

Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter

Kortlægning nr. 17, 2002

Analyse af perfluorooktansulfonat forbindelser i imprægneringsmidler samt voks og anden polish til gulve

Karl Vejrup & Bjørg Lindblom

Danmarks Miljøundersøgelser

Afdeling for Miljøkemi

Indhold

1	FORORD	3
2	SAMMENFATNING	5
3	SUMMARY	7
4	BAGGRUND OG FORMÅL	9
5	ANALYSEMETODE	11
5.1	PRØVEFORBEDEREDELSE	11
5.2	LC/MS/MS ANALYSER	12
5.3	ANALYSEUSIKKERHED OG BLINDVÆRDIER	12
6	RESULTATER	13
	Bilag A	
	Bilag B	

1 Forord

Projektet er en del af en større undersøgelse af forskellige forbrugerprodukter med hovedtitlen:

”Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter”

Miljøstyrelsen har ønsket at få foretaget kemiske analyser af udvalgte produkter for indholdet af perfluorooktanyl sulfonat (PFOS) forbindelser. Der er i denne undersøgelse valgt at tage udgangspunkt i imprægneringsmidler og voks og anden polish til gulve der blev indkøbt i detailhandlen i efteråret 2001. Imprægneringsmidler og voks og anden polish til gulve blev valgt, da kortlægningsundersøgelsen ”Kortlægning af perfluorooktanylsulfonat og lignende forbindelser i forbrugerprodukter – fase 2” med oplysninger fra Produktregisteret viste, at der blev brugt PFOS-forbindelser i sådanne produkter.

Der er analyseret 21 produkter, som er anonymiseret i rapporten. De 21 produkter er analyseret for seks forskellige PFOS-forbindelser, og i tre af produkterne blev der fundet et indhold af PFOS-forbindelser.

Miljøstyrelsen har hørt fra flere forhandlere og producenter af de analyserede produkter, at de tidligere har anvendt PFOS-forbindelser i deres produkter, men efter udfasningen af forbindelserne har substitueret forbindelserne med andre forbindelser. Det er blevet oplyst af producenter, som har produceret produkter indeholdende PFOS-forbindelser i denne undersøgelse, at produkterne enten er taget af markedet eller at nye produkter ikke længere vil indeholde PFOS-forbindelser.

2 Sammenfatning

I undersøgelsen er 21 forskellige forbrugerprodukter testet for indhold af perfluorsulfonat forbindelser. Af disse 21 forbrugerprodukter er 13 imprægneringsmidler til sko og tøj. De sidste 8 er voks og polish midler til gulve.

Produkterne er undersøgt for følgende stoffer; perfluorobutansulfonat; perfluorohexansulfonat; perfluorooktansulfonat, perfluorodecansulfonat; perfluorooktansulfonamid og ethyl-perfluorooctansulfonamid, med en detektionsgrænse på 1 µg/ml.

Der er i 3 ud af 21 undersøgte forbrugerprodukter påvist et indhold af perfluorooktanylsulfonat (PFOS) forbindelser.

Et af imprægneringsmidlerne indeholdt 212 µg/ml perfluorodecansulfonat. Et andet imprægneringsmiddel indeholdt 3,5 µg/ml perfluorooctansulfonamid.

Et af voks og polish midlerne til gulve indeholdt 9 µg/ml ethylperfluorooctansulfonamid.

Undersøgelsen er udført på Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Miljøkemi.

3 Summary

In the present study 21 different consumer products are tested for the content of perfluorosulfonates. Thirteen products were impregnating agents for shoes and textile and 8 products were wax and floor polish.

The products were tested for the following compounds; perfluorobutanesulfonate; perfluorohexanesulfonate; perfluorooctanesulfonate, perfluorodecane-sulfonate; perfluorooctanesulfonamide and ethyl-perfluorooctanesulfonamide. The detection limit was 1 µg/ml for all compounds.

In 3 out of 21 purchased consumer products a content of perfluorooctanesulfonate (PFOS) compounds was found.

One of the impregnating agents contained 212 µg/ml perfluorodecane-sulfonate. Another impregnating agents contained 3.5 µg/ml perfluorooctanesulfonamide.

