

**Entwicklung und Anwendung neuer analytischer
Methoden zur Bestimmung von
Innenraumchemikalien im Hausstaub**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
DOCTOR RERUM NATURALIUM
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt der Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Chemie, Physik und Mathematik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
von Frau Diplom-Lebensmittelchemikerin

Magdalena Johanna Abb
geboren am 15. Februar 1982 in Erlenbach/Main

Gutachter: Prof. Dr. Wilhelm Lorenz
Dr. habil. Helko Borsdorf

Tag der Verteidigung: 14. Dezember 2011

Danksagung

Allen voran möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. Lorenz bedanken, dass er mir die Möglichkeit gab diese interessante Thematik zu bearbeiten und jederzeit für anregende Diskussionen offen war.

Des Weiteren gilt mein Dank Dr. E. Sorkau. Viele statistische und analytische Tipps haben in großem Umfang zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen

Gedankt werden soll an dieser Stelle auch „meinen“ fleißigen Diplomanden; Theres Heinrich, Julia Verena Breuer, Mareen Muschert, Carolin Zeitz, Beate Stahl und Nico Anders. Diese haben zum einen durch ihre Versuche einen Beitrag an der hier vorliegenden Arbeit geleistet zum anderen sorgten sie für eine angenehme Abwechslung in der Arbeitsgruppe.

Der Arbeitsgruppe Umweltchemie möchte ich an dieser Stelle ebenfalls für die interessante und spannende Zeit danken.

Als Lebensmittelchemikerin gilt mein weiterer Dank der Arbeitsgruppe Lebensmittelchemie. Hier möchte ich mich zusätzlich für die fachlichen Diskussionen (v. a. mit Christian Henning und Robert Spanneberg) bedanken.

Ohne Hausstaubproben wäre keine Analytik möglich gewesen. Daher möchte ich allen die eine Probe zur Verfügung gestellt haben ebenfalls danken.

Meinen Freunden, durch die die Promotionszeit wie im Fluge verging, die immer wieder durch Abwechslung im Alltag dazu beitrugen, dass auch „Durststrecken“ überwindbar waren, sei besonders gedankt.

Meinen Geschwistern und natürlich auch meinen Eltern möchte ich für den steten Glauben an mich und die immer währende Motivation herzlich danken. Ihre Unterstützung jeglicher Art machte diese Arbeit erst möglich. Danke Leander für deine Hilfe beim Verfassen der englischen Texte.

Abschließend möchte ich mich bei meiner eigenen kleinen Familie bedanken. Aufmunternde Worte, liebevolle Gesten und die enorme Hilfsbereitschaft waren die Faktoren, durch die diese Arbeit vollendet wurde.

Inhaltsverzeichnis

	Vorwort	II
	Abkürzungsverzeichnis	III
1.	Einleitung und Zielsetzung	1
2.	Zusammenfassung der wissenschaftlichen Arbeit.....	4
2.1.	Stoffliche Grundlagen	4
2.2.	Methodenentwicklung.....	13
2.3.	Ergebnisse und Diskussion.....	28
3.	Originalarbeiten	44
3.1.	Phthalates in house dust	44
3.2.	Analysis of brominated flame retardants in house dust	51
3.3.	Analysis of pesticides and PCBs in waste wood and house dust.....	59
4.	Zusammenfassung der Dissertation	66
5.	Summary.....	70
6.	Literaturverzeichnis.....	V
7.	Abbildungsverzeichnis.....	XIII
8.	Tabellenverzeichnis	XIV
9.	Anhang	XV
10.	Publikationen und Tagungsbeiträge.....	XXIV
11.	Lebenslauf	XXV
12.	Eidesstattliche Erklärung.....	XXVI

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist im Zeitraum von Oktober 2006 bis Mai 2010 am Institut für Chemie im Bereich Lebensmittelchemie und Umweltchemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. Lorenz entstanden.

Die Anfertigung dieser Dissertation erfolgte in kumulativer Form und basiert auf folgenden Publikationen:

I. Abb, M., Heinrich, T., Sorkau, E. and Lorenz, W., 2009. Phthalates in house dust, *Environment International* 35: 965-970

II. Abb, M., Stahl, B. and Lorenz, W., 2011. Analysis of brominated flame retardants in house dust, *Chemosphere*: doi: 10.1016

III. Abb, M., Breuer, J.V., Zeitz, C. and Lorenz, W., 2010. Analysis of pesticides and PCBs in waste wood and house dust, *Chemosphere* 81: 488-493

Diese Publikationen sind bereits in internationalen englischsprachigen „peer-reviewed“ Fachzeitschriften erschienen bzw. befinden sich im Druck und sind der vorliegenden Arbeit mit Genehmigung der jeweiligen Herausgeber beigelegt. Sie enthalten abgesehen von den experimentellen Daten die Diskussionen der jeweiligen Ergebnisse.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen neben der Methodenentwicklung die Ergebnisse und Zusammenfassung der in den einzelnen Kapiteln integrierten wissenschaftlichen Veröffentlichungen.

Abkürzungsverzeichnis

Neben den gemäß der deutschen Rechtschreibung im Duden gebräuchlichen Abkürzungen und den internationalen Einheiten wurden folgende Abkürzungen verwendet.

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere
AltholzV	Altholzverordnung
APCI	Ionisation unter Atmosphärendruck
BayLFU	bayrisches Landesamt für Umweltschutz
BBP	Benzylbutylphthalat
BDE-209	Decabromdiphenylether
BUA	Beratergremium für Umweltrelevante Schadstoffe der GDCh
DBP	Di-butylphthalat
DDD	4,4'-DDD; Dichlordiphenyldichlorethan
DDE	4,4'-DDE; Dichlordiphenyltrichlorethan
DDR	Deutsche Demokratische Republik
DDT	4,4'-DDT; Dichlordiphenyltrichlorethan
DDX	Summe aus DDT, DDE und DDD
DED	daily exposure dose (Tägliche Expositionsdosis)
DEHP	Di-(2-ethylhexyl)phthalat
DIDP	Di-(isodecyl)phthalat
DIN	Deutsche Identitäts Norm
DINP	Di-(isononyl)phthalat
ECPI	European Council for Plasticisers and Intermediates
EPA	environmental protection agency
ESI	Elektrosprayionisation
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HBCD	Hexabromcyclododecan
HRGC	High Resolution Gaschromatographie
HLUG	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
KG	Körpergewicht
LC	Flüssigchromatographie
LC-ESI-MS/MS	Flüssigchromatographie gekoppelt mit Tandemmassenspektrometrie bei Ionisierung mittels Elektrospray

LC-MS/MS	Flüssigchromatographie gekoppelt mit Tandemmassenspektrometrie
LGS	Landesamt für Gesundheit und Soziales
MS	Massenspektrometrie
MS/MS	Tandemmassenspektrometrie
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBDE	Polybromiertediphenylether
PBT	persistent, bioakkumulativ, toxisch
PCB	Polychloriertebiphenyle
PCB-28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl
PCB-52	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl
PCB-101	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl
PCB-138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl
PCB-153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
PCB-180	2,2',3,4,4',5,5' Heptachlorbiphenyl
PCP	Pentachlorphenol
ppb	parts per billion ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
SIM	selected ion monitoring
TBBPA	Tetrabrombisphenol-A
TDI	Tolerable daily intake
UBA	Umweltbundesamt
UV	Ultraviolett
WHO	Weltgesundheitsorganisation

1. Einleitung und Zielsetzung

Zum Überleben des Menschen ist Luft bzw. der mit einem Volumenanteil von 21 % in der Luft enthaltene Sauerstoff lebensnotwendig. Bei Luft handelt es sich um ein Aerosol, das durch fein verteilte, feste und flüssige Teilchen in einem Gas ein kolloidales System bildet. Die flüssigen Schwebstoffe werden überwiegend durch Wassertröpfchen aus Nebel und Wolken gebildet. Die festen Schwebstoffe hingegen bilden Mineralteilchen von Vulkanausbrüchen, Seesalzkerne aus Ozeanen, Sand der Wüste, Rußpartikel und Staub. Die Bestandteile des Aerosols Luft können in nicht lebende (vgl. oben genannte Bestandteile) und lebende (z.B. Bakterien, Pilze und Sporen) eingeteilt werden. Neben der Trübung der Atmosphäre bilden die Partikel des Aerosols hervorragende Adsorptionsmaterialien für u. a. gering flüchtige, umweltschädliche Substanzen. Da in einem Aerosol die Partikel über einen langen Zeitraum in der Schwebelage gehalten werden, wird eine weiträumige Ausbreitung ermöglicht. Dem Schwebelagezustand wirkt die Gravitation entgegen, so dass letztendlich die Teilchen in Abhängigkeit von ihrer Größe, Dichte und Konzentration sedimentieren. Feinstaub, d. h. Partikel mit einem Durchmesser $< 10 \mu\text{m}$ verbleiben in der Schwebelage und können tief in die Atmungsorgane des Menschen vordringen, wohingegen Partikel mit einem Durchmesser $> 30 \mu\text{m}$ zur Deposition neigen (Bliefert, 2002). Staub als Bestandteil von Luft spielt vor allem in Innenräumen eine wichtige Rolle. Als Innenräume gelten „Wohnungen mit Wohn-, Schlaf-, Bastel-, Sport- und Kellerräumen, Küchen und Badezimmern; Arbeitsräume bzw. Arbeitsplätze in Gebäuden, die nicht im Hinblick auf Luftschadstoffe arbeitschutzrechtlichen Kontrollen unterliegen (so z.B. Büros, Verkaufsräume); öffentliche Gebäude (Krankenhäuser, Schulen, Kindergärten, Sporthallen, Bibliotheken, Gaststätten, Theater, Kinos und andere Veranstaltungsräume) sowie die Aufenthaltsräume von Kraftfahrzeugen und allen öffentlichen Verkehrsmitteln“ (Rat der Sachverständigen für Umweltfragen, 1987). Eine etwas allgemeinere Definition umschreibt Innenräume als „Räume in Gebäuden, die zum nicht nur vorübergehenden Aufenthalt vom Menschen bestimmt sind“ (Bliefert, 2002). Bei der derzeitigen Lebensweise in den Industrienationen beträgt die durchschnittliche Aufenthaltsdauer in Innenräumen ca. 90 % der Tageszeit (WHO, 1999). Die verbesserte Wärmedämmung und Isolation von Häusern und Fenstern führte zu einem geringeren Luftaustausch in den Räumen. Dadurch werden die Schadstoffe in den Innenräumen regelrecht kumuliert. Diese Schadstoffe können sehr unterschiedlich sein. Neben bewusst ausgebrachten Substanzen (z.B. zur Schädlingsbekämpfung von Motten, Ameisen, etc.) kommen vor allem Ausdünstungen aus Baumaterialien, Wohnungsaccessoires oder Einrichtungsgegenständen zum Tragen. Hier seien als Beispiel Kunststoffadditive genannt. Zu diesen zählen u. a. die Gruppe der Weichmacher. Des Weiteren werden Einrichtungsgegenstände vermehrt mit brandhemmenden Additiven versetzt. Auch

Substanzen dieser Stoffklasse treten im Laufe der Lebensdauer eines Produktes durch Ausdünstung in die Innenraumlufte über. Nicht nur für ältere, gebrechliche Menschen, die sich aufgrund gesundheitlicher Einbußen teilweise ausschließlich in Innenräumen aufhalten, sondern vor allem auch für Kleinkinder, die sich noch in der Wachstumsphase befinden, ist es notwendig, dass Innenräume auf potentiell gesundheitsgefährdende Stoffe untersucht werden. Als Indikator für Innenraumbelastungen kann der Schadstoffgehalt im Hausstaub dienen (Butte and Heinzow, 2002). Hausstaub, der überall in Innenräumen gebildet wird, ist vor allem für mittel- bis schwerflüchtige Substanzen ein gutes Adsorbens. Bei Hausstaub handelt es sich um ein komplexes Gemisch aus biologisch verschiedenen Materialien, das sich in Innenräumen auf Gegenständen, Oberflächen und dem Fußboden abgesetzt hat. Hierzu zählen auch Bestandteile von Bodenpartikeln, die z.B. über die Schuhe in den Innenraum gelangen (U.S. EPA, 1997). Gyntelberg et al. (1994) führten eine makroskopische Unterteilung des Hausstaubes durch. Sie unterteilten in menschliche Bestandteile, z.B. Haare, Fingernägel, Hautschuppen, sowie in Fasern, z.B. Textil-, Papier oder Pflanzenfasern, aber auch in Partikel, die sowohl organischer (z.B. Holz, Pollen, Samenschalen) als auch anorganischer (z.B. Glas, Sand, Kalkspat, Metalle) Natur waren. Vereinfacht dargestellt wird der Hausstaub in der VDI (Verein deutscher Ingenieure) Richtlinie 4300 Blatt 8 von 2001. „Unter Hausstaub werden alle Arten von Partikeln verstanden, die sich in abgelagerter (niedergeschlagener) Form in Innenräumen antreffen lassen.“

Ziel dieser Arbeit ist es neue analytische Methoden zu entwickeln, die es erlauben ausgewählte Innenraumchemikalien quantitativ zu erfassen. Diese Methoden gilt es anschließend anzuwenden, so dass eine Bewertung der Belastung der Innenräume vorgenommen werden kann. In dieser Arbeit werden ausschließlich Wohnräume betrachtet. Da die ausgewählten Analyte die Eigenschaft besitzen, sich an festen Materialien wie z.B. dem Hausstaub anzulagern, wird dieser als Untersuchungsmatrix gewählt. Als Probenmaterial dient der Inhalt der in den Haushalten vorhandenen Staubsaugerbeutel. Begleitend zu den Hausstaubprobenahmen werden durch Fragebögen Merkmale der untersuchten Haushalte erfasst. Ziel ist es mögliche Zusammenhänge zwischen Wohnungsmerkmalen (z.B. Kunststoffanteil und Weichmacherbelastung) und der Schadstoffbelastung des Hausstaubs zu entdecken. Des Weiteren wird untersucht in wie weit regionale Unterschiede (z.B. neue Bundesländer, alte Bundesländer) feststellbar sind. Gerade die Belastung der Innenräume mit Holzschutzmittelinhaltsstoffen wird hier ausführlich betrachtet. Bei der Beurteilung der Innenräume auf Flammschutzmittelrückstände können zudem zwei Proben aus den USA (Denver, Colorado) in die Analytik und anschließende Diskussion aufgenommen werden.

Als Analyte werden aus der Gruppe der Weichmacher fünf wichtige Vertreter der Phthalate; Benzylbutylphthalat (BBP), Di-butylphthalat (DBP), Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Di-isodecylphthalat (DIDP) und Di-isononylphthalat (DINP) ausgewählt. Zudem wird der Hausstaub auf drei Verbindungen der bromierten Flammschutzmittel; Decabromdiphenylether (BDE-209), das γ -Isomer des Hexabromcyclododecan (HBCD) und Tetrabrombisphenol-A (TBBPA) analysiert. Da Holz eine Quelle für Holzschutzmittelinhaltsstoffe darstellen kann, werden neben den Hausstaubproben auch Altholzproben unterschiedlicher Kategorien (Tab. 1) auf Rückstände von Substanzen wie DDX (Summe aus Dichlordiphenyltrichlorethan, (4,4'-DDT), Dichlordiphenyldichlorethan (4,4'-DDD) und Dichlordiphenyldichlorethen (4,4'-DDE)), Lindan (γ -Isomer des Hexachlorcyclohexans) und Polychlorierte Biphenyle (sechs Ballschmitter PCB: 2,4,4'-Trichlorbiphenyl (PCB-28), 2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl (PCB-52), 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl (PCB-101), 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl (PCB-138), 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (PCB-153) und 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl (PCB-180)) untersucht.

Tab. 1: Altholzkategorien (AltholzV, 2002)

Altholzkategorie	Beschaffenheit des Holzes
AI	naturbelassen oder lediglich mechanisch bearbeitet, nicht mehr als unerheblich mit holzfremden Substanzen verunreinigt
AII	verleimt, gestrichen, beschichtet, lackiert oder anderweitig behandelt, ohne halogenorganische Verbindungen in der Beschichtung, keine Holzschutzmittel
AIII	halogenorganische Verbindungen in der Beschichtung, nicht mit Holzschutzmitteln behandelt
AIV	mit Holzschutzmitteln behandelt (z.B. Bahnschwellen, Leitungsmasten, etc.); Holz, dass aufgrund seiner Schadstoffbelastung nicht in Kategorie AI-AII eingeordnet werden kann

2. Zusammenfassung der wissenschaftlichen Arbeit

2.1. Stoffliche Grundlagen

Kunststoffen werden Additive zugesetzt, um deren Eigenschaften zu verbessern oder zu verändern. So werden zum Beispiel Weichmacher während des Herstellungsprozesses zugegeben, um eine gewünschte Flexibilität zu erzielen. Um die Brennbarkeit herabzusetzen und um die Geschwindigkeit der Ausbreitung eines Brandes zu verringern, werden Flammenschutzmittel eingesetzt. In Innenräumen ist Holz ein traditionell und oft verwendetes Material für Einrichtungsgegenstände, Türen oder Fenster. Allerdings ist die Haltbarkeit von Holz begrenzt und die Substanz anfällig gegenüber Schädlingsbefall. Daher ist es üblich vorbeugenden Holzschutz zu betreiben (Lay, 2003). Neben Produkten wie Hylotox 59 (in der ehemaligen DDR) und Xyladecor® (in der BRD) kamen weitere pestizidhaltige Präparate zum Einsatz. Heutzutage wird versucht, die in diesen Produkten eingesetzten gesundheitlich schädlichen halogenierten Pestizide durch weniger bedenkliche Alternativen zu ersetzen.

Weichmacher – Phthalate

Am gesamten Marktvolumen der eingesetzten Weichmacher waren über mehrere Jahrzehnte die Phthalate führend. Hierbei handelt es sich um Di-ester der ortho-Phthalsäure (Abb. 1), meist farb- und nahezu geruchslose Flüssigkeiten, die eine schlechte Wasser- und gute Fettlöslichkeit aufweisen. In der Tab. 2 sind die wichtigsten Vertreter dieser Stoffgruppe mit ihren charakteristischen Eigenschaften aufgeführt.

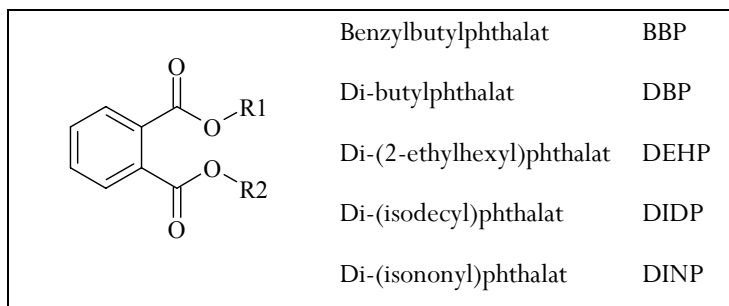


Abb. 1: Grundstruktur - Phthalate (und die wichtigsten Vertreter)

Tab. 2: Eigenschaften der Phthalate

Eigenschaft	BBP	DBP	DEHP	DIDP	DINP
Summenformel	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	C ₂₆ H ₄₂ O ₄
CAS-Nummer	85-68-7	84-74-2	117-81-7	26761-40-0	28553-12-0
Molmasse [g mol ⁻¹]	312,37	278,35	390,57	446,67	418,6
Gefahrensymbole	T, N	T, N	T	-	-
R- und S-Sätze	R: 61-50-53-62 S: 53-45-60-61	R: 61-50-62 S: 53-45-61	R: 60-61 S: 53-45	-	-
TDI [µg kg ⁻¹ KG d ⁻¹]	200	100	37	250	150
logK _{ow}	4,84	4,57	7,5	8,8	8,8

Da Phthalate als äußere Weichmacher eingesetzt werden, sind sie nicht kovalent an die Kunststoffmatrix gebunden. Hieraus und zudem durch die physikochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen ergibt sich, dass im Laufe der Produktlebensdauer, die Substanzen aus der Kunststoffmatrix durch Diffusion an die Umgebung abgegeben werden. Durch diesen Ausdünstungsprozess verliert der Kunststoff seine ursprüngliche - durch die Weichmacher vermittelte - Elastizität und wird spröde. Die Einsatzbereiche der Phthalate sind bzw. waren sehr umfangreich (weich-PVC-Produkte, Lebensmittelverpackungen, Additive in Farben und Lacken, Träger von Duftstoffen in Kosmetikprodukten, Zusatz in magensaftresistenten Arzneimitteln, etc.) (Koch et al., 2003, Mikula et al., 2005). Durch diese breite Anwendung sind Phthalate heute ubiquitär in der Umwelt vorhanden. So war es möglich diese Substanzen u. a. in Klärschlamm und Abwasser (López-Jiménez et al., 2005, Cháfer-Pericás et al., 2008, Gimeno et al., 2003), in der Innenraumluft (Fromme et al., 2004, Toda et al., 2004), in (vor allem fettreichen) Nahrungsmitteln (Sørensen, 2006, Di Bella et al., 1999) und sogar in Muttermilch (Main et al., 2006, Zhu et al., 2006) nachzuweisen. Auf Grund der teilweise gesundheitsschädlichen Wirkungen gelangten die Weichmacher immer mehr ins öffentliche Interesse. Es wird vermutet, dass Phthalate endokrine und reproduktions- bzw. entwicklungstoxische Wirkungen aufweisen (Jobling et al., 1995, Harris et al., 1997, Hirose et al., 2006, Heudorf et al., 2007). Zudem konnte in Tierexperimenten festgestellt werden, dass DEHP eine schädigende Wirkung auf Leber und Hoden hat (Hauser and Calafat, 2005). Im Rahmen von Richtlinien wurde der Einsatz in z.B. Kinderspielzeug und Kosmetikprodukten verboten (2005/84/EU, 2004/93/EU). Risikobewertungen der einzelnen Verbindungen ordneten BBP, DBP und DEHP als fortpflanzungsschädlich ein. Dies führte zu einem Verwendungsverbot von DEHP, dem lange Zeit am meisten eingesetzten Vertreter der Phthalate. Daher setzt die Industrie Ersatzstoffe (z.B. Trimellite, Adipate, Hexamoll® DINCH) (Ahrens et al., 2003) aber auch die schwerer flüchtigen, längerkettigen und als gesundheitlich unbedenklich geltenden Phthalate DIDP und DINP ein (Ittershagen et al., 2007). Für Babyartikel und Spielzeug, das von kleinen Kindern in den Mund genommen werden kann, gilt ein Vorsorgeverbot, so dass es in diesen Produkten verboten ist DINP und DIDP einzusetzen (2005/84/EU). Als Expositionspfade für den Menschen müssen die ingestive (vor allem über die Nahrung, den Hausstaub), die dermale und auch die inhalative (Innenraumluft, Hausstaub) Aufnahme in Betracht gezogen werden. Eine Anreicherung der Phthalate im menschlichen Organismus konnte bislang nicht festgestellt werden, da durch die Hydrolyse einer Esterbindung eine Metabolisierung zu den Monoestern stattfindet. Diese können anschließend über den Urin oder Kot ausgeschieden werden (Binder, 2004).

Bromierte Flammschutzmittel

Flammschutzmittel sind chemisch sehr unterschiedliche Substanzen. Sie werden vor allem Kunststoffen zugesetzt, um deren Entflammbarkeit herabzusetzen und die Geschwindigkeit der Brandausbreitung zu reduzieren. Neben anorganischen Metallhydroxiden, phosphor- oder stickstoffhaltigen Verbindungen werden halogenierte Substanzen eingesetzt (Abb. 2). In Einklang mit dem enormen Anstieg des Kunststoffeinsatzes in der modernen Gesellschaft ist der Bedarf und Einsatz an Flammschutzmitteln drastisch gestiegen. Die Herstellung von Kunststoffen stieg weltweit von 111.000.000 t im Jahr 1992 auf 160.000.000 t im Jahr 1998 (www.vke.de), wobei die Produktion von Flammschutzmitteln von 610.000 t (1992) auf 924.000 t (1998) anwuchs (Leisewitz, 2000).

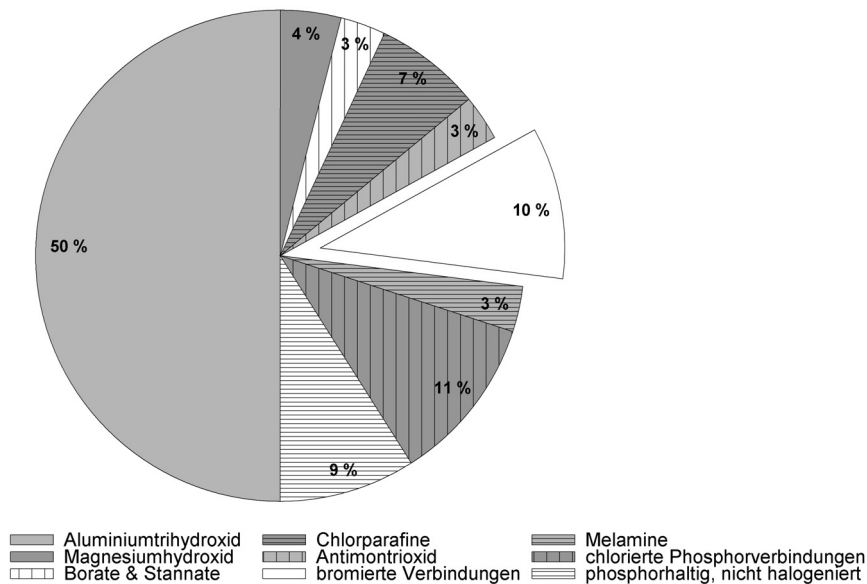


Abb. 2: Übersicht – Flammschutzmittelverbrauch in Europa (www.flameretardants.eu)

Der Wirkmechanismus eines Flammschutzmittels ist stark vom Element abhängig auf dem es basiert. Phosphorhaltige Flammschutzmittel führen zu einer Carbonbildung (verkohlten Fläche) und vermeiden so das Entstehen von Bränden, wohingegen Metallhydroxide eine Herabsetzung der Temperatur im Brandfall, eine Verdünnung der umgebenden Sauerstoffatmosphäre und eine Carbonschichtbildung bewirken. Die bromierten Flammschutzmittel, auf die in dieser Arbeit das Augenmerk gerichtet ist, wirken in der Gasphase. Die häufigsten Vertreter dieser Stoffgruppe sind Polybromiertediphenylether (PBDE), das aliphatisch cyclische Hexabromcyclododecan (HBCD) und das aromatische Tetrabrombisphenol A (TBBPA). Die entsprechenden chemischen Strukturen sind in Abb. 3 (S. 7) dargestellt.

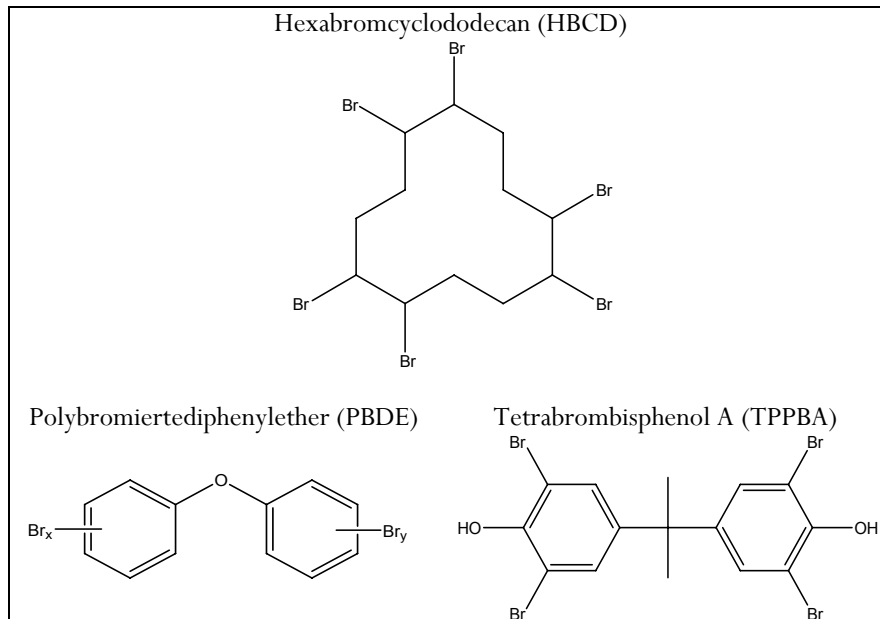


Abb. 3: Strukturen ausgewählter bromierter Flammschutzmittel

Ihre Wirkweise beruht auf der Hemmung des Radikalkettenmechanismus einer Verbrennung. Der gebildete Bromwasserstoff, der bei der Zersetzung des Flammschutzmittels entsteht, reagiert mit den Wasserstoff- und Hydroxidradikalen zu energieärmeren Halogenradikalen. Dies führt zu einem erschwerten Ablauf des exothermen Verbrennungsprozesses und zeitgleich zu einer Abkühlung der Gasphase, die das brennende Material umgibt.

Vor allem Gebrauchsgegenständen aus Kunststoff (wie z.B. Elektro- und Elektronikgeräten) aber auch Textilien und Holz werden bromierte Flammschutzmittel zugesetzt. Der prozentuale Anteil im Endprodukt variiert je nach verwendeter Substanz und kann bis zu 30 % erreichen (Umweltgutachten, 2008). Hierbei ist zwischen dem meist reaktiv (80 %) zugesetztem TBBPA (bildet kovalente Bindung mit der Kunststoffmatrix) und den additiv (keine kovalente Bindung mit dem Material) verwendeten PBDE und HBCD zu unterscheiden. Gelangt TBBPA hauptsächlich durch nicht abreagierte Monomere und nur zu einem geringen Anteil durch das additiv eingesetzte TBBPA in die Umwelt, so migrieren PBDE und HBCD während der gesamten Lebensdauer eines Materials in die Umgebung. Demzufolge sind diese Verbindungen ubiquitär vertreten. So konnten sie u. a. bereits in der Muttermilch (Wu et al., 2007, Thomsen et al., 2010, Toms et al., 2009), der Nahrung (Bocio et al., 2003, Morris et al., 2004, Schechter et al., 2010) und in Innenräumen (Abdallah et al., 2008a, b, Takigami et al., 2009) nachgewiesen werden. Bei den PBDE waren lange Zeit Mischungen, die vor allem Penta-BDE bzw. Octa-BDE enthielten, die am meisten eingesetzten Flammschutzmittel. Allerdings gelten diese Stoffe als PBT-Substanzen (persistent, bioakkumulierbar, toxisch), so dass der Einsatz in der EU seit 2005 verboten ist (2003/11/EC). BDE-209, das vollständig bromierte Kongener, steht im Verdacht, sich zu nieder bromierten Verbindungen wie dem Penta- oder Octa-BDE abzubauen (Umweltbundesamt,

2008), so dass auch hier Verwendungsverbote in der EU gelten. So dürfen Elektro- und Elektronikprodukte die nach 2008 in den Verkehr gebracht werden, einen prozentualen Anteil im Endprodukt von 0,1 % an BDE-209 nicht übersteigen (RoHS, 2003). Ein weiterer Nachteil der PBDE ist die Bildung hochgiftiger polybromierter Dibenzodioxine und -furane (Abb. 4), die im Laufe des Verbrennungsprozesses bei Temperaturen zwischen 300 °C und 600 °C auftritt (Korte, 1992).

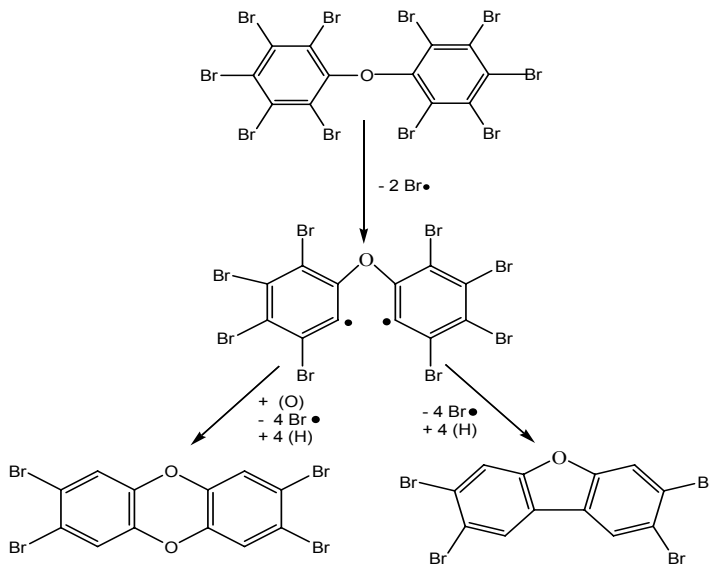


Abb. 4: Schematische Darstellung der Bildung polybromierter Dibenzodioxine bzw. -furane ausgehend von BDE-209

Die überwiegend reaktive Verwendung des mittelpolaren, bromierten Flammschutzmittels TBBPA erfolgt in Duroplasten (Polyesterharzen, Epoxidharzen, Polyurethane, Polycarbonate), wie z.B. Leiterplatten oder anderen elektrischen Bauteilen. Der additive Einsatz von TBBPA, vor allem in ABS-Kunststoffen (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren), ist sehr umstritten, da es sich um eine persistente und bioakkumulierende Substanz, die toxisch für Wasserorganismen ist, handelt. Des Weiteren besteht der Verdacht, dass sich TBBPA in Böden und Sedimenten durch Mikroorganismen zu Bisphenol A und Tetrabrombisphenol-A-bis(methylether) abbaut (Umweltbundesamt, 2008). Hierbei handelt es sich um hormonell aktive Substanzen, die aufgrund ihrer östrogenen Aktivität bzw. den Auswirkungen auf das Thyroidhormon eine schädigende Wirkung beim Menschen hervorrufen können (Kitamura et al, 2005). HBCD, das als technisches Produkt ein Isomerengemisch aus 12 % α , 6 % β und 82 % γ ist (Heeb et al., 2005), weist ebenfalls PBT Eigenschaften auf (European Risk Assessment Report, HBCD, 2008). Zudem wurden in aktuellen Studien negative Auswirkungen für Leber und ein Einfluss auf das Thyroidhormonsystem diskutiert (Palace et al., 2008, Van der Ven et al., 2006). Die Hauptanwendungsgebiete sind Dämmstoffe aus Polystyrol, Textilien und Bauteile für Elektro- und Elektronikgeräte. Im

Verbrennungsfall neigt HBCD, ebenfalls wie PBDE, zur Bildung polybromierter Dibenzodioxine und -furane, allerdings in deutlich geringerem Maße als PBDE. Eine direkte schädigende Wirkung auf den Menschen konnte bislang nicht nachgewiesen werden, wobei die Toxizität gegenüber Wasserorganismen belegt ist. In Tab. 3 sind Stoffkennndaten der ausgewählten Vertreter der bromierten Flammschutzmittel angeführt.

Tab. 3: Eigenschaften ausgewählter bromierter Flammschutzmittel

Eigenschaft	BDE-209	HBCD	TBBPA
Summenformel	C ₁₂ OBr ₁₀	C ₁₂ H ₁₈ Br ₆	C ₁₅ H ₁₂ O ₂ Br ₄
CAS-Nummer	1163-19-5	25637-99-4	79-94-7
Molmasse [g mol⁻¹]	959,22	641,7	534,87
Gefahrensymbole	Xn	Xn	Xn, N
R- und S-Sätze	R: 40, S: 36/37	R: 36/37/38	R: 36/37/38, S: 60-61
logK_{ow}	6,27	5,625	5,9

Holzschutzmittelinhaltsstoffe

Holzschutzmittelinhaltsstoffe sind - chemisch gesehen - sehr unterschiedliche Substanzen, da es diverse Möglichkeiten des Holzschutzes gibt. Hier sollen nur ausgewählte Verbindungen näher beschrieben werden, die in lösemittelhaltigen Holzschutzmitteln Einsatz fanden. Das Insektizid Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan) war lange Zeit eines der Hauptbestandteile des am häufigsten in der ehemaligen DDR eingesetzten Holzschutzmittels Hylotox 59. In diesem war es mit einem Anteil von ca. 0,5 % enthalten (LGS, 2005). Aber auch in der BRD war Lindan mit etwa 0,5 %-1,5 % Bestandteil der dort eingesetzten Holzschutzmittel Xyladecor® und Xylamon® (BayLFU, 2004). Bei Lindan handelt es sich um einen schwer wasserlöslichen, farb- und geruchslosen Feststoff, der aufgrund seiner Persistenz ubiquitär aufzufinden ist. Es handelt sich um ein Kontaktinsektizid, das auch im Haushalt, vor allem gegen Milben, Schaben, Motten oder ähnliches seit 1945 eingesetzt wurde. In der BRD war die Herstellung von technischem Hexachlorcyclohexan (Hexachlorcyclohexan-Isomerenmischung; Lindananteil ca. 15 %) ab 1988 verboten. Die Anwendung dieses technischen Produktes (als Holz- oder Pflanzenschutzmittel) war in der BRD bereits ab 1977 verboten. In der DDR hingegen wurde der Einsatz - gemäß Ausnahmeregelungen - bis Anfang der 1990er Jahre geduldet. Seit dem Jahr 2000 ist es verboten Pflanzenschutzmittel, die Lindan als Wirkstoff enthalten, anzuwenden. Allerdings wird es in der Medizin (z.B. Veterinärmedizin) weiterhin eingesetzt (HLUG, 2005). Neben Lindan war DDT der zweite Pestizidbestandteil in Hylotox 59 (LGS, 2005). DDT reichert sich stark in der Nahrungskette an. Ein besonders hohes Speicherdepot beim Menschen stellt das Fettgewebe dar. DDT ist überaus resistent gegenüber physikalischen und chemischen Einflüssen und daher in nahezu allen Ländern verboten. Ausnahmen bilden Länder in den Tropen und Entwicklungsländer, in denen es als

einziges, wirksames Mittel gegen Malaria eingesetzt wird. In der BRD galt ab 1971 das DDT Gesetz, das den Einsatz von DDT verbot (DDT-Gesetz, 1972). In der ehemaligen DDR hingegen wurde es bis Ende der 1980er Jahre großflächig eingesetzt. Die Halbwertszeit von DDT ist sehr unterschiedlich. Im Boden beträgt die Halbwertszeit bis zu zehn Jahre (Bliefert, 2002), wohingegen sie im menschlichen Organismus mit ca. einem Jahr angegeben wird (BUA, 1999). Die Hauptabbauprodukte des DDT sind DDD und DDE. Diese Substanzen weisen keine insektizide Wirkung auf, sind allerdings sehr persistent in der Umwelt. Tab. 4 gibt Auskunft über die Stoffeigenschaften von DDT, DDD, DDE und Lindan, die jeweilige chemische Struktur und die Anwendungsgebiete im Innenraum sind in Abb. 5 (S. 11) und in Tab. 6 (S. 12) aufgeführt.

Tab. 4: Eigenschaften von DDT, DDD, DDE und Lindan

Eigenschaft	DDT	DDD	DDE	Lindan
Summenformel	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	C ₆ H ₆ Cl ₆
CAS-Nummer	50-29-3	72-54-8	72-55-9	58-89-9
Molmasse [g mol⁻¹]	354,59	320,04	318,03	290,83
Gefahrensymbole	T, N	T, N	Xn, N	T, N
R- und S-Sätze	R: 25-40-48/25-50/53 S: 22-36/37-45-60-61	R: 21-25-40-50/53 S: 36/37-45-60-61	R: 22-40-50/53 S 36/37-60-61	R: 20/21-25-48/22-50/53-64 S: (1/2)-22-36/37-45-60-61
logK_{ow}	6,36	6,02	6,96	4,1

Als Lösungsvermittler und als Träger für die Pestizide wurden den Holzschutzmitteln PCB zugesetzt. Von dieser Stoffklasse gibt es 209 Kongenere. Als Leitkomponenten gelten die sechs Ballschmitter PCB (siehe Tab. 5). Die Eigenschaften der PCB sind abhängig vom Chlorierungsgrad; je höher der Chloranteil, desto besser ist die Fettlöslichkeit sowie die Anreicherungstendenz im Organismus, wohingegen die Brennbarkeit und die Flüchtigkeit herabgesetzt ist. Teilweise fanden PCB daher auch als Flammschutzmittel Anwendung.

