody, R. P.; Georgopoulos, P. G.; Purushothaman, V.; Weiss, S. H.; Bielory, L.; Gregory, P.; Stern, A. H.: Concepts in developing health-based indicators for ozone. *Int. Arch. Occup. Environm. Health* 75 (2002), S. 415-422.
- [17] Cotgreave, I. A.: Absorption and metabolic fate of ozone – the molecular basis of ozone-induced toxicity. *Scand. J. Work Environm. Health* 22 Suppl. 3 (1996), S. 15-26.
- [18] Dreiunddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung zur Verminderung von Sommersmog, Versauerung und Nährstoffeinträgen – 33. BImSchV). *BGBI. I* (2004), S. 1612.
- [19] Luftreinhalte-Verordnung der Schweiz vom 16. Dezember 1985 (LRV). www.admin.ch/ch/d/sr/c814_318_142_1.html
- [20] Servicecenter Arbeits- und Gesundheitsschutz (SAS) der Bau-berufsgenossenschaft Rheinland und Westfalen: Jahresbericht 2003/2004. Wuppertal (2004), S. 77-80.
- [21] Englert, N. für die Innenraumluftkommission des Umweltbundesamtes: Richtwerte für die Innenraumluft: Stickstoffdioxid. *Bundesgesundheitsbl.* 41 (1998), S. 9-12.
- [22] Chang, M. B.; Balbach, J. H.; Rood, M. J.; Kushner, M. J.: Removal of SO₂ from gas streams using a dielectric barrier discharge and combined plasma photolysis. *J. Appl. Phys.* 69 (1991), S. 4409-4417.
- [23] Okubo, M.; Kuroki, T.; Kametaka, H.; Yamamoto, T.: Odor control using the AC barrier-type plasma reactors. *IEEE Trans. Ind. Appl.* 37 (2001), S. 1447-1455.
- [24] Sjöberg, A.; Teich, T. H.; Heinzle, E.; Hungerbühler, K.: Oxidation products of toluene in a dielectric barrier plasma reactor. *J. Adv. Oxid. Technol.* 4 (1999), S. 319-327.
- [25] Snyder, H. R.; Anderson, G. K.: Effect of air and oxygen content on the dielectric barrier discharge decomposition of chlorobenzene. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 26 (1998), S. 1695-1699.
- [26] Hsiao, M. C.; Merritt, B. T.; Penetrante, B. M.; Vogtlin, G. E.; Wallman, P. H.: Plasma-assisted decomposition of methanol and trichloroethylene in atmospheric pressure air streams by electrical discharge processing. *J. Appl. Phys.* 78 (1995), S. 3451-3456.
- [27] Wolkoff, P.; Johnsen, C. R.; Franck, C.; Wilhardt, P.; Albrechtson, O.: A study of human reactions to office machines in a climate chamber. *J. Exp. Anal. Environm. Epidemiol. Suppl.* 1 (1992), S. 71-96.