One of the wax and polish products contained 9 µg/ml ethyl-perfluorooctanesulfonamide.

The analysis was performed at the National Environmental Research Institute, Department of Environmental Chemistry.

4 Baggrund og formål

Inden for de sidste par år er der i forskellige undersøgelser blevet påvist forekomst af perfluorooktanylsulfonater (PFOS) i miljøet. I en undersøgelse af medarbejdere fra 3M i USA fandt man PFOS-forbindelser i medarbejdernes blod. 3M var tidligere verdens største producent af PFOS-forbindelser, men virksomheden besluttede i maj 2000 at stoppe produktionen af PFOS-forbindelser bl.a. på grund af fundet af PFOS-forbindelserne i blodet hos 3M's medarbejdere. I forlængelse af disse undersøgelser er der blevet foretaget yderligere undersøgelser som viser at PFOS-forbindelser er persistente i miljøet og har tendens til at bioakkumulere i væv fra både dyr og mennesker. Der er i en række prøver fra pattedyr og fugle (med havet som hovednæringskilde) påvist et indhold af PFOS-forbindelser. Med de data der foreløbig foreligger kan det konstateres at PFOS-forbindelser er vidt udbredt, herunder også i Arktis.

Miljøstyrelsen igangsatte i maj 2001 en kortlægningsundersøgelse af brugen af PFOS-forbindelser i kemiske produkter i Danmark. Denne kortlægningsundersøgelse blev foretaget ud fra oplysninger fra det danske Produktregister. Denne kortlægning viste at PFOS-forbindelserne bl.a. anvendes som overfladeaktivestoffer i en række forskellige kemiske produkter, typisk hvor der er behov for meget stabile stoffer som ikke reagerer kemisk eller nedbrydes ved høje temperaturer. Eksempler på produkter er brandsluknings skummidler og smøremidler. Kortlægningen viste også at PFOS-forbindelserne er vand- og smudsafvisende og også anvendes som udflydningsmiddel. PFOS-forbindelserne findes derfor også i visse typer af produkter til imprægnering af tekstiler og fodtøj, lim, maling og polishmidler til gulve.

Kortlægningsundersøgelsen tog udgangspunkt i en liste på 175 perfluorforbindelser som alle potentielt kan nedbrydes til perfluoroktylsulfonat. USA og Canada har udarbejdet listen med de 175 stoffer til OECD. Lande som arbejder på at skabe et overblik over anvendelsen af PFOS-forbindelser opfordres til at bruge denne liste.

Miljøstyrelsen har på baggrund af denne kortlægning valgt at undersøge om der forekommer forbrugerprodukter med indhold af PFOS-forbindelser på det danske marked inden for de to produkttyper, voks og polish til gulve og imprægneringsmidler til fodtøj og tekstil.

En brutto liste på 45 produkter blev opstillet ved at gennemgå vare sortimentet hos en række byggemarkeder, dagligvare- og sportsbutikker, skotøjs- og farvehandlere i Roskilde. Ud fra denne liste blev der i samarbejde med Miljøstyrelsen valgt 21 produkter til kemisk analyse.

De valgte produkter er kort beskrevet i tabel 1. I de tilfælde hvor der på produkter er anført indholdsstoffer er dette og så anført i tabellen.

