



## Volatile polyfluorierte Verbindungen in Innenraumluf

Vera Langer ([vera.langer@gkss.de](mailto:vera.langer@gkss.de)), Annekatriin Dreyer ([annekatrin.dreyer@gkss.de](mailto:annekatrin.dreyer@gkss.de)), Ralf Ebinghaus ([ralf.ebinghaus@gkss.de](mailto:ralf.ebinghaus@gkss.de))

### Abstract

Innenraumlufkonzentrationen von fünfzehn volatilen poly- und perfluorierten Verbindungen (PFC) [fünf Fluortelomeralkohole (FTOH), drei Fluortelomeracrylate (FTA), drei Perfluorsulfonamide (FASA) und drei Perfluorsulfonamidoethanole (FASE)] wurden in Wohnhäusern, Büros und verschiedenen Geschäften bestimmt. Die Luftproben wurden mit Passivsammlern bestehend aus XAD-4 imprägnierten Polyurethanschaum (PUF) Scheiben in einem Stahlgehäuse genommen. Die PUF-Scheiben wurden mittels Wirbelschicht extrahiert (Aceton/ Methyl-*tert*-butylether 1:1). Die Detektion der Zielanalyte erfolgte mit Gaschromatographie – Massenspektrometrie (GC-MS). Ermittelte PFC-Summenkonzentrationen lagen zwischen  $8 \text{ ng m}^{-3}$  und  $460 \text{ ng m}^{-3}$ . Analytenkonzentrationen lagen zwischen  $40 \text{ pg m}^{-3}$  (6:2 FTA) und  $200 \text{ ng m}^{-3}$  (8:2 FTOH). Signifikant erhöhte Gesamt- und Analytenkonzentrationen wurden in zwei Outdoorläden, einem Möbelladen und einem Teppichladen nachgewiesen. Diese Studie zeigt, dass Innenräume signifikante Quellen von PFC darstellen können.

### Einleitung

In den letzten Jahren wurde die globale Kontamination verschiedener Umweltmedien mit poly- und perfluorierten Verbindungen (PFC) nachgewiesen (Giesy & Kannan 2001; Yamashita et al. 2005; Stock et al. 2007). PFC sind eine Gruppe moderner anthropogener Schadstoffe. Sie bestehen aus einer unpolaren, per- oder polyfluorierten Kohlenstoffkette, die meist zwischen vier und 12 Kohlenstoffatomen lang ist, sowie einem funktionalem Rest (Carboxyl-, Sulfon-, Hydroxyl-, Sulfonamid-, Acryl- oder Alkohol-Gruppe). PFC sind neutral, positiv oder negativ geladen. Durch die unpolare Kette und den polaren Rest sind PFC amphiphil und werden daher als Tenside, wasser- und schmutzabweisende Oberflächenbeschichtungsmittel für Bekleidung, Küchenutensilien oder Schuhe verwendet. Andere Anwendungsgebiete beinhalten Feuerlöschschäume, Lederbehandlungsmittel, Teppichsprays, Papierveredelung, Zusatzmittel in der Polymerisation oder in hydraulischen Flüssigkeiten (Kissa 2001; Giesy & Kannan 2002; Hekster 2002; Dinglasan- Panlilio et al. 2006; Jensen et al. 2008; Paul et al. 2009). Durch die sehr starke Bindung zwischen den Fluor- und Kohlenstoffatomen der Kette ( $460 \text{ kJ/mol}$ ) (Kissa 2001) sind perfluorierte Substanzen wie Perfluorsulfonate (PFSA) und Perfluorcarboxylate (PFCA) resistent gegen UV-Strahlung, chemischen Abbau sowie metabolische Prozesse (Schultz et al. 2003). Im Gegensatz dazu können neutrale polyfluorierte