Tab. 5: Eigenschaften der sechs Ballschmitter-PCB

Eigenschaft	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180
Summenformel	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	C ₁₂ H ₃ Cl ₇
CAS-Nummer	7012-37-5	35693-99-3	37680-73-2	35065-28-2	35065-27-1	35065-29-3
Molmasse [g mol⁻¹]	257,54	291,99	326,43	360,88	360,88	395,32
logK_{ow}	5,71	5,79	6,16	6,72	6,80	6,89

Die PCB selbst sind mindergiftig, allerdings entstehen beim Abbau und bei der PCB-Herstellung die toxischen chlorierten Dioxine und Furane. Aufgrund dieser Eigenschaften wurde 1978 ein Anwendungsverbot in der BRD verhängt (85/467/EEC). Ab diesem Zeitpunkt war es nur noch gestattet, PCB in geschlossenen Systemen (z.B. Kühlkreisläufen) zu verwenden. Ende der 1980er wurde ein komplettes Anwendungs- und Herstellungsverbot ausgesprochen (850/2004/EC). Die

allgemeine chemische Struktur der PCB ist in Abb. 5 dargestellt. Mögliche Quellen für PCB im Innenraum sind der Tab. 6 (S. 12) zu entnehmen.

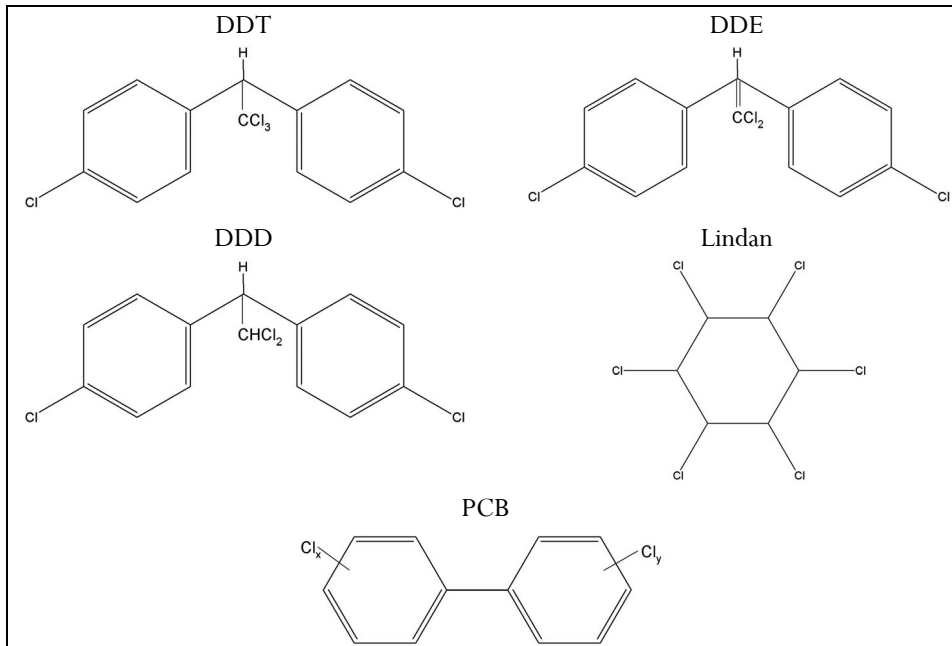


Abb. 5: Strukturformeln der ausgewählten Holzschutzmittelinhaltstoffe

Tab. 6: DDT, Lindan und PCB Quellen in Innenräumen (Vergleich zwischen den alten und neuen Bundesländern, inklusive gesetzlicher Regelungen)

Holzschutzmittel		Mögliche weitere Quellen	
neue Bundesländer (ehemalige DDR) ^a	alte Bundesländer	neue und alte Bundesländer ^c	
Hylotox 59 (in Innenräumen verwendet)	~ 3.5 % DDT, 0.5 % lindane	Xyladecor ^{~bis 1977} & Xylamon ^{~bis 1985}	DDT ^b Insektizid in der häuslichen Umgebung (z.B. gegen Ameisen und Blattläuse) (Roempp, 2007)
Hylotox IP (nur im Außenbereich eingesetzt)	~ 5 % PCP, 3 % DDT	Mischungen die DDT, Lindan und PCP enthielten (hauptsächlich in Häusern der US-amerikanischen Besatzungsmacht)	Insektizid (auch für Textilien); Kopflausbehandlung (Humanmedizin), Behandlung gegen den Holzbock, Läuse, etc., Zusatz in Farben (Kohmanns, 1997)
			Weichmacher, Bestandteil in Fugen- dichtungen, Lösungsvermittler, Flamm- schutzmittel (Stroh, 2006)
		PCB als Trägersubstanzen für Wirkstoffe	PCB ^{a,b}

^a Hylotox 59 Anwendung erfolge bis Anfang der 1990er (BayLFU, 2004)^b Die Anwendung von PCB wurde 1985 in der ehemaligen DDR verboten (Detzel et al., 1998)^c Ab 1972 war der Einsatz von DDT gemäß dem "DDT-Gesetz" in den alten Bundesländern verboten
1989 wurde die Verwendung von PCP untersagt (PCP-Verbotsverordnung, 1989)Einschränkungen für die PCB-Verwendung wurden 1989 in den alten Bundesländern eingeführt (Detzel et al., 1998)
heute unterliegen die Substanzen den Regelungen der EU (850/2004/EC)

2.2. Methodenentwicklung

Um die Zielanalyte quantitativ bestimmen zu können, war es notwendig geeignete Analysemethoden zu entwickeln. Da die Substanzen in recht hohen Gehalten in der Zielmatrix Hausstaub erwartet wurden, standen die Analysezeit sowie eine einfache Probenvorbereitung im Vordergrund der Methodenentwicklung; die Nachweisempfindlichkeit konnte hierbei zunächst nachrangig behandelt werden. Im Rahmen der Methodenentwicklung wurden unterschiedliche Extraktionsmethoden und Extraktionsbedingungen getestet. Durch die Wahl geeigneter Messmethoden und effizienter Messbedingungen wurde die Analysezeit optimiert. Die verwendeten Chemikalien und Analysegeräte sind detailliert in den entsprechenden Originalarbeiten aufgeführt (siehe Kapitel 3).

Auf eine standardisierte Hausstaub-Probenahme konnte verzichtet werden, da bereits Colt et al. (2008) beschrieben haben, dass zwischen einem standardisierten Verfahren und den Inhalten der Staubsaugerbeutel aus den jeweiligen Haushalten kein signifikanter Unterschied in den Ergebnissen der Analysen zu erwarten ist. Die gesammelten Hausstaubproben wurden nach Entfernung von Nicht-Staubbestandteilen, wie z.B. Haaren, durch Siebung auf eine Korngröße $< 63 \mu\text{m}$ homogenisiert. Anschließend erfolgte die in den folgenden Abschnitten beschriebene Probenaufarbeitung und Messung.

Die zu analysierenden Altholzproben wurden bei der Stadtwirtschaft Halle/Saale genommen. Es wurden 22 Proben der Altholzkategorie AI/AII und 15 Proben der Altholzkategorie AIII/AIV entnommen (vgl. Tab. 1, S. 3). Die Proben wurden zunächst grob zerkleinert und anschließend in einer Mühle fein vermahlen, um ein homogenes Probenmaterial zu erhalten.

Phthalate

Messmethode

Für die Bestimmung der Phthalate erwies sich die Flüssigchromatographie gekoppelt mit der Tandemmassenspektrometrie (LC-MS/MS) von Vorteil. Mit der zur Verfügung stehenden gaschromatographischen Ausrüstung war es nicht möglich, alle ausgewählten Phthalate zu bestimmen. Aufgrund der Abnahme der Flüchtigkeit der Phthalate mit zunehmender Kettenlänge konnten DIDP und DINP nicht unzersetzt in die Gasphase überführt werden und es entstand kein charakteristischer Peak (Abb. 6).

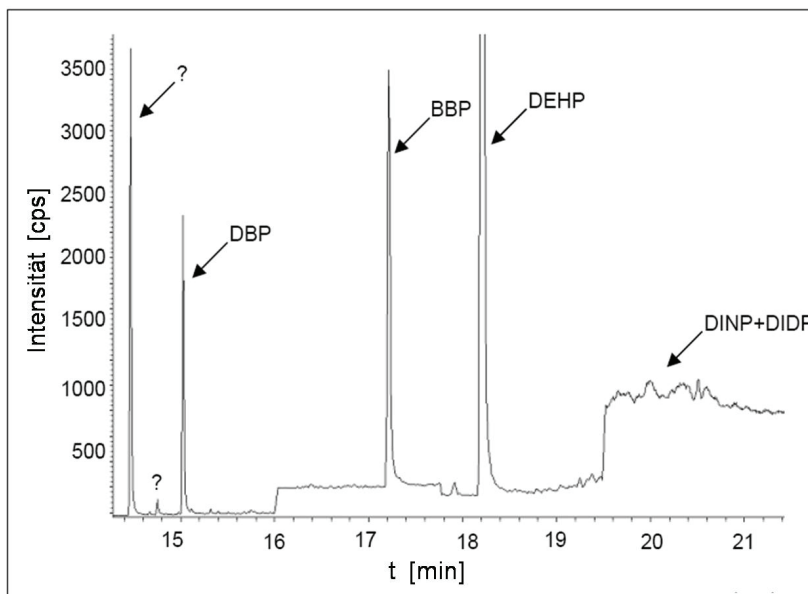


Abb. 6: GC-MS Chromatogramm einer Hausstaubprobe (SIM-Modus, $m z^{-1}$: 149)

Die Technik der LC-MS/MS hingegen ermöglichte die selektive, quantitative Analytik dieser Stoffe, wobei unter Elektrosprayionisation (ESI, positiver Modus) eine um den Faktor von ungefähr zehn verbesserte Empfindlichkeit auftrat, als bei Anwendung der APCI (atmospheric pressure chemical ionisation), so dass die Ionisation mittels ESI angewandt wurde (Abb. 7, S. 15).

In Tab. 7 (S. 15) sind die Masse zu Ladungs-Übergänge der einzelnen untersuchten Phthalate aufgelistet. Es sind jeweils das Mutterion (positiv geladenes Quasi-Molekülion) und mindestens zwei intensitätsstarke Tochterionen (Quantifier und Qualifier) aufgeführt. Die Geräteeinstellungen des API2000 sind in Tab. 15 und Tab. 16 im Anhang (S. XV) aufgelistet.

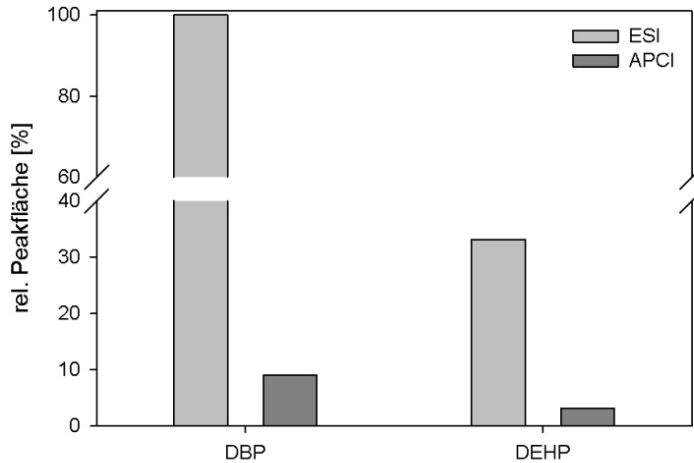


Abb. 7: Vergleich der relativen Peakflächen, ermittelt über ESI und APCI (Beispielhaft für DBP und DEHP)

Tab. 7: MS/MS-Übergänge der Phthalatanalytik

Substanz	Mutterion $[M+H]^+$	Tochterionen $[M-X]^+$ Quantifier	Qualifier
BBP	313,4	149,0	205,1
DBP	279,0	149,0	205,0
DEHP	391,3	149,0	167,0
DINP	419,3	127,2	149,1
DIDP	447,4	140,9	149,1; 289,2
BBP-d4	317,2	91,0	153,0; 209,1
DEHP-d4	395,2	153,0	171,0

Das Signal bei 149 ($m z^{-1}$) ist charakteristisch für Phthalate und ergibt sich durch Abspaltung der Seitenketten unter Ausbildung eines protonierten Phthalsäureanhydridkations (Abb. 8).

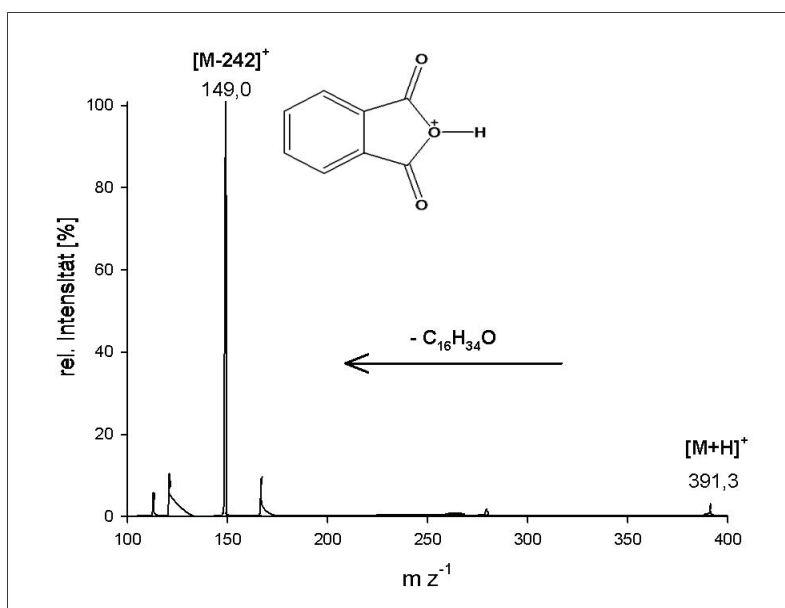


Abb. 8: Bildung des charakteristischen Phthalatsignals ($m z^{-1} = 149$) am Beispiel des Massenspektrums von DEHP

Aufgrund ihrer variablen Kettenlänge weisen Phthalate ein breites Polaritätsspektrum auf (vgl. $\log K_{ow}$ -Werte, Tab. 2, S. 4). Um dem Ziel einer schnellen, einfachen Analyseverfahren gerecht zu werden, wurden unterschiedliche Trennsäulen (Reprosil-Pur 120 C4 5 μm 100 x 2,0 mm, Lichrospher 60 RP-Select B 5 μm 100 x 2,0 mm, Reprosil-Pur 120 C18 ODS 3 5 μm 100 x 2,0 mm) sowie verschiedene Laufmittelzusammensetzungen auf ihre Tauglichkeit hin getestet. Es wurde ausschließlich die Trennung an Umkehrphasen (RP-Phasen) untersucht, da diese universell für polare und unpolare Analyte einsetzbar sind. Als Laufmittel wurde Methanol mit unterschiedlichen Additiven bei isokratischer Arbeitsweise oder Gradientenelution untersucht. Zusätze einer wässrigen Ammoniumformiatlösung unter Gradientenelution lieferten auf der C4 Säule gute chromatographische Ergebnisse. Allerdings wurden die Analyte durch den Zusatz der wässrigen Lösung stärker retardiert, so dass insbesondere für DIDP und DINP eine Peakverbreiterung die Folge war. Zudem traten Druckunterschiede aufgrund der Gradientenelution auf, die am Ende eines jeden Laufes ein längeres Equilibrieren erforderten, so dass die Messdauer verlängert werden musste. Eine ausreichende Trennung der Analyte bei geringer Analysezeit (< 10 min) konnte an einer Reprosil-Pur 120 C18 ODS 3-Säule unter Verwendung des Laufmittels Methanol (versetzt mit 0,1 % Ameisensäure zur Intensitätssteigerung der Peaks) bei isokratischer Arbeitsweise erzielt werden (Tab. 8).

Tab. 8: Parameter der LC-ESI-MS/MS Methode (Agilent 11 series, API2000)

Trennsäule	Reprosil-Pur 120 C18 ODS 3 (5 μm , 100 x 2 mm)
Laufmittel, Fluss	Methanol (0,1 % Ameisensäure), isokratisch, 0,2 mL min ⁻¹
Analysezeit	10 min
Aufnahmemodus	MRM (Ionisierung mittels ESI, positiver Modus)

In Abb. 9 ist ein LC-ESI-MS/MS-Chromatogramm unter Verwendung der in Tab. 8 angeführten Methode einer Hausstaubprobe abgebildet.

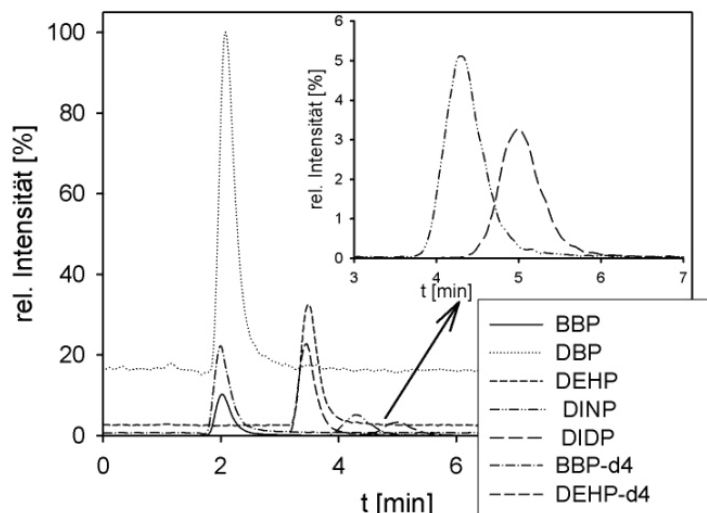


Abb. 9: LC-ESI-MS/MS-Chromatogramm einer Hausstaubprobe

Extraktion - Probenaufarbeitung

Um dem Ziel einer schnellen, einfachen Analyseverfahren gerecht zu werden, wurden unterschiedliche Extraktionsmöglichkeiten getestet. Das ubiquitäre Vorkommen der Phthalate forderte hier besondere Aufmerksamkeit. Die Analytik musste so einfach und schnell wie möglich sein, um den Eintrag von Weichmachern während der Aufarbeitung zu minimieren. Um die Blindwertproblematik zu berücksichtigen, wurde bei jeder Analyseserie ein Blindwert aufgearbeitet, um eine mögliche Querkontamination aufzudecken. Alle analysierten Blindwerte blieben ohne Weichmacherbefund. Als Extraktionsmittel wurde Ethylacetat verwendet, wobei ein anschließender Aufkonzentrierungsschritt nicht möglich war, da hierbei Weichmacherrückstände in dem reinen Lösungsmittel auftraten. Andere Lösungsmittel wie Hexan, Cyclohexan oder Aceton konnten nicht eingesetzt werden, da bei Voruntersuchungen der reinen Lösemittel (ohne Aufkonzentrierungsschritt) bereits Rückstände von DEHP und DBP detektierbar waren.

Es wurde eine zeitintensive Schüttlerextraktion (4 h) mit einer raschen Ultraschallextraktion (10 min) verglichen. Beide Extraktionsmethoden lieferten die gleichen Gehalte an Weichmachern in der Hausstaubprobe (Abb. 10), so dass die einfache und schnelle Ultraschallextraktion ausgewählt wurde.

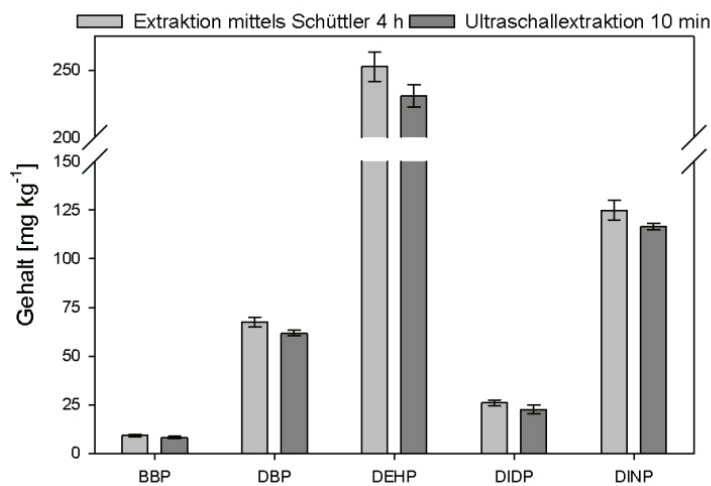


Abb. 10: Vergleich der Gehalte an Weichmachern, ermittelt über unterschiedliche Extraktionsverfahren

Quantifizierung – Vergleich zwischen Standardaddition und matrixangepasster externer Kalibrierung mit internem Standard

Für die Quantifizierung der Analytgehalte wurde das zeit- und pipettieraufwendige Standardadditionsverfahren mit einer matrixangepassten externen Kalibrierung mit internem Standard verglichen. Da weder eine phthalat-freie Hausstaubmatrix noch ein standardisiertes Referenzmaterial zur Verfügung stand, wurde ausgeglühter Seesand als Vergleichsmatrix gewählt. Auch

wenn sich die Zusammensetzung der beiden Matrices deutlich voneinander unterscheidet (z.B. fehlt dem Seesand der organische Anteil), so sollte vor allem der partikuläre Anteil und die daraus resultierende, große Oberfläche abgebildet werden. Zur Aufnahme einer matrixangepassten Kalibrierung wurde der Seesand mit unterschiedlichen Gehalten der Analyte versetzt und analog zu einer Hausstaubprobe aufgearbeitet. Die Kalibrierung erfolgte in zwei Konzentrationsbereichen ($2 \mu\text{g L}^{-1}$ bis $30 \mu\text{g L}^{-1}$ und $10 \mu\text{g L}^{-1}$ bis $150 \mu\text{g L}^{-1}$) wobei die deuterierten Referenzsubstanzen von BBP (BBP-d4) und DEHP (DEHP-d4) als interne Standards dienten. Zur Auswertung wurden die Peakflächenverhältnisse (Analyt/Interner Standard) gegen die Konzentration linear aufgetragen. Da nicht für jeden Analyt die deuterierte Referenzsubstanz zur Verfügung stand, wurde BBP-d4 für die Auswertung von BBP, DBP und DINP und DEHP-d4 für die Quantifizierung von DEHP und DIDP verwendet. Zeitgleich wurden Hausstaubproben aufgearbeitet und sowohl mittels Standardaddition (Zudotierung definierter Mengen Analyt vor der Messung mittels LC-ESI-MS/MS) als auch mittels matrixangepasster Kalibrierung ausgewertet.

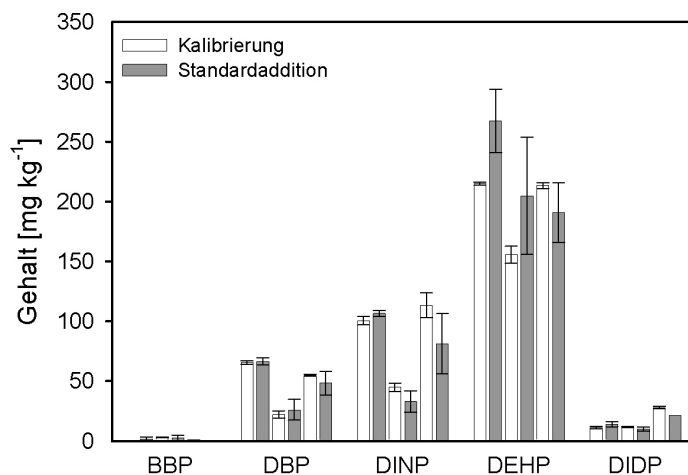


Abb. 11: Vergleich der Gehalte (ermittelt über Standardaddition bzw. matrixangepasste Kalibrierung)

Die Ergebnisse der matrixangepassten Kalibrierung (weiße Balken in Abb. 11) waren vergleichbar mit den Ergebnissen, die über die Standardaddition (graue Balken in Abb. 11) ermittelt wurden. Dargestellt sind die Ergebnisse für drei Proben, wobei immer ein Balkenpaar die Gehalte einer Hausstaubprobe, die mittels der beiden Quantifizierungen ermittelt wurden, zeigt. Die beiden getesteten Quantifizierungsmethoden lieferten keine signifikanten Unterschiede der Ergebnisse für DBP, DEHP, DIDP und DINP (Abb. 11). Da die BBP-Gehalte der ausgewählten Proben im Bereich der Bestimmungsgrenze lagen, war eine statistische Auswertung des Vergleichs der beiden Quantifizierungsmethoden für diese Substanz nicht möglich. Dennoch wurde bei weiteren Probenaufarbeitungen und bei der Probenauswertung für alle Analyte die matrixangepasste Kalibrierung verwendet. In Tab. 9 (S. 19) sind die mittels DIN 32645 (Kalibrierkurvenmodell) erzielten Bestimmungsgrenzen (bezogen auf eine Hausstaubeinwaage von 50 mg) angefügt.

Tab. 9: Bestimmungsgrenzen (basierend auf 50 mg Hausstaubeinwaage)

Analyt	Bestimmungsgrenze [mg kg^{-1}]
BBP	5,0
DBP	14,0
DEHP	4,0
DIDP	10,0
DIDP	10,0

Wiederfindungsversuche und Faktorexperiment

Die Eignung der Methode wurde durch Wiederfindungsversuche an ausgeglühtem, gespikten Seesand überprüft. Abb. 12 verdeutlicht die guten Wiederfindungsraten (80 – 120 %) bei Konzentrationen von $2 \mu\text{g L}^{-1}$, $4 \mu\text{g L}^{-1}$ und $17 \mu\text{g L}^{-1}$.

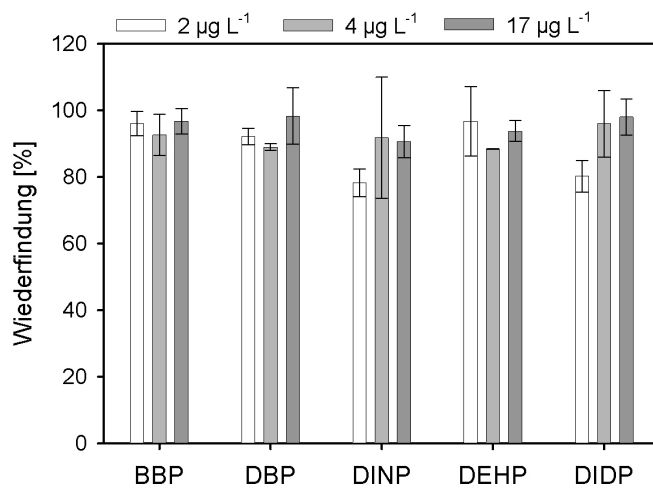


Abb. 12: Wiederfindung bei unterschiedlichen Analytkonzentrationen

Die relativ niedrigen Wiederfindungen (bei geringer Konzentration) für DIDP und DINP und deren ähnliches Elutionsverhalten (vgl. Chromatogramm Abb. 9, S. 16; breite Peaks, unvollständige Auflösung) deuteten auf eine etwaige Wechselwirkung dieser Analyte hin. Um eine solche Wechselwirkung feststellen zu können, wurde ein Faktorexperiment durchgeführt. Mit Hilfe eines Faktorexperimentes ist es möglich, den Einfluss eines Faktors auf das Analyseergebnis festzustellen (Doerffel, 1990). Im vorliegenden Fall wurde der Einfluss der Konzentration von DIDP auf das Analyseergebnis von DINP und ebenfalls der Einfluss der Konzentration von DINP auf das Analyseergebnis von DIDP untersucht. Hierzu wurden analog der Tab. 10 (S. 20) vier Versuche angesetzt, bei denen die Konzentration der einzelnen Faktoren variiert wurde. Als gemessene Werte (y) wurden die Peakflächenverhältnisse der Substanzen zu dem jeweiligen internen Standard eingesetzt. Pro Versuch erfolgte eine Doppelbestimmung (y_1', y_1''), um den Versuchsfehler berechnen zu können. Des Weiteren wurden die Quadratsummen (s^2) berechnet, um eine potentielle Wechselwirkung zu charakterisieren.

Tab. 10: Faktorexperiment

k (Experimentenanzahl)	Analyt DIDP	Analyt DINP	Messwerte	
1	-	+	y_1'	y_1''
2	+	-	y_2'	y_2''
3	+	+	y_3'	y_3''
4	-	-	y_4'	y_4''

Variation der Konzentration der Analyte DIDP und DINP ($2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ und $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$). Die Tabelle zeigt die niedrigen (-) und die hohen (+) Konzentrationseinstellungen in dem jeweiligen Experiment. Die Messwerte y sind die Peakflächenverhältnisse der Analyte zum internen Standard.

Bei der Auswertung eines Faktorexperimentes wird analog zu einer Varianzanalyse die Testgröße F definiert und mit den tabellierten Werten der F -Verteilung verglichen. Da die berechnete Wechselwirkung ($s_i^2 = 0,27$) kleiner war als der Versuchsfehler ($s_e^2 = 0,30$), war keine signifikante Wechselwirkung zwischen DIDP und DINP nachweisbar. Die Testgröße F musste nicht bestimmt werden. Das gleiche Ergebnis wurde bei der Betrachtung des Einflusses von DINP auf DIDP erhalten ($s_e^2 = 0,13$; $s_i^2 = 0,07$). Die Unterschiede bei den Wiederfindungsraten können demnach auf statistische Versuchsunsicherheiten zurückgeführt werden und sind nicht durch eine Wechselwirkung zwischen den Analyten entstanden.

Bromierte Flammschuttmittel

Messmethode

Die Bestimmung der bromierten Flammschutzmittel HBCD und TBBPA erfolgte analog zur Bestimmung der Phthalate mittels LC-MS/MS, wobei die negative Elektrosprayionisation eingesetzt wurde. Die Anwendung der Flüssigchromatographie bietet für HBCD den Vorteil, dass eine Auftrennung in die einzelnen Isomere ermöglicht wird, was mittels der Gaschromatographie nicht möglich ist. Für TBBPA entfällt der bei gaschromatographischen Analysen für diese Substanz notwendige Derivatisierungsschritt (Frederiksen et al., 2007), so dass die Probenvorbereitung vereinfacht durchgeführt werden kann. BDE-209 lässt sich mittels dem zur Verfügung stehenden API2000 nicht ionisieren. Durch das in Reihe schalten eines UV-Detektors (LC-UV-ESI-MS/MS) wurde BDE-209 bei einer Wellenlänge von 250 nm detektiert.

Auch im Rahmen der Methodenentwicklung zur Bestimmung der bromierten Flammschutzmittel wurden unterschiedliche Laufmittelzusammensetzungen und –zusätze getestet. Am geeignetsten erwies sich wiederum die isokratische Arbeitsweise an einer RP-Säule (Reprosil-Pur 120 C18 AQ; $5 \mu\text{m}$, $150 \times 4,0 \text{ mm}$) unter Verwendung von Methanol als Laufmittel bei einem Fluss von $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ und einer Analysenzeit von 20 min. In Tab. 11 (S. 21) sind die entsprechenden Messparameter aufgeführt, mittels derer eine sehr gute Messpräzision mit Variationskoeffizienten der Peakflächen $\leq 1 \%$ erzielt wurde.

Tab. 11: Parameter der LC-UV-ESI-MS/MS-Methode

Analyt	Retentionszeit [min]	[M-H] ⁻	[M-X] ⁻		UV [nm]
			Quantifier	Qualifier	
TBBPA	3,69	542,6	78,6	80,6	-
TBBPA-d10	3,70	552,7	80,9	78,9	-
HBCD	5,20	640,6	80,7	78,7	-
BDE-209	15,87	-	-	-	250

Charakteristisch für die Massenübergänge der ausgewählten bromierten Flammschutzmittel ist die Abspaltung von Bromid. Dies ist im Massenspektrum von TBBPA (Abb. 13) beispielhaft dargestellt. Da die beiden Bromisotope (Br^{79} und Br^{81}) eine gleiche Häufigkeit aufweisen, ist es möglich, die Massenübergänge zu den beiden Isotopen als Quantifier und Qualifier einzusetzen. Weitere Geräteeinstellungen des API2000 sind in Tab. 17 und Tab. 18 im Anhang (S. XVI) gelistet.

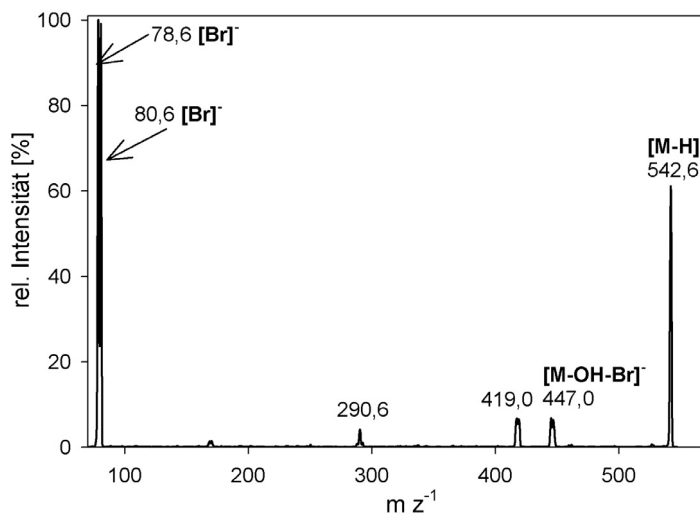


Abb. 13: Massenspektrum von TBBPA

Extraktion – Probenaufarbeitung

Für die Analytik der Flammschutzmittel war es notwendig, eine höhere Einwaage als bei den Phthalaten zu wählen. Zum einen wurden die Flammschutzmittel mit geringeren Gehalten in dem Hausstaub erwartet, zum anderen sollte auch für BDE-209, das mittels UV detektiert wurde, eine zufriedenstellende Bestimmungsgrenze erreicht werden. Die höhere Einwaage war mit einem höheren Anteil an störenden Matrixbestandteilen verbunden. Diese führten zu einer Unterdrückung der Analytsignale von HBCD und TBBPA durch Beeinflussung während der Ionisierung; darüber hinaus traten erhebliche Matrixsignale im UV-Chromatogramm auf, die eine Quantifizierung von BDE-209 einschränkten. Demnach war es notwendig, nach der eigentlichen Extraktion der Analyte eine Aufreinigung des Extraktes vorzunehmen. Hier lieferte die Extraktion im Ultraschall, gekoppelt mit einer Aufreinigung mittels GPC (Gelpermeationschromatographie) und einer sich anschließenden Minikieselgelsäure die besten Ergebnisse. Alle

Aufarbeitungsschritte fanden unter Ausschluss von UV-Licht statt, um den in der Literatur beschriebenen Abbau der bromierten Flammschutzmittel zu unterbinden (Stapleton and Dodder, 2008, Harrad et al., 2009). Analog zur Weichmacheranalytik spielte die Blindwertproblematik bei der Flammschutzmittelanalytik eine große Rolle. Während der Entwicklung der Analyse-methode wurden die Glasmikroliterspritzen als einzige Blindwertquelle ausfindig gemacht. Durch eine Reinigung mit verschiedenen Lösemitteln sowie mittels Ultraschall konnte dieses Problem behoben werden. Die Extraktion und die Probenaufarbeitung sind im Folgenden näher beschrieben.

400 mg des durch Siebung ($< 63 \mu\text{m}$) homogenisierten Hausstaubes dienten als Untersuchungsmatrix. Vor der Aufarbeitung wurde diese Einwaage mit 100 ng internem Standard (TBBPA-d10) versetzt. Extrahiert wurde mittels Ultraschall, unter Verwendung von Toluol und Aceton als Extraktionsmittel. Um den Lösemiteleinsatz und die Extraktionszeit im Sinne einer raschen und umweltfreundlichen Analytik zu optimieren, wurde der Einfluss des Extraktionsmittelvolumens, der Extraktionszeit und der Badtemperatur durch ein Faktorexperiment ermittelt. Die Temperatur (20 °C, 40 °C), die Zeit (10 min, 30 min) und das Lösemittelvolumen (12 mL und 20 mL) wurden variiert. Der Vergleich der ermittelten Gehalte ergab keinen signifikanten Unterschied zwischen den einzelnen Faktoren. Die Temperatur schien einen geringen, allerdings nicht signifikanten Einfluss zu haben. Für die Extraktion wurden daher je 12 mL des entsprechenden Lösemittels, 10 min Extraktionszeit und eine Temperatur von 40 °C verwendet. Zum Abtrennen des Lösemittels wurde der Extraktionsansatz zentrifugiert (3500 U min^{-1} , 5 min) und der Lösemittelüberstand abgenommen. Die beiden Extrakte wurden vereinigt, bis zur Trockne am Rotationsverdampfer und unter Argon eingeeengt und in einem Milliliter Dichlormethan/n-Hexan (1/1, v/v) aufgenommen und wiederum zentrifugiert. 200 μL dieses Extraktes wurden an einer GPC Säule (Länge 33 cm, i.d. 1 cm, 22.5 cm Bio-Beads® S-X3, Eluent Dichlormethan/n-Hexan 1/1, Flussrate 1 mL min^{-1}) aufgereinigt. Das Eluat der Fraktionen zwischen 12 min und 22 min wurde gesammelt, mittels Rotationsverdampfer und Argon bis zur Trockne eingeeengt und in 200 μL Toluol aufgenommen. Ein Aliquot (100 μL) dieses Toluolextraktes wurde an einer Minikieselgelsäule zur weiteren Abtrennung von Matrixbestandteilen aufgereinigt. Hierzu wurde das Kieselgel fünf Stunden im Trockenschrank bei 130 °C aktiviert und anschließend deaktiviert in dem es auf einen definierten Wassergehalt von 1,5 % eingestellt wurde. Die 18 cm lange Glassäule (Durchmesser 1 cm) wurde mit ca. einem Zentimeter ausgeglühtem Seesand, gefolgt von 2,5 g Kieselgel, einem Zentimeter wasserfreiem Natriumsulfat und etwas Glaswolle gefüllt. Die so präparierte Säule wurde mit Toluol/Aceton (8/2, v/v) und reinem Toluol gespült bevor das Aliquot aufgegeben wurde. Das durch 6 mL Toluol und 12 mL Toluol/Aceton (8/2, v/v)

erhaltene Eluat wurde zur Trockne eingengt und in 100 μL Methanol aufgenommen. Vor der Messung mittels LC-UV-ESI-MS/MS wurde zu 1/5 mit Methanol verdünnt. Dies war zum einen notwendig, um die Quantifizierung von HBCD mittels Standardaddition zu ermöglichen und zum anderen konnte hierdurch der im UV sichtbare Matrixanteil weiter reduziert werden. Durch diese Art der Aufarbeitung konnte eine sehr gute Abtrennung der störenden Hausstaubmatrix bei ausreichender Empfindlichkeit gewährleistet werden (Abb. 14).