Table 1. Overview of the analyzed products

Produkt beskrivelse – Anvendelses område	Produkt Type	Angivende indholdsstoffer	DMU produkt nr.
Imprægneringsmiddel til læder og tekstil	Aerosol spray	Drivgas: luft	01-1321
Imprægneringsmiddel til læder og tekstil	Aerosol spray	Drivgas: propan/butan Imprægneringsmiddel: fluorcarbon resin	01-1322
Imprægneringsmiddel til strømper, mod farvning.	Aerosol spray	Indeholder 30 –100 % isopropanol	01-1323
Imprægneringsmiddel til læder, skind og tekstil	Aerosol spray	Drivgas: propan/butan Opløsningsmidler: butylacetat, heptan og ethylacetat Imprægneringsmiddel: fluorcarbon	01-1324
Imprægneringsmiddel til tekstiler	Forstøver spray		01-1325
Imprægneringsmiddel til telte, soveposer mm.	Forstøver spray		01-1326
Imprægneringsmiddel til tekstiler	Aerosol spray		01-1327
Imprægneringsmiddel til læder og tekstil	Aerosol spray		01-1328
Imprægneringsmiddel til læder og tekstil	Aerosol spray		01-1329
Imprægneringsmiddel til sko	Aerosol spray	Drivgas: butan/propan 30-40% Opløsningsmiddel: heptan 40-50% Imprægneringsmiddel: Polymer fluorkulstof 1-5 %	01-1330
Imprægneringsmiddel til læder og tekstil	Aerosol spray		01-1331
Gulvplejemiddel til vinyl, kork linoleum mm	Flydende middel med voks/polish	Indeholder under 5% nonioniske tensider	01-1332
Gulvplejemiddel til vinyl, linoleum, asfalt og parketgulve	Flydende middel med voks/polish	Voks, polymer, konserveringsmiddel og vand	01-1333
Gulvplejemiddel til marmor, klinker, vinyl og linoleum	Flydende middel med voks	Vandigopløsning af voks, polymere, metalkoblet acrylpolymerer, blødgørere og forløbningsmiddel	01-1334
Gulvplejemiddel til fliser, marmor, klinker mm.	Flydende middel med voks		01-1335
Bone voks tilpakket, linoleum og vinyl.	Flydende voks		01-1336
Olie til pleje og vedligeholdelse af trægulve	Olie	Vegetabiliske olie komponenter, isoparaffin og tørringsstoffer	01-1337
Olie til pleje og vedligeholdelse af trægulve	Olie		01-1338
Bone voks til behandling af indendørs træ	Fast voks	Bivoks, carnaubarvoks og candelillavoks	01-1339
Imprægneringsmiddel til vask af tekstil.	Flydende		01-1340
Imprægneringsmiddel til vask af tekstil med dun.	Flydende		01-1346

5 Analysemetode

Prøverne blev analyseret for indhold af følgende stoffer ved anvendelse af LC/MS/MS; perfluorobutansulfonat, perfluorohexansulfonat, perfluorooktansulfonat, perfluorodecansulfonat, perfluorooktansulfonamid og ethylperfluorooktansulfonamid. Strukturen for stofferne kan ses i bilag A.

Der blev for alle stoffer opnået en detektionsgrænse på under 1 µg/ml prøve.

5.1 Prøveforberedelse

Aerosol beholderne blev kølet med flydende kvælstof, hvorefter de blev åbent således at drivgasserne kunne dampe af. Efter at de åbne beholdere havde nået stuetemperatur blev indholdet overført til glasflasker. Aerosol beholderne blev vejet før og efter åbningen se tabel 2. Bemærk at den lave væske procentdel for 01-1324 og 01-1327 (69 og 48%) delvis skyldes at disse prøver skummede over i forbindelse med afgangningen af drivgassen.

Prøve 01-1328 har lige som prøve 01-1324 og 01-1327 også en forholdsvis lav væske procentdel. En mulig forklaring på dette kan være at prøven blot indeholder en større mængde drivgas end de øvrige prøver.

For de øvrige beholder udgør drivgasserne mellem 3 og til 25 (vægt procent) af indholdet i aerosol beholderne.

Der blev ved at udtage 1 ml (eller 1 g for voks produkterne) fremstillet en 100 ganges fortynding af alle prøver ved at opløse i 100 ml metanol. For de to olie produkter til pleje af gulv (01-1337 og 01-1338) viste det sig nødvendig at fremstille fortyndingen i acetone for at undgå problemer med udfældning.

For de to bonevoks prøver (01-1336 og 01-1339) viste det sig nødvendig først at opløse prøven i 10 ml dichlormetan tilsætte internstandard hvorefter der blev fortyndet til 100 ml med acetone, hvilket medførte at der skete en delvist udfældning.