Verbindungen wie Fluortelomeralkohole (FTOH) metabolisch und atmosphärisch transformiert werden (Lange 2002; Ellis et al. 2003; D'eon et al. 2006). Die Produkte der Abbaureaktionen sind jedoch die persistenten PFCA und PFSA (Ellis et al. 2003; Dinglasan et al. 2004). Im Gegensatz zu den perfluorierten Säuren sind neutrale PFC durch hohe Dampfdrücke und geringe Wasserlöslichkeiten charakterisiert und befinden sich daher meist in der Atmosphäre. Obwohl neutrale PFC selbst nicht oder nur gering toxisch sind, sind sie dennoch umweltrelevant, da ihre Abbauprodukte persistent und bioakkumulierend sind und über karzinogene und endokrine Wirkungsweisen verfügen (Giesy & Kannan 2002; USEPA 2002; Ladics et al. 2005, Conder et al. 2008). Da nur langkettige PFC bioakkumulieren, werden seit einiger Zeit vermehrt kürzerkettige PFC als „Ersatz“-PFC (C = 4, 6) eingesetzt (Renner 2006). Im Jahr 2006 wurde ein „Perfluoroktanat (PFOA), Perfluorsulfonat (PFOS) und Fluortelomer Stewardship Programm“ von der US-amerikanischen Umweltbehörde (USEPA) und acht weltweiten PFC-Produzenten gestartet, um die globale Eliminierung langkettiger PFC aus der Industrie voranzutreiben (USEPA 2008). 2009 wurde das C8-kettige PFOS in den Anhang B der Stockholm Konvention aufgenommen (COP4 2009). Neutrale PFC haben eine atmosphärische Lebensdauer von etwa 20 – 40 Tagen (Ellis et al. 2004; D'Eon et al. 2006), lang genug, um einen weiträumigen atmosphärischen Transport zu gewährleisten. Somit spielen nicht nur persistente ionische, sondern auch kurzlebige, neutrale PFC eine wichtige Rolle für die globale Verbreitung und den Verbleib von PFC in der Umwelt (Ellis et al. 2004; Wallington et al. 2006).

### Ziel und Methode

Ziel dieser Studie war die Bestimmung von Innenraumlufkonzentrationen volatiler PFC in Geschäften und Gebäuden, die in der Literatur als potentielle Emissionsquellen für PFC genannt wurden (Kissa 2001; Prevedouros et al. 2006; Jensen et al. 2008; Paul et al. 2009). Publierte Messergebnisse beschränken sich derzeit auf PFC-Konzentrationen in Innenraumluf von Wohnhäusern, Laboren und Bibliotheken (Jahnke et al. 2007; Shoeib et al. 2008). Beprobte wurden in der vorliegenden Studie zwei Wohnhäuser, zwei Büros sowie acht Geschäfte (zwei Outdoorläden, zwei Möbelläden, ein Galvanotechnikbetrieb, ein Beschichtungsservice, eine Autolackiererei, ein Teppichladen). Zielanalyte waren fünfzehn neutrale PFC. Die Probenahme erfolgte mit Passivsammlern. Die Analyte aus der Luft wurden auf XAD-4 imprägnierten Polyurethanschaum (PUF) Scheiben ge-

sammelt, welche in einem Edelstahlgehäuse befestigt waren. Je zwei Passivsammler wurden für 14 Tage parallel aufgehängt (Abbildung 1). Die PUF-Scheiben wurden mittels Wirbelschicht mit Methyl *tert*-butyl Ether (MTBE) und Aceton (1:1, v:v) als Lösungsmittel extrahiert. Anschließend wurden die Analyte mit Gaschromatographie – Massenspektrometrie im Selective Ion Monitoring Modus (SIM) bei Positiver Chemischer Ionisierung (PCI) detektiert.



Abb. 1: Passivsammler in einer Probenahmebox

## Ergebnisse und Diskussion

Die ermittelten PFC - Summenkonzentrationen in allen Probenahmeboxen lagen zwischen 8 ng m<sup>-3</sup> (Autolackiererei) und 460 ng m<sup>-3</sup> (Outdoorladen 1) (Abbildungen 2 und 3).

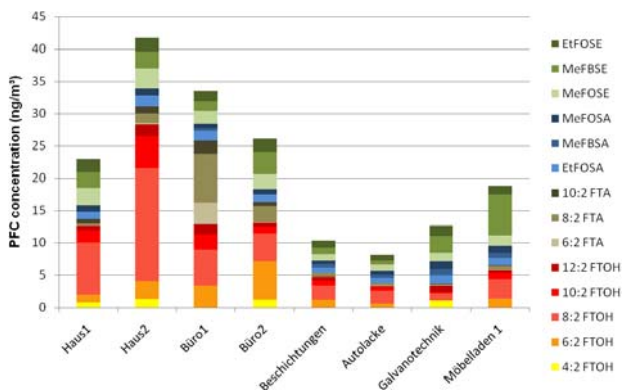


Abb. 2: (→ [Grafik vergrößern](#)) PFC Innenraumluftkonzentrationen (niedrig-konzentriert)