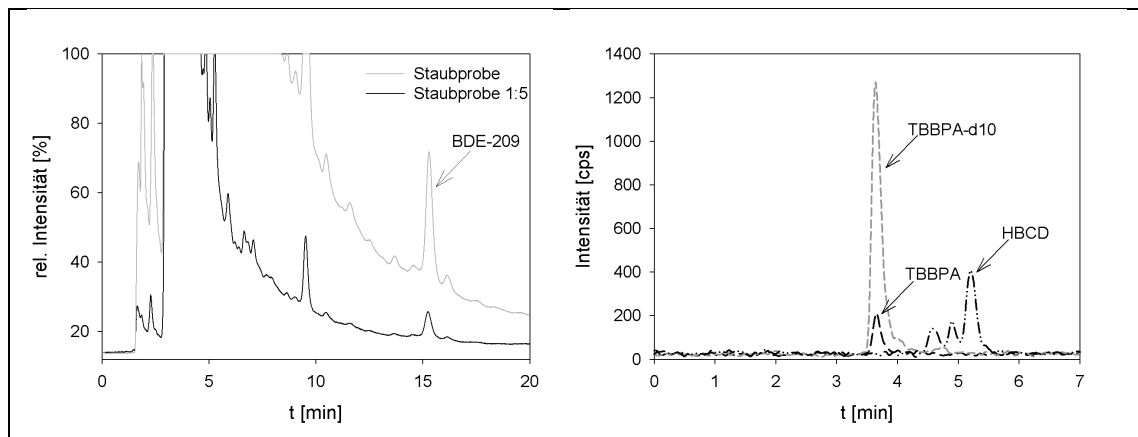


Abb. 14: UV (250 nm)-Chromatogramm (links) und MRM-Chromatogramm (rechts) einer Hausstaubprobe

Quantifizierung

Da bei der Analytik der bromierten Flammenschutzmittel nur für TBBPA die isotopenmarkierte Referenzsubstanz TBBPA-d10 zur Verfügung stand musste getestet werden, wie die Quantifizierung der drei Flammenschutzmittel durchgeführt werden konnte. Hierzu wurde die Standardaddition mit einer externen Kalibrierung für BDE-209, einer externen Kalibrierung für HBCD und einer externen Kalibrierung mit internem Standard für TBBPA verglichen. Wie die Abb. 15 (S. 24) verdeutlicht, konnte für BDE-209 kein signifikanter Unterschied (t-Test) zwischen der Quantifizierung mittels Standardaddition und der mittels einer externen Kalibrierung festgestellt werden. Auch für TBBPA waren die Ergebnisse der Auswertung mittels Standardaddition vergleichbar mit denen, die durch die externe Kalibrierung mit internem Standard erzielt wurden. Einzig für HBCD wiesen die errechneten Gehalte einen Unterschied auf. Da in dieser Arbeit für HBCD keine isotopenmarkierte Referenzsubstanz zur Verfügung stand und die Matrix einen Einfluss auf die Analytik von HBCD hatte, erfolgte für diesen Analyt die Quantifizierung über die etwas aufwendigere Standardaddition. Diese weist bei Proben mit Matrixeinfluss die beste Genauigkeit auf.

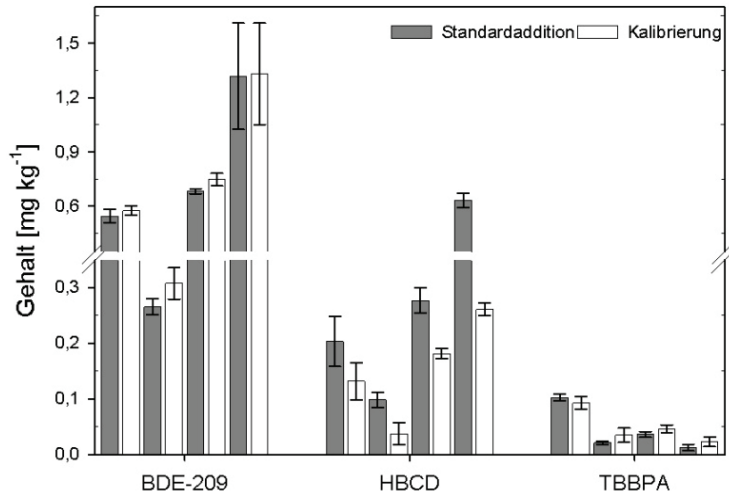


Abb. 15: Vergleich der Gehalte, ermittelt über Standardaddition und Kalibrierung

Holzschutzmittelinhaltsstoffe

Im Rahmen der Analytik der Holzschutzmittelinhaltsstoffe wurden neben der Matrix Hausstaub auch Althölzer unterschiedlicher Kategorien (vgl. Tab. 1, S. 3) analysiert. In diesem Kapitel werden beide Analysemethoden parallel beschrieben, da sie sich nur geringfügig voneinander unterscheiden.

Messmethode

Die Analytik der Holzschutzmittelinhaltsstoffe erfolgte durch Messungen mittels GC-MS. Als Trägergas diente Helium mit einer konstanten Flussrate von 1 mL min^{-1} , wobei die chromatographische Trennung an einer Varian Factor FourTM (VF-5ms) Kapillarsäule ($30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm i.d.} \times 0,25 \text{ } \mu\text{m}$ Schichtdicke) realisiert wurde. Das GC-Temperaturprogramm startete bei $65 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 min isotherm). Die Ofentemperatur wurde anschließend mit einer Heizrate von $8 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Die Endtemperatur wurde für 7,75 min gehalten. Für die Analytik der Hausstaubproben betrug die Injektortemperatur $230 \text{ }^\circ\text{C}$. Für die Analytik der Holzproben wurde sie auf $280 \text{ }^\circ\text{C}$ heraufgesetzt. Es erfolgte eine splitlose Injektion von $1 \text{ } \mu\text{L}$ Probe. Die Temperaturen des Quadrupols, der Ionenquelle und der Transferline wurden auf $150 \text{ }^\circ\text{C}$, $230 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $250 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Für die Detektion der Analyte wurde eine SIM-(selected Ion Monitoring)-Methode erstellt, wobei für jeden Analyt drei Masse-zu-Ladungsverhältnisse (m/z) ausgewählt wurden (Tab. 12, S. 25).

Tab. 12: GC-MS (SIM-Methode) der Holzschutzmittelinhaltsstoffe

Analyt	Retentionszeit [min]	m z ⁻¹
Aldrin	20,9	263, 265, 293
4,4'-DDD	24,2	165, 235, 237
4,4'-DDE	23,2	176, 246, 318
4,4'-DDT	25,1	165, 235, 237
Lindan	18,1	181, 217, 219
PCB-28	19,6	186, 256, 258
PCB-52	20,4	220, 290, 292
PCB-101	22,5	254, 326, 328
PCB-138	25,1	290, 360, 362
PCB-153	24,5	290, 360, 362
PCB-180	26,6	324, 352, 394

Probenaufarbeitung

Auch für die Analytik der Holzschutzmittelinhaltsstoffe sollte eine möglichst einfache, zeitsparende und umweltfreundliche Aufarbeitung entwickelt werden.

Ultraschallextraktion

Holzproben: Ungefähr ein Gramm der vermahlenden Holzprobe wurde in einem Erlenmeyerkolben genau eingewogen. Anschließend wurde die Probe mit 10 mL einer Mischung aus Toluol/n-Hexan (1/1, v/v) versetzt und bei Raumtemperatur für 75 min (AI/AII-Proben) bzw. 105 min (AIII/AIV-Proben) extrahiert. Um eine vollständige Extraktion der Analyte zu gewährleisten, galt es das Lösungsmittelgemisch nach 30 min und anschließend nach jeweils 15 min durch Filtration abzutrennen und durch neues zu ersetzen. Die Extrakte wurden anschließend vereinigt, bis zur Trockne eingengt und der Rückstand in einem Milliliter Cyclohexan aufgenommen.

Hausstaubproben: Für die Extraktion der Hausstaubproben wurden 500 mg des homogenisierten Hausstaubes (Korngröße < 63 µm) eingewogen und mit 50 ng internem Standard Aldrin versetzt. Zur Extraktion der Analyte aus der Matrix Hausstaub erfolgten zwei Extraktionszyklen. Als Extraktionsmittel wurden zehn Milliliter n-Hexan bzw. zehn Milliliter Aceton für jeweils 15 min verwendet. Um die Matrix Hausstaub nach einem Zyklus vom Lösemittel zu separieren, wurde der Ansatz zentrifugiert (3000 rpm, 5 min), der Überstand abgenommen, frisches Lösemittel aufgegeben und anschließend erneut extrahiert. Die so erhaltenen Extrakte wurden vereinigt, bis zur Trockne eingengt und in einem Milliliter Cyclohexan aufgenommen.

Soxhlet Extraktion

500 mg des homogenisierten Hausstaubes (Korngröße < 63 µm), die mit 50 ng internem Standard Aldrin versetzt waren, wurden zur Extraktion herangezogen. 120 mL einer Mischung aus n-Hexan/Aceton (3/1, v/v) diente als Extraktionsmedium bei einer Extraktionsdauer von

zwei Stunden. Anschließend wurde der Extrakt bis zur Trockne eingedunstet, in einem Milliliter Cyclohexan aufgenommen und dem weiteren Clean-up mittels Kieselgelsäule unterzogen.

Clean-up

Holzproben: Die Aufreinigung des nach der Extraktion in einem Milliliter aufgenommenen Probeextraktes erfolgte durch den Einsatz eines Spritzenfilters (PTFE, 0,45 µm). Daraufhin wurden die Proben, falls erforderlich, verdünnt (v. a. AIII/AIV), mit dem internen Standard Aldrin versetzt und mittels GC-MS vermessen.

Hausstaubproben: Um störende Matrixkomponenten von den Hausstaubproben abzutrennen wurde eine Minikieselgelsäule als Aufreinigungsschritt eingesetzt. Die Säulenpräparation wurde analog zur Flammschutzmittelanalytik (vgl. S. 22) durchgeführt. Bevor 100 µL des Cyclohexanextraktes aufgegeben wurden, wurde die Säule mit Toluol gespült. Die sich anschließende Elution wurde unter Verwendung von sechs Milliliter Toluol, sechs Milliliter Toluol/Aceton (8/2, v/v) und sechs Milliliter Aceton erreicht. Das Eluat wurde bis zur Trockne eingedunstet, in 100 µL Cyclohexan aufgenommen und mittels GC-MS vermessen.

Wahl der Extraktionsmethode – Ultraschall versus Soxhlet

Um die optimale Extraktionsmethode für die Holzschutzinhaltsstoffe zu ermitteln, wurden die beiden oben beschriebenen Verfahren (Extraktion mittels Ultraschall; Soxhlet-Extraktion) miteinander verglichen. Hierfür wurden Hausstaubproben (sowohl mit den Analyten gespikte Proben, als auch ungespikte Hausstaubproben) beiden Extraktionsverfahren unterworfen. Im Anschluss wurden die Ergebnisse verglichen.

Für beide Methoden konnten vergleichbare Ergebnisse der ungespikten Hausstaubproben erzielt werden. Auch die Wiederfindungsraten lagen bei beiden Versuchsansätzen in akzeptablen, vergleichbaren Bereichen. Bei Verwendung der Ultraschallextraktion schwankten die Wiederfindungsraten in einem Bereich von 70 % (für die niedriger chlorierten PCB) bis zu 110 % (für DDX). Im Gegensatz dazu variierten die Wiederfindungsraten bei der Soxhlet-Extraktion von 80 % (für Lindan) bis zu 150 % (für DDX). Auch eine Veränderung des Lösemittelvolumens und der Dauer der Extraktion mittels Ultraschall führte zu vergleichbaren Ergebnissen. Aufgrund dessen konnte die lösemittelaufwendige, zeitaufwendige und damit umweltunfreundlichere Soxhlet-Extraktion durch die Ultraschallextraktion (weniger Lösungsmittel, weniger Zusatzmaterialien, geringere Energiekosten) ersetzt werden.

Für die Extraktion der Holzschutzmittelinhaltsstoffe aus den Holzproben wurde eine andere Zusammensetzung des Extraktionsmittels gewählt, da im Rahmen der Analytik der Holzproben

zusätzlich polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Pentachlorphenol (PCP) analysiert werden sollten (Diese Ergebnisse sind nicht in dieser Arbeit eingebunden). Beim Test unterschiedlicher Zusammensetzungen des Extraktionsmittels und verschiedener Extraktionszyklen ergab die Mischung Ethylacetat/Cyclohexan (1/1, v/v) die niedrigsten Peakflächenwerte und demnach eine schlechte Extraktionsausbeute. Eine verbesserte Extraktionsausbeute lieferte eine Mischung aus Aceton/n-Hexan (1/1, v/v) und Toluol/n-Hexan (1/1, v/v). Hinsichtlich der zuletzt genannten Mischung konnten Buhr et al. (2000) zeigen, dass eine optimale Extraktion von PCP mittels Toluol gewährleistet ist. Daher wurde Toluol als Gemisch mit n-Hexan für die Extraktion der Analyte aus den Holzproben eingesetzt. Eine erschöpfende Extraktion der Analyte einer gespikten Holzprobe war nach drei Extraktionszyklen erreicht, wohingegen eine sehr hoch kontaminierte Probe bis zu sechs Extraktionszyklen benötigte.

Quantifizierung

Eine externe Kalibrierung mit internem Standard diente der Quantifizierung. Hierfür wurde Aldrin als interner Standard verwendet. Die erhaltenen Peaks wurden integriert, um anschließend die Peakflächenverhältnisse zwischen Analyt und internem Standard gegen die jeweilige Konzentration aufzutragen. Für die Analytik der Holzproben lag der Kalibrierbereich zwischen $50 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$ und $1.750 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$. Die Kalibrierung für die Analytik der Hausstaubproben erfolgte im Bereich von $1,25 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$ bis $100 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$. Durch diese Art der Kalibrierung konnten Nachweisgrenzen im unteren ppb-Bereich erzielt werden. Die Berechnung der Nachweisgrenzen erfolgte nach DIN 32645 (Kalibrierkurvenmodell) Sie variierten im Bereich von $40 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ bis $190 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, bezogen auf die Einwaage von einem Gramm Holz. Im Rahmen der Hausstaubanalytik konnten Nachweisgrenzen zwischen $2 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ und $8 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ bei einer Einwaage von 500 mg Hausstaub erzielt werden.

2.3. Ergebnisse und Diskussion

Phthalate

Rückstände in den analysierten Hausstaubproben

Im Rahmen der Phthalatanalytik wurden 30 Hausstaubproben überwiegend aus der Region Halle/Saale – Leipzig analysiert. In allen 30 Hausstaubproben waren Phthalate bestimmbar. Die ermittelten mittleren Gehalte variierten von 204 mg kg^{-1} bis 3.360 mg kg^{-1} , wobei sich diese Gehalte jeweils auf die Summe aller in einer Hausstaubprobe bestimmbarer Phthalate beziehen (Abb. 16). Der berechnete Median betrug 1.160 mg kg^{-1} .

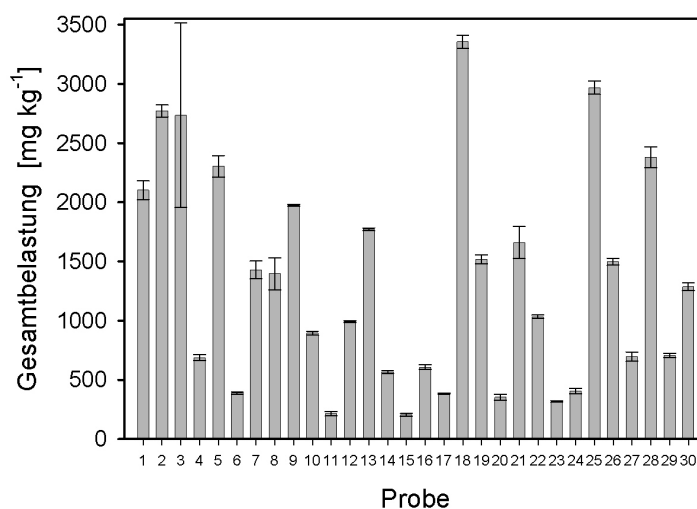


Abb. 16: Gesamtbelastung (Summe aller in einer Hausstaubprobe bestimmten Phthalate); dargestellt sind Mittelwert und Standardabweichung

DBP, DEHP, DIDP und DINP konnten in allen 30 Proben quantitativ erfasst werden. Die höchsten Gehalte wurden für DEHP (Median 604 mg kg^{-1}) gemessen, gefolgt von DINP (Median 129 mg kg^{-1}) und DBP (Median $87,4 \text{ mg kg}^{-1}$). Diese Ergebnisse spiegeln die Produktionszahlen und Einsatzmengen dieser Substanzen in Westeuropa wider. Zwar wird DEHP durch andere Stoffe, wie z.B. DINP und DIDP, ersetzt, dennoch betrug dessen Produktionsvolumen 595.000 t pro Jahr (1997, Westeuropa) (European Risk Assessment Report DEHP, 2008). Somit lag das Produktionsvolumen von DEHP immer noch deutlich höher als das von DINP (185.000 t pro Jahr 1994, Europa) (European Risk Assessment Report DINP, 2003) bzw. das von DBP mit 26.000 t pro Jahr (1998, Europa) (European Risk Assessment Report DBP, 2003). Die geringsten Gehalte und zugleich die geringsten Schwankungen in den Gehalten wies DIDP (Median $33,6 \text{ mg kg}^{-1}$) auf. Dies wird durch den Boxplot (Abb. 17, S. 29), in dem die Verteilung der einzelnen Phthalate dargestellt ist, verdeutlicht. Aufgezeigt sind der Median, das fünfte, zehnte, 25ste, 75ste, 90ste und 95ste Perzentil.

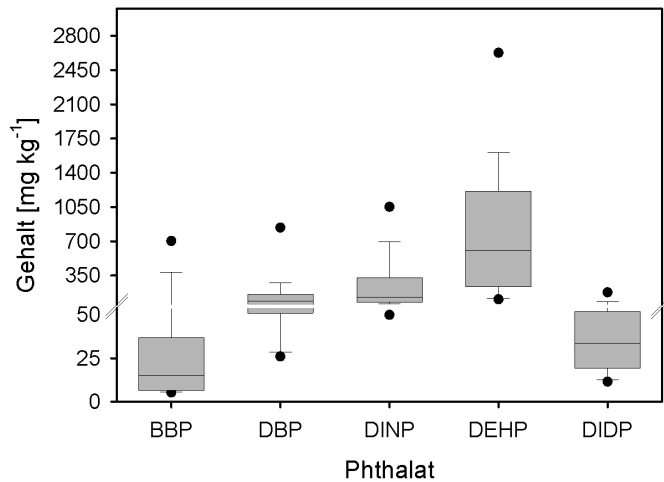


Abb. 17: Verteilung der einzelnen Phthalate; dargestellt ist der Median (Linie in der Box), das fünfte, zehnte, 25ste, 75ste, 90ste und 95ste Perzentil

In 23 der 30 Proben war es möglich BBP zu bestimmen. Auffällig war hierbei eine Probe (Nummer 28), die einen sehr hohen Gehalt von 767 mg kg^{-1} aufwies, wobei der Median aller Proben bei $15,2 \text{ mg kg}^{-1}$ lag (Abb. 17). Eine mögliche Erklärung hierfür liefert eine Studie von Bornehag et al. (2005). In dieser ist ein Zusammenhang zwischen den BBP-Gehalten im Hausstaub beim Vorhandensein von PVC-Fußböden beschrieben. Probe 28 stammt aus einem Innenraum mit altem PVC-Fußbodenbelag unter der Teppichauslegware. Um diesen Befund zu bestärken, wurde eine Fullscanaufnahme eines Extraktes des PVC-Fußbodens mittels GC-MS analysiert. Das Vorhandensein von BBP und einer Reihe anderer Phthalate im PVC konnte auf diese Weise qualitativ belegt werden (Abb. 18). Eine quantitative Auswertung dieser PVC-Probe wurde nicht durchgeführt.

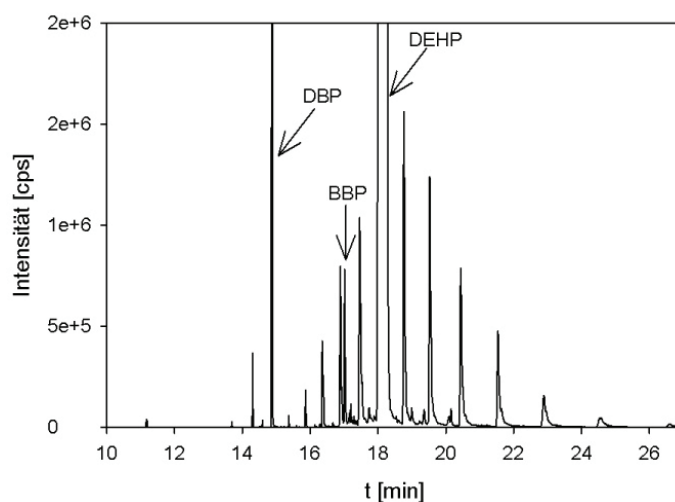


Abb. 18: Chromatogramm der PVC-Fußbodenprobe (ausgewähltes m/z : 149)

Vergleich mit anderen Studien

Einige andere Arbeiten beschäftigen sich mit der Analytik von Phthalaten im Hausstaub (z.B. Butte et al., 2008, Nagorka et al., 2005, Bruns-Weller and Pfordt, 2000). Allerdings analysierten nur wenige die längerkettigen Phthalate DIDP und DINP (Nagorka et al., 2005, Kersten und Reich, 2003). Ein Vergleich der Ergebnisse mit anderen Studien ist daher nicht für alle Analyte möglich. Überwiegend, wie auch in der vorliegenden Arbeit, wurde der Hausstaub einer Korngröße $< 63 \mu\text{m}$ analysiert; überdies existieren Ergebnisse für Hausstaub mit einer Korngröße $< 2 \text{ mm}$ als auch für Feinstaub (Fromme et al., 2004). Allerdings wurden häufig unterschiedliche Aufarbeitungs- und Messmethoden angewandt. Vor allem die Gaschromatographie, gekoppelt mit einem Flammenionisationsdetektor, wird häufig beschrieben. Da die längerkettigen Phthalate mit der zur Verfügung stehenden gaschromatographischen Ausrüstung nicht erfasst werden konnten, wurde die LC-ESI-MS/MS in dieser Arbeit bevorzugt. Die Technik der LC-MS/MS wurde auch durch Nagorka et al. (2005) angewandt, wobei diese im Unterschied zur vorliegenden Arbeit die Ionisierung mittels APCI einsetzten.

Beim Vergleich der Ergebnisse der vorliegenden Studie mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen wird deutlich, dass sich die ermittelten Gehalte sehr gut in das Gesamtbild einfügen (Tab. 13). Ein leichter Trend ist für den ermittelten Gehalt von DINP erkennbar. Im Vergleich mit den Studien von Kersten und Reich (2003) und Nagorka et al. (2005) wurden in der vorliegenden Studie leicht höhere Werte bestimmt. Diese Aussage wird weiter durch die Betrachtung des zehnten/95sten Perzentil von DINP der drei Studien (Kersten und Reich, (2003) n.a./540 mg kg^{-1} , Nagorka et al. (2005) 26 mg kg^{-1} /280 mg kg^{-1} , gegenwärtige Untersuchungen 61 mg kg^{-1} /774 mg kg^{-1}) verstärkt. Dieser Befund deckt sich sehr gut mit der Tatsache, dass DINP als Ersatzstoff für DEHP eingesetzt wird. Dieser gegenläufige Trend der Einsatzmengen von DEHP und DINP/DIDP wird durch das ECPI (European Council for Plasticisers and Intermediates) beschrieben (Plastics Europe, 2006).

Tab. 13: Vergleich der ermittelten Ergebnisse der Phthalatgehalte im Hausstaub mit anderen Studien

Studie	Median (mg kg^{-1})					Anzahl der Proben
	BBP	DBP	DEHP	DIDP	DINP	
Butte et al. (2008)	28	51	970	-	-	29
Fromme et al. (2004)	29,7	47,0	703,4	-	-	30
Kersten und Reich (2003)	19	47	600	31*	72*	65 (*62)
Nagorka et al. (2005)	13	29	480	60	80	278
Vorliegende Arbeit	15,2	87,4	604	33,6	129	30

Zusammenhang zwischen Wohnungsmerkmalen und den Phthalatgehalten im Hausstaub

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen Wohnungsmerkmalen und der Belastung der einzelnen Hausstaubprobe aufdecken zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit empirische Daten erhoben und ausgewertet (Fragebogen siehe Anhang S. XVII - XIX). Die Rücklaufquote der Fragebögen betrug 90 %. Bei der Auswertung wurde vor allem Teppich als Fußbodenbelag bzw. der Anteil an Materialien aus Kunststoff (Einrichtungsgegenstände, elektronische Geräte, Dekorationsartikel) näher untersucht. Teppich wurde hierbei als Charakteristikum gewählt, da dieser als Reservoir von semi- und nicht-flüchtigen Substanzen gilt (Butte and Heinzow, 2002) und einen weit verbreiteten Fußbodenbelag darstellt. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass sowohl der prozentuale Anteil an Teppich als auch der prozentuale Kunststoffanteil Hauptquellen für Phthalate im Innenraum und dadurch im Hausstaub darstellen. Um dieser Hypothese nachzugehen, wurde sowohl der prozentuale Teppichanteil als auch der prozentuale Kunststoffanteil jeder ausgewählten Wohnung ermittelt.

Es konnte keine Korrelation zwischen dem Teppichanteil und den Phthalatgehalten im jeweiligen Hausstaub festgestellt werden. Eine schwache Korrelation ($R^2=0,3374$) ergab sich aus dem prozentualen Kunststoffanteil einer Wohnung im Zusammenhang mit den Phthalatgehalten im Hausstaub (Abb. 19).

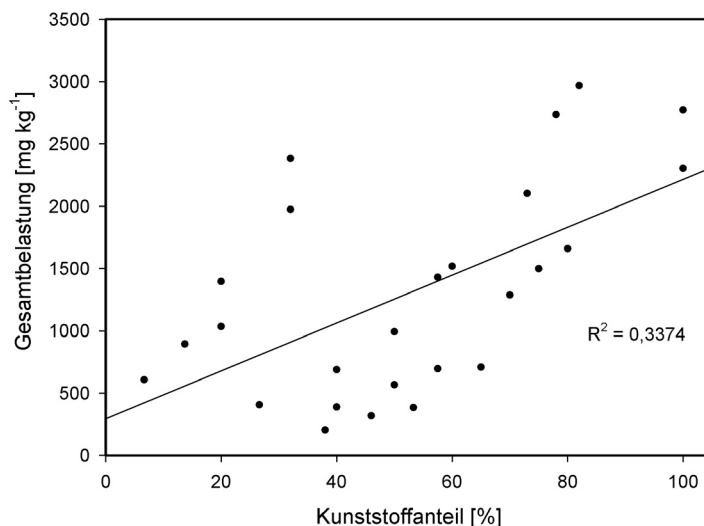


Abb. 19: Zusammenhang zwischen der Gesamtbelastung einer Hausstaubprobe und dem Kunststoffanteil der Wohnung

Um weitere Analysen durchführen zu können, wurden die Ergebnisse in Klassen eingeteilt. Es wurden vier Kategorien gebildet, die den prozentualen Anteil an Kunststoff und Teppich miteinander verbanden. Die erste Klasse enthielt die Ergebnisse aller Proben, die sowohl einen hohen Anteil an Teppich (> 50 %) als auch einen hohen Anteil an Kunststoff (> 50 %) aufwiesen.

In der zweiten Kategorie wurden alle Proben zusammengefasst, die einen hohen Anteil an Kunststoff aufwiesen, wohingegen der Teppichanteil gering ($< 50\%$) war. Lag ein hoher Teppichanteil bei einem geringen Kunststoffanteil ($< 50\%$) vor, so erfolgte die Einordnung in Klasse drei. Die vierte Kategorie umfasste alle Proben, die sowohl durch einen niedrigen Teppich- als auch Kunststoffanteil ausgezeichnet waren. Diese eher grobe Einteilung war notwendig, da es recht einfach ist, den Teppichanteil einer Wohnung zu berechnen, wohingegen es – aufgrund der diffusen Quellen – kompliziert ist, den wirklichen Anteil an Kunststoff exakt zu bestimmen.

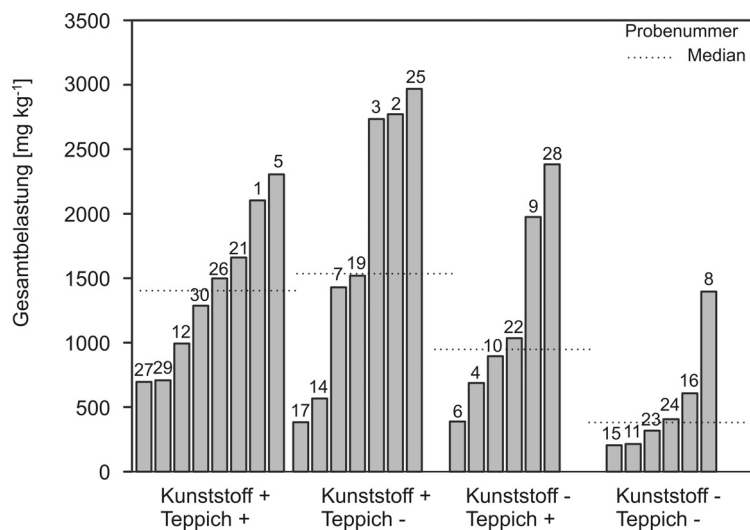


Abb. 20: Gesamtbelastung der einzelnen Hausstaubproben in Kombination mit dem Teppich- bzw. Kunststoffanteil (+ ... mehr als 50 %, - ... weniger als 50 %)

Abb. 20 verdeutlicht, dass bei einem geringen Anteil an Kunststoff (Kunststoff -) und einem geringen Anteil an Teppich (Teppich -) in einer Wohnung die niedrigsten mittleren Gehalte an Weichmachern in den Hausstaubproben und demnach im Innenraum bestimmbar waren. Der prozentuale Kunststoffanteil einer Wohnung schien einen höheren Einfluss auf die Belastung des Hausstaubes mit Phthalaten zu haben, als der Anteil des Teppichs (Median Abb. 20, Kunststoff +, Teppich - $>$ Kunststoff -, Teppich +). Die Proben 14 und 17 waren deutlich niedriger belastet, als die anderen Proben der Kategorie Kunststoff +, Teppich -. Für beide Proben lag der berechnete Kunststoffanteil nur knapp oberhalb der 50 %. Die Probe 8 hingegen wies deutlich höhere Phthalatgehalte im Hausstaub auf, als die anderen Proben der Kategorie Kunststoff -, Teppich -. Eine Deckenverkleidung aus Styroporplatten, die der Innenraum dieser Hausstaubprobe aufwies, könnte die Ursache der höheren Phthalat-Rückstände sein. Eine interessante Tatsache war, dass ein hoher Anteil an Teppich und Kunststoff nicht die höchsten Belastungen des Hausstaubes mit Weichmachern nach sich zog. Dies verdeutlicht, dass es weitere, in dieser Arbeit nicht charakterisierte Quellen (Fugendichtungen, Beschichtungen, Lüftungsverhalten, etc.) für Weichmacher gibt. Es kann allerdings deutlich gezeigt werden, dass ein geringer Kunststoffanteil

sowie ein geringer Teppichanteil die geringste Belastung (Median: 362 mg kg⁻¹) aufweist, wohingegen die ermittelten Mediane der anderen Kategorien deutlich höhere Werte lieferten (Kunststoff -, Teppich +: 964 mg kg⁻¹; Kunststoff +, Teppich -: 1.520 mg kg⁻¹; Kunststoff +, Teppich+: 1.390 mg kg⁻¹).

Die Aussage, dass Kunststoff einen höheren Anteil an den Rückständen von Phthalaten im Hausstaub hat, konnte durch die folgende Auswertung in Anlehnung an Kersten und Reich (2003) zusätzlich bekräftigt werden. In ihrer Studie bildeten sie das 75ste Perzentil und legten fest, dass der Einfluss einer bestimmten Eigenschaft als bestätigt gilt, wenn der Quotient (q), der gebildet wird aus dem 75sten Perzentil der Kategorie, die eine bestimmte Eigenschaft (z.B. PVC-Fußboden) enthält (P(75)_{vorhanden}) sowie der Kategorie, die diese Eigenschaft nicht aufweist (P(75)_{frei}), größer gleich zwei ist.

$$q = \frac{P(75)_{\text{vorhanden}}}{P(75)_{\text{frei}}} \rightarrow q \geq 2$$

Beim Anwenden dieser Beziehung auf die vorliegenden Daten wurde folgendes berechnet; die 75sten Perzentile betragen 1.770 mg kg⁻¹ für die Kategorie Kunststoffanteil und Teppichanteil hoch und 1.740 mg kg⁻¹ für die Kategorie Teppichanteil hoch und Kunststoffanteil niedrig. Hierfür ergab sich ein Quotient von 1,02, wodurch der Einfluss des Kunststoffs bei hohem Teppichanteil nicht quantifizierbar war. Durch Bildung des Verhältnisses von niedrigem Teppichanteil und hohem Kunststoffanteil (75stes Perzentil: 2.750 mg kg⁻¹) zu niedrigem Teppichanteil und niedrigem Kunststoffanteil (75stes Perzentil: 557 mg kg⁻¹) wurde ein Quotient von 4,94 ermittelt. Dies belegte den höheren Einfluss von Kunststoff an der Gesamtbelastung des Hausstaubes und damit der Innenräume.

Bromierte Flammschutzmittel

Für die Untersuchungen auf Rückstände bzw. Gehalte an Flammschutzmitteln im Hausstaub wurden 26 Proben aus unterschiedlichen Regionen Deutschlands (Hessen, Bayern, Niedersachsen, Sachsen-Anhalt und Sachsen), sowie zwei Proben aus den USA (Denver, Colorado) gesammelt.

Rückstände in den analysierten Hausstaubproben

Die ausgewählten Analyte (BDE-209, HBCD und TBBPA) konnten in allen Proben bestimmt werden. Die Gesamtkontamination (Summe der drei Analyte) der einzelnen Hausstaubproben ist in Abb. 21 (S. 34) dargestellt.

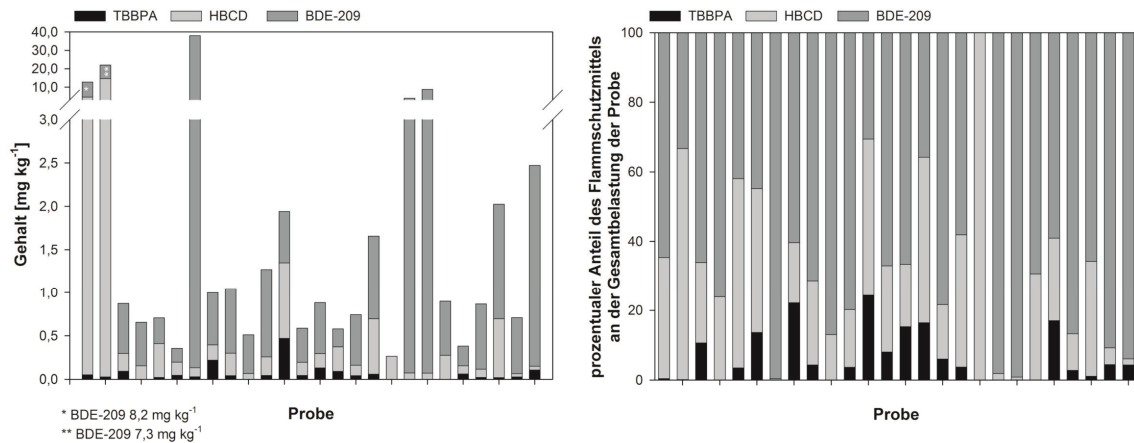


Abb. 21: Gehalt der Flammschutzmittel in einer Hausstaubprobe (in mg kg⁻¹ und als prozentualer Anteil)

Die mittlere Gesamtbelastung betrug 4,1 mg kg⁻¹, wobei eine Spannweite der einzelnen Belastungen von 0,26 mg kg⁻¹ bis 38 mg kg⁻¹ vorlag. In allen 26 Proben konnte HBCD bestimmt werden. BDE-209 hingegen war in 25 Proben quantitativ erfassbar. In nur 20 Proben ergab sich ein quantifizierbares Ergebnis für TBBPA. Der mittlere prozentuale Anteil der einzelnen Analyte (69 % BDE-209, 27 % HBCD 8 % TBBPA) an der Gesamtbelastung einer Probe (Abb. 21) steht mit den Einsatzvolumina bzw. -verhalten der einzelnen Flammschutzmittel in Zusammenhang. Da TBBPA hauptsächlich reaktiv eingesetzt wird, fallen die im Hausstaub detektierten Gehalte am niedrigsten aus, obwohl der weltweite Verbrauch an TBBPA pro Jahr bei 119.700 t liegt (Law et al., 2006). Der weltweite Verbrauch von HBCD und BDE-209 ist mit 16.700 t und 56.100 t pro Jahr deutlich geringer, allerdings werden diese Verbindungen ausschließlich additiv eingesetzt. Der Anteil von BDE-209 im Endprodukt kann dabei bis zu 15 % betragen, wohingegen der für HBCD bei maximal 3 % liegt (Umweltgutachten, 2008).

Die Proben aus den neuen Bundesländern (Sachsen und Sachsen-Anhalt) weisen im Durchschnitt um den Faktor 2,4 bzw. 4,8 niedrigere Gehalte an HBCD bzw. BDE-209 auf, als die Proben aus den alten Bundesländern (Bayern, Hessen, Niedersachsen). Möglicherweise war der Einsatz dieser Verbindungen in der ehemaligen DDR geringer. Allerdings liegen keine Produktionszahlen vor, die diese Vermutung bestätigen. Für TBBPA hingegen wurden in den neuen Bundesländern im Mittel höhere Gehalte (Faktor 2,5) quantifiziert, als in den alten Bundesländern. Auch für TBBPA lagen keine Informationen über Produktionszahlen und Einsatzmengen in der ehemaligen DDR vor. Allerdings könnte durch die DDR-Patenschrift (DD 211,782, C1. C07 C39/367) eine mögliche Produktion von TBBPA in der ehemaligen DDR zumindest indirekt belegt werden, was vermutlich zu den erhöhten Gehalten in den neuen Bundesländern geführt hat.

Die niedrigsten HBCD-Gehalte ($0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ und $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$) wurden in den vorliegenden Untersuchungen für die beiden Proben aus den USA ermittelt. Diese Tatsache steht im Einklang mit den von Law et al. (2006) veröffentlichten Unterschieden der Einsatzmengen von HBCD in den USA (2.800 t pro Jahr) und Europa (9.500 t pro Jahr). Gleiches kann allerdings nicht auf die Gehalte von BDE-209 übertragen werden. Gemäß Law et al. (2006) sind die Einsatzmengen von BDE-209 in den USA dreimal höher als in Europa. Für die beiden Proben aus den USA wurden in dieser Arbeit BDE-209-Gehalte bestimmt, die mit denen aus Deutschland vergleichbar waren. Da für das hauptsächlich reaktiv eingesetzte TBBPA die Einsatzvolumina der USA (18.000 t pro Jahr) und Europas (11.600 t pro Jahr) nahezu identisch sind, traten keine unterschiedlichen TBBPA-Belastungen der Proben aus den USA und aus Deutschland auf.