Analyserne blev udført som dobbeltbestemmelser. I de tilfælde hvor indholdet i prøverne lå over 100 µg/ml blev prøverne fortyndet yderligere.

Tabel 2: Indholdet i aerosol beholderne alle vægte er angivet i gram.

Produkt-nummer	Total vægt af aerosol beholder	Vægt af tom beholder	Vægt af væske og drivgas	Væske indhold	Væske indhold i % af total indhold
01-1321	161,3	43,3	117,9	114,2	97
01-1322	234,2	71,6	162,6	129,5	80
01-1323	121,6	50,2	71,4	53,6	75
01-1324	200,0	66,0	134,0	92,5	69
01-1327	246,1	77,4	168,7	80,8	48
01-1328	244,6	74,1	170,6	109,2	64
01-1329	200,4	64,3	136,2	110,2	81
01-1330	203,6	66,6	137,0	114,1	83
01-1331	196,5	66,1	130,5	116,8	90

5.2 LC/MS/MS analyser

Analysen blev foretaget på et API 2000 LC/MS/MS system (PE Sciex, Canada) ved anvendelse af en standard omvendtphase C18-kolonne og en vand/metanol gradient.

Kvantificeringen blev udført ved anvendelse af MS/MS for at undgå interferens på analyseresultaterne fra andre stoffer i de undersøgte prøver. Ionsporene for de valgte moder/datter ioner er for den laveste standard (10 ng/ml), vist i bilag B. Med en 100 ganges fortynding af prøverne svarer dette til et indhold på 1 µg/ml i prøverne.

5.3 Analyseusikkerhed og blivindværdier

Den samlede usikkerhed på fortyndingen og LC/MS/MS analysen ligger på cirka 5%. For aerosol sprayene betyder de ekstra trin med af dampning af drivmidlet at måleusikkerheden bliver cirka 10%. Det skønnes at der ikke er nogen nævneværdig risiko for at der sker en fordampning af de målte PFOS-forbindelser idet afgasningen foregik ved og under stuetemperatur.

Den delvise udfældning af de to bonevoks prøver (01-1336 og 01-1339) betyder at måle usikkerheden for disse to prøver er noget højere (25 til 50%).

Der blev i forbindelse med undersøgelsen ikke konstateret problemer med blindværdier.

6 Resultater

Resultaterne af den kemiske analyse er angivet i tabel 3. Som det fremgår af tabellen er der i tre af de analyserede prøver påvist PFOS-forbindelser.

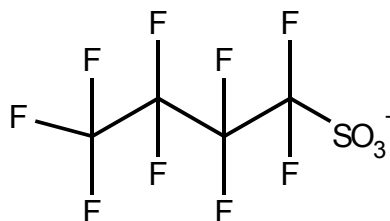
Da produkterne i undersøgelsen kun er analyseret for seks PFOS-forbindelser, kan det ikke udelukkes at flere produkter indeholder andre perfluorerede forbindelser.

Fra deklARATIONEN på tre af aerosol imprægnerings sprayene (01-1322, 01-1324 og 01-1330) vides det at de indeholder forskellige fluorkulstof forbindelser. På to af produkterne er det angivet at der er tale om polymere fluorkulstof (telfon lignende) forbindelser. Det er ligeledes sandsynligt at lignende forbindelser findes i en række af de produkter hvor indholdstofferne ikke er deklareret.

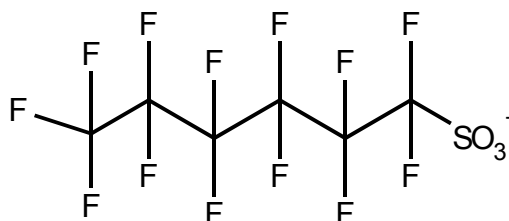
Tabel 3 Indhold af PFOS forbindelser i de analyserede prøver hvor der er fund. Alle resultater er angivet i µg/ml (som natrium saltet for sulfonaterne). Der blev kun fundet PFOS-forbindelser i de produkter som er angivet i tabellen.