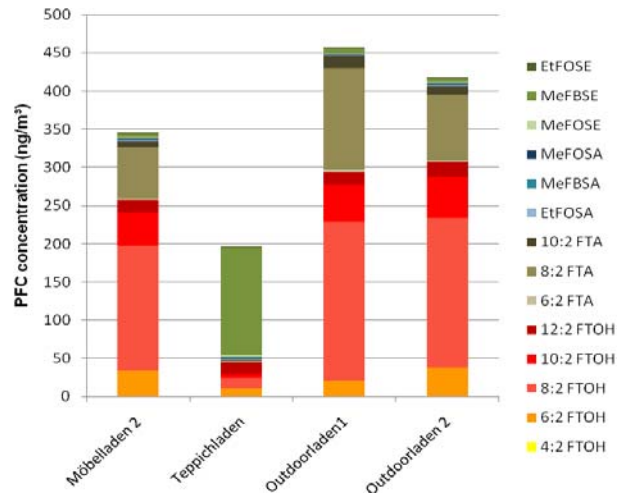


Abb. 3: (→ [Grafik vergrößern](#)) PFC Innenraumluftkonzentrationen (hochkonzentriert)

Die Konzentrationen einzelner Analyten lagen zwischen 40 pg m<sup>-3</sup> (6:2 FTA, Wohnhaus 1) und 200 ng m<sup>-3</sup> (8:2 FTOH, Outdoorladen 1). Insgesamt waren Fluortelomeralkohole die dominierende Analytengruppe in den meisten Luftproben. Dies deckt sich mit bisherigen Beobachtungen von PFC in Innenraum- und Außenluft (Jahnke et al. 2007; Shoeib et al. 2008; Dreyer et al. 2009). Vier Probenahmeboxen (ein Möbelhaus, ein Teppichladen, beide Outdoorläden) waren um ein Vielfaches höher mit PFC belastet ( PFC = 200 – 460 ng m<sup>-3</sup>) als die übrigen Orte (PFC = 8 - 50 ng m<sup>-3</sup>). Dies könnte auf die verstärkte Anwendung von bestimmten PFC in speziellen Endprodukten hinweisen. Im Teppichladen konnte eine sehr hohe Konzentration von MeFBSE nachgewiesen werden (140 ng m<sup>-3</sup>). Diese kurzkettige Substanz könnte als ein Ersatzprodukt für längerkettige Perfluorsulfonamidoethanole in Teppichbehandlungsmitteln eingesetzt worden sein. Der potentielle Wechsel zu kurzkettigen PFC ließ sich jedoch in keiner weiteren Probenahmebox dieser Studie beobachten. Aufgrund der geringen Anzahl der publizierten PFC-Innenraumluftmessungen lässt sich nur ein vager Vergleich zu bisherigen Messungen ziehen. Die in dieser Studie ermittelten PFC-Gesamt/Summenkonzentrationen an den gering belasteten Standorten sind vergleichbar mit publizierten Werten aus Wohnhäusern (Shoeib et al. 2008). Die Konzentrationen einzelner PFC an den hochbelasteten Standorten dieser Studie (z.B. FTOH in den Outdoorläden) waren bis zu fünfzigfach höher als bisherig nachgewiesene PFC-Innenraumluftkonzentrationen (Barber et al. 2007; Shoeib et al. 2008). Die PFC-Innenraumluftkonzentrationen an allen Probenahmeboxen der vorliegenden Studie lagen mehrere Größenordnungen über publizierten individuellen Außenluftkonzentrationen : 1 pg m<sup>-3</sup> (marine Hintergrundkonzentrationen) bis 120 pg m<sup>-3</sup> (urbane Regionen; Shoeib et al. 2006; Barber et al. 2007; Jahnke et al. 2007; Dreyer et al. 2009).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in allen Büros, Wohnhäusern und Geschäften, die in dieser Studie beprobt wurden, fast ausnahmslos alle Zielanalyte in z.T. sehr hohen Konzentrationen nachgewiesen wurden. Zukünftig sollte die Datenmenge bezüglich der Verbreitung von PFC in Innenraumluft gesteigert werden. So könnten beispielsweise Zusammenhänge zwischen bestimmten Produkten und Konzentrationspeaks in Innenraumluft nachgewiesen werden oder punktuelle Innenraumluftquellen mit respektiven Außenluftbelastungen verglichen werden. Untersuchungen zu Gesundheitsrisiken von Arbeitnehmern durch PFC – Innenraumluftbelastungen am Arbeitsplatz könnten durchgeführt werden. Insgesamt bleiben viele Unklarheiten, die nur durch umfangreiche Forschung beseitigt werden können.