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen Wohnungsmerkmalen und den Gehalten an Flammenschutzmitteln im Hausstaub festzustellen, wurden ebenfalls empirische Daten begleitend zur Probenahme erhoben (Fragebogen siehe Anhang S. XX – XXIII). Die Rücklaufquote der Fragebögen betrug 73 % (19 von 26). Für die Auswertung wurde neben der Anzahl der Elektronischen Geräte, der prozentuale Teppich- und Textilanteil erfasst. Diese Parameter galten als potentielle Quellen für Flammenschutzmittel. Die Auswertung der Daten ergab, dass die Anzahl der elektrischen Geräte im Haushalt mit der TBBPA-Belastung des Hausstaubes korreliert (Spearman-Rank-Koeffizient = 0,675). Weitere Zusammenhänge zwischen den ausgewählten Apartmenteigenschaften und den untersuchten Flammenschutzmitteln konnten nicht aufgezeigt werden. Dies verdeutlicht die sehr diffusen Quellen dieser Stoffgruppe.

Vergleich mit anderen Studien

Der Vergleich mit anderen Studien ist nur bedingt möglich. Gründe hierfür sind mitunter die unterschiedlichen Siebfractionen, die für die analytischen Arbeiten zugrunde gelegt wurden. In vielen Studien in denen hinsichtlich Innenraumchemikalien analysiert wurde, wurde, wie auch in der vorliegenden Arbeit, auf die Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ zurückgegriffen (z.B. Butte et al., 2001, Kersten und Reich, 2003). Arbeiten der Arbeitsgruppe um Abdallah et al. (2008a, 2008b) hingegen analysierten die Hausstaubfraktion $< 500 \mu\text{m}$. Unter anderem zeigten Lewis et al. (1999) und Nagorka et al. (2005), dass Unterschiede der Belastungen der einzelnen Siebfractionen auftreten können. Sie stellten fest, dass je gröber die Siebung war, desto geringere Gehalte wurden analysiert bzw. desto größere Streuungen traten in den Gehalten auf. Ein weiterer Grund, der den direkten Vergleich nur eingeschränkt ermöglicht, sind die unterschiedlichen Messmethoden. Vor allem die Gaschromatographie (Dirtu et al., 2008, Takigami et al., 2009, Wanner et al., 2008) wird neben der Flüssigchromatographie häufig eingesetzt. Die Flüssig-

chromatographie ermöglicht eine Basislinientrennung der einzelnen HBCD-Isomere (α , β und γ). Mittels der Gaschromatographie ist dies nicht realisierbar (Abdallah et al., 2008c). Deshalb werden in Studien, in denen die Gaschromatographie verwendet wurde, immer die Summen der drei HBCD-Isomere angegeben. Trotz der eingeschränkten Vergleichbarkeit ist es sinnvoll, die Ergebnisse dieser Arbeit mit denen anderer Studien in Verbindung zu bringen, um eine Einschätzung der Belastung der untersuchten Haushalte im globalen Vergleich vornehmen zu können. Tab. 14 (S. 37) verdeutlicht, dass die Mittelwerte und Mediane der einzelnen Studien in einer weiten Spanne variieren. Die Studie von Wanner et al. (2008), in der Polybromiertediphenylether in Hausstaubproben aus Deutschland analysiert wurden, zeigte niedrigere Mittel- und Medianwerte für BDE-209 als in der hier vorgestellten Arbeit. Ein Grund hierfür könnte die unterschiedliche Siebfraktion sein, da Cunha et al. (2010) festgestellt haben, dass eine feinere Siebung zu höheren Gehalten der einzelnen PBDE führen kann. Sehr auffällig war, dass Proben aus dem UK deutlich höhere Rückstandsgehalte vor allem für HBCD und BDE-209 aufweisen, als die in dieser Arbeit untersuchten Proben (Tab. 14, S. 37). Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Siebfraktionen und der Annahme, dass eine feinere Siebung höhere Belastungswerte bedingt, wird dieser Unterschied verstärkt. Für TBBPA waren sowohl Median- als auch Mittelwerte der Untersuchungen aus dem UK vergleichbar mit den hier gezeigten Ergebnissen. Unterschiede ergeben sich zu TBBPA-Gehalten, die für Proben aus Japan angegeben werden. Die TBBPA-Gehalte in japanischen Proben sind um den Faktor fünf bis zehn höher als die TBBPA-Gehalte europäischer Proben. Dieses Ergebnis spiegelt sehr gut die Einsatzmengen von TBBPA in den unterschiedlichen Regionen der Erde wieder. In Asien liegt ein circa achtmal höherer Verbrauch von TBBPA vor als dies in Europa der Fall ist (Law et al., 2006).

Tab. 14: Vergleich der Rückstände an bromierten Flammschutzmitteln im Hausstaub mit anderen Studien

Studie	Methode	Korngröße	BDE-209 (mg kg ⁻¹)		γ-HBCD (mg kg ⁻¹)		TBBPA (mg kg ⁻¹)		Land	Anzahl der Proben
			Median	Mittelwert	Median	Mittelwert	Median	Mittelwert		
Karlsson et al. (2007)	GC-MS	< 500 µm	-	0,470	-	-	-	-	Schweden	5
Toms et al. (2009)	HRGC-HRMS	< 2 mm	0,291	0,377	-	-	-	-	Australien	10
Wanner et al. (2008)	HRGC-MS	< 2 mm	0,312	0,345	-	-	-	-	Deutschland	34
Abdallah et al. (2008a)	LC-MS/MS	< 500 µm	-	-	0,440	2,80	-	-	UK	31
Abdallah et al. (2008a)	LC-MS/MS	< 500 µm	-	-	0,230	0,260	-	-	Canada	8
Abdallah et al. (2008a)	LC-MS/MS	< 500 µm	-	-	0,300	0,490	-	-	USA	13
Abdallah et al. (2008b)	LC-MS/MS	< 500 µm	8,10	260,0	0,670	4,20	0,062*	0,087*	UK	45 *(35)
Takigami et al. (2009)	GC-HRMS	-	0,620 & 0,160	-	13,00 & 0,140	-	0,520 & 0,490	-	Japan	2
				(Summe HBCD)						
Cunha et al. (2010)	GC-MS	< 150 µm	0,715	0,751	-	-	-	-	Portugal	10
		< 2 mm	0,200	0,307	-	-	-	-		11
Vorliegende Studie	LC-MS/MS	< 63 µm	0,622	3,177	0,166	0,945	0,048	0,086	Deutschland/	24/2
									USA	

Tägliche Expositions-Dosen (daily exposure doses, DED)

Johnson-Restrepo and Kannan (2009) schätzten tägliche-Expositions-Dosen (DED) ab, d. h., sie gaben PBDE-Werte in $\text{ng kg}^{-1}\text{KG Tag}^{-1}$ an, denen man täglich ausgesetzt ist. Hierfür berechneten sie DED (ausgehend von PBDE Gehalten im Hausstaub) für unterschiedliche Altersgruppen in den USA. Die Einteilung in unterschiedliche Altersgruppen erfolgte, da für jede Altersgruppe sich unterscheidende Gewohnheiten (z.B. Spielverhalten, Aufenthaltsdauer in Innenräumen, etc.) berücksichtigt werden müssen. Es wurde zwischen einer ingestiven und einer dermalen Hausstaubaufnahme unterschieden, wobei für beide Kategorien verschiedene Resorptionsraten angenommen wurden. Unter Verwendung der von Restrepo and Kannan (2009) angegebenen Formel wurden DED basierend auf den in dieser Arbeit bestimmten Flammschutzmittelgehalten im Hausstaub berechnet. Für die ingestive Staubaufnahme ergaben sich folgende DED für Kleinkinder; $3 \text{ ng kg}^{-1}\text{KG d}^{-1}$ für BDE-209, $0,8 \text{ ng kg}^{-1}\text{KG d}^{-1}$ für HBCD und $0,2 \text{ ng kg}^{-1}\text{KG d}^{-1}$ für TBBPA. Bezogen auf den jeweiligen Median ($0,903 \text{ mg kg}^{-1}$, Johnson-Restrepo and Kannan (2009) und $0,623 \text{ mg kg}^{-1}$, vorliegende Arbeit) lagen die berechneten DED der Studie von Johnson-Restrepo and Kannan (2009) um den Faktor 1,45 höher, als in der hier präsentierten Arbeit. Betrachtet man allerdings den Maximalgehalt an BDE-209, der in der Studie von Johnson-Restrepo and Kannan (2009) ($9,21 \text{ mg kg}^{-1}$) und in der vorliegenden Arbeit ($37,9 \text{ mg kg}^{-1}$) analysiert wurde, so wird die ermittelte DED (bezogen auf den Maximalgehalt der Hausstaubproben) dieser Arbeit um den Faktor 4,1 höher, als bei Johnson-Restrepo and Kannan (2009). Dieses Ergebnis verdeutlicht die enormen Variationen der DED, je nach Belastung des Hausstaubs. Sie scheinen nahezu unabhängig vom geographischen Ursprung der Probe zu sein.

Holzschutzmittelinhaltsstoffe

Rückstände in den Altholzproben der Kategorie AI/AII

Nur in 18 % (4 von 22) der analysierten Proben der Kategorie AI/AII konnten Rückstände der Analyte bestimmt werden. Die Spannweite der Belastung reichte von nicht detektierbar ($< \text{LOD}$) bis $16,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Werden nur die belasteten Proben berücksichtigt, ergibt sich ein Median von $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$. In drei der vier belasteten Proben war es möglich Lindan zu bestimmen. Eine Probe zeigte hierbei sogar eine hohe Belastung von $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$, wohingegen in den beiden anderen Proben der Lindan-Gehalt bei $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ lag. Von den sechs ausgewählten PCB konnte nur in einer Probe PCB-28 mit $0,14 \text{ mg kg}^{-1}$ detektiert werden. Die Probe, die bereits den hohen Lindan-Gehalt aufwies, zeigte ebenfalls Rückstände an DDX (15 mg kg^{-1}) und war somit die am höchsten kontaminierte Probe der Altholzproben der Kategorie AI/AII.

Rückstände in den Altholzproben der Kategorie AIII/AIV

In 60 % (9 von 15) der analysierten Altholzproben der Kategorie AIII/AIV wurden Rückstände der Holzschutzmittelinhaltsstoffe bestimmt. Hierbei reichte die Spannweite von $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ bis 158 mg kg^{-1} , wobei ein Median von $4,3 \text{ mg kg}^{-1}$ errechnet wurde. Die Rückstände der Analyte in Proben dieser Kategorie waren circa um den Faktor 20 höher als die Rückstände in den AI/AII-Altholzproben. In acht der analysierten Proben war es möglich DDX zu quantifizieren. In einer Probe konnte sowohl DDX (70 mg kg^{-1}) als auch PCB-28 ($1,2 \text{ mg kg}^{-1}$) bestimmt werden. Eine weitere Probe zeigte einen sehr hohen Gehalt an DDX (158 mg kg^{-1}) neben einem geringen Gehalt an PCB-138 ($0,08 \text{ mg kg}^{-1}$). Die geringste Belastung ($0,06 \text{ mg kg}^{-1}$) der AIII/AIV-Holzproben wurde nur durch PCB-52 hervorgerufen. In keiner der analysierten Proben konnte PCB-101, PCB-153 und PCB-180 quantifiziert werden. Im Allgemeinen lagen die bestimmten PCB-Gehalte - ausgenommen eine Probe - im Bereich der Bestimmungsgrenze. Gemäß DIN EN 12766-2 (2001) wird der Gesamt-PCB-Gehalt durch die Bestimmung der Gehalte der sechs Marker-PCB und sich anschließende Multiplikation mit dem Faktor fünf berechnet. Ab einem Gesamt-PCB-Gehalt von mehr als 5 mg kg^{-1} gilt eine Probe als mit PCB belastet (AltholzV, 2002). In einer Probe wurde diese Grenze mit 6 mg kg^{-1} knapp überschritten, so dass diese als PCB-belastet einzustufen wäre. In keiner der analysierten AIII/AIV-Althölzer konnte Lindan quantifiziert werden.

Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen, dass eine optische Einordnung der Althölzer zu ihren entsprechenden Altholzkategorien ausreichend ist. Bei einer weiteren Behandlung am Wertstoffhof (zerkleinern, mischen, etc.) wäre die eine AIII/AIV-Probe, die einen Gesamt-PCB-Gehalt von mehr als 5 mg kg^{-1} (dem Grenzwert für PCB-unbelastete Hölzer, (AltholzV, 2002)) aufwies, nicht ins Gewicht gefallen.

Rückstände in den Hausstaubproben

In jeder der 29 Hausstaubproben konnten Rückstände der ausgewählten Pestizide und PCB nachgewiesen werden. Die mittlere Belastung (d. h., die mittlere Summe aller in einer Probe bestimmten Schadstoffe) und die jeweilige Standardabweichung sind in Abb. 22 (S. 40) dargestellt. Der Vergleich der mittleren Belastung des Hausstaubs der Proben aus den alten Bundesländern mit denen aus den neuen Bundesländern ergibt keinen signifikanten Unterschied. Die Spannweite der Belastung reichte von $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ bis $27,0 \text{ mg kg}^{-1}$ für Proben aus den neuen Bundesländern und von $0,22 \text{ mg kg}^{-1}$ bis 13 mg kg^{-1} für Proben aus den alten Bundesländern. Bis auf Lindan, dies war in 28 Proben quantifizierbar, konnten alle anderen ausgewählten Schadstoffe in den 29 Hausstaubproben bestimmt werden.

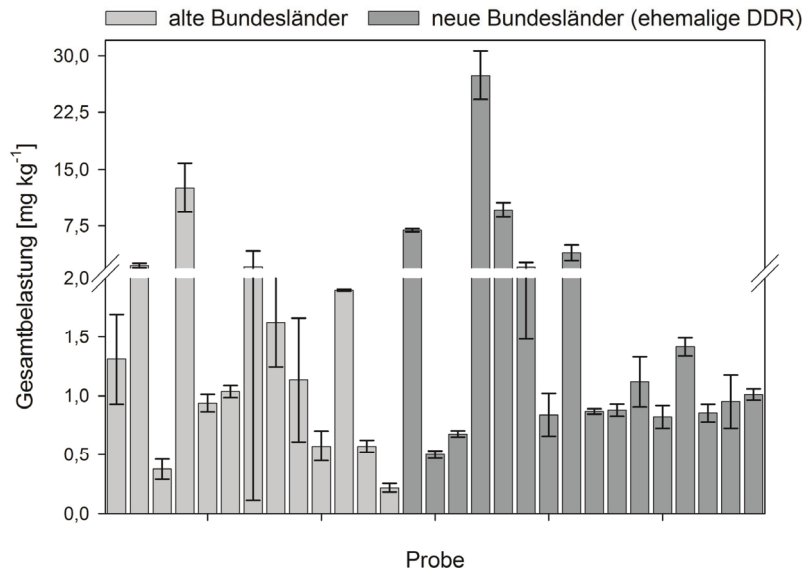


Abb. 22: Gesamtbelastung der einzelnen Hausstaubproben (Unterteilung in Proben aus den alten und den neuen Bundesländern)

Abb. 23 (S. 41) verdeutlicht den Vergleich der Proben aus den alten und den neuen Bundesländern. Es konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den Mittelwerten (gestrichelte Linie in Abb. 23) von PCB-28 und PCB-52 für Proben der unterschiedlichen Regionen Deutschlands festgestellt werden. Für die höher chlorierten PCB (PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180) hingegen trat ein signifikanter Unterschied auf. Die Mittelwerte dieser PCB waren für die Hausstaubproben aus den neuen Bundesländern signifikant niedriger, als die der Proben aus den alten Bundesländern. Dieses Resultat deckt sich mit den unterschiedlichen Anwendungsverböten für diese Substanzen (ehemalige DDR: Verbot der PCB 1985; Westdeutschland: Verwendung bis 1989). Zudem differierten die eingesetzten Mengen in den verschiedenen Gegenden Deutschlands. In der ehemaligen DDR wurden deutlich weniger PCB eingesetzt als in Westdeutschland (Detzel et al., 1998). Die Mittelwerte der Lindan- und DDX-Gehalte in den Proben waren bei Proben, die aus dem Gebiet der ehemaligen DDR kamen um das 1,6- bis 2-fache höher als in Proben, die aus Westdeutschland kamen. Eine Ursache hierfür könnte das in der ehemaligen DDR häufig eingesetzte Holzschutzmittel Hylotox 59 sein, dessen Wirkstoffe 0,5 % Lindan und 3,5 % DDT waren (LGS, 2005). Im Gegensatz dazu fanden im Westen Deutschlands zum vorbeugenden Holzschutz überwiegend Xyladecor® und Xylamon® Anwendung. Diese enthielten als Wirkstoff neben Lindan vor allem PCP (BayLFU, 2004). Eine weitere Ursache für die Unterschiede der Mittelwerte könnte in der Menge und Dauer des Einsatzes der Präparate, die DDT und Lindan enthielten, liegen. Neben DDT war Lindan ab Mitte der 1970er Jahre das wichtigste Pestizid in der ehemaligen DDR. Bis Anfang der 1990er wurde DDT in der ehemaligen DDR

eingesetzt, wohingegen in Westdeutschland ein Verbot der Verwendung von DDT und dem technischen Hexachlorcyclohexan seit 1972 bzw. 1977 bestand (DDT-Gesetz, 1972; HLUG, 2005).

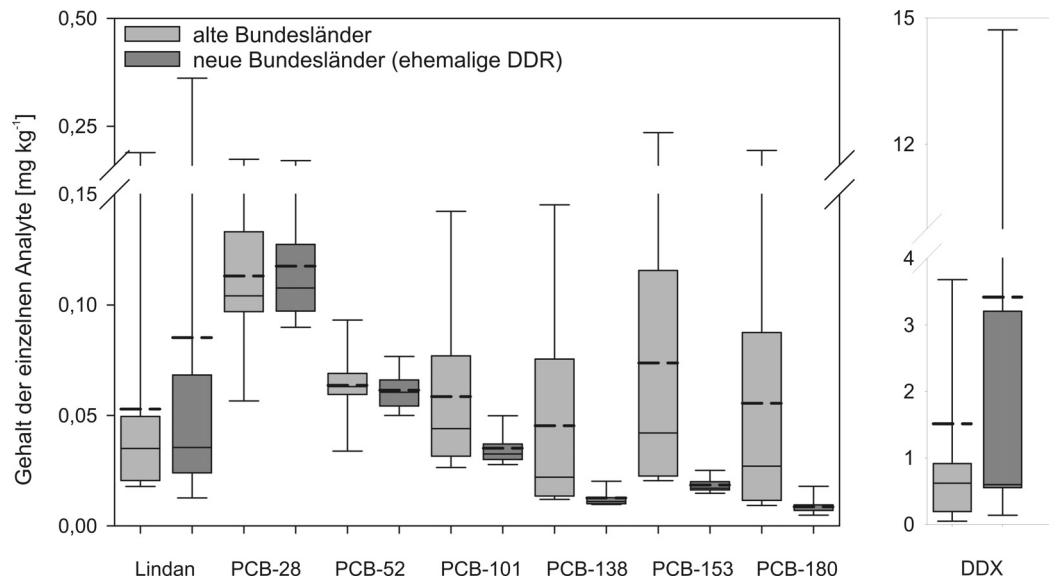


Abb. 23: Boxplot der Gehalte der einzelnen Analyte in den Hausstaubproben. Eine Differenzierung zwischen den Gehalten aus den neuen und den alten Bundesländern liegt vor. Angeführt sind das fünfte, 95ste, 25ste und 75ste Perzentil, sowie der Median (durchgehende Linie in der Box) und der Mittelwert (unterbrochene Linie).

Mögliche Zusammenhänge zwischen den Rückständen im Hausstaub und in den Altholzproben

Ein direkter Zusammenhang zwischen den Belastungen der Hausstaubproben und der Altholzproben konnte nicht ermittelt werden, da kaum detaillierte Informationen über die Herkunft der Althölzer vorlagen. Des Weiteren muss angemerkt werden, dass die analysierten Althölzer nicht repräsentativ für Gesamtdeutschland waren, da sie ausschließlich vom Wertstoffhof in Halle/Saale stammten und somit nur die Gehalte für die neuen Bundesländer widerspiegeln. Gleichwohl kann geschlussfolgert werden, dass Rückstände von PCB im Hausstaub nicht auf Althölzer (AI-AIV) zurück zu führen sind, da die Gehalte in den analysierten Holzproben vernachlässigbar gering waren. Im Gegensatz dazu könnten Hölzer (AI/AII), vor allem Spanplatten, für die Ausdünstung von Lindan verantwortlich sein und demnach zu Lindan-Gehalten im Hausstaub beitragen. Althölzer der Kategorie AIII/AIV, vor allem Vollholzproben, zeigten hohe Rückstände an DDX. Solche Hölzer (z.B. alte Türen, mit Holzschutzmitteln behandelte alte Fensterrahmen) könnten in Innenräumen erhöhte DDX-Gehalte hervorrufen, die anschließend im Hausstaub analysierbar sind.

Vergleich mit anderen Studien

Die Arbeitsgruppe um Schulze et al. (2003) analysierte PCB in Althölzern. Bei ihren Untersuchungen überschritten 5 % der Proben den Grenzwert für unbelastete Hölzer von 5 mg kg^{-1} . Eine weitere Studie aus Hamburg (Gras, 2002) untersuchte 12 Holzproben unter anderem auf

PCB. In einer der Proben wurde ein Gesamt-PCB-Gehalt von mehr als 5 mg kg^{-1} bestimmt. Im Vergleich hierzu, lagen in der vorliegenden Arbeit nur 2,7 % der untersuchten Proben oberhalb des Grenzwertes. Der Grenzwert für PCB behandeltes Holz von 50 mg kg^{-1} (PCBAbfallV, 2000) wurde deutlich unterschritten. In den Untersuchungen von Gras (2002) traten vor allem für Spanplatten Lindanrückstände auf. Dies steht im Einklang mit den hier gewonnenen Ergebnissen.

Bereits vor mehr als 30 Jahren analysierte Davies et al. (1975) Hausstaubproben einer karibischen Insel auf Rückstände von DDX. Im Vergleich zu den in dieser Studie ermittelten Gehalten, lagen damals die Rückstände um das dreißigfache höher. In den 1990er Jahren analysierten Walker et al. (1999) Biozide (darunter DDT, kein DDD und DDE) in Hausstaubproben aus Deutschland. Der direkte Vergleich mit den DDX-Gehalten (als Summe aus DDT, DDD und DDE) in der vorliegenden Arbeit ist daher nur begrenzt möglich. Festzuhalten ist, dass die damals bestimmten DDT-Werte ($\leq 0,1 \text{ mg kg}^{-1} - 40 \text{ mg kg}^{-1}$) innerhalb der gleichen Größenordnung lagen, wie die in dieser Arbeit bestimmten DDX-Gehalte ($0,04 \text{ mg kg}^{-1} - 27 \text{ mg kg}^{-1}$). Hausstaubproben aus Singapur (Tan et al., 2007) hingegen weisen deutlich geringere DDX-Gehalte auf ($\leq \text{LOD} - 0,77 \text{ mg kg}^{-1}$). Bei der Untersuchung deutscher Hausstaubproben aus Haushalten mit Kindern ermittelten Muessig-Zufika et al. (2008) DDT-Gehalte, die in der gleichen Größenordnung lagen, wie die in dieser Arbeit ermittelten DDX-Rückstände. Ebenfalls waren die Lindan-Gehalte dieser Studie mit den hier vorgestellten Ergebnissen vergleichbar. Im Unterschied dazu analysierten Walker et al. (1999) noch ungefähr achtmal so hohe Werte ($\leq 0,1 \text{ mg kg}^{-1} - 4,8 \text{ mg kg}^{-1}$), so dass von einem Rückgang der Lindan-Gehalte im Hausstaub und demnach in den Innenräumen in Deutschland in den letzten zehn Jahren ausgegangen werden kann. In Hausstaubproben aus Singapur (Tan et al., 2007) und den USA (Wise et al., 2006) sind deutlich geringere Lindan-Gehalte analysiert worden. Die Spannweite der PCB-Rückstände im Hausstaub ist sehr hoch (Wise et al., 2006, Tan et al., 2007, Muessig-Zufika et al., 2008). In Bezug auf eine deutsche Studie von Obenland und Pfeil (2004) wird geschlussfolgert, dass die in der vorliegenden Arbeit bestimmten PCB-Gehalte im Hausstaub, der normalen Belastung deutscher Hausstaubproben entsprechen. Im Hinblick auf die vorliegende Arbeit ergab sich im Mittel ein PCB-Gehalt (Summe der sechs Marker-PCB multipliziert mit fünf) von $1,6 \text{ mg kg}^{-1}$ (Minimum: $0,65 \text{ mg kg}^{-1}$, Median: $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$). Obenland und Pfeil (2004) quantifizierten im Mittel einen Gehalt von $3,13 \text{ mg kg}^{-1}$.

Eine interessante Tatsache, die in einer Studie des Umweltbundesamtes (UBA, 2003) vorgestellt wurde, ist die unterschiedliche PCB-Konzentration im Blut von Personen, die aus den alten bzw. neuen Bundesländern kommen. Hierbei lag die Konzentration an PCB bei Probanden aus den alten Bundesländern signifikant höher als bei Personen aus den neuen Bundesländern. Dieser

Befund stimmt sehr gut mit den hier dargestellten Unterschieden der Hausstaubbelastungen (signifikant höhere Rückstände der höher chlorierten PCB in Hausstaubproben aus den alten Bundesländern, gegenüber denen aus den neuen Bundesländern) überein. Die Studie des Umweltbundesamtes (UBA, 2003) zeigte weitere Unterschiede in Bezug auf die DDE-Konzentrationen im Blut. Hier wiesen Probanden aus den neuen Bundesländern 2,5-mal höhere DDE-Blutkonzentrationswerte auf, als Personen aus den alten Bundesländern. Auch diese Tatsache steht im Einklang mit den hier vorgestellten Untersuchungen der Hausstaubproben. Im Mittel waren die ermittelten DDX-Gehalte in Proben aus der Region der ehemaligen DDR circa doppelt so hoch wie die DDX-Gehalte für Staubproben aus den alten Bundesländern.

3. Originalarbeiten

3.1. Phthalates in house dust

M. Abb, T. Heinrich, E. Sorkau, W. Lorenz
Environment International, 35 (2009) 965-970



Phthalates in house dust

M. Abb^{*}, T. Heinrich, E. Sorkau, W. Lorenz

Institute of Chemistry, Food Chemistry and Environmental Chemistry, Martin-Luther-University, Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Strasse 2, 06120 Halle, Germany

ARTICLE INFO

Article history:
Received 23 March 2009
Accepted 23 April 2009
Available online 15 May 2009

Keywords:
Phthalate
House dust
LC-ESI-MS/MS

ABSTRACT

The main objective of this study was to generate a fast analytical method to determine the five phthalates benzylbutylphthalate (BBP), dibutylphthalate (DBP), di-(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP), di-isodecylphthalate (DIDP), and di-isononylphthalate (DINP) in house dust. To achieve this liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS/MS) was used for measurement. The risk of lab- and cross-contamination was nearly eliminated completely as a very short and fast sample preparation including a sieving step and an ultrasonic extraction for the analytes from the dust samples was used. Quantification through internal standard calibration resulted in low limits of determination (DEHP 4 mg kg⁻¹ to DBP 14 mg kg⁻¹). A potential interaction between the analytes DIDP and DINP during chromatographic measurement could be excluded while performing a two level factorial design. Furthermore it was examined to what extent carpet and plastic materials respectively have influence on the total amount of phthalates in dust. It could be shown that apartments in which a minimum of both of these sources appeared revealed the lowest total amount of sum of phthalates in dust (median 362 mg kg⁻¹).

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Due to their property of producing an elastic synthetic material, various plasticizers are used as additives in polyvinylchloride (PVC) and other plastics. To date, phthalates are commonly and widely used as plasticizers although new trends have come up and phthalates are replaced by adipates, acelates, trimellites, sebacates or Hexamoll® DINCH successively (Ahrens et al., 2003). Phthalates are esters of phthalic acid, usually colourless and largely odourless liquids whose additional characteristic criteria are a high boiling point, a low volatility and in addition to that they are hardly water- and predominantly fat-soluble. Their physical-chemical properties result from their chemical structure. Phthalates used as plasticizers are, for example, dibutylphthalate (DBP) (dispersions, body-care-products), di-(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP) (mostly added to soft PVC-products), benzylbutylphthalate (BBP) (PVC-products, food grade packaging), and di-isononylphthalate (DINP) (Koch et al., 2003). Even though using DEHP for plasticizers is controversially discussed, this substance still represents a significant proportion of the total production volume of all plasticizers of about 595,000 t/year (1997, Western Europe) (Risk Assessment Report DEHP, 2008), at which about 40% (250,000 t/year) are produced in Germany. A production volume of 185,000 t/year is declared for DINP (1994, Europe) (Risk Assessment Report DINP, 2003). Phthalates have raised suspicion of having estrogenic activity and inhibitory developmental effects in the last years (Jobling et al., 1995; Harris et al., 1997; Hirose et al., 2006;

Heudorf et al., 2007). DEHP caused damage to liver and especially testes in animal experiments (Hauser and Calafat, 2005). Consequently, the risk assessment of the European Union has classified DEHP, DBP, and BBP as substances hazardous to proliferation and directives were passed to ban those substances from, for example, toys or cosmetic products (2005/84/EC; 2004/93/EC). As mentioned above, the chemical industries try to substitute phthalates (mostly DEHP) for other substances, but still more than 80% of the plasticizers used worldwide are phthalates, with DEHP representing more than 80% of those. A shift to phthalates containing longer alkyl side chains (especially DINP) can be observed as a consequence of prohibiting DEHP (Ittershagen et al., 2007). Since phthalates are additive plasticizers, they are not chemically bounded to the polymer. Hence, they may evaporate and migrate into the environment. Nevertheless, synthetic materials still contain up to 40% of phthalates. As a result of being added to a great variety of different products and additionally having a low degradability, phthalates can be detected in diverse substances everywhere in the environment.

In previous studies, phthalates have been detected, for example, in sewage and waste water (López-Jiménez et al., 2005; Cháfer-Pericás et al., 2008; Gimeno et al., 2003), indoor air (Fromme et al., 2004; Toda et al., 2004), house dust (Becker et al., 2004; Bornehag et al., 2005; Rudel et al., 2003), breast milk (Main et al., 2006; Zhu et al., 2006), food (especially oleiferous) (Sørensen, 2006; Di Bella et al., 1999), and consumer products (Chen et al., 2005; De Orsi et al., 2006). Differentiation is needed between phthalate residues which are undesired in these substances (for example, phthalates in native olive oil), and those which are consciously added to the products (for example, phthalates in soft PVC products). Nevertheless, humans are

^{*} Corresponding author. Tel.: +49 345 5525774.
E-mail address: magdalena.abb@chemie.uni-halle.de (M. Abb).

potentially exposed to both of these sources. Beyond the oral uptake of phthalates by food and pharmaceuticals, dermal, and inhalative absorption needs to be considered.

People typically spend most time indoors in offices, cars, and their homes in the industrial countries. Since plastics and consequently plasticizers are ubiquitous in our indoor environment, it is necessary to quantify the amount and to assess the potential risks posed by phthalates.

We hypothesise that the analyses of house dust can provide an overview and an indication of the presence and the proportion of phthalates in indoor environments. In general, house dust acts as sink for semi- and non-volatile substances like phthalates. Also other substances like pesticides, biocides, and flame retardants have been detected in dust (Becker et al., 1998; Kersten and Reich, 2003; Abdallah et al., 2008). Since house dust is practically generated everywhere in apartments or offices, it is an integral sample of indoor environments. The house dust is commonly removed by vacuum cleaning and consequently the vacuum cleaner bags should provide representative samples of phthalates of a specific apartment or office.

In this study, we analysed 30 samples of house dust. Additionally, empirical data have been obtained alongside with the dust sampling providing the possibility of relating observed amounts of phthalates in house dust to furnishing or life-style.

Analysing phthalates always bear the risk of lab- and cross-contamination. During extraction and analysing the dust samples should not come in contact with plastic materials. Thus a very simple and brief extraction method was one objective of this study. Furthermore, a fast analytical method using liquid chromatography electro spray tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS/MS) for the measurement of the five phthalates (BBP, DBP, DEHP, DIDP, DINP) in dust samples was developed. To our knowledge we are the first who analysed these phthalates in house dust using the electro spray interface. While developing the method statistical experiments like a full factorial design were carried out to analyse potential interactions between the analytes.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and materials

Methanol (HPLC gradient grade) was obtained from Acros (Netherlands), ethyl acetate (LC-MS/MS) from Sigma Aldrich (Germany), and formic acid (p. a. 99–100%) from Merck (Germany). The solvents methanol and ethyl acetate were examined to eliminate contamination with phthalate ester residues.

Benzylbutylphthalate was purchased from Supelco (Germany), dibutylphthalate and di-(2-ethylhexyl)-phthalate from Riedel-De Haën (Germany), and di-isodecylphthalate and di-isononylphthalate from Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany).

The individual stock solutions of about 0.2–0.5 g L⁻¹ were prepared in methanol and stored at 4 °C. A standard mixture was prepared in a final concentration of about 10 mg L⁻¹ (precise concentrations known) of each analyte in methanol and was also kept in a refrigerator.

The deuterium ring-labelled reference materials of benzylbutylphthalate (BBP-d4) and di-(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP-d4) were purchased from LG Promochem (Germany). An internal standard working solution of these two compounds was prepared in methanol at a concentration of 12.4 mg L⁻¹ for each standard. All vials used were washed manually, rinsed with methanol, dried in a drying oven and, after that, baked at 550 °C for at least 2 h in a muffle furnace. Glassware like Erlenmeyer flasks (50 mL), beakers (different sizes), and volumetric flask (10 mL) were also rinsed with methanol shortly before use and dried in a drying oven (150 °C) for about 2 h and a half. Glass micro litre syringes (different volumes) for all pipettes works

were used. Sea sand was baked at 550 °C for 5 h in a muffle furnace and cooled down to room temperature in a desiccator before use.

2.2. Dust samples

Dust samples were collected from different households (singles, families, etc.) in the region of Halle/Saale, Germany. 30 households were sampled and the dust was taken from the vacuum cleaner bags with a pair of tweezers. Dust samples were stored in glass bottles before the analysis was carried out to avoid contamination. Prior to the analysis the dust samples were sieved (<63 µm). Hairs and other non-dust particles had been removed manually. Additionally, a questionnaire was filled in to collect information about the flooring, the percentage of plastic materials in the different rooms, the number and the life-style of the people living there.

2.3. LC-ESI-MS/MS-method

LC-ESI-MS/MS analysis was carried out while an Agilent 1100 series HPLC system coupled to an API2000 mass spectrometer (Applied Biosystems) using positive ESI mode for ionisation was employed. HPLC method was performed on a Reprosil-Pur 120 C18 ODS 3 (5 µm, 100×2.0 mm) separating column from Trentec (Germany) with a precolumn consisting of a similar material. The eluent used was isocratic methanol with 0.1% formic acid at a flow rate of 200 µL min⁻¹. The tray temperature of the auto sample-unit was set at 20 °C. A MRM-method including the quasi molecule-ion [M + H]⁺, one quantifier-ion [M - X]⁺, and one or two qualifier-ions for each substance (Table 1) was generated for the analytes. Ten minutes were needed for a single run. To prevent the separating column from damage and cross-contamination, the system was flushed with methanol for half an hour after three sample measurements. The software Analyst 1.4.1 was used to analyse the results.

2.4. Extraction

To keep the risk of lab- and cross-contamination as low as possible, a very simple and brief extraction method was the objective of this study. Each dust sample was analysed in triplicate. 50 mg dust (fraction <63 µm) were exactly weight in a 50 mL Erlenmeyer flask. Ethyl acetate (25 mL) was added and extraction was performed for which an ultrasonic bath was used at room temperature for 10 min. After the dust had settled the supernatant was used for further analyses. With the phthalates being expected in elevated concentrations, an enrichment step was not carried out, since it could have posed the risk of contamination. To preserve the measurement instrument and to ensure a contamination concentration within the calibration levels, the extracts were diluted (1:5 and 1:20) with methanol and an amount of internal standard solution was added (~100 µg L⁻¹). Each of these prepared samples was measured three times by LC-ESI-MS/MS, which resulted in nine measurements per sample.

Table 1
MRM-method for the analytes (including retention times, the quasi molecule-ion [M + H]⁺, one quantifier-ion [M - X]⁺ and one or two qualifier-ions for each substance).

Analyte	Retention time [min]	[M + H] ⁺ m·z ⁻¹	[M - X] ⁺	
		Quantifier m·z ⁻¹	Qualifier m·z ⁻¹	
BBP	2.03	313.4	149.0	205.1
DBP	2.10	279.0	149.0	205.0
DEHP	3.51	391.3	149.0	167.0
DINP	4.37	419.3	127.2	149.1
DIDP	4.98	447.4	140.9	149.1; 289.2
BBP-d4	2.02	317.2	91.0	153.0; 209.1
DEHP-d4	3.47	395.2	153.0	171.0

Table 2
Limits of determination.

Compound	Limit of determination (mg kg^{-1})
BBP	5.0
DBP	14.0
DEHP	4.0
DIDP	10.0
DINP	10.0

2.5. Calibration

Matrix adapted internal standard calibration was employed for quantification. Dust is a very complex matrix (particles including both organic and inorganic particles, human fragments such as skin scales and hairs, fibres including textile, paper, glass, and plant fibres) (Gyntelberg et al., 1994). For the matrix adapted standard calibration baked sea sand (ca. 6 g) was chosen as matrix to represent house dust particles. The composition of baked sea sand is likely to differ from that of dust—particularly the organic matter content, which may cause matrix effects, was probably lower than in the dust samples. However, since no certified reference material for dust containing phthalates was available, this method, using a phthalate-free matrix characterized by a complex chemical composition and relatively large surface areas, was selected. The sea sand was spiked with different amounts of phthalates and extraction was performed similar to a dust analysis. Two calibration curves were generated: one in a concentration range of 2–30 $\mu\text{g L}^{-1}$ and another one in a range of 10–150 $\mu\text{g L}^{-1}$. For this purpose the received peaks were integrated and the peak area ratio of compound to internal standard was formed. BBP-d4 was chosen for analysing BBP, DBP, and DINP. DEHP-d4 was consulted for DEHP and DIDP. These ratios in relation to the corresponding concentrations were plotted and fitted linearly. A blank value (pure baked sea sand) was analysed in addition to control the risk of contamination. The limits of determination ranged from 1.65 $\mu\text{g L}^{-1}$ for DEHP to 5.62 $\mu\text{g L}^{-1}$ for DBP. These concentrations were similar to final dust amounts of about 4.0 mg kg^{-1} for DEHP and 14.0 mg kg^{-1} for DBP based on 50 mg of dust sample. The limits of determination referring to the amount in dust are given in Table 2.

3. Results and discussion

3.1. Matrix adapted internal standard calibration or standard addition

Since one aim of the study was to create a fast analytical method for the determination of the selected phthalate esters, it was necessary to prove whether a time-consuming standard addition method for quantification could be replaced by a matrix adapted internal standard calibration.

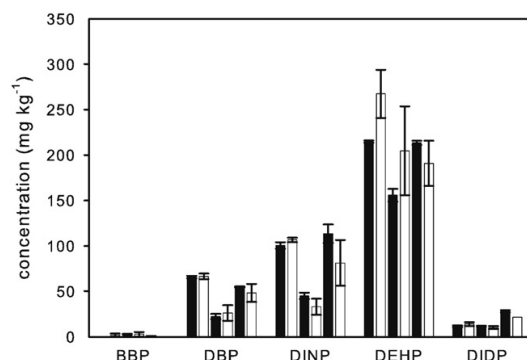


Fig. 1. Average content and standard deviation of phthalate esters in dust (in mg kg^{-1}) received by internal standard calibration (black bars) and standard addition method (white bars). Neighbouring bars symbolize the same dust sample.