DMU prøve nr.	01-1324 Aerosol spray til læder, skind og tekstil		01-1326 Forstøver spray til telte, soveposer mm.		01-1332 Gulvplejemiddel med voks/polish	
Perfluorobutansulfonat	-	-	-	-	-	-
Perfluorohexansulfonat	-	-	-	-	-	-
Perfluorooctansulfonat	-	-	-	-	-	-
Perfluorodecansulfonat	-	-	212	211	-	-
Perfluoro-octansulfonamid	3	4	-	-	-	-
Ethyl-Perfluoro-octansulfonamid	-	-	-	-	9	10

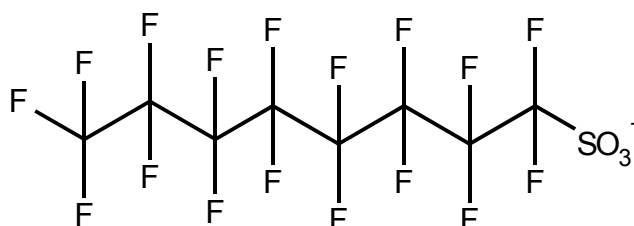
- Angiver at det pågældende stof ikke er påvist i den pågældende prøve med en detektionsgrænse på 1 µg/ml. Alle koncentrationer er korrigeret overfor den interne standard.



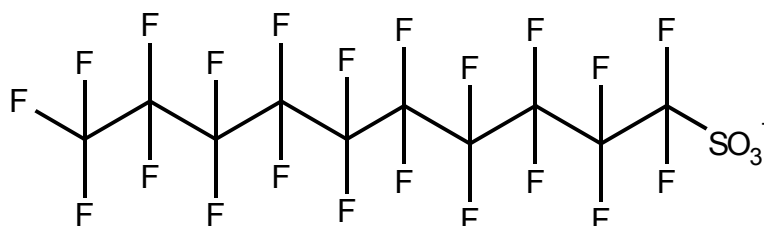
Figur 1. Perfluorobutansulfonat, CAS [29420-43-3] (Kaliumsaltet)



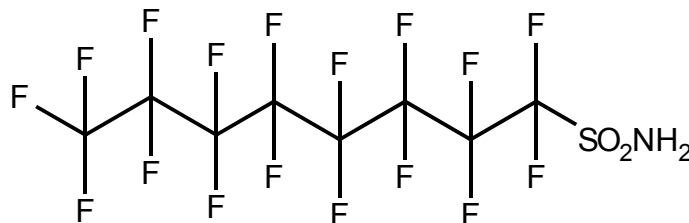
Figur 2. Perfluorohexansulfonat, CAS [432-50-7] (Syrefluoridet)



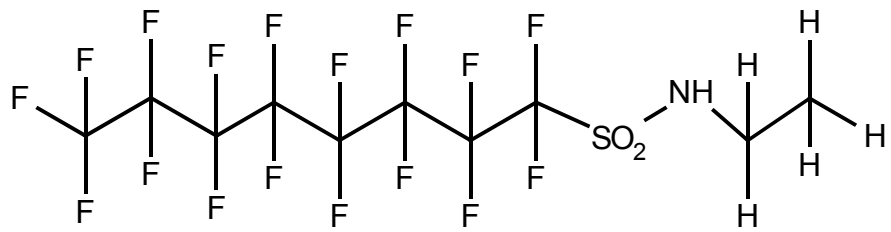
Figur 3. Perfluorooctansulfonat, CAS [2795-39-3] (Kaliumsaltet)



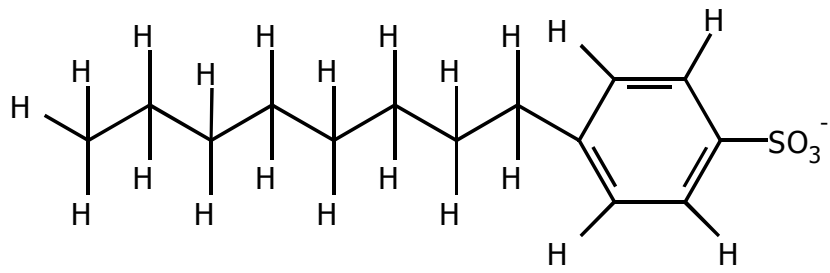
Figur 4. Perfluorodecansulfonat, CAS [67906-42-7] (ammoniumsaltet)