## Danksagung

Unser Dank gilt allen Personen, in deren Geschäften, Büros und Wohnhäusern wir freundlicherweise Proben nehmen durften.

## Literatur

- Barber, J. L.; Berger, U. et al. Journal of Environmental Monitoring **2007**, 9, 530-541.
- Conder, J.M.; Hoke, R.A. et al. Environmental Science & Technology **2008**, 40, 995-1003.
- COP4, Press release COP4, Geneva, 9<sup>th</sup> May **2009**.
- D'Eon, J. C. Hurley, M.D. et al. Environmental Science & Technology **2006**, 40, 1862-1868.
- Dinglasan-Panlilio, M. J. A. and Mabury, S.A: Environmental Science & Technology **2006**, 40, 1447-1453.
- Dinglasan, M. J. A.; Ye, Y.; et al. Environmental Science & Technology **2004**, 38, 2857-2864.
- Dreyer A.; Matthias, V. et al. Environmental Science & Technology **2009**, 43, 4029-4036.
- Ellis, D. A.; Martin, J. W. et al. Environmental Science & Technology **2004**, 38, 3316-3321.
- Ellis, D. A.; Martin, J. W.; et al. Environmental Science & Technology **2003**, 37, 3816-3820.
- Giesy, J. P. and Kannan, K. Environmental Science & Technology **2001**, 35, 1339-1342.
- Giesy, J. P. and Kannan, K. Environmental Science & Technology **2002**, 36, 146A-152A.
- Hekster, F. M. "Perfluoroalkylated substances," University of Amsterdam, **2002**.
- Jahnke, A.; Berger, U. et al. Environmental Science & Technology **2007**, 41, 3055-3061.
- Jensen, A. A.; Poulsen, P.B. et al. Survey of Chemical Substances in Consumer Products **2008**, 99.
- Kissa, E. Fluorinated surfactants and repellents. Second Edition revised and expanded. New York, Marcel Dekker **2001**.
- Ladics, G. S.; Stadler, J.C. et al. Drug and Chemical Toxicology **2005**, 28, 135-158.

- Lange, C. C. "Biodegradation screen study for telomer type alcohols", U.S. EPA Public Docket AR-226-0555 **2002**.
- Paul, A. G.; K. C. Jones, et al. Environmental Science & Technology **2009**, 43, 386-392.
- Prevedouros, K.; Cousins, I. T. et al. Environmental Science & Technology **2006**, 40, 32-44.
- Renner, R. Environmental Science & Technology **2006**, 40, 12A-13A.
- Schultz, M. M.; D. F. Barofsky, et al. Environmental Engineering Science **2003**, 20, 487-501.
- Shoeib, M.; T. Harner, et al. Analytical Chemistry **2008**, 80, 675-682.
- Stock, N. L.; Furdui, V. I.; Muir, D. C. G.; Mabury, S. A. Environmental Science & Technology **2007**, 41, 3529-3536.
- USEPA, US Environmental Protection Agency, Revised draft: Hazard assessment of pefluorooctanoic acid and its salts, **2002**.
- USEPA, US Environmental Protection Agency "2010/2015 Stewardship Program Homepage." from <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html> **2008**.
- Wallington, T. J.; Hurley, M.D. et al. Environmental Science & Technology **2006**, 40, 924-930.
- Yamashita, N.; Kannan, K.; et al. Marine Pollution Bulletin **2005**, 52, 658-668.

## Korrespondenzadresse:

Vera Langer  
GKSS Forschungszentrum  
Institut für Küstenforschung  
Abteilung Umweltchemie  
Max-Planck-Str. 1  
21502 Geesthacht

Tel.: 04152872336

Fax: 04152872332