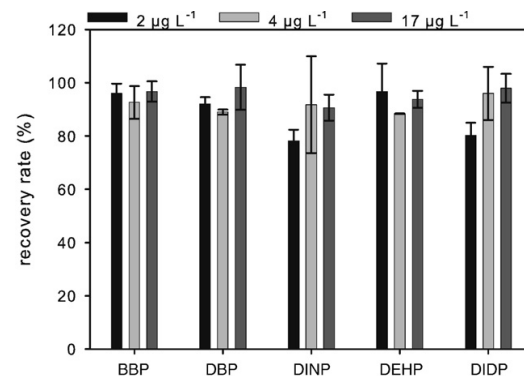


Fig. 2. Recovery rates and standard deviation for spiked sea sand samples with proposed concentrations of 2, 4 and 17 $\mu\text{g L}^{-1}$ of the different analytes.

Comparing the concentrations (of phthalate esters in dust in mg kg^{-1}) obtained from the internal standard calibration (black bars, Fig. 1) to the concentrations achieved by the standard addition method (white bars, Fig. 1), it was obvious that the standard deviation for samples quantified through calibration was considerably less than that occurring for the same samples analysed through standard addition method. No significant difference between the concentrations obtained from calibration (black) or standard addition method (white) could be detected when the amounts of a single sample (always a black and a white bar next to each other stands for the same dust sample) were compared. It was difficult to ensure this result for BBP only because the concentrations for BBP in these dust samples were below the limit of detection. Nevertheless, the decision was made that the comparability of these two techniques was obviously given taking into consideration the results of the other phthalates and the short time of the analysis. Thus the conclusion was drawn that matrix adapted internal standard calibration could be employed for quantifying the chosen analytes.

3.2. Recovery test and factorial design

The recovery rates and standard deviation for spiked sea sand samples with expected concentrations of 2, 4 and 17 $\mu\text{g L}^{-1}$ of the different analytes are shown in Fig. 2.

It is obvious that the recovery rates were in an acceptable range between 80 and 120%. Both DINP and DIDP yielded lower rates at 2 $\mu\text{g L}^{-1}$. Because of this and their elution properties (see Fig. 3 broader isomeric peaks, with a resolution of 0.62 only) the question of interactions arose.

To analyse such a potential interdependence, a full factorial design (see Table 3) was carried out (Doerffel, 1990).

A factorial design allows to detect the influence of the design variable (factor) on the analytical result, in our case the influence of DIDP respectively DINP. Interferences appear if a measured value varies as a result of the occurrence of two or more factors in common. The concentration of the analytes DIDP and DINP varied at two levels (2.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 20.0 $\mu\text{g L}^{-1}$). The measured values (y) were the peak ratios obtained between the analytes examined and the corresponding internal standard. Each experiment was performed twice

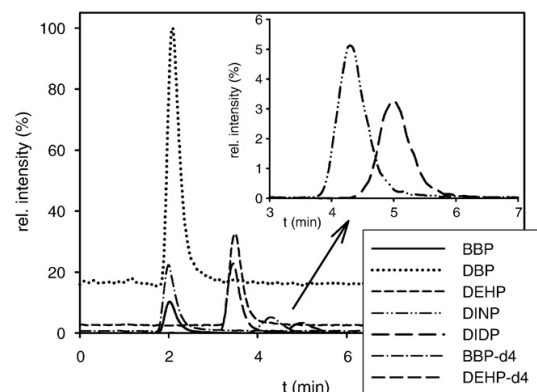


Fig. 3. Chromatogram of a dust sample (broader isomeric peaks of DINP and DIDP, resolution of 0.62).

Table 3
Factorial design.

k (number of experiment)	Compound DIDP	Compound DINP	Measured value	
1	–	+	y_1	y_1'
2	+	–	y_2	y_2'
3	+	+	y_3	y_3'
4	–	–	y_4	y_4'

The concentration of the analytes DIDP and DINP varied at 2 levels ($2.5 \mu\text{g L}^{-1}$ and $20.0 \mu\text{g L}^{-1}$). The table shows the low (–) and the high (+) settings in each experimental run. The response y is the peak area ratio to the corresponding internal standard (peak area DIDP/peak area BBP-d4, peak area DINP/peak area DEHP-d4).

(y_i and y_i'), to estimate the experimental error. Sum of squares (s^2) were calculated to characterise an interaction.

Usually a test statistic (“ F ”) should be figured similar to a variance analysis and this test statistic should be compared to the integral limits for F -distribution against degrees of freedom.

The experimental error S_e^2 was 0.30 and the calculated interaction S_i^2 was 0.27. With the calculated interaction being less than the experimental error no significant interaction between DIDP and DINP could be verified. It was not necessary to build a test statistic. The same result was obtained by examining the interdependence of DINP and DIDP ($S_e^2 = 0.13 > S_i^2 = 0.07$). We conclude that the recovery rates were subject to statistical variations and not a result of interdependences between the analytes.

3.3. House dust sample analysis

In all 30 analysed dust samples phthalates could be detected. The contents varied in a wide range. The lowest total amount (sum of all phthalates, which appeared in a single sample) was 204 mg kg^{-1} and the highest 3360 mg kg^{-1} . Fig. 4 shows the total concentration (average and standard deviation) of the analysed samples.

The calculated median value was 1160 mg kg^{-1} . DBP, DEHP, DIDP, and DINP were quantified in all 30 dust samples. Nevertheless, the highest values were detected for DEHP with a median of 604 mg kg^{-1} , followed by DINP with a median of 129 mg kg^{-1} . The calculated median for DBP was 87.4 mg kg^{-1} . These results are consistent with the production volume and consumption in Western Europe respectively. Although DEHP is replaced by other substances the production volume ($595,000 \text{ t/year}$, Western Europe, 1997) (Risk Assessment Report DEHP, 2008) is still higher than that of DINP ($185,000 \text{ t/year}$, Europe, 1994) (Risk Assessment Report DINP, 2003) and DBP ($26,000 \text{ t/year}$, Europe, 1998) (Risk Assessment Report DBP, 2003). Lowest concentration with fewest variations was measured for DIDP with a median of 33.6 mg kg^{-1} . BBP could only be quantified in 23 of the 30 samples. At this point, it was interesting to see that one sample (number 28) had a very high concentration of 767 mg kg^{-1} , while the median was 15.2 mg kg^{-1} . As Bornehag et al. (2005) found a connection between BBP and PVC this result could be the reason for the high BBP concentration in sample 28. This special apartment contained old PVC flooring under fitted carpeting. The distribution for the single phthalates is plotted in Fig. 5. The median, the 5th, 10th, 25th, 75th, 90th, and 95th percentiles are shown.

3.4. Comparison to other studies and toxicological evaluation

Several studies examined phthalates in house dust (Butte et al., 2008; Nagorka et al., 2005; Bruns-Weller and Pfordt, 2000). Only few of these, however, examined the long-chain phthalates DIDP and DINP (Nagorka et al., 2005; Kersten and Reich, 2003).

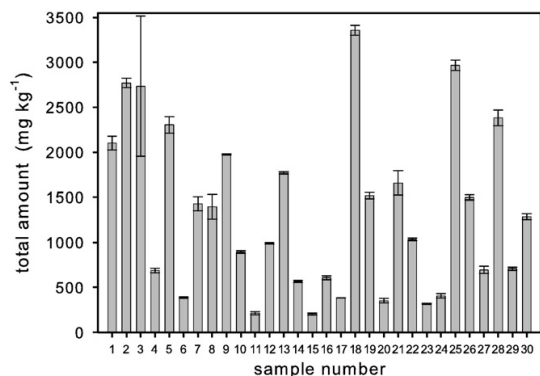


Fig. 4. The total amount (average sum of all in a single sample detected phthalates) and standard deviation of the 30 analysed dust samples.

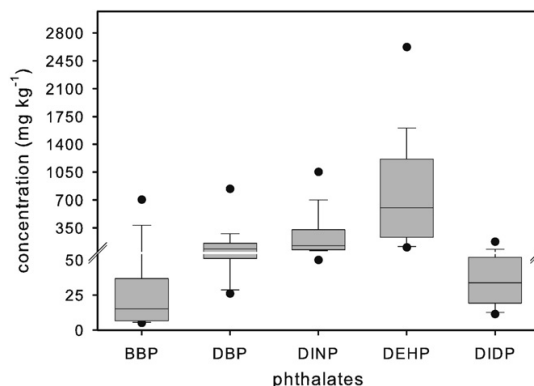


Fig. 5. Box plot of the single phthalates, the 5th, 10th (lower whisker), 25th (lower line of the box), 75th (upper line of the box), 90th (upper whisker), and 95th percentiles are shown. The median is given as the line in the box.

That was the reason amongst different workup and analysing methods why the comparison to other studies was limited. The dust fraction most commonly used was the sieve fraction with a dust size smaller than $63 \mu\text{m}$ (also applied in present study), but there is also a lot of data for dust at a size smaller than 2 mm . In one article particulate matter was analysed (Fromme et al., 2004). Mostly, gas chromatography (GC) was used while mass spectrometry or flame ionisation was employed in part. Nagorka et al. (2005) used liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionisation tandem mass spectrometry (LC-APCI-MS/MS) for determination of the long-chain phthalates. It was not possible to analyse all selected phthalates in our study in a single GC-MS run because DIDP and DINP decomposed while evaporated at high injector temperatures (see Fig. 6 GC/MS chromatogram SIM-modus of a dust sample). Because of that LC-ESI-MS/MS was chosen to analyse all the phthalates.

Comparing the results of the different studies (Table 4) it was obvious that the findings of the present study were consistent with the other studies. The comparison of the amounts of DIDP and DINP of Nagorka et al. (2005) and Kersten and Reich (2003) to the present study revealed higher amounts of DINP in our samples.

This observation is consistent with the fact that the long-chain phthalates, mainly DINP, were increasingly used to replace DEHP since the use of DEHP has been legally prohibited. According to the European Council for Plasticisers and Intermediates (ECP) the consumption of phthalates such as DEHP and DINP shows an opposing trend in Western Europe. The consumption of DEHP has decreased whereas the total percentage of DINP and DIDP has increased since 1998 (Plastics Europe, 2006). Conferring the 10th/95th percentile of DINP of these three studies (Kersten and Reich (2003) 10th percentile not given/ 540 mg kg^{-1} , Nagorka et al. (2005) $26 \text{ mg kg}^{-1}/280 \text{ mg kg}^{-1}$, present study $61 \text{ mg kg}^{-1}/774 \text{ mg kg}^{-1}$) this assumption could be supported.

A toxicological classification for the analysed phthalates is provided based on the tolerable daily intakes (TDI) (Table 5; Plastics Europe, 2006).

Considering an infant (bodyweight 8 kg) and a daily oral uptake of about 100 mg dust the TDI of DEHP will not be exceeded; the oral uptake of dust, however, is not the only contact to phthalates for a child (for example, contact through toys (Biedermann-

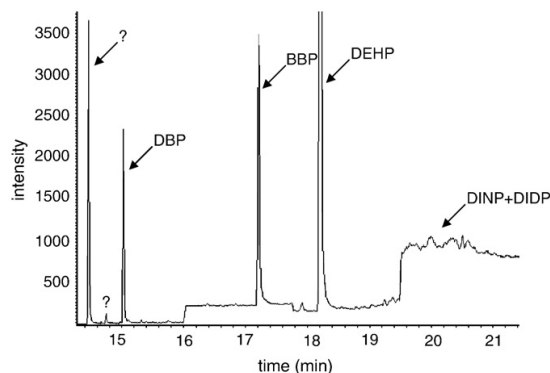


Fig. 6. GC/MS chromatogram SIM-modus of a dust sample.

Table 4Comparison of the amounts of phthalates in house dust (mg kg^{-1}) of different studies.

Study	Median (mg kg^{-1})					Number of samples
	BBP	DBP	DEHP	DIDP	DINP	
Butte et al. (2008)	28	51	970	–	–	29
Fromme et al. (2004)	29,7	47,0	703,4	–	–	30
Kersten and Reich (2003)	19	47	600	31*	72*	65 (*62)
Nagorka et al. (2005)	13	29	480	60	80	278
Present study	15,2	87,4	604	33,6	129	30

Brem et al., 2008), food). The amounts of phthalates detected in this study can help calculate a realistic exposure for infants and adults.

3.5. Analysis of a potential correlation between the phthalate-level in dust and apartment-characteristics

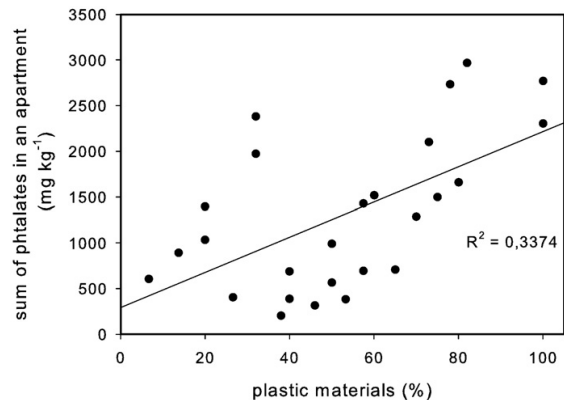
To analyse a potential correlation between the phthalate-level in dust and apartment characteristics the empirical data of the filled in questionnaire was used. The rate of return was 90% (27 out of 30 questionnaires). Carpet, parquet, laminate, flagging, PVC, and linoleum were used as flooring in the sampled apartments. Carpet, which appears to act as a main storage reservoir for semi- and non-volatile substances such as phthalates, was a commonly used flooring material. PVC-flooring was found in two apartments only. It was hypothesised that both the percentage of carpet and plastic materials (furniture, decoration, and home electronics) were the main sources of phthalates in the dust samples. Therefore the percentage of the whole carpet area and the percentage of the plastic materials in the apartment were estimated. However, there was no correlation between the phthalate level and the percentage of carpet alone. A weak correlation ($R^2 = 0,3374$, see Fig. 7) could be detected when the level of phthalates was compared to the percentage of plastic materials in the apartment.

The results of the amount of phthalates were classified for further analysis. Four categories were built which compiled the percentage of plastic materials and carpets in the apartments. Category one contained all samples which had a high percentage of plastic materials (>50%) and a high percentage of carpet (>50%) in the apartments. The second category included all samples which had a high percentage of plastic materials and a low percentage of carpet (<50%). The third category contained all samples which showed a low percentage of plastic materials (<50%) and a high percentage of carpet. The last category included all samples which had a low percentage of both. Such a rather rough classification was chosen because the total percentage of plastic materials (diverse sources, such as home electronics, decoration, and furniture) was quite difficult to estimate. The total amount of phthalates in combination with high proportion of plastic materials (plastic +, more than 50% plastic materials), high proportion of carpet (carpet +, more than 50% carpet), low proportions of both and the different combinations of these proportions are shown in Fig. 8.

In this diagram, it is obvious that a lower proportion of plastic materials and carpet resulted in a lower total amount of phthalates (see Fig. 8, plastic –, carpet –). Sample number eight (the last bar) did not fit in with the other five samples. This apartment contained ceiling liners made from polystyrene (information given in the questionnaire). These ceiling liners could be the explanation for the high total amount of phthalates in that special sample. The influence of the percentage of plastic materials on the proportion of phthalates in dust seemed to be higher than that of the carpet. It is obvious that two samples (number 14 and 17) had definitely lower levels than the others in category two ("carpet –, plastic +"). Both samples were marginal, which means that the percentage of plastic material was exactly 50% for sample number 14 and 53% for sample number 17 at which this value was the limit of classification. Interestingly, a high percentage of carpet and a high percentage of plastic materials ("plastic +, carpet +") did not cause the highest level of phthalates. Analogous to the studies of Bornehag et al. (2005), Butte et al. (2008), and Kersten and Reich (2003), it was partially possible to create a quantitative correlation between apartment characteristics and phthalate levels in the dust. It could be shown that a low level of carpets and a low level of plastic materials resulted in the lowest phthalate concentrations (median 362 mg kg^{-1}) at which the median of "plastic –, carpet +", "plastic +, carpet –", and "plastic +, carpet +" was 964 mg kg^{-1} , 1520 mg kg^{-1} , and 1390 mg kg^{-1} respectively.

Table 5Tolerable daily intake (TDI) in microgram per kilogram bodyweight per day ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ bw d}^{-1}$) of the five phthalates (Plastics Europe, 2006).

Substance	TDI $\mu\text{g kg}^{-1} \text{ bw d}^{-1}$
BBP	200
DBP	100
DEHP	37
DIDP	250
DINP	150

**Fig. 7.** Correlation between phthalates in dust to percentages of plastic material.

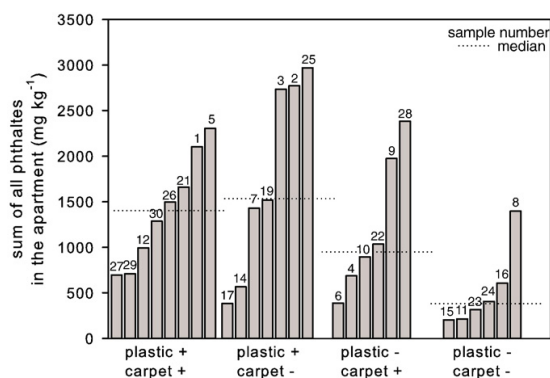
Kersten and Reich (2003) applied the 75-percentile for evaluation. They assumed that if the quotient (q) of the 75-percentile of the category which contains ($P(75)_{\text{contains}}$) this specific product (e.g. PVC-flooring) to the 75-percentile of the category which is free of it ($P(75)_{\text{free}}$) was greater than two an influence of this specific product was given.

$$q = \frac{P(75)_{\text{contains}}}{P(75)_{\text{free}}} \rightarrow q \geq 2$$

This procedure was also applied for the data in the present study. The calculated 75th-percentiles were 1770 mg kg^{-1} for "carpet + and plastic material +" and 1740 mg kg^{-1} for "carpet + and plastic material –". The procedure did not reveal a relation between a high percentage of carpet/high percentage of plastic materials and a high percentage of carpet/low percentage of plastic materials (quotient 1.02). A quotient of 4.94 was obtained for the ratio of low percentage of carpet/high percentage of plastic materials (75th-percentile 2750 mg kg^{-1}) to low percentage of carpet/low percentage of plastic materials (75th-percentile 557 mg kg^{-1}). This supports the hypothesis that plastic materials play a more important role for the proportion of phthalates in dust than carpets.

4. Conclusions

Liquid chromatography electro spray tandem mass spectrometry has demonstrated to be a promising chromatographic method for determining phthalates especially the long chain ones such as DINP and DIDP. Phthalate analytics always bear a high risk of lab- and cross-contamination during the sample preparation process. A very fast sample preparation technique including a sieving step and an ultrasonic extraction for the analytes from the dust samples nearly completely eliminated the risk of contamination. Recovery tests were

**Fig. 8.** Phthalate amount and carpet/plastic products (four categories and the specific sample number are shown).

performed and it seemed that DIDP and DINP interact. However, a full factorial design did not indicate interdependency between DINP and DIDP. Such an experiment is easy to conduct and yields in statistically proved results.

Along with the house dust sampling, a survey was carried out in order to relate the amount of phthalates to furnishing and flooring materials in the apartments. The flooring and the percentage of plastic materials in furniture, decoration, and home electronics were considered to be the major sources of phthalates in house dust. It could be shown that a minimum of carpet and plastic materials resulted in a minimum of phthalate amount in dust in an apartment. In addition, it was obvious that the percentage of plastic materials contributed a higher proportion to the total amount of phthalates than the amount of carpet. However, it was difficult to precisely identify the sources of phthalates in indoor environments. While it is relatively simple to categorise the proportion of carpet in an apartment, it is difficult to quantify the amount of plastics. In general, carpeted areas are typically characterised by a higher total dust mass/unit area than uncarpeted areas (Butte and Heinzow, 2002). The detected amounts of phthalates in house dust tend to increase with increasing carpet cover. Thus, the potential phthalate uptake by humans will be highest in carpeted apartments.

Although the industries substitute phthalates subsequently these substances are still present in considerable amounts in indoor environment. According to Annex I of Directive 67/548/EC DINP is not classified. However, a precautionary principle is applied for this substance affecting toys and childcare articles. As this substance being detected in the second highest amount (probably increasing because of replacing DEHP), the oral, dermal, and inhaled uptake of dust of a child may get important. DEHP, which is the most widely investigated phthalate because of being hazardous to human health, could be detected in highest amounts in this study. The example of DEHP demonstrates that phthalates even though replaced by other substances will continue polluting indoor environments on considerable time scales.

Acknowledgements

We want to thank the people who supported the study by sampling their vacuum cleaner bags and the anonymous reviewer for the valuable comments.

References

- Abdallah MA-E, Ibarra C, Neels H, Harrad S, Covaci A. Comparative evaluation of liquid chromatography–mass spectrometry versus gas chromatography–mass spectrometry for the determination of hexabromocyclododecanes and their degradation products in indoor dust. *J Chromatogr A* 2008;1190:333–41.
- Ahrens A, Böhm E, Heitmann K, Hillenbrand T. Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe. Berlin: Umweltbundesamt; 2003.
- Becker K, Kaus S, Seifert M, Heidrich F, Rosskamp E, Schulz C, et al. Umwelt-Survey 1998 Band V: Hausstaub Stoffgehalte im Hausstaub aus Haushalten der Bevölkerung in Deutschland; 1998.
- Becker K, Seiwert M, Angerer J, Heger W, Koch HM, Nagorka R, et al. DEHP metabolites in urine of children and DEHP in house dust. *Int J Hyg Environ Health* 2004;207:409–17.
- Biedermann-Brem S, Biedermann M, Pfenninger S, Bauer M, Altkofer W, Rieger K, et al. Plasticizers in PVC toys and childcare products: what succeeds the phthalates? market survey 2007. *Chromatographia* 2008;68:227–34.
- Bornehag CG, Lundgren B, Weschler CJ, Sigsgaard T, Hagerhed-Engman L, Sundell J. Phthalates in indoor dust and their association with building characteristics. *Environ Health Perspect* 2005;113: 1399–404.
- Bruns-Weller E, Pfordt J. Bestimmung von Phthalsäureestern in Lebensmitteln, Frauenmilch, Hausstaub und Textilien, UWSF - Z. Umweltchem Ökotox 2000;12: 125–30.
- Butte W, Heinzow B. Pollutants in House Dust as Indicators of Indoor Contamination. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* Springer-Verlag; 2002. p. 1–46.
- Butte W, Hostrup O, Walker G. Phthalate im Hausstaub und in der Luft: Assoziationen und mögliche Quellen in Wohnräumen. *Gefahrstoffe Reinhalt Luft* 2008;68:79–81.
- Cháfer-Pericás C, Campins-Falcó P, Prieto-Blanco MC. Automatic in-tube SPME and fast liquid chromatography: a cost-effective method for the estimation of dibutyl and di-2-ethylhexyl phthalates in environmental water samples. *Anal Chim Acta* 2008;610:268–73.
- Chen H, Wang C, Wang X, Hao N, Liu J. Determination of phthalate esters in cosmetics by gas chromatography with flame ionization detection and mass spectrometric detection. *Int J Cosmetic Sci* 2005;27:205–10.
- Commission Directive 2004/93/EC of 21 September 2004 amending Council Directive 76/768/EEC for the purpose of adapting its Annexes II and III to technical progress.
- De Orsi D, Gagliardi L, Porrà R, Berri S, Chimenti P, Granese A, et al. An environmentally friendly reversed-phase liquid chromatography method for phthalates determination in nail cosmetics. *Anal Chim Acta* 2006;555:238–41.
- Di Bella G, Saitta M, Pellegrino M, Salvo F, Dugo G. Contamination of Italian citrus essential oils: presence of phthalate esters. *J Agric Food Chem* 1999;47:1009–12.
- Directive 2005/84/EC of the European Parliament and of the Council of 14 December 2005 amending for the 22nd time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (phthalates in toys and childcare articles).
- Doerffel K. Statistik in der analytischen Chemie, 5., erweiterte und überarbeitete Auflage. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; 1990.
- European Union Risk Assessment Report. Dibutyl Phthalate; 2003.
- European Union Risk Assessment Report. Di-“Isononyl” Phthalate; 2003.
- European Union Risk Assessment Report. Bis(2-ethylhexyl) Phthalate; 2008.
- Fromme H, Lahrz T, Piloty M, Gebhart H, Oddoy A, Rüden H. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* 2004;14:188–95.
- Gimeno RA, Marcé RM, Borrull F. Determination of plasticizers by high-performance liquid chromatography and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry in water and sediment samples. *Chromatographia* 2003;58:37–41.
- Gyntelberg F, Suadcani P, Wohlfahrt Nielsen J, Skov P, Valbjørn O, Nielsen PA, et al. Dust and the sick building syndrome. *Indoor Air* 1994;4:223–38.
- Harris CA, Henttu P, Parker MG, Sumpter JP. The estrogenic activity of phthalate esters in vitro. *Environ Health Perspect* 1997;105:802–11.
- Hauser R, Calafat AM. Phthalates and human health. *Occup Environ Med* 2005;62:806.
- Heudorf U, Mersch-Sundermann V, Angerer J. Phthalates: toxicology and exposure. *Int J Hyg Environ Health* 2007;210:623–34.
- Hirosawa N, Yano K, Suzuki Y, Sakamoto Y. Endocrine disrupting effect of di-(2-ethylhexyl) phthalate on female rats and proteome analyses of their pituitaries. *Proteomics* 2006;6:958–71.
- Ittershagen M, Döpke A, Mavromati F, Pfeifer T. Phthalate—die nützlichen Weichmacher mit den unerwünschten Eigenschaften. Dessau: Umweltbundesamt; 2007.
- Jobling S, Reynolds T, White R, Parker MG, Sumpter JP. A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic. *Environ Health Perspect* 1995;103:582–7.
- Kersten W, Reich T. Schwer flüchtige organische Umweltchemikalien in Hamburger Hausstäuben. *Gefahrstoffe Reinhalt Luft* 2003;63:85–91.
- Koch HM, Gonzalez-Reche LM, Angerer J. On-line cleanup by multidimensional LC–ESI–MS/MS for high throughput quantification of primary and secondary phthalate metabolites in human urine. *J Chromatogr B* 2003;784:169–82.
- López-Jiménez FJ, Rubio S, Pérez-Bendito D. Determination of phthalate esters in sewage by hemimicelles-based solid-phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 2005;551:142–9.
- Main KM, Mortensen GK, Kaleva MM, Boisen KA, Damgaard IN, Chellakooty M, et al. Human breast milk contamination with phthalates and alterations of endogenous reproductive hormones in infants 3 months of age. *Environ Health Perspect* 2006;114:270–6.
- Nagorka R, Scheller C, Ullrich D. Weichmacher im Hausstaub. *Gefahrstoffe Reinhalt Luft* 2005;65:99–105.
- Plastics Europe Deutschland e. V. Argumente Kunststoff und Phthalate; 2006.
- Rudel RA, Camann DE, Spengler JD, Korn LR, Brody JG. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environ Sci Technol* 2003;37:4543.
- Sørensen LK. Determination of phthalates in milk and milk products by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom* 2006;20:1135–43.
- Toda H, Sako K, Yagome Y, Nakamura T. Simultaneous determination of phosphate esters and phthalate esters in clean room air and indoor air by gas chromatography–mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 2004;519:213–8.
- Zhu J, Phillips SP, Feng YL, Yang X. Phthalate esters in human milk: concentration variations over a 6-month postpartum time. *Environ Sci Technol* 2006;40:5276–81.

3.2. Analysis of brominated flame retardants in house dust

M. Abb, B. Stahl, W. Lorenz

Chemosphere (2011) doi: 10.1016

ARTICLE IN PRESS

Chemosphere xxx (2011) xxx–xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

Analysis of brominated flame retardants in house dust

Magdalena Abb*, Beate Stahl, Wilhelm Lorenz

Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Institute of Chemistry, Food Chemistry and Environmental Chemistry, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 November 2010

Received in revised form 19 April 2011

Accepted 1 June 2011

Available online xxxxx

Keywords:

PBDE

TBBPA

HBCD

Liquid chromatography

BFR

ABSTRACT

The main objective of this study was to create a robust analytical method to analyse the flame retardants decabromodiphenylether (BDE-209), hexabromocyclododecane (HBCD), and tetrabromobisphenol-A (TBBPA) in house dust in order to estimate the degree of contamination of indoor environment. A liquid chromatography method equipped with a UV-detector and electro spray-tandem mass spectrometry was used to achieve this result. Applying an external calibration for BDE-209, an internal calibration for TBBPA, and a standard addition method for HBCD low limits of quantification were obtained. The analytical procedure was carried out under exclusion of UV-light as the target compounds potentially degrade when being exposed to UV-light. Empirical data were obtained in addition to the dust samples to estimate potential influences of apartment characteristics. A weak correlation between the number of electric devices and TBBPA was found.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Flame retardants are substances which are added to combustible materials to minimise the flammability and to curb fire. Both inorganic substances such as metal hydroxides and organic ones such as halogenated paraffin, phosphor organic, and brominated compounds are applied (www.flameretardants-online.com). Polybrominated diphenylethers (PBDEs), hexabromocyclododecane (HBCD), and tetrabromobisphenol-A (TBBPA) are examples for brominated flame retardants (BFRs). They are counted among high production volume chemicals. The global use (in 2001) of DecaBDE (BDE-209), HBCD, and TBBPA was 56 100 t, 16 400 t, and 119 000 t (Law et al., 2006), respectively. The application of PBDEs is currently under discussion since they are assumed to be persistent bioaccumulative substances (European Risk Assessment Report, Penta-BDE, 2001; Schecter et al., 2010). The Penta- and Octa-BDE mixes were applied flame retardants until regulation banned and limited their use (2003/11/EC). The DecaBDE (BDE-209) is still added to diverse consumer goods such as plastics, electronics, and textiles outside the European Union. The end products contain up to 15% BDE-209 (Umweltgutachten, 2008). Since there is no chemical bond between BDE-209 and the polymer, BDE-209 leaches out during the product's lifetime. Eriksson et al. (2004) and Stapleton and Dodder (2008) demonstrated that a debromination of BDE-209 to lower, more toxic congeners occurred. Electronics and electronic devices which contain BDE-209 (>0.1%) have been

forbidden in Europe since 2008 (RoHS, 2003). HBCD mostly added to extruded or expanded polystyrene used for thermal isolation of buildings is also an additive BFR. The three diastereomers (α -, β -, and γ -HBCD) are usually applied as technical mixture which contains on average 12% α -, 6% β -, and 82% γ -HBCD (Heeb et al., 2005). Recent studies discussed the unhealthy effects on e.g. liver and thyroid hormone (Van der Ven et al., 2006; Palace et al., 2008). HBCD is classified as a PBT (persistent, bioaccumulative, and toxic) substance (European Risk Assessment Report HBCD, 2008). However, the impact on human health has not been entirely investigated yet. The percentage of additively used TBBPA is quite low. It is usually used as a reactive BFR, and, therefore, covalently bound to the resin. These materials are mainly used in the production of electronic circuit boards. TBBPA itself is of low acute toxicity by all routes of exposure to humans. It is very toxic to aquatic organisms. It degrades to products such as bisphenol-A and tetrabromobisphenol-A bis(methyl ether). The latter possibly meets the PBT criteria (2008/C 152/02). BFRs can be detected ubiquitously in the environment. It was possible to detect PBDEs, HBCD, and TBBPA in e.g. breast milk (Wu et al., 2007; Toms et al., 2009; Thomsen et al., 2010), the food web (Bocio et al., 2003; Morris et al., 2004; Schecter et al., 2010), and the indoor environment (Abdallah et al., 2008a; Takigami et al., 2009).

People in industrial countries typically spend most of their lifetime indoors in offices, cars, and at home (WHO, 1999). Sources for BFRs such as furniture, electronic equipment, and textiles (carpets, curtains, etc.) are manifold in indoor environments. It is necessary to quantify the scale of these substances to estimate the potential risks for humans posed by BFRs.

House dust acts as a sink for semivolatile substances such as BFRs (Butte and Heinzow, 2002). Also other substances such as

* Corresponding author. Address: Kurt-Mothes-Straße 02, 06120 Halle/Saale, Germany. Tel.: +49 (0)345 5525774.

E-mail address: magdalena.abb@chemie.uni-halle.de (M. Abb).

ARTICLE IN PRESS

2

M. Abb et al./Chemosphere xxx (2011) xxx–xxx

plasticisers, pesticides, and biocides have been detected in dust (Walker et al., 1999; Rudel et al., 2003; Abb et al., 2009, 2010). House dust is an integral sample for an indoor environment since it can be found virtually everywhere indoors. Therefore, we hypothesise that the analysis of house dust can provide an overview and an indication of the contamination level of indoor environments. To this day data are quite rare for BFRs in German house dust. The main objectives of this study were thus to create a robust analytical method to analyse BFRs in house dust and to apply this method to dust samples from vacuum cleaner bags. It was assumed that the house dust in the vacuum cleaner bags contains representative samples for each apartment.

In total, 26 samples of house dust were collected. For BFR analysis a liquid chromatography (LC) method equipped with a serial coupling of UV-detection and electro spray tandem mass spectrometry (ESI-MS/MS) was developed to analyse BDE-209, TBBPA, and HBCD. The analytical treatment (ultrasonic extraction, clean-up procedures) was performed under exclusion of UV-light. Blank samples were analysed in parallel to detect potential lab- and cross contamination due to the fact that BFRs are ubiquitous substances. Empirical data have been obtained in addition with the dust sampling to relate the observed amounts for BFRs in house dust to furnishings, regional origin of the dust sample, or electronic equipment.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

All solvents used were of residue analytical grade. Acetone, dichloromethane, *n*-hexane, toluene, and sea sand (baked, p.a.) were purchased from Carl Roth GmbH & Co. KG (Germany). Methanol (HPLC gradient grade) was obtained from Acros (Netherlands), Sodium sulphate (water free, p.a.) from Fluka Chemie AG, silica gel (0.063–0.2 mm) from Merck KGaA (Germany), and Bio-Beads® S-X3 (200–400 mesh) from Bio-Rad Laboratories (Germany). The reference standards TBBPA (99.0%), the deuterium labelled reference material of TBBPA (TBBPA-d10, 98.5%), and γ -HBCD (96.0%) were purchased from Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany) and BDE-209 (98.0%) from Sigma–Aldrich (Germany).

2.2. LC-UV-ESI-MS/MS-method

LC-UV-ESI-MS/MS analysis was carried out while an Agilent 1100 series HPLC system coupled to a variable wavelength detector and an API2000 mass spectrometer (Applied Biosystems) using negative ESI mode for ionisation was employed. The HPLC method was performed on a Reprosil-Pur 120 C18 AQ (5 μ m, 150 \times 4.0 mm) separating column (Trentec, Germany) with an appropriate guard column. The eluent used was isocratic methanol at a flow rate of 0.5 mL min⁻¹. The tray temperature of the auto sample-unit was set to 20 °C. As it was not possible to ionize BDE-209 with the used API2000 a UV-detection was performed at 250 nm for that analyte. A MRM-method including the quasi

molecule-ion [M-H]⁻, one quantifier- and one qualifier-ion [M-X]⁻ (Table 1) was generated for the analytes (γ -HBCD, TBBPA). Twenty minutes were needed for a single run. The software Analyst 1.4.1 was used to analyse the results.

2.3. Dust samples

The dust samples were collected from different households in Germany (24 samples; six from Bavaria, four from Hesse, one from Lower Saxony, seven from Saxony-Anhalt, and six from Saxony) and the USA (two samples, Denver, Colorado). The dust was taken from vacuum cleaner bags. Prior to the analysis of the dust samples, hairs and other non-dust particles were removed by hand. This procedure was followed by a sieving step (<63 μ m) to obtain a homogeneous sample.

2.4. Extraction and clean-up

A brief and simple analytical method was one aim of this study. Therefore, a time-saving ultrasonic extraction was performed. Each dust sample was analysed in triplicate. All analytical procedures were carried out under exclusion of UV-light, due to the potential UV-degradability of the investigated BFRs (Stapleton and Dodder, 2008; Harrad et al., 2009). 400 mg of sieved dust sample was weighed out to an exact value in a glass centrifuge cube (50 mL). Internal standard TBBPA-d10 was added. Two extraction cycles were run through. 12 mL of acetone and toluene, respectively, were used as extraction solvent for 10 min at 40 °C in an ultrasonic bath. The solvent was exchanged by centrifugation (3500 rpm, 5 min) after each cycle. The extracts were evaporated to dryness using a rotating evaporator and a gentle stream of argon. The residue was reconstituted in 1 mL of dichloromethane/*n*-hexane (1/1, v/v) and again centrifuged. A GPC (column length 33 cm, i.d. 1 cm, 22.5 cm Bio-Beads® S-X3, eluent dichloromethane/*n*-hexane 1/1, flow rate 1 mL min⁻¹) was applied for the clean-up of 200 μ L of this solution. Fraction 12–22 min was collected, evaporated to dryness, and re-dissolved in 200 μ L toluene. For further clean-up a mini silica gel column was applied. The silica gel was activated (5 h, 130 °C) and subsequently deactivated by adding 1.5% of water. The column was prepared by filling sea sand, 2.5 g silica gel, and sodium sulphate in a glass column of 18 cm length and 1 cm diameter. This column was rinsed with toluene/acetone (8/2, v/v) and toluene. 100 μ L of the re-dissolved GPC-extract were added and elution was done using 6 mL toluene and 12 mL toluene/acetone (8/2, v/v). The eluate was collected, evaporated to dryness using a rotating evaporator and a gentle stream of argon, and reconstituted in 100 μ L of methanol. Prior to the measurement by LC-UV-ESI-MS/MS dilution was performed and the standard addition for HBCD was applied.

2.5. Quantification

BDE-209 was quantified applying an external calibration (six calibration levels in a range of 20–400 pg μ L⁻¹). The average limit

Table 1

UV-MRM-method for the analytes (including retention times, the quasi molecule-ion [M-H]⁻, one quantifier- and one qualifier-ion [M-X]⁻ for γ -HBCD, TBBPA and TBBPA-d10 and the wavelength for BDE-209).

Analyte	Retention time (min)	[M-H] ⁻	[M-X] ⁻		UV (nm)
			Quantifier	Qualifier	
TBBPA	3.69	542.6	78.6	80.6	–
TBBPA-d10	3.70	552.7	80.9	78.9	–
γ -HBCD	5.20	640.6	80.7	78.7	–
BDE-209	15.87	–	–	–	250

Please cite this article in press as: Abb, M., et al. Analysis of brominated flame retardants in house dust. Chemosphere (2011), doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.022

of detection for BDE-209 was estimated to 100 ng g^{-1} based on a 400 mg dust sample. An internal calibration (six calibration levels in a range of $5\text{--}100 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$, each level containing $100 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$ TBBPA-d10) was used to analyse TBBPA. Hence, the average limit of detection for TBBPA was 11 ng g^{-1} also based on 400 mg weighted dust sample. A standard addition method with three spiking levels (25 , 50 , and $75 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$) was performed to quantify HBCD.

3. Results and discussion

3.1. Extraction, clean-up procedure, and recovery tests

3.1.1. Extraction method

An ultrasonic extraction was developed to separate the analytes from the matrix. Different solvents were tested (acetone, toluene, *n*-hexane). Two extraction cycles (acetone followed by toluene) provided good results. A factorial design was applied to estimate potential influences of temperature ($20 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$), time (10 min , 30 min), and solvent volume (12 mL , 20 mL) of the extraction. Nine tests were performed. None of the factors examined yielded a significant influence on the analytical result. A higher temperature, however, seemed to have a positive but statistically insignificant effect on the extraction efficiency (Fig. 1). Consequently, the extraction was performed using an ultrasonic bath for 10 min at $40 \text{ }^\circ\text{C}$ applying 12 mL of each extraction solvent.