Figur 5. Perfluorooctansulfonamid

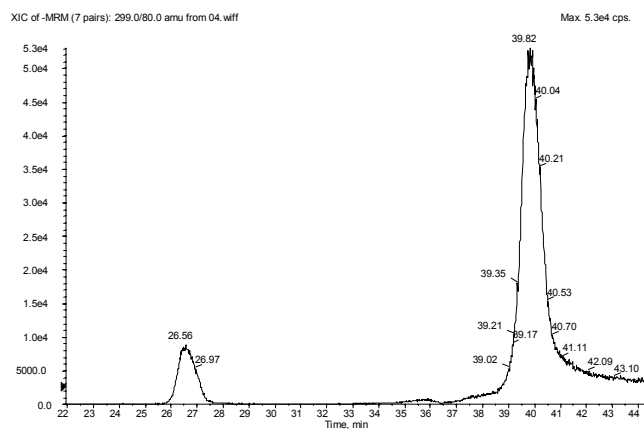


Figur 6. Ethyl-perfluorooctylsulfonamid, CAS [4151-50-2]

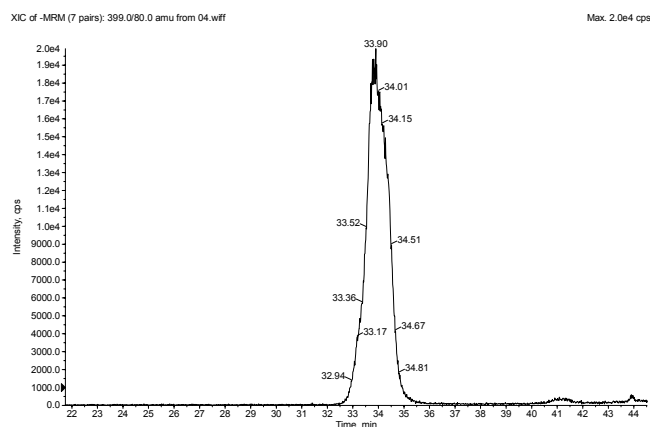


Figur 7. Internstandard, 4-Octylbenzensulfonat, [6149-03-7]

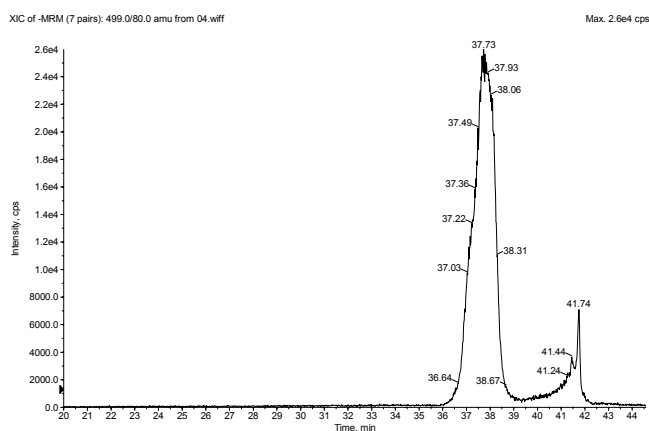
Ionsporene for de valgte moder/datter for de målte PFOS forbindelser (10 ng/ml standard).



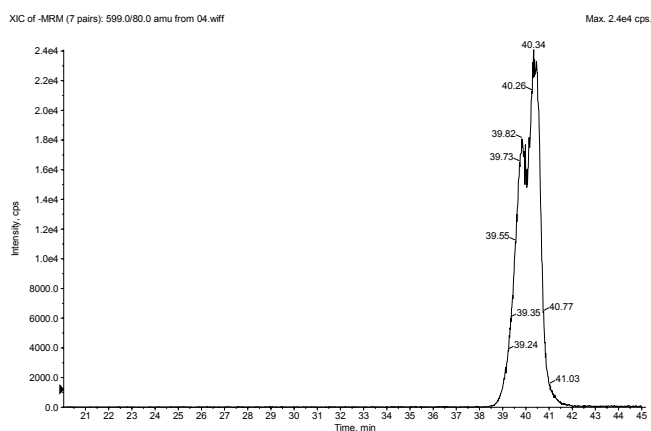
Figur 1. Moder/datter (299/80) ionsporet for Perfluorobutansulfonat, bemærk at det er den første top.



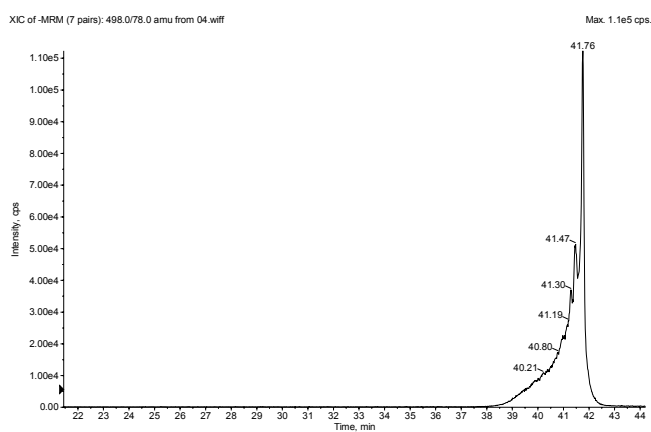
Figur 2. Moder/datter (399/80) ionsporet for Perfluorohexansulfonat.



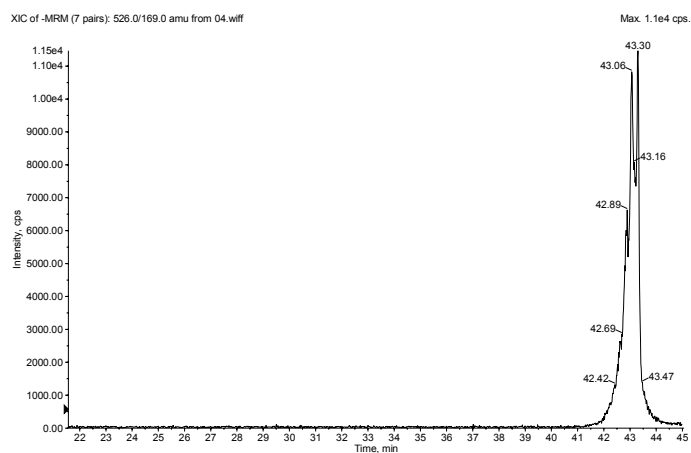
Figur 3. Moder/datter (499/80) ionsporet for Perfluorooctansulfonat,



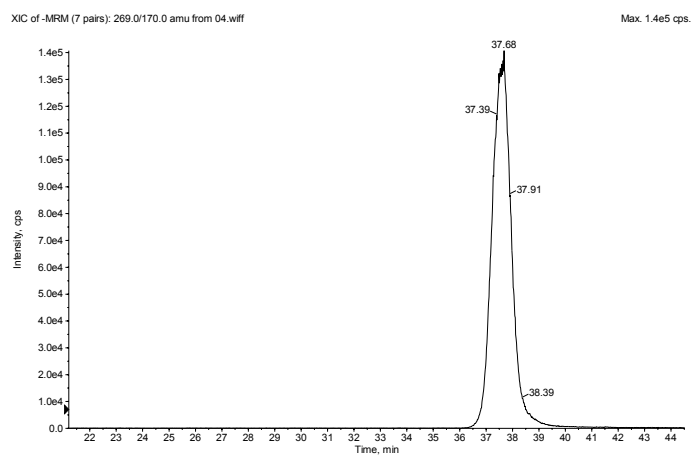
Figur 4. Moder/datter (599/80) ionsporet for Perfluorodekansul fonat



Figur 5. Moder/datter (498/78) ionsporet for Perfluorooctansul fonamid



Figur 6. Moder/datter (526/169) ionsporet for Ethyl-perfluorooctylsul fonamid



Figur 7. Moder/datter (269/170) ionsporet for 4-Octylbensul fonat.