3.1.2. Clean-up

Matrix components influenced the ionisation of the analytes in the ESI mode resulting in lower peak intensities. Furthermore, the UV-chromatogram showed strong absorption, which complicated a quantification of BDE-209. Therefore, a clean-up using a combination of GPC and mini silica gel column chromatography was performed and provided good results (Fig. 2).

3.1.3. Recovery test

Recovery experiments were carried out to estimate the performance of the extraction and the clean-up procedure. However, since no certified reference material for dust containing BFRs was available, baked sea sand was chosen as matrix. The sea sand was spiked with different amounts of BFRs. The performance of the extraction and clean-up was similar to that of a dust analysis. Recovery rates between 90% and 110% were obtained. Analysing BFRs always involves the risk of lab- and cross-contamination. Micro litre syringes were identified as contamination source during the development of the method. This problem was solved by a special washing procedure (different solvents, ultrasonic bath). Blank sample analysis without matrix and with sea sand as matrix showed a contamination free extraction and clean-up process.

3.2. Comparison between the quantification through calibration and standard addition method

Since one aim of the study was to create a fast analytical method for the determination of BFRs, it was necessary to prove whether a time-consuming standard addition method for quantification could be replaced by an internal standard calibration (for TBBPA) and an external calibration (for BDE-209 and HBCD), respectively. Comparing the concentration of BDE-209 in dust in ng g^{-1} obtained from an external standard calibration (white bars, Fig. 3) to the concentration achieved by the standard addition method (grey bars, Fig. 3) no significant difference (*t*-test) was detected (a white and a grey bar next to each other stands for the same dust sample). It was, therefore, possible to analyse BDE-209 applying an external calibration. The comparability of these two techniques was obviously not given for HBCD. The intensity of the HBCD signal was strongly influenced by the matrix which became evident in the sensitivity differences. As no isotope labelled HBCD was available for the present study the standard addition method was applied for quantification as it is superior when dealing with matrix influences. Fig. 3 shows that no difference was detected between the concentrations obtained from the internal

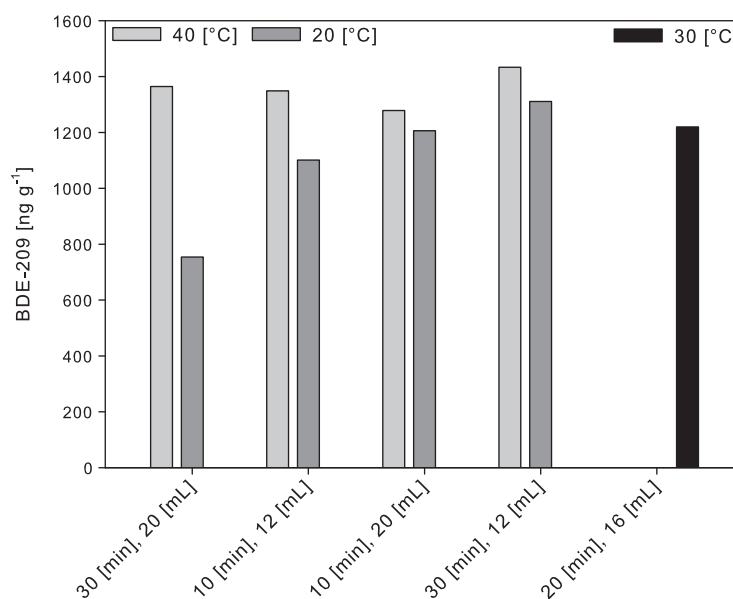


Fig. 1. BDE-209 results of the factorial design: testing the influence of the temperature, extraction volume and extraction time.

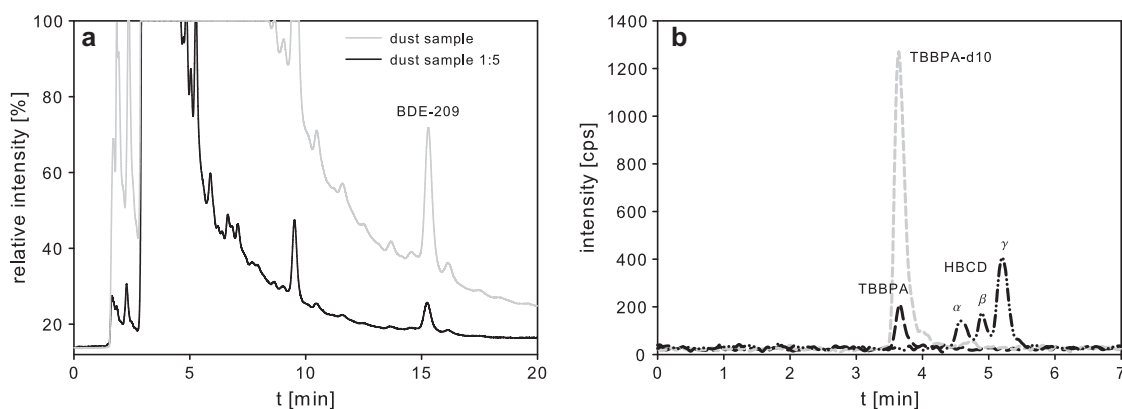


Fig. 2. (a) UV-chromatogram of a dust sample after GPC and silica gel clean-up. (b) MRM-chromatogram of a dust sample (dilution 1:5) after GPC and silica gel clean-up.

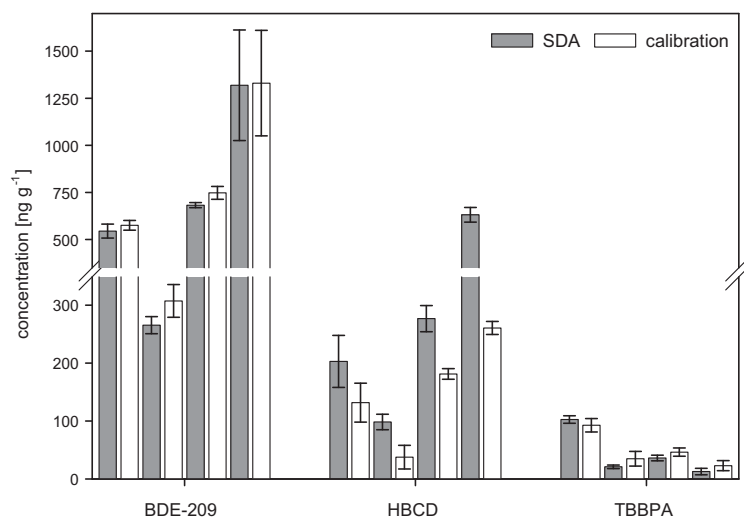


Fig. 3. Comparison between the concentrations obtained through standard addition method (SDA) and calibration. For BDE-209 and γ -HBCD an external and for TBBPA an internal calibration was performed.

calibration and these of the standard addition method for TBBPA. Hence, TBBPA was evaluated by an internal calibration.

3.3. Contamination of the analysed dust samples

BFRs were determined in all investigated dust samples. In Fig. 4 the sum of the three BFRs detected in a single sample is shown. As there was no reference material for α - and β -HBCD available for the present study only γ -HBCD was quantified. The total contamination (sum of the three in a single sample detected BFRs) varied between 260 ng g^{-1} and $38\,000 \text{ ng g}^{-1}$ with an average contamination of 4100 ng g^{-1} . HBCD (min. 30 ng g^{-1} , max. $15\,000 \text{ ng g}^{-1}$) was detected in all 26 dust samples, BDE-209 (min. n.d., max. $37\,900 \text{ ng g}^{-1}$) in 25, and TBBPA (min. n.d., max. 470 ng g^{-1}) in 20. The relative standard deviation was on average 20%. The percentage of BDE-209, HBCD, and TBBPA on the total contamination was on average 69%, 27%, and 8% (Fig. 4). This corresponds well with the application volume of these substances. TBBPA is mainly used as reactive BFR and therefore covalently bound to the poly-

mer. HBCD and BDE-209 are used additively. Their percentage in the end products ranges between maxima of 3% and 15%, respectively. In correspondence with the lower amounts of HBCD applied in the USA (Law et al., 2006) the dust samples collected there also provided the lowest HBCD contamination (30 and 40 ng g^{-1}) found in this study. Although the application volume of BDE-209 in the USA is higher than that of Europe (Law et al., 2006) the contamination levels of the dust samples were in the same scale as those from Germany. In addition, no difference was detected for the TBBPA contamination of the different geographical origins.

Since dust is an integral sample we assumed that the contamination found in the dust was representative for the whole apartment. In order to reveal a relationship between the apartment characteristics and the BFR-content of the sampled dust, the questionnaires were analysed. 73% (19 out of 26) of the questionnaires issued for this study returned. The percentage of carpet, textiles, and the number of electric devices in each apartment was estimated on the basis of empirical data. A spearman's rank coefficient of 0.675 was estimated for the correlation between the amount of

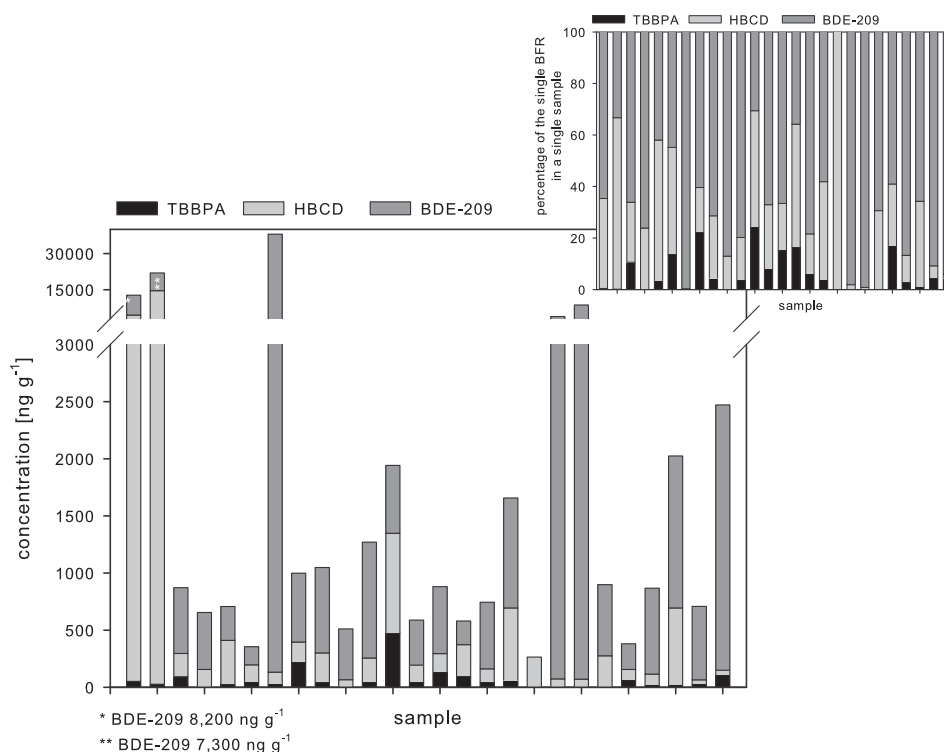


Fig. 4. Concentration in the dust samples; the proportion of each analysed BFR is shown. The small figure demonstrates the percentage of each BFR on the total contamination of a dust sample. The last two bars represent the samples from the USA in each case.

TBBPA and the number of electric devices. In contrast, it was not possible to verify further correlations between apartment characteristics and the investigated BFRs. Small differences, however, were found in the contamination of dust samples from different states in Germany. Dust samples from Saxony and Saxony-Anhalt showed on average lower contents of HBCD and BDE-209 and higher contents of TBBPA than samples from Bavaria, Hesse, and Lower Saxony.

3.4. Comparison to other studies and calculation of daily exposure doses

3.4.1. Comparison to other studies

The comparability to other studies is limited since different analytical methods and different sieve fractions were applied. In the present study a sieve fraction of <63 μm was chosen since the analysis for other indoor chemicals such as phthalates, pesticides, and biocides were also analysed in that fraction (Butte et al., 2001; Kersten and Reich, 2003; Abb et al., 2009). Some studies used gas chromatography (GC) for analysing BFRs (Dirtu et al., 2008; Wanner et al., 2008; Takigami et al., 2009). However, Abdallah et al. (2008b) demonstrated that it is not possible to separate the different HBCD diastereomers using GC. In general it is obvious that the means and medians differ in a great variety (Table 2). Wanner et al. (2008) analysed PBDEs in dust samples from Germany. They detected a lower BDE-209 median and mean than the one in the present study. Samples from Sweden (Karlsson et al., 2007) and Australia (Toms et al., 2009) too revealed a lower BDE-209 contamination. With regard to Cunha et al. (2010) this might be explained by the different sieve fractions applied. Fur-

thermore, it is obvious that samples from the UK (Abdallah et al., 2008a) show higher amounts of HBCD and BDE-209 than the samples analysed in the present study. The median and mean of TBBPA, however, are in the same range. In contrast, TBBPA values for samples from Japan (Takigami et al., 2009) are by a factor of 5–10 higher than those detected in the present study. This result corresponds to the usage of TBBPA in Asia which is about eight times higher than in Europe (Law et al., 2006).

3.4.2. Daily exposure doses

The daily exposure doses (DED, $\text{ng kg}^{-1} \text{bw d}^{-1}$) were calculated for BDE-209, TBBPA, and HBCD using the equation of Johnson-Restrepo and Kannan (2009). The estimated DED (dust ingestion) for toddlers was $3 \text{ ng kg}^{-1} \text{bw d}^{-1}$ for BDE-209, $0.8 \text{ ng kg}^{-1} \text{bw d}^{-1}$ for HBCD, and $0.2 \text{ ng kg}^{-1} \text{bw d}^{-1}$ for TBBPA. The DED for all age groups in the study of Johnson-Restrepo and Kannan (2009) was 1.45 times higher than the one calculated for the present study with regard to the respective median concentrations of BDE-209 (903 ng g^{-1} in the study of Johnson-Restrepo and Kannan (2009) and 623 ng g^{-1} in the present study). However, the DED calculated for the maximum BDE-209 contamination (DED_{max} ; $190 \text{ ng kg}^{-1} \text{bw d}^{-1}$) was 4.1 times higher than the DED_{max} of Johnson-Restrepo and Kannan (2009). Jones-Otazo et al. (2005) concluded that dust is an important exposure pathway for BFRs for all life stages and that it is the greatest route of PBDEs exposure for toddlers. Although the DEDs of HBCD and TBBPA were clearly lower (factor 3.7 and 12.9, respectively) than those for BDE-209, the DED_{max} for dust ingestion for HBCD (toddlers 1–5 yr; $70 \text{ ng kg}^{-1} \text{bw d}^{-1}$) was by no means negligible. The DED_{max} of HBCD was in the same scale as the DED_{max} of BDE-209

ARTICLE IN PRESS

6

M. Abb et al./Chemosphere xxx (2011) xxx–xxx

Table 2
Comparison between the contaminations of dust samples of different studies.

Study	Method	Sieve fraction	BDE-209 (ng g ⁻¹)		γ-HBCD (ng g ⁻¹)		TBBPA (ng g ⁻¹)		Country	Number of samples
			Median	Average	Median	Average	Median	Average		
Karlsson et al. (2007)	GC-MS	<500 μm	–	470	–	–	–	–	Sweden	5
Toms et al. (2009)	HRGC-HRMS	<2 mm	291	377	–	–	–	–	Australia	10
Wanner et al. (2008)	HRGC-MS	<2 mm	312	345	–	–	–	–	Germany	34
Abdallah et al. (2008a)	LC-MS/MS	<500 μm	8100	260 000	670	4200	62*	87*	UK	45(*35)
Tagigami et al. (2009)	GC-HRMS	–	620 and 160	–	13 000 and 140 (sum HBCD)	–	–	520 and 490	Japan	2
Cunha et al. (2010)	GC-MS	<150 μm	715	751	–	–	–	–	Portugal	10
		<2 mm	200	307	–	–	–	–		11
Present study	LC-MS/MS	<63 μm	622	3177	166	945	48	86	Germany/USA	24/2

(190 ng kg⁻¹ bw d⁻¹ present study, 45 ng kg⁻¹ bw d⁻¹ study of Johnson-Restrepo and Kannan (2009)).

4. Conclusions

Liquid chromatography serial coupled to UV and tandem mass spectrometry turned out to be a promising analytical method to determine the brominated flame retardants BDE-209, HBCD, and TBBPA in one analytical run. Clean-up procedures such as GPC and silica gel column proved to be useful to eliminate disruptive matrix components. Lab- and cross-contamination of these ubiquitous analytes could be excluded due to cautious analytical and cleaning procedures. It was possible to quantify BDE-209 applying an external calibration. An internal standard calibration was generated to analyse TBBPA quantitatively. The peaks of HBCD were strongly influenced through different matrix compounds which made an external calibration impossible. Therefore, quantification of HBCD was performed using the standard addition method. All dust samples revealed a contamination with these analytes. This demonstrates that dust is an exposure route for BFRs especially for younger children. BDE-209 contaminations and exposures doses varied and did not depend on geographical regions. It could be assessed that according to the low usage of HBCD in the USA the samples from the USA revealed the lowest HBCD contamination in the present study. This demonstrates that a lower application of HBCD may lead to lower contamination levels of this substance. It was certainly difficult to precisely identify the sources of these BFRs in indoor environments. Electronic devices might be TBBPA emitters. Several diffuse sources (electronic equipment, textiles, furniture, etc.) exist for BDE-209 and HBCD. Therefore, it was not possible to assign a specific source for BDE-209 and HBCD residues. The contamination situation with these compounds is about 1000 times lower than e.g. phthalates residues in dust (Rudel et al., 2003; Abb et al., 2009). Nevertheless, BFRs should be substituted by alternative flame retardants which are less harmful.

Acknowledgement

Thanks to all the people who supported the study by putting their vacuum cleaner bags at our disposal.

References

- Abb, M., Breuer, J.V., Zeitz, C., Lorenz, W., 2010. Analysis of pesticides and PCBs in waste wood and house dust. *Chemosphere* 81, 488–493.
- Abb, M., Heinrich, T., Sorkau, E., Lorenz, W., 2009. Phthalates in house dust. *Environ. Int.* 35, 965–970.
- Abdallah, M.A.-E., Harrad, S., Covaci, A., 2008a. Hexabromocyclododecanes and tetrabromobisphenol-A in indoor air and dust in Birmingham, UK: implications for human exposure. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6855–6861.
- Abdallah, M.A.-E., Ibarra, C., Neels, H., Harrad, S., Covaci, A., 2008b. Comparative evaluation of liquid chromatography-mass spectrometry versus gas chromatography-mass spectrometry for the determination of

- hexabromocyclododecanes and their degradation products in indoor dust. *J. Chromatogr. A* 1190, 333–341.
- Bocio, A., Llobet, J.M., Domingo, J.L., Corbella, J., Teixido, A., Casas, C., 2003. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in foodstuffs: human exposure through the diet. *J. Agric. Food Chem.* 51, 3191–3195.
- Butte, W., Heinzow, B., 2002. Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 175, 1–46.
- Butte, W., Hoffmann, W., Hostrup, O., Schmidt, A., Walker, G., 2001. Endokrin wirksame Substanzen im Hausstaub: Ergebnisse eines repräsentativen Monitorings. *Gefahrst. – Reinhalt. Luft* 61, 19–23.
- 2008/C 152/02. Communication from the Commission on the results of the risk evaluation and the risk reduction strategies for the substances: sodium chromate, sodium dichromate and 2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-isopropylidenediphenol (tetrabromobisphenol A) (text with EEA relevance).
- Cunha, S.C., Kalachova, K., Pulkrabova, J., Fernandes, J.O., Oliveira, M.B.P.P., Alves, A., Hajslova, J., 2010. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) contents in house and car dust of Portugal by pressurized liquid extraction (PLE) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *Chemosphere* 78, 1263–1271.
- Directive 2003/11/EC of the European parliament and of the council of February 6 2003 amending for the 24th time Council Directive 76/669/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations.
- Dirtu, A.C., Ravindra, K., Roosens, L., van Grieken, R., Neels, H., Blust, R., Covaci, A., 2008. Fast analysis of decabrominated diphenyl ether using low-pressure gas chromatography-electron-capture negative ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1186, 295–301.
- Eriksson, J., Green, N., Marsh, G., Bergman, A., 2004. Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3119–3125.
- European Risk Assessment Report Hexabromocyclododecane, 2008. European Communities.
- European Risk Assessment Report Diphenylether Pentabromoderivate (Pentabromodiphenylether), 2001. European Communities.
- Harrad, S., Abdallah, M.A.E., Covaci, A., 2009. Causes of variability in concentrations and diastereomer patterns of hexabromocyclododecanes in indoor dust. *Environ. Int.* 35, 573–579.
- Heeb, N.V., Schweizer, W.B., Kohler, M., Gerecke, A.C., 2005. Structure elucidation of hexabromocyclododecanes – a class of compounds with a complex stereochemistry. *Chemosphere* 61, 65–73.
- Johnson-Restrepo, B., Kannan, K., 2009. An assessment of sources and pathways of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in the United States. *Chemosphere* 76, 542–548.
- Jones-Otazo, H.A., Clarke, J.P., Diamond, M.L., Archbold, J.A., Ferguson, G., Harner, T., Richardson, G.M., Ryan, J.J., Wilford, B., 2005. Is house dust the missing exposure pathway for PBDEs? An analysis of the urban fate and human exposure to PBDEs. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5121–5130.
- Karlsson, M., Julander, A., van Bavel, B., Hardell, L., 2007. Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust. *Environ. Int.* 33, 62–69.
- Kersten, W., Reich, T., 2003. Schwer flüchtige organische Umweltchemikalien in Hamburger Hausstäuben. *Gefahrst. – Reinhalt. Luft* 63, 85–91.
- Law, R.J., Allchin, C.R., De Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J., de Wit, C.A., 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* 64, 187–208.
- Morris, S., Allchin, C.R., Zegers, B.N., Haftka, J.J.H., Boon, J.P., Belpaire, C., Leonards, E.P.G., Van Leeuwen, S.P.J., De Boer, J., 2004. Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in North Sea estuaries and aquatic food webs. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5497–5504.
- Palace, V.P., Pleskach, K., Halldorson, T., Danell, R., Wautier, K., Evans, B., Alaei, M., Marvin, C., Tomy, G.T., 2008. Biotransformation enzymes and thyroid axis disruption in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to hexabromocyclododecane diastereoisomers. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1967–1972.
- RoHS, 2003. EU Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.

Please cite this article in press as: Abb, M., et al. Analysis of brominated flame retardants in house dust. *Chemosphere* (2011), doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.022

ARTICLE IN PRESS

M. Abb et al./Chemosphere xxx (2011) xxx–xxx

7

- Rudel, R.A., Camann, D.E., Spengler, J.D., Korn, L.R., Brody, J.G., 2003. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4543–4553.
- Schechter, A., Haffner, D., Colacino, J., Patel, K., Paepke, O., Opel, M., Birnbaum, L., 2010. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecane (HBCD) in composite US food samples. *Environ. Health Perspect.* 118, 357–362.
- Stapleton, H.M., Dodder, N.G., 2008. Photodegradation of decabromodiphenyl ether in house dust by natural sunlight. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 306–312.
- Takigami, H., Suzuki, G., Hirai, Y., Sakai, S., 2009. Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan. *Chemosphere* 76, 270–277.
- Thomsen, C., Stigum, H., Frøshaug, M., Broadwell, S.L., Becher, G., Eggesbø, M., 2010. Determinants of brominated flame retardants in breast milk from a large scale Norwegian study. *Environ. Int.* 36, 68–74.
- Toms, L.-M.L., Hearn, L., Kennedy, K., Harden, F., Bartkow, M., Temme, C., Mueller, J.F., 2009. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in matched samples of human milk, dust and indoor air published. *Environ. Int.* 35, 864–869.
- Umweltgutachten, 2008. Umweltschutz im Zeichen des Klimawandels, Kapitel 8, Sachverständigenrat für Umweltfragen.
- Van der Ven, L.T.M., Verhoef, A., van de Kuil, T., Slob, W., Leonards, P.E.G., Visser, T.J., Hamers, T., Herlin, M., Håkansson, H., Olausson, H., Piersma, A., Vos, J.G., 2006. A 28-day oral dose toxicity study enhanced to detect endocrine effects of hexabromocyclododecane in Wistar rats. *Toxicol. Sci.* 94, 281–292.
- WHO, 1999. Overviews of the environment and health in Europe in the 1990s. EUR/ICP/EHCO 02 02 05/6 04229. pp. 1–20.
- Walker, G., Hostrup, O., Hoffmann, W., Butte, W., 1999. Biocides in house dust – results of a representative monitoring. *Gefährst. – Reinhalt. Luft* 59, 33–41.
- Wanner, A., Heitmann, D., Fromme, H., Korner, W., 2008. Polybromierte diphenylether (PBDE) in raumluf und hausstaub von wohnraeumen in suedbayern. *Gefährst. – Reinhalt. Luft* 68, 71–76.
- Wu, N., Herrmann, T., Paepke, O., Tickner, J., Hale, R., Harvey, E., La Guardia, M., Mcclean, M.D., Webster, T.F., 2007. Human exposure to PBDEs: associations of PBDE body burdens with food consumption and house dust concentrations. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1584–1589. www.flameretardants-online.com.

3.3. Analysis of pesticides and PCBs in waste wood and house dust

M. Abb, J.V. Breuer, C. Zeitz, W. Lorenz
Chemosphere 81 (2010) 488-493



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

Analysis of pesticides and PCBs in waste wood and house dust

M. Abb*, J.V. Breuer, C. Zeitz, W. Lorenz

Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Institute of Chemistry, Food Chemistry and Environmental Chemistry, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 February 2010
Received in revised form 4 July 2010
Accepted 18 July 2010
Available online 14 August 2010

Keywords:

GC/MS
DDT
Lindane
Indoor environment
Wood preservatives

ABSTRACT

The use of the pesticides – DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane) and lindane (gamma-hexachlorocyclohexane) – and of PCBs (polychlorinated biphenyls) has been limited or forbidden for several decades. Nevertheless, due to their persistence and bioaccumulative potentials they are still ubiquitous in the environment. Therefore, the main objective of this study was to determine analytical methods to analyse the pesticides lindane and DDT, its metabolites DDD (1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane) and DDE (1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethene), and PCBs in waste wood and house dust. An ultrasonic extraction was performed followed by a sample clean up by filtration or silica gel column. The prepared samples were measured by GC/MS. Quantification through internal standard calibration delivered low limits of detection. Specific amounts of the target compounds were detected in all analysed dust samples. The comparison of the contamination between dust samples of eastern Germany (former German Democratic Republic – GDR) and western Germany partly revealed significant differences of the contamination levels. Furthermore, it was examined whether older wooden material might cause a constant volatilisation of pesticides in apartments. Waste wood samples of different contamination categories were analysed. Apparently, these samples are potentially responsible for a constant DDX ($\Sigma(\text{DDT, DDD, DDE})$) and lindane volatilisation, but not for PCBs.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Pesticides, such as 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane (DDT), pentachlorophenol (PCP), and gamma-hexachlorocyclohexane (lindane), had been one of the most important wood preservative ingredients, which had been applied for several decades, until regulations banned and limited the use of these substances (e.g. in western Germany: DDT-Gesetz, 1972; PCP-Verbotsverordnung, 1989; Regulation (EC) No. 850/2004). Wood preservatives contained PCBs (polychlorinated biphenyls) as impregnating agent and as carrier for pesticides. Since the beginning of the 1980s the use of these substances has been limited (Council Directive 85/467/EEC) and subsequently according to Regulation (EC) No. 850/2004 it has been banned completely. Despite regulatory measures, DDT – and its degradation products DDD (1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane) and DDE (1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethene)-, lindane, and PCBs can still be detected everywhere in the environment due to their excessive application, their persistence, and their bioaccumulative potential. They were, for instance, detected in regions where they had never been applied, e.g. polar regions (Corsolini et al., 2002). In addition, enrichment in the food chain could be recognized (Schechter et al.,

1997). Even human milk and serum showed detectable amounts of these substances (Ott et al., 1999; Dmitrovic and Chan, 2002; Dmitrovic et al., 2002; Heudorf et al., 2003). It is thus indispensable to recycle or treat old wooden materials correctly. The German regulation dealing with the disposal of waste wood (AltholzV, 2002) dictates how to proceed in Germany. Four categories of waste wood were defined. Category AI contains waste wood which was native or only mechanically treated. Category AII, however, combines waste wood which was bonded, coated, or treated differently, without having used halogenated organically substances. If the waste wood is coated with halogenated organically substances, at which no wood preservatives are present, it is attached to category AIII. Waste wood which was treated with wood preservatives belong to category AIV. Waste wood which is supposed to contain PCBs (PCB/PCT (polychlorinated terphenyls) > 50 mg kg⁻¹) is collected separately (PCBAbfallV, 2000; realisation of the Council Directive 96/59/EC and Commission Directive 1999/51/EC in Germany). Normally, the categorisation is done by optical classification at the recycling site.

As people typically spend most time indoors (WHO, 1999) in offices and their homes in the industrial countries, it is necessary to quantify the amount and to assess the potential risks posed by pesticides, which are ubiquitous in our indoor environment.

We hypothesise that the analysis of house dust can provide an overview and an indication of the presence of DDT, lindane, and PCBs in indoor environment. In general, house dust acts as a sink

* Corresponding author. Address: Kurt-Mothes-Straße 02, 06120 Halle/Saale, Germany. Tel.: +49 (0) 345 5525774.

E-mail address: magdalena.abb@chemie.uni-halle.de (M. Abb).

for semivolatile substances such as wood preservative ingredients (Butte and Heinzow, 2002). Other substances such as phthalates, flame retardants, and biocides have also been detected in dust (e.g. Kersten and Reich, 2003; Wanner et al., 2008; Abb et al., 2009; Takigami et al., 2009). Since house dust is practically generated everywhere in apartments, it is an integral sample of indoor environments. House dust is commonly removed by vacuum cleaning and the vacuum cleaner bags should consequently provide representative samples of pesticides and PCBs of a specific apartment. Table 1 shows potential sources for DDT, lindane, and PCBs in the indoor environment. It is evident that the percentage of these substances as wood preservative ingredient is high. In this regard, we hypothesise that older wooden material available in the apartment can be a source for wood preservative ingredients in the apartment. Therefore, the analysis of waste wood samples obtained from the recycling site should give an overview of the contamination level of wooden material.

In this study, we analysed 29 samples of house dust and 37 waste wood samples. One aim of this study was to develop a very brief and simple extraction method. Therefore, we compared a Soxhlet extraction to an ultrasonic extraction. Furthermore, the clean up procedure was kept to a minimum. A method based on gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS) was applied to analyse the wood preservative ingredients (DDX – Σ (DDT, DDD, DDE)-, lindane, 2,4,4'-trichlorobiphenyl (PCB-28), 2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl (PCB-52), 2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl (PCB-101), 2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphenyl (PCB-138), 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (PCB-153), and 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl (PCB-180)). A comparison was finally made between the contamination of dust samples of eastern Germany (former German Democratic Republic – GDR) and those of western Germany. In addition, it was estimated whether older wooden material represents a source for the contamination of house dust.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

All solvents used were of residue analytical grade. Acetone, cyclohexane, and toluene were purchased from Carl Roth GmbH & Co., KG (Germany) and n-hexane from Riedel-de Haën (Germany). Sodium sulphate (water free, p.a.) was obtained from Fluka Chemie AG, silica gel (0.063–0.2 mm) from Merck KGaA (Germany) and sea sand (baked, p.a.) from Carl Roth GmbH & Co., KG (Germany). The reference standards aldrin (99.0%), 4,4'-DDT (97.0%), lindane (99.5%), and a PCB-Mix (10 ng μL^{-1}) were purchased from Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany), 4,4'-DDD and

4,4'-DDE from Riedel-de Haën (Germany). The individual stock solutions of about 2 $\mu\text{g} \mu\text{L}^{-1}$ (precise concentrations known) were prepared in cyclohexane and stored in a freezer. The standard working solutions were obtained by diluting the stock solutions in cyclohexane.

2.2. GC/MS method

GC/MS analysis was carried out using a Hewlett Packard 6890 gas chromatographic system equipped with a Hewlett Packard mass selective detector 5973. A Varian Factor Four™ (VF-5ms) capillary column (30 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μm film thickness) was applied for chromatographic separation. The carrier gas was helium at a constant flow rate of 1 mL min^{-1} . The GC temperature programme was 65 °C (held for 1 min) then increased at 8 °C min^{-1} to 300 °C (held for 7.75 min). The temperature of the injection port was 230 °C for the analysis of the dust samples and 280 °C for the analysis of the wood samples. The used injection volume was 1 μL , applying a splitless injection. The temperatures of the quadrupole detector, the ion source, and the transfer line were maintained at 150 °C, 230 °C, and 250 °C, respectively. For each analyte, three ions (m/z^{-1}) were chosen for the analysis in the selected ion monitoring (SIM) modus.

2.3. Sampling procedure and preparation

The waste wood samples were collected at the recycling site of the city of Halle/Saale (Germany). Twenty-two waste wood samples were taken of category AI/AII and 15 of category AIII/AIV. Individual pieces were taken with a weight approximately between 100 and 500 g. Most of these wooden samples were of former private use, e.g. in apartments and arbours. The waste wood samples were pulverised to generate a homogeneous sample material.

The dust samples were collected from different households in Germany. Twenty-nine households were sampled. Colt et al. (2008) detected no differences in the contamination level of dust samples while comparing a standardised sampling procedure to individually collected household vacuum cleaner bags. Therefore, in this study it was assumed that there is no influence of the sample procedure on the contamination level. The dust samples were taken from vacuum cleaner bags which were available at the sampled households. Sixteen samples were taken from eastern Germany (former GDR) and 13 from western Germany. Prior to the analysis of the dust samples, hairs and other non-dust particles were manually removed. Then aliquots of approximately 50–100 g were taken of each vacuum cleaner bag and were sieved to a grain-size <63 μm .

Table 1

Sources for DDX, lindane, and PCBs in the indoor environment (comparison between applications in eastern and western Germany; regulatory measures are also indicated).

Wood preservatives		Potential additional sources			
Eastern Germany (former GDR) ^a	Western Germany ^b	Eastern and western Germany ^c			
Hylotox 59 (used indoor)	~3.5% DDT, 0.5% lindane	Xyladecor [†] till 1977 and Xylamon [†] till 1985	~5% PCP, 0.5% lindane	DDT ^b	Domestic insect control (e.g. ants, aphids) (Roempp, 2007)
Hylotox IP (only used outdoor)	~5% PCP, 3% DDT	Products containing DDT, lindane, and PCP (mainly used in US-housing of military bases in western Germany)		Lindane	
PCBs as carrier for pesticides				PCBs ^{a,b}	Insect control (also used for textiles); treatment of lice (human medicine), treatment of ticks, lice, etc. (veterinary medicine), additive for paint (Kohmanns, 1997) Plasticiser, joint sealing agent, solubiliser in coating materials, flame retardant (Stroh, 2006)

^a Hylotox 59 was applied till the beginning of the 1990s (after the German reunification, BayLFU, 2004). The application of PCBs was phased out in 1985 in eastern Germany (Detzel et al., 1998).

^b Since 1972 the use of DDT was limited concerning to the "DDT-Gesetz" in western Germany. The use of PCP was phased out in 1989 (PCP-Verbotsverordnung, 1989). Limitations on the use of PCBs were instituted in 1989 in western Germany (Detzel et al., 1998).

^c To date the use of these substances is subjected to the Regulation (EC) No. 850/2004.

2.4. Extraction method

2.4.1. Ultrasonic extraction

To develop a very simple and brief extraction method was one aim of the study. Each waste wood sample was analysed in duplicate and each dust sample in triplicate. About 1 g of homogenous waste wood sample was weighed to an exact value in an Erlenmeyer flask. Then 10 mL of a mixture of toluene/n-hexane (1/1, v/v) were added. For the following extraction an ultrasonic bath was used at controlled room temperature for 75 min in case of samples of category AI/AII and 105 min in case of samples of category AIII/AIV. To guarantee a complete extraction of the target compounds the solvent was exchanged by filtration after 30 min and afterwards every 15 min. The extracts were combined, evaporated to dryness using a rotating evaporator, and re-dissolved in 1 mL of cyclohexane.

The extraction of 500 mg of each dust sample was performed after these had been spiked with 50 ng of internal standard aldrine. The extraction was done in an ultrasonic bath for 15 min using 10 mL hexane and 10 mL acetone per extraction cycle. A centrifugation step (3000 rpm, 5 min) was carried out to change the solvents. The extracts were combined, evaporated to incipient dryness using a rotating evaporator after which a gentle stream of argon followed. The remainder was then re-dissolved in 1 mL of cyclohexane and again centrifuged.

2.4.2. Soxhlet extraction

Dust sample (500 mg) – spiked with 50 ng of internal standard – were applied for soxhlet extraction. In addition, 120 mL of a solvent mixture containing n-hexane/acetone (3:1, v:v) was used for a 2 h soxhlet extraction. The extract was evaporated to incipient dryness using a rotating evaporator and a gentle stream of argon. It was re-dissolved in 1 mL of cyclohexane prior to the clean up.

2.5. Clean up

2.5.1. Waste wood samples

The clean up of the waste wood sample (re-dissolved in 1 mL cyclohexane) was done using a syringe filter (PTFE, 0.45 µm). Afterwards, aldrine was added as internal standard. The prepared samples were analysed by GC/MS.

2.5.2. Dust samples

A mini silica gel column was applied for the clean up of the dust samples. The silica gel was activated (5 h, 130 °C) and subsequently deactivated by adding 1.5% of water. The column was prepared by filling sea sand, 2.5 g silica gel, and a definite amount of sodium sulphate in a glass column of 18 cm length and 1 cm diameter. This column was rinsed with toluene. Cyclohexane extract (100 µL) were added and elution was done using 6 mL toluene, 6 mL toluene/acetone (8/2, v/v), and 6 mL acetone. The eluate was collected in a tapered flask, evaporated to dryness using a rotating evaporator and a gentle stream of argon, and re-dissolved in 100 µL of cyclohexane. The prepared samples were analysed by GC/MS.

2.6. Calibration

An internal standard calibration with six calibration levels each containing aldrine as internal standard was generated for all analytes. The received peaks were integrated and the peak area ratio of compound to internal standard was formed. These ratios in relation to the corresponding concentrations were plotted and fitted linearly. For the analysis of the waste wood samples the calibration levels ranged between 50 and 1750 pg µL⁻¹. The calibration of the dust samples was performed in a range of 1.25–100 pg µL⁻¹. It was

possible to reach detection limits in the lower ppb amount. The limits of detection (LOD) varied between 40 and 190 µg kg⁻¹, based on 1 g of wood and between 2 and 8 µg kg⁻¹ based on 500 mg of dust sample.

3. Results and discussion

3.1. Soxhlet extraction versus ultrasonic extraction

As one aim of the study was to develop simple, environmentally friendly, and fast analytical methods, it should be tested whether an ultrasonic extraction method can replace a time and solvent consuming soxhlet extraction method. Therefore, spiked dust samples were analysed in triplicate and blind values (unspiked dust samples) were also analysed with both extraction methods. Both methods revealed similar results for the blind values as well as comparable percentages of recovery. The recovery rates obtained by ultrasonic extraction ranged from 70 (lower chlorinated PCBs) – 110% (DDX) and for those obtained by soxhlet extraction from 80 (lindane) – 150% (DDX). A variation of the ultrasonic extraction time and of the volume of the solvent used led to equal recovery rates. One could therefore draw the conclusion that a time and solvent consuming soxhlet extraction method could be replaced by an environmentally friendly (lower solvent amount, lower additional material, energy costs) and fast ultrasonic extraction method. In this regard, the ultrasonic extraction was also applied to extract the wood preservatives from the waste wood samples. The wood samples (of the present study) should also be analysed for PCP and polyaromatic hydrocarbons (PAHs). Therefore, different solvent mixtures and extraction cycles were tested. A mixture of ethylacetate/cyclohexane (1:1) resulted in lowest peak areas and therefore in a lower extraction efficiency than a mixture of acetone/hexane (3:1) and toluene/hexane (1:1). Hence, the mixture of toluene/hexane was chosen since Buhr et al. (2000) obtained best results for the extraction of PCP with toluene. Complete extraction of the target analytes from a spiked waste wood sample was possible with only three extraction cycles. In contrast, up to six extraction cycles were required for a very highly contaminated wood sample.

3.2. Contamination of the waste wood samples of category AI/AII

Only 18% (4 out of 22) of the analysed samples were contaminated. A sample was categorised to be contaminated if it was possible to detect analytes above the LOD. The total contamination ranged between <LOD and 16.5 mg kg⁻¹. The median contamination (only contaminated samples considered) was calculated 0.2 mg kg⁻¹. Lindane could be found in three samples. One sample showed a very high contamination (1.5 mg kg⁻¹), whereas the other two samples showed a contamination of 0.2 mg kg⁻¹. PCB-28 (0.14 mg kg⁻¹) was detected in one sample only. None of the other PCBs were detectable. DDX (15 mg kg⁻¹) was determined in the sample with the high lindane contamination and the highest total contamination of that category's samples.

3.3. Contamination of the waste wood samples AIII/AIV

Sixty percent (9 out of 15) of the analysed wood samples were contaminated with wood preservative ingredients. The contamination level ranged between 0.06 and 158 mg kg⁻¹. The median contamination was 4.3 mg kg⁻¹ (only contaminated samples considered). The contamination level was about 20 times higher than that of the wood samples of category AI/AII. DDX was determined in eight of the contaminated samples. In one sample both DDX (70 mg kg⁻¹) and PCB-28 (1.2 mg kg⁻¹) were detectable.

Another sample was contaminated with DDX (158 mg kg^{-1}) as well as PCB-138 (0.08 mg kg^{-1}). For one sample PCB-52 (0.06 mg kg^{-1}) was the only, very low contamination. PCB-101, PCB-138, and PCB-180 were not detectable in any of the analysed samples. In general, the detected contents of PCBs were in the range of the limit of determination except for one sample. By definition the sum of the contents of the six marker PCBs detected in one sample is multiplied by five to evaluate the total PCB content (DIN EN 12766-2, 2001). Hence, the limit for PCB (5 mg kg^{-1}) (AltholzV, 2002) was reached in one waste wood sample (6 mg kg^{-1}). Moreover, there was no determination of lindane in any of the samples of category AIII/AIV.

The results of Sections 3.2 and 3.3 reveal that an optical classification is almost sufficient to reliably separate different waste wood categories with regard to the examined analytes. One of the analysed samples of category AIII/AIV showed a PCB contamination of more than 5 mg kg^{-1} which is the limit for untreated wood samples (AltholzV, 2002). Indeed, this would not have been recognized after further treatment (milling, mixing) at the recycling site.

3.4. Contamination of the dust samples

The analysed pesticides and PCBs were detected in all 29 dust samples. The average contamination (average sum of all analytes detected in a single sample) and the standard deviation for the single samples are shown in Fig. 1. The average contamination of samples from eastern and western Germany revealed no significant differences (Fig. 1). The average contamination ranged from 0.5 mg kg^{-1} to 27.0 mg kg^{-1} for samples of eastern Germany and from 0.22 mg kg^{-1} to 13.0 mg kg^{-1} for those of western Germany. All selected analytes could be detected in the 29 dust samples apart from lindane which was determined in 28 dust samples. Fig. 2 shows box plots of the contents of the single analytes where a comparison between eastern and western Germany is provided. There was no significant difference between the average content (dashed line in Fig. 2) of PCB-28 and PCB-52 in samples from eastern and western Germany. By contrast, a significant difference between the analysed amounts could be detected for the higher chlorinated PCBs (PCB-101, PCB-138, PCB-153, and PCB-180). The average contents of these PCBs were significantly lower in the

samples of eastern Germany than in those of western Germany. This result matched the fact that the application of PCBs was phased out in the former GDR in 1985 whereas it was performed in western Germany till 1989. Furthermore, the total amount of PCBs applied in the former GDR was less than in western Germany (Detzel et al., 1998). The average content of lindane and DDX was about 1.6 and 2 times higher in samples collected in the former GDR than in those collected in western Germany. Hylotox 59 was most applied as wood preservative in the former GDR. In this mixtures the lindane and DDT content was 0.5% and 3.5% respectively (LGS, 2005). The application was permitted due to exceptions till the beginning of the 1990s, in contrast to the ban of DDT and lindane as wood preservative ingredient in 1972 and 1989 in western Germany (DDT-Gesetz, 1972; Kohmanns, 1997). Furthermore, Xyladecor and Xylamon, which mainly contained PCP and lindane (see Table 1), were the most applied wood preservatives in western Germany (BayLFU, 2004). These aspects could be the explanation for the difference between the average amount of lindane and DDX in western and eastern Germany.

3.5. Correlation between the contamination of waste wood samples and dust samples

It was not possible to identify a correlation between the contamination of the waste wood samples and the samples of house dust due to the fact that there was no detailed information about the origin of the waste wood samples. Furthermore, the analysed waste wood samples represent, if at all, eastern Germany as the sampling was performed only at the recycling site of Halle Saale (eastern Germany). Nevertheless, it could be demonstrated that a PCB contamination in house dust could not be ascribed to older wooden material (of category AI–AIV) as the determined contents in these waste wood samples were negligible. By contrast, waste wood samples of category AI/AII, mainly chipboard, could be a source for lindane contamination of house dust. Particularly older chipboard, which can be found in many apartments, might be a source of continuous lindane volatilisation. Waste wood samples of category AIII/AIV, mainly solid wood, showed high contamination with DDX. Therefore, they are probably the main contributors to the DDX contents in house dust. Mainly older solid wooden materials (e.g. doors, window-frames) treated with wood

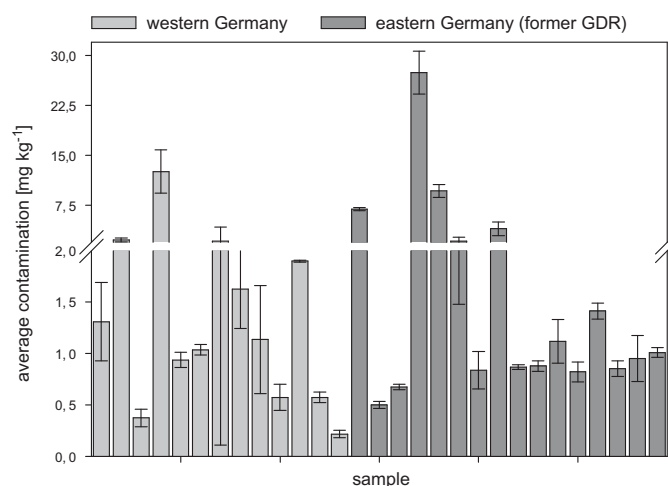


Fig. 1. Average contamination (average sum of all in a single sample detected analytes) and the standard deviation of a single dust sample. A differentiation is done between the samples of western and eastern Germany.

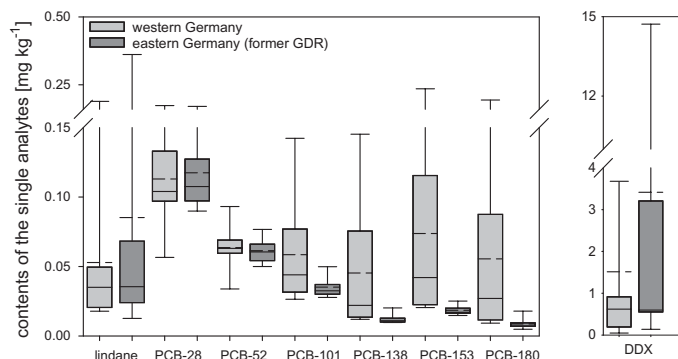


Fig. 2. Box plots of the contents of the single analytes of the dust samples comparing western and eastern Germany. The 95th and 5th percentile (whiskers) the 75th and 25th percentile (box), the median (solid line), and the mean (dashed line) are shown.

preservatives might be a source for constant DDX volatilisation in an apartment.

3.6. Comparison to other studies

Schulze et al. (2003) analysed PCBs in waste wood and found that the limit of 5 mg kg^{-1} was exceeded by 5% of the investigated samples. A total number of 12 wood samples was analysed by Gras (2002). One out of these samples showed a PCB contamination above the limit. In contrast, only 2.7% of the analysed samples exceeded the limit in the present study. Nevertheless, the limit of wood treated with PCB (50 mg kg^{-1}) (PCBAbfallIV, 2000) was not reached. Lindane was also analysed in waste wood samples in the federal state of Hamburg (Gras, 2002). Mainly waste wood samples including older chipboard contained residues of lindane. This fact matches the results presented here.

In comparison to the analysis of Davies et al. (1975), who analysed DDX in house dust from a Caribbean island, the contamination of house dust in the present study was about 30 times lower. Walker et al. (1999) analysed biocides in house dust from Germany. The comparison of the DDX concentration of that study to the present study was limited due to the fact that they analysed only DDT. It was obvious, however, that the detected DDT contents ($\leq 0.1\text{--}40 \text{ mg kg}^{-1}$) were in a similar range as the detected DDX contents ($0.04\text{--}27 \text{ mg kg}^{-1}$) in the present study. Samples of house dust from Singapore contained considerably lower DDX amounts ($\leq \text{LOD} - 0.77 \text{ mg kg}^{-1}$) (Tan et al., 2007). Muessig-Zufika et al. (2008), who analysed house dust from households with children, revealed DDT contents in a similar scale as the DDX contents of the present study. The detected amount of lindane ranged between ≤ 0.1 and 4.8 mg kg^{-1} in the study of Walker et al. (1999). In relation to the present study the lindane contamination of house dust has decreased by a factor of about eight in the last 10 years. The detected lindane contents of the present study were equal to those of the study of Muessig-Zufika et al. (2008). House dust samples from Singapore (Tan et al., 2007) and the USA (Wilson et al., 2001) showed suspiciously lower concentrations of lindane. The comparison of the PCB concentrations of various studies (Wilson et al., 2001; Tan et al., 2007; Muessig-Zufika et al., 2008) demonstrated that the range in which these substances were present was very diverse. Nevertheless, referring to Obenland and Pfeil (2004), the detected PCB content was considered to be the normal contamination of house dust in Germany. The mean for the six marker PCBs (multiplied by five) was calculated 1.6 mg kg^{-1} (minimum: 0.65 mg kg^{-1} , median: 1.3 mg kg^{-1}) in the present study and 3.13 mg kg^{-1} in the study of Obenland and Pfeil (2004), respectively.

Interestingly enough, the PCB concentrations in human blood were found to be different between people living in eastern and western Germany (UBA, 2003). The PCB concentration was significantly higher in blood of people living in western Germany. This fact matched well the results of the contamination of the dust samples in the present study. Samples of western Germany showed significant higher contamination levels of the higher chlorinated PCBs than dust samples of eastern Germany. A precise investigation of the DDE concentrations in blood and house dust yielded a similar result. The DDE concentrations of blood of adults from the former GDR (eastern Germany) were significantly higher (factor 2.5) than those of adults from western Germany (UBA, 2003). In the present study the concentrations of DDX in house dust samples from the former GDR showed on average 2 times higher amounts than those from western Germany.

4. Conclusion

Although the use of DDX, lindane, and PCBs was banned several decades ago, these substances are still ubiquitous in the environment. Fast analytical methods based on ultrasonic extraction, clean up through filtration (wood samples) and silica gel column (dust samples), respectively, were developed and successfully applied to quantify wood preservative ingredients in waste wood samples and samples of house dust. Less than 25% of waste wood samples of category AI/AII had detectable amounts of the analysed wood preservative ingredients. More than 50% of waste wood samples of category AIII/AIV were contaminated. In contrast, all analysed dust samples showed detectable amounts of wood preservative ingredients. It could be demonstrated that contaminated older wooden material contained mainly DDX (waste wood category AIII/AIV) and lindane (waste wood category AI/AII). The concentration of PCBs was negligible in almost every wood sample (except one). Thus, older wooden material which is built-in in an apartment might be a source for constant DDX and lindane volatilisation and therefore a contamination source of house dust. In contrast, older wooden material was not the reason for the detected contents for PCBs in house dust. Products such as washing machines, dishwashers, neon tubes, extractor hoods, PCB as plasticiser in, e.g. cable coatings and solubiliser in coating materials are potential sources for PCBs indoors (Stroh, 2006). Food, however, is still the main intake for humans for PCBs and DDX. Furthermore, Lewis et al. (1999) demonstrated that pesticide amounts in house dust increased with decreasing dust grain-size. Inhalable and respirable ($<10 \mu\text{m}$, $<2.5 \mu\text{m}$, airborne-particles) dust particles showed higher pesticide levels than the dust at a grain-size of $<63 \mu\text{m}$ (mainly responsible for a dermal or oral absorption). Nevertheless, the con-

tents in dust are by no means negligible (Obenland and Pfeil, 2004).

Interestingly, there was still a difference among the detected amounts in house dust of different parts of Germany 20 years after the German reunification, which are due to the differences in the application. The example of the analysed wood preservative ingredients demonstrates that these, even though replaced by other substances, will continuously pollute the environment and indoor environment on considerable time scales.

Acknowledgements

Thanks to all the people who supported the study by donating their vacuum cleaner bags.

References

- Abb, M., Heinrich, T., Sorkau, E., Lorenz, W., 2009. Phthalates in house dust. *Environ. Int.* 35, 965–970.
- AltholzV, 2002. Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz.
- BayLFU, 2004. Holzschutzmittel und Pestizide. Bayrisches Landesamt fuer Umweltschutz 3/8, 1–3.
- Buhr, A., Gening, C., Salthammer, T., 2000. Trace analysis of pentachlorophenol (PCP) in wood and wood-based products – comparison of sample preparation procedures. *Fresenius J. Anal. Chem.* 367, 73–78.
- Butte, W., Heinzow, B., 2002. Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 175, 1–46.
- Colt, J.S., Gunier, R.G., Metayer, C., Nishioka, M.G., Bell, E.M., Peggy Reynolds, P., Patricia, A., Buffler, P.A., Ward, M.H., 2008. Household vacuum cleaners vs. the high-volume surface sampler for collection of carpet dust samples in epidemiologic studies of children. *Environ. Health* 7.
- Commission Directive 1999/51/EC of 26 May 1999 Adapting to Technical Progress for the Fifth Time Annex I to Council Directive 76/769/EEC on the Approximations of the Laws, Regulations, and Administrative Provisions of the Member States Relating to Restrictions on the Marketing and Use of Certain Dangerous Substances and Preparations (tin, PCP and cadmium).
- Corsolini, S., Kannan, K., Imagawa, T., Focardi, S., Giesy, J.P., 2002. Polychloronaphthalenes and other dioxin-like compounds in Arctic and Antarctic marine food webs. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3490–3496.
- Council Directive 85/467/EEC of 1 October 1985 Amending for the Sixth Time (PCBs/PCTs) Directive 76/769/EEC on the Approximation of the Laws, Regulations and Administrative Provisions of the Member States Relating to Restrictions on the Marketing and Use of Certain Dangerous Substances and Preparations.
- Council Directive 96/59/EC of 16 September 1996 on the Disposal of Polychlorinated Biphenyls and Polychlorinated Terphenyls (PCB/PCT).
- Davies, J.E., Edmundson, W.F., Raffonelli, A., 1975. The role of house dust in human DDT pollution. *Am. J. Public Health* 65, 53–57.
- DDT-Gesetz, 1972. Gesetz ueber den Verkehr mit DDT, 7 August 1972 (BGBl. IS. 1385).
- Detzel, A., Patyk, A., Fehrenbach, H., Franke, B., Gingrich, J., Lell, M., Vogt, R., 1998. Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen fuer persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. UBA-Texte 74, 98.
- DIN EN 12766-2, 2001. Petroleum Products and Used Oils – Determination of PCBs and Related Products – Part 2: Calculation of Polychlorinated Biphenyl (PCB) Content.
- Dmitrovic, J., Chan, S.C., 2002. Determination of polychlorinated biphenyl congeners in human milk by gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry after sample clean-up by solid-phase extraction. *J. Chromatogr., B* 778, 147–155.
- Dmitrovic, J., Chan, S.C., Chan, S.H.Y., 2002. Analysis of pesticides and PCB congeners in serum by GC/MS with SPE sample cleanup. *Toxicol. Lett.* 134, 253–258.
- Gras, B., 2002. Schadstoffe in Altholz. *Hamburger Umweltbericht*.
- Heudorf, U., Angerer, J., Drexler, H., 2003. Current internal exposure to pesticides in children and adolescents in Germany: blood plasma levels of pentachlorophenol (PCP), lindane (gamma-HCH), and dichloro (diphenyl) ethylene (DDE), a biostable metabolite of dichloro (diphenyl) trichloroethane. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 206, 485–491.
- Kersten, W., Reich, T., 2003. Schwer flüchtige organische Umweltchemikalien in Hamburger Hausstäuben. *Gefahrst. Reinhalt. Luft* 63, 85–91.
- Kohmanns, B., 1997. Lindan. Bayrisches Landesamt fuer Umwelt, Referat 12 – Infozentrum UmweltWissen.
- Lewis, R.G., Fortune, C.R., Willis, R.D., Camann, D.E., Antlet, J.T., 1999. Distribution of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in house dust as a function of particle size. *Environ. Health Perspect.* 107, 721–726.
- Landesamt für Gesundheit und Soziales (LGS), 2005. Mecklenburg-Vorpommern. DDT und Lindan in Innenräumen. *Informationsblatt Hylotox* 59, 1–2.
- Muessig-Zufika, M., Becker, K., Conrad, A., Schulz, C., Seiffert, I., Seiwert, M., Lusansky, C., Pick-Fuß, H., Kolossa-Gehring, M., 2008. Kinder-Umwelt-Survey 2003/06 -KUS- WaBoLu-Hefte.
- Obenland, H., Pfeil, S., 2004. Studie zum Vorkommen und gesundheitlicher Bedeutung von polychlorierten Biphenylen (PCB) in Innenräumen. *Argus Umweltlabor GmbH*.
- Ott, M., Failing, K., Lang, U., Schubring, C., Gent, H.J., Georgii, S., Brunn, H., 1999. Contamination of human milk in Middle Hesse, Germany – a cross-sectional study on the changing levels of chlorinated pesticides, PCB congeners and recent levels of nitro musks. *Chemosphere* 38, 13–32.
- PCBAbfallV, 2000. PCB/PCT-Abfallverordnung vom 26. Juni 2000 (BGBl. IS. 932), zuletzt geändert durch Artikel 3 der Verordnung vom 20. Oktober 2006 (BGBl. IS. 2298).
- PCP-Verbotsverordnung, 1989. BGBl. IS. 2235.
- Regulation (EC) No 850/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on Persistent Organic Pollutants and Amending Directive 79/117/EEC.
- Roempp – online, 2007. DDT, Thieme Chemistry. www.roempp.com
- Schechter, A., Cramer, P., Boggess, K., Stanley, J., Olson, J.R., 1997. Levels of dioxins, dibenzofurans, PCB and DDE congeners in pooled food samples collected in 1995 at supermarkets across the United States. *Chemosphere* 34, 1437–1447.
- Schulze, A., Salthammer, T., Marutzky, R., 2003. Vorkommen polychlorierter biphenyle (PCB) in Altholz. *Holz Roh- Werkst.* 61, 23–28.
- Stroh, K., 2006. Umweltwissen, Polychlorierte Biphenyle. Bayerisches Landesamt für Umwelt.
- Takigami, H., Suzuki, G., Hirai, Y., Sakai, S., 2009. Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan. *Chemosphere* 76, 270–277.
- Tan, J., Cheng, S.M., Loganath, A., Chong, Y.S., Obbard, J.P., 2007. Selected organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in house dust in Singapore. *Chemosphere* 68, 1675–1682.
- UBA – Stellungnahme der Kommission des "Human Biomonitoring" des Umweltbundesamtes, 2003. Aktualisierung der Referenzwerte fuer PCB-138, -153, -180 im Vollblut sowie Referenzwerte fuer HCB, β -HCH und DDE im Vollblut. *Bundesgesundheitsblatt-Gesundheitsforschung-Gesundheitsschutz* 46, 161–168.
- Walker, G., Hostrup, O., Hoffmann, W., Butte, W., 1999. Biocides in house dust – results of a representative monitoring. *Gefahrst. Reinhalt. Luft* 59, 33–41.
- Wanner, A., Heitmann, D., Fromme, H., Korner, W., 2008. Polybromierte Diphenylether (PBDE) in Raumluft und Hausstaub von Wohnraeumen in Suedbayern. *Gefahrst. Reinhalt. Luft* 68, 71–76.
- WHO, 1999. Overviews of the Environment and Health in Europe in the 1990s. *EUR/ICP/EHCO 02 02 05/6 04229*, pp. 1–20.
- Wilson, N.K., Chuang, J.C., Lyu, C., 2001. Levels of persistent organic pollutants in several child day care centers. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 11, 449–458.

4. Zusammenfassung der Dissertation

In den Industrieländern halten sich die Menschen einen Großteil des Tages in Innenräumen auf. Üblicherweise sind diese Innenräume (z.B. Wohnungen, Büros) nicht frei von Schadstoffen, die eine Innenraumbelastung nach sich ziehen können. Typische Innenraumchemikalien, die zu einer derartigen Belastung führen können, sind mitunter die im Fokus dieser Arbeit stehenden Weichmacher, bromierten Flammschutzmittel sowie Holzschutzmittelinhaltsstoffe.

Der grundlegende Ansatz dieser Arbeit war, dass der Gehalt dieser Stoffe im Hausstaub einen Indikator für die jeweilige Innenraumbelastung darstellt. Ziel dieser Arbeit war es somit analytische Methoden zu entwickeln, mit Hilfe derer die ausgewählten Analyte effizient und robust bestimmt werden können. Aus der Stoffklasse der Weichmacher wurden die Phthalate Benzylbutylphthalat (BBP), Di-butylphthalat (DBP), Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Di-isodecylphthalat (DIDP) und Di-isononylphthalat (DINP), aus der Gruppe der bromierten Flammschutzmittel Decabromdiphenylether (BDE-209), das γ -Isomer des Hexabromcyclododecan (HBCD) und Tetrabrombisphenol-A (TBBPA) sowie aus der Gruppe der Holzschutzmittelinhaltsstoffe DDX (Summe aus Dichlordiphenyltrichlorethan, (4,4'-DDT), Dichlordiphenyldichlorethan (4,4'-DDD) und Dichlordiphenyldichlorethen (4,4'-DDE)), Lindan (γ -Isomer des Hexachlorcyclohexans) und Polychlorierte Biphenyle (sechs Ballschmitter PCB: 2,4,4'-Trichlorbiphenyl (PCB-28), 2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl (PCB-52), 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl (PCB-101), 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl (PCB-138), 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (PCB-153) und 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl (PCB-180)) ausgewählt. Da Althölzer als potentielle Quelle für Holzschutzmittelinhaltsstoffrückstände im Hausstaub verantwortlich sein könnten, wurden zusätzlich zu den Hausstaubproben Althölzer auf diese Holzschutzmittelinhaltsstoffe untersucht.

Aufgrund der stofflichen Unterschiede wurden drei unabhängige Analysemethoden entwickelt. Die ausgewählten Phthalate wurden mittels Flüssigchromatographie Elektrospray Tandemmassenspektrometrie (LC-ESI-MS/MS) quantitativ analysiert. Diese Methode ermöglichte im Gegensatz zur Analytik mittels Gaschromatographie (GC), die zunehmend eingesetzten, länger-kettigen Phthalate (DIDP und DINP) zu erfassen. Die Analysetechnik der LC-ESI-MS/MS ermöglichte die quantitative Bestimmung der Flammschutzmittel HBCD und TBBPA. Obwohl eine Ionisierung des BDE-209 nicht möglich war, konnte durch das in Reihe schalten eines UV-Detektors die Bestimmung dieses Analyten dennoch im gleichen Analyselauf realisiert werden. Die Analytik der Holzschutzmittelinhaltstoffe erfolgte mittels GC-MS.

Die Aufarbeitung der Staubproben wurde im Rahmen der Phthalatanalytik auf ein Minimum reduziert, da diese Substanzen ubiquitär vorhanden sind und somit ein erhöhtes Kontaminationsrisiko während der Probenaufarbeitung bestand. Es wurde daher lediglich eine Siebung der Staubprobe und eine sich anschließende Ultraschallextraktion durchgeführt. Auch bei der Analytik der Flammschutzmittel galt es, die Blindwertproblematik aber auch die UV-Instabilität der Analyte zu beachten (Stapleton and Dodder, 2008, Harrad et al., 2009). Durch sorgfältiges Arbeiten unter Lichtausschluss wurde eine zeitsparende Aufarbeitungsmethode basierend auf einer Ultraschallextraktion mit anschließender Aufreinigung mittels GPC und Kieselgel herausgearbeitet. Bei der Entwicklung der Aufarbeitungsmethode für die Analytik der Holzschutzmittelinhaltsstoffe zeigten sowohl die Ultraschallextraktion als auch die Soxhletextraktion vergleichbare Ergebnisse. Wegen des geringeren Lösungsmittelvolumens und der verringerten Analysezeit war die Ultraschallextraktion effizienter und umweltfreundlicher. Das Probencleanup erfolgte mittels Spritzenfiltration bzw. Kieselgel.

Eine statistische Versuchsplanung ermöglichte einzelne Parameter der Methoden zu überprüfen bzw. zu optimieren. DINP und DIDP wiesen ein ähnliches Retentionsverhalten auf und zeigten Wiederfindungsraten, die auf eine Wechselwirkung hindeuteten. Um eine etwaige Wechselwirkung zwischen DINP und DIDP während der Analytik auszuschließen, wurde ein Faktorexperiment durchgeführt. Unter den getesteten Bedingungen trat keine signifikante Wechselwirkung auf. Im Rahmen der Flammschutzmittelanalytik hatte weder die Temperatur, noch das Lösemittelvolumen noch die Extraktionszeit einen Einfluss auf die Extraktionsausbeute der bromierten Flammschutzmittel. Diese Tatsache konnte ebenfalls durch ein Faktorexperiment verifiziert werden.

Von den in dieser Arbeit ausgewählten Analyten wiesen die Phthalate die höchsten Rückstände in den Hausstaubproben und somit potentiell in den getesteten Innenräumen auf (204 mg kg^{-1} - 3.360 mg kg^{-1}). Den größten Anteil hieran hatte DEHP. Die detektierten Gehalte der drei ausgewählten bromierten Flammschutzmittel ($0,26 \text{ mg kg}^{-1}$ - 38 mg kg^{-1}) lagen in der Summe in einer ähnlichen Größenordnung wie die der analysierten Holzschutzmittelinhaltsstoffe ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ - 27 mg kg^{-1}), obwohl der Einsatz der ausgewählten Holzschutzmittelinhaltsstoffe seit mehreren Jahrzehnten verboten ist. Damit lagen sowohl die Rückstände der bromierten Flammschutzmittel, als auch die der Holzschutzmittelinhaltsstoffe um den Faktor 1.000 niedriger als die der Phthalate. Allerdings übersteigt die Einsatzmenge der Phthalate die der bromierten Flammschutzmittel nur um das 30fache. Demnach ist die hohe Phthalatbelastung der Hausstaubproben nicht allein durch die Einsatzmengen erklärbar. Möglicherweise reichern sich Phthalate aufgrund ihrer physiko-

chemischen Eigenschaften stärker im Hausstaub an. Zudem werden Phthalate in einem ungleich breiterem Produktspektrum in Innenräumen eingesetzt. Beim Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Daten mit Ergebnissen anderer Studien aus verschiedenen Regionen der Welt, ergaben sich teilweise erhebliche Unterschiede hinsichtlich der Belastungen der Hausstaubproben. Teilweise war es möglich, diese Differenzen auf die sich unterscheidenden Einsatzvolumina zurückzuführen.

Um mögliche Emissionsquellen in Innenräumen den Phthalaten bzw. bromierten Flammschutzmitteln zuzuordnen, wurden empirische Daten erhoben. Ein hoher Kunststoffanteil einer Wohnung korrelierte mit einem hohen Phthalatgehalt im Hausstaub. Wohnungen mit einem geringen Kunststoff- und geringen Teppichanteil wiesen die geringsten Phthalatgehalte im Hausstaub auf. Für TBBPA konnte ein quantitativer Zusammenhang zwischen dem Anteil elektrischer Geräte und den Gehalten im Hausstaub festgestellt werden. Für BDE-209 und HBCD war es nicht möglich eindeutige Quellen zuzuordnen. Bei der Auswertung der Hausstaubproben in Bezug auf ihre Rückstände an Holzschutzmittelinhaltsstoffen wurde die regionale Herkunft betrachtet. Es konnte gezeigt werden, dass Hausstaubproben aus den neuen Bundesländern signifikant niedrigere Belastungen an einzelnen PCB aufwiesen, als Proben aus den alten Bundesländern. Als Ursachen hierfür wurden die geringeren Einsatzmengen und die kürzere Einsatzdauer dieser Substanzen in der ehemaligen DDR diskutiert. Beim Vergleich der DDX- und Lindan-Gehalte der Hausstaubproben konnte gezeigt werden, dass Proben aus den neuen Bundesländern höhere Rückstände an diesen Substanzen aufwiesen, als Proben der alten Bundesländer. Dies kann ebenfalls mit den unterschiedlichen Einsatzmengen und Einsatzzeiträumen begründet werden. Interessanterweise waren die regionalen Unterschiede der Hausstaubbelastungen selbst 20 Jahre nach der Wiedervereinigung Deutschlands immer noch vorhanden.

Die Ergebnisse der Analytik der Altholzproben belegten, dass möglicherweise altes, in Innenräumen verbautes Vollholz (z.B. Fensterrahmen, Türen, Dachbalken), das mit Holzschutzmitteln behandelt wurde, kontinuierlich DDX freisetzt. Ältere Spanplatten dagegen sind eine potentielle Quelle für Lindan. Als PCB-Emittenten kamen die in dieser Arbeit untersuchten Althölzer (AI-AIV) nicht in Frage, da diese deutlich geringere PCB-Gehalte aufwiesen, als dies der analysierte Hausstaub tat. Demnach müssten hierfür andere Produktgruppen z.B. Fugendichtungen, Dunstabzugshauben, Kabelummantelungen oder Leuchtstoffröhren etc. verantwortlich sein.

Die toxikologische Bewertung der ausgewählten Innenraumchemikalien ist noch nicht vollständig abgeschlossen. Daher ist es besonders wichtig, möglichst alle Expositionspfade sowie deren Gewichtung aufzudecken. Insbesondere für Kleinkinder im Krabbelalter bildet die orale Auf-

nahme aufgrund des ausgeprägten Hand-zu-Mund-Verhaltens eine der wichtigsten Expositionsquellen. Aber auch für erwachsene Personen ist die ingestive und dermale Aufnahme von Staub nicht vernachlässigbar (Butte and Heinzow, 2002). Um die Phthalatrückstände der analysierten Hausstaubproben toxikologisch einordnen zu können diente der Vergleich mit den TDI-Werten (tolerable daily intake). Der TDI-Wert für DEHP ($37 \mu\text{g kg}^{-1}$ Körpergewicht pro Tag, Plastics Europe, 2006) wird durch ein Kleinkind (ca. 8 kg Körpergewicht) und einer täglichen Staubaufnahme von ca. 100 mg (höchste DEHP-Belastung: 2.900 mg kg^{-1}) nicht überschritten. Allerdings ist der Staub nicht die einzige Aufnahmequelle für Phthalate. Spielzeuge (Biedermann-Brem et al., 2008) oder auch die Nahrung sind weitere wichtige Quellen.

Im Rahmen der Analytik der Flammschutzmittel wurden tägliche Expositionsdosen (DED, daily exposure doses) abgeschätzt. Der Vergleich der DED zwischen USA und Deutschland ergab kaum einen Unterschied. Die DED waren allein abhängig von der Belastung der individuellen Probe und nicht von deren geographischen Herkunft.

Die hier erhaltenen Daten können für eine realistische Einschätzung der Gewichtung der Schadstoffaufnahme über den Hausstaub dienen. Durch vorbeugende Maßnahmen, wie z.B. bewusste Wahl der Einrichtungsgegenstände, fachgerechtes Sanieren alter Gebäude, aber auch durch ein angepasstes Lüftungsverhalten bzw. regelmäßiges Entfernen des Staubes, können Risiken durch Innenraumbelastungen minimiert werden. Selbst Jahre nach einem Verbot einer Umweltchemikalie, wird diese die Umwelt und - in dem hier vorgestellten Fall - den Innenraum noch lange belasten.

5. Summary

In industrialized countries people typically spent most of their time (up to 90 %) in indoor environment (e.g. homes, offices, cars) which could be contaminated with chemical substances such as plasticisers, brominated flame retardants, and ingredients of wood preservative formulations.

One aim of the present study was to determine the amount of indoor chemicals. House dust was chosen as matrix as the content of these substances in dust should indicate the contamination of a specific apartment. Analytical methods were developed to quantify the amount of indoor chemicals in house dust. Furthermore, wood used as building material was considered responsible for the contamination of the indoor environment with ingredients of wood preservatives. Therefore, waste wood samples were analysed in addition to the dust samples to access this contaminative source. The following substances were chosen as analytes; benzylbutylphthalate (BBP), dibutylphthalate (DBP), di-(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP), di-isodecylphthalate (DIDP), and di-isononylphthalate (DINP) – representing plasticisers. Furthermore, the brominated flame retardants decabromodiphenylether (BDE-209), hexabromocyclododecane (HBCD), and tetrabromobisphenol-A (TBBPA). Lindane and DDT, its metabolites DDD (1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane) and DDE (1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethene), and PCBs represented the ingredients of wood preservatives.

Three different analytical methods were developed regarding the differences in the chemical structure and properties of the analytes. The phthalates were quantitatively determined applying the LC-ESI-MS/MS. Using this analytical system the longer chained phthalates (DIDP and DINP) could be determined which was impossible with the GC. LC-ESI-MS/MS was also used to analyse the brominated flame retardants HBCD and TBBPA. These flame retardants were ionised by electrospray ionisation in negative mode. As it was not possible to ionise BDE-209 with the analytical equipment this flame retardant was determined by UV. The UV-detector was serially coupled to the LC-ESI-MS/MS system which made it possible to detect this substance as well as HBCD, and TBBPA in one analytical run. GC-MS was applied to analyse the wood preservative ingredients.

Phthalates and flame retardants are ubiquitous substances. Therefore, it was necessary to minimise the risk of lab- and cross contamination during the analytical treatment. This risk of lab- and cross-contamination was almost eliminated completely as a very short and fast sample preparation including a sieving step and an ultrasonic extraction for the analyses of phthalates in

house dust was used. A sieving step, ultrasonic extraction, GPC and silica gel clean up were part of the analytical treatment for the flame retardants. Furthermore, the analyses of flame retardants were done under the exclusion of UV-light as these substances potentially degrade when exposed to it (Stapleton and Dodder, 2008, Harrad et al., 2009). There was no significant difference between the results obtained for the wood preservative ingredients after ultrasonic extraction or soxhlet extraction. As the ultrasonic extraction is more environmentally friendly (lower volume of extraction solvent, shorter extraction time) it was applied for the analyses of wood preservative ingredients. The extraction step was followed by a clean-up through syringe filtration or silica gel column.

Single parameters of the analytical treatment were verified and optimized respectively by statistical test planning. The retention times of DINP and DIDP were similar and, furthermore, the recovery rates lead to the assumption that these two phthalates potentially interacted. Such a potential interaction between these two substances could be excluded applying a factorial design. During the analyses of the flame retardants the influence of the extraction temperature, extraction time, and volume used for extraction was examined by means of a factorial design. None of these tested parameters had a significant influence on the detected amount in the dust samples.

The highest amounts in the analysed dust samples were determined for phthalates (204 – 3,360 mg kg⁻¹). Therefore, these substances might be present at high concentrations in the tested indoor environments. The content of DEHP in house dust largely contributed to this sum of contamination. The detected concentrations for the analysed flame retardants (sum of the three analytes 0.26 mg kg⁻¹ – 38 mg kg⁻¹) and wood preservative ingredients (sum of the analytes: 0.5 mg kg⁻¹ – 27 mg kg⁻¹) in house dust were similar, but certainly much lower than the detected contents of phthalates. However, it was not possible to explain this difference only due to inequalities in the required quantity. This could also be explained by differences in physico-chemical characteristics and much more diffuse sources for phthalates indoors than for brominated flame retardants or wood preservative ingredients.

Empirical data were obtained alongside the dust sampling to detect possible sources of phthalates and brominated flame retardants for the analysed apartments. A positive correlation was obtained between a high amount of plastic in an apartment and a high content of these substances in the specific dust sample. Apartments with a low percentage of plastics and carpet revealed the lowest contamination of phthalates in the dust samples. The content of TBBPA in dust and the number of electrical devices present in the apartments interrelated only weakly. It was not possible to detect

explicit sources for BDE-209 and HBCD in the apartments which might be responsible for the concentration of these substances in the dust samples. The origin of the house dust sample was taken into account when analysing wood preservative ingredients. Dust samples originating from the region of the former German Democratic Republic revealed on average a higher contamination for DDX and lindane than samples from Western Germany. The PCB contents, however, were higher in dust samples of Western Germany. These differences could be explained by differences in the application time and duration as well as application volume. Interestingly, these differences were still present although the use of the chosen analytes was prohibited by law more than two decades ago.

The comparison between amounts of indoor chemicals determined in house dust in this study and studies from different regions of the world showed huge differences in part. It was possible to explain some of these differences because of the differences in application volumes.

The results of the analyses of the waste wood samples demonstrated that wooden material indoors is potentially responsible for the residues of wood preservatives ingredients – especially DDX and lindane – in the samples of house dust. The amount of PCBs for the waste wood samples, however, was far lower than that of the analysed samples of house dust. Therefore, the conclusion was drawn that there had to be other indoor sources causing the residues of PCBs in house dust.

The toxicological relevance of the chosen analytes has not been completely identified yet. Therefore, it is necessary to consider all possible routes of exposure. House dust is important for ingestive and dermal absorption. For small children, house dust (and the absorbed indoor chemicals) is of special importance due to their hand-to-mouth behavior (Butte and Heinzow, 2002). A toxicological classification for the analysed phthalates is provided based on the tolerable daily intakes (TDI). Considering an infant (bodyweight 8 kg) and a daily oral uptake of about 100 mg dust (highest DEHP contamination 2,900 mg kg⁻¹) the TDI of DEHP (37 µg kg⁻¹ bodyweight per day, Plastics Europe, 2006) will not be exceeded; the oral uptake of dust, however, is not the only contact to phthalates for a child (e.g. contact through toys (Biedermann-Brem et al., 2008), food). The amounts of phthalates detected in this study can help calculate a realistic exposure for infants and adults.

Daily exposure doses (DED) were calculated for the analysed flame retardants. The calculated DED were compared to DED from the USA. However, there were only minor differences. These observed differences of DED can be distributed to the contamination of the individual dust sample, but not to the geographical origin of the dust sample.

The detected amounts of indoor chemicals of the present study can help calculate a realistic exposure for infants and adults. It is possible to reduce the amount of indoor chemicals in house dust and especially in the indoor environments. Precautionary activities such as deliberate choice of furniture, professional reconstruction, adjusted ventilation, and regularly vacuum cleaning help minimize the risk of the contamination of the indoor environment. The analysed substances exemplarily demonstrate that these, even though replaced by other substances or prohibited by law, will continuously pollute the environment and indoor environment on considerable time scales.

6. Literaturverzeichnis

- Abdallah, M. A., Harrad, S., Ibarra, C., Diamond, M., Melymuk, L., Robson, M. and Covaci, A. "Hexabromocyclododecanes in indoor dust from Canada, the United Kingdom, and the United States" *Environmental Science and Technology*, 2008a, 42 (2), 459-464
- Abdallah, M. A., Harrad, S. and Covaci, A. "Hexabromocyclododecanes and tetrabromobisphenol-A in indoor air and dust in Birmingham, UK: implications for human exposure" *Environmental Science and Technology*, 2008b, 42 (18), 6855-6861.
- Abdallah, M., Ibarra, C., Neels, H., Harrad, S. and Covaci, A. "Comparative evaluation of liquid chromatography-mass spectrometry versus gas chromatography-mass spectrometry for the determination of hexabromocyclododecanes and their degradation products in indoor dust" *Journal of Chromatography A*, 2008c, 1190 (1-2), 333-341
- Ahrens, A., Böhm, E., Heitmann, K. und Hillenbrand, T. *Leitfaden zur Anwendung umweltvertraglicher Stoffe*. Umweltbundesamt, Berlin, 2003
- Altholzverordnung - AltholzV. "Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz" 2002
- BayLFU "Holzschutzmittel und Pestizide" Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, 2004, 3/8 1-3
- Beratergremium für Umweltrelevante Schadstoffe (BUA) der GDCh. *DDT und Derivate: Modellstoffe zur Beschreibung endokriner Wirkungen mit Relevanz für die Reproduktion*. Hirzel, S., Verlag GmbH & Co, 1999
- Biedermann-Brem, S., Biedermann, M., Penninger, S., Bauer, M., Altkofer, W., Rieger, K., Hauri, U., Droz, C. and Grob, K. „Plasticizers in PVC toys and childcare products: what succeeds the phthalates? market survey 2007" *Chromatographia*, 2008, 68, 227-234
- Binder, M. und Obenland H. "Literaturstudie zum Vorkommen und zur Expositions- und Risikoabschätzung von Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) im Innenraum" Arguk Umweltlabor GmbH, 2004
- Bliefert, C. und Bliefert, F. *Umweltchemie*. 3., aktualisierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2002
- Bocio, A., Llobet, J. M., Domingo, J. L., Corbella, J., Teixido, A. and Casas C. "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in foodstuffs: human exposure through the diet" *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51, 3191-3195
- Bornehag, C. G., Lundgren, B., Weschler, C. J., Sigsgaard, T., Hagerhed-Engman, L. and Sundell, J. "Phthalates in Indoor Dust and Their Association with Building Characteristics" *Environmental Health Perspectives*, 2005, 113 (10), 1399-1404

- Bruns-Weller, E. und Pfordt, J. "Bestimmung von Phthalsäureestern in Lebensmitteln, Frauenmilch, Hausstaub und Textilien" UWSF – Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, 2000, 12 (3), 125-130
- Buhr, A., Genning, C. and Salthammer, T. "Trace analysis of pentachlorophenol (PCP) in wood and wood-based products - comparison of sample preparation procedures" Fresenius' journal of analytical chemistry, 2000, 367 (1), 73-78
- Butte, W., Hoffmann, W., Hostrup, O., Schmidt, A. und Walker, G. "Endokrin wirksame Substanzen im Hausstaub: Ergebnisse eines repräsentativen Monitorings: Herrn Prof. Dr. P. Köll zum 60. Geburtstag gewidmet" Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, 2001, 61 (1-2), 19-23
- Butte, W. and Heinzow, B. "Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination" Reviews of environmental contamination and toxicology, 2002, 175 1-46
- Butte, W., Hostrup, O. und Walker, G. "Phthalate im Hausstaub und in der Luft: Assoziationen und mögliche Quellen in Wohnräumen" Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, 2008, 68 (3), 79-81
- Cháfer-Pericás, C., Campíns-Falcó, P. and Prieto-Blanco, M. "Automatic in-tube SPME and fast liquid chromatography: A cost-effective method for the estimation of dibutyl and di-2-ethylhexyl phthalates in environmental water samples" Analytica Chimica Acta, 2008, 610 268-273
- Colt, J. S., Gunier, R. B., Metayer, C., Nishioka, M. G., Bell, E. M., Reynolds, P., Buffler, P. A. and Ward, M. H. "Household vacuum cleaners vs. the high-volume surface sampler for collection of carpet dust samples in epidemiologic studies of children" Environmental Health, 2008, 7:6
- Commision Directive 2004/93/EC of 21 September 2004 amending Council Directive 76/768/EEC for the purpose of adapting its Annexes II and III to technical progress
- Council Directive 85/467/EEC of 1 October 1985 amending for the sixth time (PCBs/PCTs) Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations
- Cunha, S. C., Kalachova, K., Pulkrabova, J., Fernandes, J. O., Oliveira, M., Alves, A. and Hajslova, J. "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) contents in house and car dust of Portugal by pressurized liquid extraction (PLE) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)" Chemosphere, 2010, 78 1263-1271
- Davies, J. E., Edmundson, W. F. and Raffonelli, A. "The role of house dust in human DDT pollution" American Journal of Public Health, 1975, 65 (1), 53-57
- Detzel, A., Patyk, A., Fehrenbach, H., Franke, B., Gingrich, J., Lell, M. und Vogt, R. "Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland" UBA-Texte, 1998, 74 98

- DDR Patentschrift DD 211,782, C1. C07 C39/367; Bohenke, I., Geyer, U. and Timm, D. 1984
- DDT-Gesetz, Gesetz über den Verkehr mit DDT, 7. August 1972 (BGBl. I S. 1385)
- Di Bella, G., Saitta, M., Pellegrino, M., Salvo, F. and Dugo, G. "*Contamination of italian citrus essential oils: presence of phthalate esters*" Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47 1009-1012
- DIN EN 12766-2, 2001. Petroleum products and used oils – Determination of PCBs and related products – Part 2: Calculation of polychlorinated biphenyl (PCB) content
- DIN 32645, 2008. Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung
- Directive 2003/11/EC of the European parliament and of the council of February 6 2003 amending for the 24th time Council Directive 76/669/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations
- Directive 2005/84/EC of the European Parliament and of the Council of 14 December 2005 amending for the 22nd time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (phthalates in toys and childcare articles)
- Dirtu, A. C., Ravindra, K., Roosens, L., van Grieken, R., Neels, H., Blust, R. and Covaci, A. "*Fast analysis of decabrominated diphenyl ether using low-pressure gas chromatography-electron-capture negative ionization mass spectrometry*" Journal of Chromatography A, 2008, 1186 (1-2), 295-301
- Doerffel, K. *Statistik in der analytischen Chemie*. 5., erweiterte und überarbeitete Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990
- European Union Risk Assessment Report; DBP; European Communities; 2003
- European Union Risk Assessment Report; DEHP; European Communities; 2008
- European Union Risk Assessment Report; DIDP & DINP; European Communities; 2003
- European Union Risk Assessment Report; HBCD; European Communities; 2008
- Frederiksen, M., Vorkamp, K., Bossi, R., Riget, F., Dam, M. and Svensmark, B. "*Method development for simultaneous analysis of HBCD, TBBPA, and dimethyl-TBBPA in marine biota from Greenland and the Faroe Islands*" International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2007, 87 (15), 1095-1109
- Fromme, H., Lahrz, T., Piloty, M., Gebhart, H., Oddoy, A. and Rüden, H. "*Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany)*" Indoor Air, 2004, 14, 188-195

- Gimeno, R. A., Marcé, R. M. and Borrull, F. "*Determination of Plasticizers by High-Performance Liquid Chromatography and Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry in Water and Sediment Samples*" *Chromatographia*, 2003, 58, 37-41
- Gras, B. "*Schadstoffe in Altholz*" *Hamburger Umweltbericht*, 2002, (62/02)
- Gyntelberg, F., Suadicani, P., Nielsen, J. W., Skov, P., Valbjørn, O., Nielsen, P. A., Schneider, T., Jørgensen, O., Wolkoff, P., Wilkins, C. K., Gravensen, S. and Norn, S. "*Dust and the sick building syndrome*" *Indoor Air*, 1994, 4, 223-238
- Harrad, S., Abdallah, M. A. E. and Covaci, A. "*Causes of variability in concentrations and diastereomer patterns of hexabromocyclododecanes in indoor dust*" *Environment International*, 2009, 35 (3), 573-579
- Harris, C. A., Henttu, P., Parker, M. G. and Sumpter, J. P. "*The estrogenic activity of phthalate esters in vitro*" *Environmental Health Perspectives*, 1997, 105 (8), 802-811
- Hauser, R. and Calafat, A. M. "*Phthalates and human health*" *Occupational Environmental Medicine*, 2005, 62, 806-818
- Heeb, N. V., Schweizer, W. B., Kohler, M. and Gerecke, A. C. "*Structure elucidation of hexabromocyclododecanes - a class of compounds with a complex stereochemistry*" *Chemosphere*, 2005, 61, 65-73
- Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V. and Angerer, J. "*Phthalates: toxicology and exposure*" *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2007, 210, 623-634
- Hirosawa, N., Yano, K., Suzuki, Y. and Sakamoto, Y. "*Endocrine disrupting effect of di-(2-ethylhexyl) phthalate on female rats and proteome analyses of their pituitaries*" *Proteomics*, 2006, 6, 958-971
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) „*Chlorpestizide 6.05*“, 2005
- Ittershagen, M., Döpke, A., Leutert D., Mavromati, F. und Pfeifer, T. "*Phthalate - die nützlichen Weichmacher mit den unerwünschten Eigenschaften*" *Umweltbundesamt*, 2007
- Jobling, S., Reynolds, T., White, R., Parker, M. G. and Sumpter, J. P. "*A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic*" *Environmental Health Perspectives*, 1995, 103, 582-587
- Johnson-Restrepo, B. and Kannan, K. "*An assessment of sources and pathways of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in the United States*" *Chemosphere*, 2009, 76, 542-548
- Karlsson, M., Julander, A., van Bavel, B. and Hardell, L. "*Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust*" *Environment International*, 2007, 33, 62-69
- Kersten, W. und Reich, T. "*Schwer flüchtige organische Umweltchemikalien in Hamburger Hausstäuben*" *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft*, 2003, 63 (3), 85-91

- Kitamura, S., Suzuki, T., Sanoh, S., Kohta, R., Jinno, N., Sugihara, K., Qoshihara, S., Fujimoto, N., Watanabe, H. and Ohta, S. „*Comparative Study of Endocrine-Disrupting Activity of Bisphenol A and 19 Related Compounds*” *Toxicological Sciences*, 2005, 84, 249-257
- Koch, H. M., Gonzalez-Reche, L. M. and Angerer, J. "On-line clean-up by multidimensional liquid chromatography – electrospray ionization tandem mass spectrometry for high throughput quantification of primary and secondary phthalate metabolites in human urine" *Journal of Chromatography B*, 2003, 784, 169-182
- Kohmanns, B. "Fachinformation: Lindan" Bayrisches Landesamt für Umwelt, Referat 12 - Infozentrum Umweltwissen, 1997
- Korte, F. *Grundlagen und Konzepte für die ökologische Beurteilung von Chemikalien*. 3. neubearbeitete Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1992
- LGS (Landesamt für Gesundheit und Soziales); Mecklenburg-Vorpommern. "DDT und Lindan in Innenräumen" *Informationsblatt Hylotox* 59, 2005, 1-2
- Law, R. J., Allchin, C. R., De Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J. and De Wit, C. A. "Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment" *Chemosphere*, 2006, 64, 187-208
- Lay, J. M. R. *Kompendium der Holzschutzmittelanalytik*. 3, Springer-VDI, Düsseldorf, 2003
- Leisewitz, A. "Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammenschutzmittel" *Umweltbundesamt*, 2000, 12
- Lewis, R. G., Fortune, C. R., Willis, R. D., Camann, D. E. and Antley, J. T. "Distribution of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in house dust as a function of particle size" *Environmental Health Perspectives* 1999, 107 (9), 721-726
- López-Jiménez, F. J., Rubio, S. and Pérez-Bendito, D. "Determination of phthalate esters in sewage by hemimicelles-based solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry" *Analytica Chimica Acta*, 2005, 551, 142-149
- Main, K. M., Mortensen, G. K., Kaleva, M. M., Boisen, K. A., Damgaard, I. N., Chellakooty, M., Schmidt, I. M., Suomi, A. M., Virtanen, H. E., Petersen, J. H., Andersson A-M., Toppari, J. and Skakkebaek, N. E. "Human breast milk contamination with phthalates and alterations of endogenous reproductive hormones in infants three months of age" *Environmental Health Perspectives*, 2006, 114 (2), 270-276
- Mikula, P., Svobodová, Z. and Smutná, M. "Phthalates: Toxicology and food safety-a review" *Czech Journal of Food Science*, 2005, 23 (6), 217-223

- Morris, S., Allchin, C. R., Zegers, B. N., Haftka, J. J. H., Boon, J. P., Belpaire, C., Leonards, P. E. G., Van Leeuwen, S. P. J. and De Boer, J. "Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in north sea estuaries and aquatic food webs" Environmental Science and Technology, 2004, 38 (21), 5497-5504;
- Muessig-Zufika, M., Becker, K., Conrad, A., Schulz, C., Seiffert, I., Seiwert, M., Lusansky, C., Pick-Fuß, H. und Kolossa-Gehering, M. "Kinder-Umwelt-Survey 2003/06 -KUS-" WaBoLu-Hefte, 2008
- Nagorka, R., Scheller, C. und Ullrich, D. "Weichmacher im Hausstaub" Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, 2005, 65, 99-105
- Obenland, H. und Pfeil, S. "Studie zum Vorkommen und gesundheitlicher Bedeutung von polychlorierten Biphenylen (PCB) in Innenräumen" Arguk Umweltlabor GmbH, 2004
- Palace, V. P., Pleskach, K., Halldorson, T., Danell, R., Wautier, K. Evans, B., Alae, M., Marvin, C. and Tomy, G. T. "Biotransformation enzymes and thyroid axis disruption in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to hexabromocyclododecane diastereoisomers" Environmental Science and Technology 2008, 42 (8), 1967-1972
- PCBAbfallV. "PCB/PCT-Abfallverordnung vom 26. Juni 2000 (BGBl. I S. 932), die zuletzt durch Artikel 3 der Verordnung vom 20. Oktober 2006 (BGBl. I S. 2298) geändert worden ist" 2000
- Plastics Europe Deutschland e. V. Argumente Kunststoff und Phthalate, 2006
- Rat der Sachverständigen für Umweltfragen. Luftverunreinigungen in Innenräumen Sondergutachten. Kohlhammer, Stuttgart, 1987 (Bundestags-Drucksache 11/613)
- Regulation (EC) No 850/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on persistent organic pollutants and amending Directive 79/117/EEC
- Roempp – online "DDT" Thieme Chemistry, 2007 www.roempp.com
- RoHs, E. U. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, 2003
- Schechter, A., Haffner, D., Colacino, J., Patel, K., Pöpke, O., Opel, M. and Birnbaum, L. "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and Hexabromocyclododecane (HBCD) in composite US food samples" Environmental Health Perspectives, 2010, 118 (3), 357-362
- Schulze, A., Salthammer, T. and Marutzky, R. "Vorkommen polychlorierter Biphenyle (PCB) in Altholz" Holz als Roh- und Werkstoff, 2003, 61, 23-28.
- Sørensen, L. K. "Determination of phthalates in milk and milk products by liquid chromatography/tandem mass spectrometry" Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2006, 20, 1135-1143

- Stapleton, H. M. and Dodder, N. G. "*Photodegradation of decabromodiphenyl ether in house dust by natural sunlight*" *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27 (2), 306-312
- Stellungnahme der Kommission des "Human Biomonitoring" des Umweltbundesamtes. "*Aktualisierung der Referenzwerte für PCB-138,-153,-180 im Vollblut sowie Referenzwerte für HCB, β -HCH und DDE im Vollblut*" *Bundesgesundheitsblatt-Gesundheitsforschung-Gesundheitsschutz*, 2003, 46 (2), 161-168
- Stroh, K. „*Polychlorierte Biphenyle*“. Bayerisches Landesamt für Umwelt, Umweltwissen, 2006
- Takigami, H., Suzuki, G., Hirai, Y. and Sakai, S. "*Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan*" *Chemosphere*, 2009, 76, 270-277
- Tan, J., Cheng, S. M., Loganath, A., Chong, Y. S. and Obbard, J. P. "*Selected organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in house dust in Singapore*" *Chemosphere*, 2007, 68, 1675-1682
- Toda, H., Sako, K., Yagome, Y. and Nakamura, T. "*Simultaneous determination of phosphate esters and phthalate esters in clean room air and indoor air by gas chromatography-mass spectrometry*" *Analytica Chimica Acta*, 2004, 519, 213-218
- Toms, L.-M. L., Hearn, L., Kennedy, K., Harden, F., Bartkow, M. Temme, C. and Mueller, J.F. "*Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in matched samples of human milk, dust and indoor air published*" *Environment International* 2009, 35, 864-869
- Umweltbundesamt. "*Bromierte Flammenschutzmittel-Schutzengel mit schlechten Eigenschaften?*" April 2008
- Umweltgutachten. "*Umweltschutz im Zeichen des Klimawandels*" *Umweltgutachten*, 2008, 8, 539-554
- U.S. EPA. "*Exposure Factors Handbook (Final Report)*" U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/P-95/002F a-c, 1997
- Van der Ven, L. T. M., Verhoef, A., van de Kuil, T., Slob, W., Leonards, P. E. G., Visser, T. J., Hamers, T., Herlin, M., Håkansson, H., Olausson, H., Piersma, A. and Vos, J. G. "*A 28-day oral dose toxicity study enhanced to detect endocrine effects of hexabromocyclododecane in Wistar rats*" *Toxicological Sciences*, 2006, 94 (2), 281-292
- VDI (Verein deutscher Ingenieure). *Richtlinie 4300 Blatt 8*. Beuth Verlag, Berlin, 2001
- WHO. "*Overviews of the environment and health in europe in the 1990s*" EUR/ICP/EHCO, 1999, 02 02 05/6 04229 (04229), 1-20

-
- Walker, G., Hostrup, O., Hoffmann, W. und Butte, W. "*Biozide im Hausstaub – Ergebnisse eines repräsentativen Monitorings in Innenräumen*" Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, 1999, 59 (1-2), 33-41
- Wanner, A., Heitmann, D., Fromme, H. and Körner, W. "*Polybromierte Diphenylether (PBDE) in Raumluft und Hausstaub von Wohnräumen in Südbayern*" Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, 2008, 68 (3), 71-76
- Wise, S. A., Poster, D. L., Kucklick, J. R., Keller, J. M., VanderPol, S. S., Sander, L. C. and Schantz, M. M. "*Standard reference materials (SRMs) for determination of organic contaminants in environmental samples*" Analytical and bioanalytical chemistry, 2006, 386 (4), 1153-1190
- Wu, N., Herrmann, T., Paepke, O., Tickner, J., Hale, R. Harvey, E., La Guardia, M., McClean, M. D. and Webster, T. F. "*Human exposure to PBDEs: Associations of PBDE body burdens with food consumption and house dust concentrations*" Environmental Science and Technology, 2007, 41 (5), 1584-1589
- Zhu, J., Phillips, S. P., Feng, Y. L. and Yang, X. "*Phthalate esters in human milk: Concentration variations over a 6-month postpartum time*" Environmental Science and Technology, 2006, 40 (17), 5276-5281

www.flameretardants.eu

www.vke.de

7. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Grundstruktur - Phthalate (und die wichtigsten Vertreter)	4
Abb. 2:	Übersicht – Flammschutzmittelverbrauch in Europa (www.flameretardants.eu).....	6
Abb. 3:	Strukturen ausgewählter bromierter Flammschutzmittel.....	7
Abb. 4:	Schematische Darstellung der Bildung polybromierter Dibenzodioxine bzw. -furane ausgehend von BDE-209	8
Abb. 5:	Strukturformeln der ausgewählten Holzschutzmittelinhaltsstoffe	11
Abb. 6:	GC-MS Chromatogramm einer Hausstaubprobe (SIM-Modus, m/z : 149).....	14
Abb. 7:	Vergleich der relativen Peakflächen, ermittelt über ESI und APCI (Beispielhaft für DBP und DEHP).....	15
Abb. 8:	Bildung des charakteristischen Phthalatsignals ($m/z = 149$) am Beispiel des Massen- spektrums von DEHP	15
Abb. 9:	LC-ESI-MS/MS-Chromatogramm einer Hausstaubprobe	16
Abb. 10:	Vergleich der Gehalte an Weichmachern, ermittelt über unterschiedliche Extraktions- verfahren.....	17
Abb. 11:	Vergleich der Gehalte (ermittelt über Standardaddition bzw. matrixangepasste Kali- brierung)	18
Abb. 12:	Wiederfindung bei unterschiedlichen Analytkonzentrationen	19
Abb. 13:	Massenspektrum von TBBPA	21
Abb. 14:	UV (250 nm)-Chromatogramm (links) und MRM-Chromatogramm (rechts) einer Hausstaubprobe.....	23
Abb. 15:	Vergleich der Gehalte, ermittelt über Standardaddition und Kalibrierung	24
Abb. 16:	Gesamtbelastung (Summe aller in einer Hausstaubprobe bestimmten Phthalate); dargestellt sind Mittelwert und Standardabweichung	28
Abb. 17:	Verteilung der einzelnen Phthalate; dargestellt ist der Median (Linie in der Box), das fünfte, zehnte, 25ste, 75ste, 90ste und 95ste Perzentil	29
Abb. 18:	Chromatogramm der PVC-Fußbodenprobe (ausgewähltes m/z : 149)	29
Abb. 19:	Zusammenhang zwischen der Gesamtbelastung einer Hausstaubprobe und dem Kunst- stoffanteil der Wohnung	31
Abb. 20:	Gesamtbelastung der einzelnen Hausstaubproben in Kombination mit dem Teppich- bzw. Kunststoffanteil (+ ... mehr als 50 %, - ... weniger als 50 %)	32
Abb. 21:	Gehalt der Flammschutzmittel in einer Hausstaubprobe (in mg kg^{-1} und als prozentualer Anteil)	34
Abb. 22:	Gesamtbelastung der einzelnen Hausstaubproben (Unterteilung in Proben aus den alten und den neuen Bundesländern)	40
Abb. 23:	Boxplot der Gehalte der einzelnen Analyte in den Hausstaubproben. Eine Differ- enzierung zwischen den Gehalten aus den neuen und den alten Bundesländern liegt vor. Angeführt sind das fünfte, 95ste, 25ste und 75ste Perzentil, sowie der Median (durchgehende Linie in der Box) und der Mittelwert (unterbrochene Linie).	41

8. Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Altholzkategorien (AltholzV, 2002)	3
Tab. 2:	Eigenschaften der Phthalate	4
Tab. 3:	Eigenschaften ausgewählter bromierter Flammschutzmittel	9
Tab. 4:	Eigenschaften von DDT, DDD, DDE und Lindan	10
Tab. 5:	Eigenschaften der sechs Ballschmitter-PCB	10
Tab. 6:	DDT, Lindan und PCB Quellen in Innenräumen (Vergleich zwischen den alten und neuen Bundesländern, inklusive gesetzlicher Regelungen)	12
Tab. 7:	MS/MS-Übergänge der Phthalatanalytik	15
Tab. 8:	Parameter der LC-ESI-MS/MS Methode (Agilent 11 series, API2000).....	16
Tab. 9:	Bestimmungsgrenzen (basierend auf 50 mg Hausstaubeinwaage)	19
Tab. 10:	Faktorexperiment	20
Tab. 11:	Parameter der LC-UV-ESI-MS/MS-Methode	21
Tab. 12:	GC-MS (SIM-Methode) der Holzschutzmittelinhaltsstoffe	25
Tab. 13:	Vergleich der ermittelten Ergebnisse der Phthalatgehalte im Hausstaub mit anderen Studien	30
Tab. 14:	Vergleich der Rückstände an bromierten Flammschutzmitteln im Hausstaub mit anderen Studien	37
Tab. 15:	Gerätespezifische Parameter der LC-ESI-MS/MS – Methode	XV
Tab. 16:	Komponentenspezifische Parameter der MRM-Methode.....	XV
Tab. 17:	Gerätespezifische Parameter der LC-ESI-MS/MS – Methode	XVI
Tab. 18:	Komponentenspezifische Parameter der MRM – Methode	XVI

9. Anhang

Tab. 15: Gerätespezifische Parameter der LC-ESI-MS/MS – Methode

Parameter	Wert
Curtain Gas	30 kPa
Collision Gas	8 kPa
Ion Spray Voltage	5500 V
Temperatur	400 °C
Ion Source Gas 1	60 kPa
Ion Source Gas 2	40 kPa

Tab. 16: Komponentenspezifische Parameter der MRM-Methode

Substanz	Mutterion [M+H] ⁺	Tochterion [M-X] ⁺	DP [V]	FP [V]	EP [V]	CE [V]	CXP [V]	CEP [V]
BBP	313,4	149,0	20	400	8	19	6	13
	313,4	205,1	20	400	8	12	4	10
DBP	279,0	149,0	15	390	9	19	6	15
	279,0	205,0	15	390	9	11	4	11
DEHP	391,3	149,0	20	400	7	30	6	26
	391,3	167,0	20	400	7	17	6	20
DINP	419,3	127,2	20	400	12	17	4	15
	419,3	149,1	20	400	12	30	3	26
DIDP	447,4	140,9	20	400	11	17	2	14
	447,4	149,1	20	400	11	35	4	20
	447,4	289,2	20	400	11	14	6	16
BBP-d4	317,2	91,0	18	400	10	33	2	19
	317,2	153,0	18	400	10	18	5	14
	317,2	209,1	18	400	10	12	4	10
DEHP-d4	395,2	153,0	17	390	12	32	6	18
	395,2	171,0	17	390	12	20	7	18
DP: Declustering Potential		FP: Focusing Potentia			EP: Entrance Potential			
CE: Collision energy		CXP: Collision cell exit Potensial			CEP: Collision cell entrance			

Tab. 17: Gerätespezifische Parameter der LC-ESI-MS/MS – Methode

Parameter	Wert
Curtain Gas	30 kPa
Collision Gas	12 kPa
Ion Spray Voltage	-4500 V
Temperatur	450 °C
Ion Source Gas 1	60 kPa
Ion Source Gas 2	30 kPa

Tab. 18: Komponentenspezifische Parameter der MRM – Methode

Substanz	Mutterion [M-H] ⁻	Tochterion [M-X] ⁻	DP [V]	FP [V]	EP [V]	CE [V]	CXP [V]	CEP [V]
HBCD	640,6	80,7	- 50	- 400	-2	- 50	- 15	- 50
	640,6	78,7	- 50	- 400	- 2	- 34	- 18	- 34
TBBPA	542,8	78,7	- 100	- 400	- 5,5	- 100	-15	- 30
	542,8	80,6	- 100	- 50	- 6	-100	- 20	- 30
TBBPA-d10	552,7	80,9	- 50	- 400	- 9	- 82	- 16	- 25
	552,7	78,7	- 81	- 400	- 8	- 100	- 16	- 40

DP: Declustering Potential FP: Focusing Potentia EP: Entrance Potential
CE: Collision energy CXP: Collision cell exit Potential CEP: Collision cell entrance

Fragebogen: Phthalatanalytik

Neben den im Haushalt lebenden Personen und Tieren, beziehen sich folgende Fragen auf die Räume, die **regelmäßig gestaubsaugt wurden/werden**. Sie können auch mehrere Antworten heranziehen, wobei hierbei ein prozentualer Anteil sehr hilfreich wäre. Im Fall von „andere“ wäre die Angabe „welche“ erwünscht.

Anzahl der Personen im Haushalt

davon Kinder 6-14 Jahre

davon Kinder 0-6 Jahre

Sind Haustiere im Haushalt? Wenn ja, welche und wie viele?

Art der Unterkunft

Einfamilienhaus Wohnung/Mehrfamilienhaus

Alter des Hauses/der Wohnung

vor 1970 vor 1990 (vor der Wende) nach 1990 nach
2000

Wird in der Wohnung geraucht? täglich wöchentlich selten nie

Küche: Gasherd oder Elektroherd?

Anzahl der Zimmer

bitte die Zimmer benennen und nummerieren (für nachfolgende Tabelle)

zusätzliche Hinweise/Anmerkungen Ihrerseits:

Kriterium/Zimmer	1	2	3	4	5	6	7
Größe des Zimmers in m²							
Art der Heizung							
Gas/Öl							
Ofen/Kamin							
andere (bitte benennen)							
Fußbodenbelag in % (mehrfach Antworten möglich) hierbei einfach den prozentualen Anteil des jeweiligen Materials angeben, falls ein Zimmer Teppich und Holzboden hat, zum Beispiel 80 % bei Holz und 20 % bei Teppich vermerken, bei nur einem Belag 100 %							
Fliesen							
Holz							
Laminat							
Linooleum							
PVC							
Teppich kurzflorig							
Teppich langhaar							
andere (bitte benennen)							
Wände und Decken in % (mehrfach Antworten möglich)							
Tapete (außer Kunststoffstrucktapete)							

Fragebogen: Flammenschutzmittelanalytik

Neben den im Haushalt lebenden Personen und Tieren, beziehen sich folgende Fragen auf die Räume, in denen **regelmäßig gestaubsaugt wurden/wird**.

Allgemeine Fragen zum Saugverhalten:

Wie häufig wird in Ihrer Wohnung/Ihrem Haus gesaugt?

- täglich
- zwei bis dreimal die Woche
- einmal die Woche
- alle zwei Wochen
- seltener

Welche Böden werden gesaugt?

- Nur glatter Boden (Parkett, Linoleum, PVC, ...)
- Nur Teppiche/Teppichboden
- Beides

Werden andere Flächen in der Wohnung gesaugt?

Wenn ja, welche:

Wird außerhalb der Wohnung gesaugt? (Mehrfachantworten möglich)

- Auto
- Garage
- Terrasse
- Balkon
- Keller
- andere -----

„Alter“ des Staubsaugerbeutels:

Anzahl der Zimmer die mit dem Staubsaugerbeutel gesaugt wurden:

Fragen zur Wohnung und zum Wohnumfeld:

Art des Hauses/der Wohnung

- Einfamilienhaus
- Wohnung/Mehrfamilienhaus

Baujahr des Hauses/der Wohnung

- vor 1970
- vor 1989 (vor der Wende)
- nach 1990
- nach 2000

Ist eine Garage vorhanden?

- ja
- nein

Besitzt diese einen direkten Anschluss ans Haus?

- ja
- nein

Angaben zur Umgebung:

- ländlich
- städtisch

Befindet sich ein

- Industriebetrieb
- Kleingewerbe

in der Nähe (Entfernungsangabe)?

Angaben zum Verkehrsaufkommen:

- schwach
- stark

Wird in der Wohnung geraucht?

- täglich
- wöchentlich
- selten
- nie

Angaben zum Herd in der Küche:

- Gasherd
- Elektroherd
- Induktionsherd
- kein Herd?

Fragen zur Wohnung/zum Haus:

Wohnort:

Anzahl der im Haushalt lebenden Personen:

davon Kinder 6-16 Jahre:

davon Kinder 0-6 Jahre:

Leben Haustiere im Haushalt, wenn ja, welche und wie viele?

nein

ja

Zusätzliche Hinweise/Anmerkungen

Ihrerseits:

Bitte füllen Sie zum Abschluß die folgende Tabelle für Ihre Zimmer aus:

Kriterium / Zimmer	Wohnzimmer	Küche	Schlafzimmer	Kinderzimmer	Arbeitszimmer	Bad	Anderer:
Bei anderer Zimmerverteilung hier ändern:							
Größe des Zimmers in m²	m ²		m ²	m ²	m ²	m ²	m ²
Art der Heizung							
Gas/Öl	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Ofen (welcher Brennstoff)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Offener Kamin (welcher Brennstoff)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
andere (bitte benennen)							
Fußbodenbelag in % (bei gemischtem Belag bitte den geschätzten prozentualen Anteil des jeweiligen Materials angeben, zum Beispiel 80 % Holz und 20 % Teppich)							
Fliesen							
Holz							
Laminat							
Linoleum							
PVC							
Teppich Kunstfaser							
Teppich Naturfaser							
Kork							
andere (bitte benennen)							
Wände und Decken in % (bei verschiedenen Materialien bitte den prozentualen Anteil angeben, zum Beispiel 60 % Fliesen und 40 % Tapete)							
Tapete (außer Kunststoffstrukturtapete)							
Kunststoffstrukturtapete/Vinyltapete							
Holzverklebung							
andere Verklebung (Styropor, etc.; bitte benennen)							
Fliesen							
Putz (gestrichen)							
natürliche Kalkung der Wände							
andere Anmerkungen (Dachbalken, etc.)							

Kriterium / Zimmer	Wohnzimmer	Küche	Schlafzimmer	Kinderzimmer	Arbeitszimmer	Bad	Andere:
Bei anderer Zimmerverteilung hier ändern:							
Einrichtungsgegenstände bestehen aus (bei verschiedenen Materialien bitte den prozentualen Anteil angeben, zum Beispiel Kunststoffe 20 % und Furnierhölzer 80 %)							
Kunststoffe							
Furnierhölzer (Kunststoff beschichtet)							
Holz (natürlich behandelt, gelaugt, geölt)							
Holz (anderweitig behandelt)							
Angaben zu den Einrichtungsgegenständen (Sind die folgenden Gegenstände vorhanden, ja? Ein Hinweis auf das Material bzw. welche Geräte wäre hilfreich) z.B. Couch: ja, Leder							
Couch							
Vorhänge							
Matratzen							
Anzahl der Elektro-Elektronikgeräte							
Großgeräte (Herd, Spülmaschine, Waschmaschine, PC,							
Kleingeräte (Toaster, Kaffeemaschine, Telefon, Audiosystem,							
andere (bitte benennen)							
Letzte Renovierungen (Bitte ankreuzen: bis vor 1 Jahr vor 1-3 Jahren vor 3-5 Jahren vor 5-10 Jahren länger als 10 Jahre her)							
Fußboden	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +
Tapete	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +
Farbe	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +	1 3 5 10 +
Neue Möbel (jünger als 3 Jahre) (welche)							
Neue Elektrogeräte (jünger als 3 Jahre) (welche)							
andere/Bemerkungen							

Wünschen Sie über die Ergebnisse informiert zu werden? Dann geben Sie bitte Kontaktdaten an.

Mailadresse:

Oder Anschrift:

Vielen Dank für Ihre Mithilfe!

10. Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationen

Abb, M., Heinrich, T., Sorkau, E., Lorenz, W., Phthalates in house dust, *Environment International* 35 (2009) 965–970

Abb, M., Breuer, J.V., Zeitz, C., Lorenz, W., Analysis of pesticides and PCBs in waste wood and house dust, *Chemosphere* 81 (2010) 488–493

Abb, M., Stahl, B., Lorenz, W., Analysis of brominated flame retardants in house dust, *Chemosphere* (2011) doi: 10.1016

Tagungsbeiträge

Vorträge

Abb, M., 2009: Entwicklung einer Analysenmethode zur Bestimmung von Phthalaten im Hausstaub, Regionalverband Nord, Regionalverband Nord-Ost, Regionalverband Süd-Ost, Gemeinsame Arbeitstagung 02. – 03.04.2009, Berlin

Abb, M., 2009: Entwicklung einer Analysenmethode zur Bestimmung bromierter Flamm- schutzmittel im Hausstaub, Jahrestagung der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie 23. – 25.09.2009, Trier

Posterbeiträge

Heinrich, T., Abb, M., Lorenz, W., 2007: Entwicklung einer schnellen LC-MS/MS Methode zur Bestimmung von Phthalaten in Hausstaub, Jahrestagung der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie 26. – 28.09.2007, Osnabrück

Breuer, J. V., Abb, M., Lorenz, W., 2008: Auftreten und Nachweis von Holzschutzmittel- rückständen und deren Abbauprodukten in Gebrauchtholz, SETAC – GDCh 3. Gemeinsame Jahrestagung, 23. – 26.09.2008, Frankfurt

Zeitz, C., Abb, M., Kubinec, R., Lorenz, W., 2009: Entwicklung einer schnellen GC/MS- Methode zur Bestimmung ausgewählter Holzschutzmittel in Hausstaub, Jahrestagung der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie 23. – 25.09.2009, Trier

Stahl, B., Abb, M., Lorenz, W., 2009: Untersuchung bromierter Flammenschutzmittel im Haus- staub, Jahrestagung der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie 23. – 25.09.2009, Trier

Posterbeiträge, die nicht im direkten Zusammenhang mit dieser Dissertation stehen

Abb, M., Kern, D., Lorenz, W., 2006: Entwicklung einer LC-MS/MS Methode zur Bestimmung ausgewählter Polyether-Antibiotika in Hühnereiern, 35. Deutscher Lebensmittelchemikertag, 18. – 20.09.2007, Dresden

Muschert, M., Abb, M., Lorenz, W., 2008: Rückstandsanalytik von Pestiziden in Schnittblumen, 37. Deutscher Lebensmittelchemikertag, 08. – 10.09.2008, Kaiserslautern

Anders, N., Abb, M., Sorkau, E., Lorenz, W., 2010: Analyse und Vorkommen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Hausstaub, SETAC – GDCh 4. Gemeinsame Jahrestagung, 2010, Dessau-Roßlau

11. Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Magdalena Johanna Abb

Geburtsdatum: 15. Februar 1982

Geburtsort: Erlenbach/Main

09/1992 – 08/1999 Julius-Echter-Gymnasium, Elsenfeld

09/1999 – 06/2001 Hermann-Staudinger-Gymnasium, Erlenbach/Main

Leistungskurse: Mathematik und Chemie

Abschluss: Abitur

10/2001 – 03/2006 Studium der Lebensmittelchemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Abschluss: 1. Staatsexamen; Diplomlebensmittelchemikerin

Titel der Diplomarbeit: Entwicklung einer LC-MS/MS-Methode zur Bestimmung ausgewählter Polyether -Antibiotika in Hühnereiern

04/2006 – 09/2006 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Chemie, Lebensmittelchemie und Umweltchemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Lehrtätigkeiten (Betreuung von Praktika und Durchführung von Seminaren)

10/2006 – 05/2010 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Chemie, Lebensmittelchemie und Umweltchemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Anfertigung einer Dissertation:

Titel: Entwicklung und Anwendung neuer analytischer Methoden zur Bestimmung von Innenraumchemikalien im Hausstaub

Betreuung diverser Praktika und Seminare

seit 06/2010 Managerin of Incoming Goods Inspection
IDT-Biologika GmbH, Dessau-Roßlau

12. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich diese Dissertation „Entwicklung und Anwendung neuer analytischer Methoden zur Bestimmung von Innenraumchemikalien im Hausstaub“ selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Diese Arbeit wurde bisher an keiner anderen Einrichtung zur Begutachtung vorgelegt.

Leipzig, den 20.09.2011

Magdalena Abb