

OsloMet – Storbyuniversitetet
Fakultet for teknologi, kunst og design
Institutt for maskin, elektronikk og kjemi
Postadresse: Postboks 4 St. Olavs plass, 0130 Oslo
Telefon 67 23 50 00
E-post: post@oslomet.no

PROSJEKT NR.

11

TILGJENGELIGHET

Åpen

BACHELOROPPGAVE

BACHELOROPPGAVENS TITTEL Utvikling av metoder for opparbeiding og analyse av gamle regulerte og «nye» ikke regulerte miljøgifter i husstøv	DATO 23.05.2019
	ANTALL SIDER / BILAG 69/82
FORFATTERE Jenny Kristine Kopperud og Kristin Leonore Lillebo Bentzen	INTERN VEILEDER Per Ola Rønning

UTFØRT I SAMMARBEID MED Norsk institutt for luftforskning, NILU	EKSTERN VEILEDER Anne Karine Halse Pernilla Bohlin Nizzetto Ellen Katrin Enge
--	--

SAMMENDRAG <p>I denne oppgaven ble fem metoder for prøveopparbeiding av POPer i husstøv sammenlignet. Miljøgiftene som ble fokusert på er polyklorinerte bisfenoler (PCB), klorparafiner (CP), polybrominerte defenyletere (PBDE) og nye bromerte flammehemmere (nBFR).</p> <p>Dette ble gjort ved at 10 støvprøver fra hus på Eidsvoll og i Oslo ble splittet etter ekstrahering og opparbeidet på ulike måter. Tilslutt ble resultatene sammenlignet.</p> <p>På grunnlag av resultatet ble det konkludert med at den opprinnerlige metoden med syrebehandling og aktivert silikakolonne fungerer best for alle stoffgruppene.</p>
--

3 STIKKORD Miljøgifter
Metodeutvikling
Husstøv

Forord

Dette er avsluttende bachelorprosjekt for ingeniørfag i bioteknologi og kjemi ved OsloMet-Storbyuniversitet, institutt for maskin, elektronikk og kjemi (MEK). Prosjektet ble utført ved Norsk Institutt for Luftforskning (NILU) på kjeller, våsemesteret 2019.

Takk til NILU for oppgaven og for å ha gitt oss muligheten til å gjennomføre dette prosjektet hos dere. Vi ønsker å rette en stor takk til våre veiledere ved NILU, seniorforsker/seksjonsleder Ellen Katrin Enge, Forsker Anne Karine Halse og seniorforsker Pernilla Bohlin Nizzetto. Takk for at dere alltid har åpen dør, for alle svarene og den evige tålmodigheten. Takk til Silje Eltvik Thomassen for grundig opplæring på laboratoriet. Takk til Zigge Birhane, Faith Ørnes, Stine Marie Bjørneby og Kirsten Davanger for oppfølging på laboratoriet. Stor takk til Heidi Eikenes, Mebrat Ghebremeskel og Anders Røsrud Borgen for at dere har analysert alle prøvene våre og for all hjelp med tolking av resultatet. Vi ønsker også å takke Morten Bjørklund for at vi alltid fikk bruke av din Eterheksan.

Tilslutt vil vi takke vår interne veileder Per Ola Rønning for god oppfølging og veiledning under prosjektet. Tusen takk for at du gjennom årene på OsloMet har vært en inspirasjonskilde og en enestående foreleser.

Oslo, 22 mai 2019

Kristin Leonore Lillebo Bentzen

Jenny Kristine Kopperud

Innhold

Sammendrag	1
Liste over forkortelser og symboler.....	2
1. Innledning	3
1.1 Bakgrunnen for forsøket.....	3
1.2 Hensikten med forsøket	4
2. Teori	6
2.1 Miljøgifter.....	6
2.1.1 POPers påvirkning på miljø	6
2.1.2 Teori om polyklorinerte bisfenoler	6
2.1.3 Teori om klorparafiner	7
2.1.4 Teori om polybrominerte klorparafiner.....	8
2.1.5 Teori om nye bromerte flammehemmere	9
2.2 Prøveopparbeiding og analyseteknikker	11
2.2.1 Ekstraksjon fra fast stoff til væskeform	11
2.2.2 Syreskift.....	12
2.2.3 Tilbakeekstraksjon, væske-væske ekstraksjon.....	12
2.2.4 Fastfase ekstraksjon	12
2.3 Analyse og kvantifisering.....	15
2.3.1 Gasskromatografi og massespektrometri	15
2.3.2 Programmert temperatur fordamping injeksjon	15
2.3.3 Elektronionisasjon	16
2.3.4 Magnetsektorinstrument	17
2.3.5 Electron capture negative ionization	18
2.3.6 Kvadrupol time of flight	18
2.4 Kvantifisering med internstandard metode.....	19
2.4.1 Internstandard	20
2.4.2 Kvalitetssikring.....	20
2.5 Deteksjonsgrense og kvantifiseringsgrense	21
2.6 Kvantifisering.....	21
3. Materialer og metoder	24
3.1 Prosedyre	28
3.1.1 Prøvetaking.....	28
3.1.2 Ekstraksjon	29
3.1.3 Prøveopparbeidelse.....	30

3.1.3.1	Metode A, referansemetode	30
3.1.3.2	Metode B og C	32
3.1.3.3	Metode D og E	34
3.1.4	Analyseforberedelser.....	35
3.1.5	Analyse	35
4.	Resultat	39
4.1	Resultat av blindprøver	39
4.2	Resultat av PCB i spikede prøver og i støvprøver	42
4.3	Resultat av PBDE i støvprøver.....	46
4.4	Resultat av CP i støvprøver	51
4.5	Resultat av nBFR i spikede prøver og i støvprøver.....	56
5.	Diskusjon	62
5.1	Diskusjon av blinder	62
5.2	Diskusjon til PCB resultater.....	62
5.3	Diskusjon til PBDE resultater	62
5.4	Diskusjon til CP resultater.....	63
5.5	Diskusjon til nBFR resultater.....	64
5.6	Metode enkelhet og kostbarhet.....	64
6.	Konklusjon med anbefalinger	65
6.1	Anbefalinger for videre arbeid	65
	Referanseliste.....	67
	Bilagsliste	70
	Bilag 1. Resultat av støvprøver.....	71
	Bilag 2. Resultat av spikede prøver	79
	Bilag 3. Resultat av blindprøver	81

SAMMENDRAG

Persistente organiske miljøgifter (POPer) er persistente, giftige og lettflyktige miljøgifter som kan transporteres over lange strekninger i luft og vann. Det er innført restriksjoner på flere POPer under blant annet 1998 Aarhus protokollen og Stockholm Konvensjonen. Dette har åpnet ett marked for nye miljøgifter. Det er ønskelig med overvåkning og analyse av POPer, både de med restriksjon og de nye som enda ikke er regulert. POPene som blir fokusert på i denne oppgaven er polyklorinerte bisfenoler (PCB), klorparafiner (CP), polybrominerte defenyletere (PBDE) og nye bromerte flammehemmere (nBFR). Disse miljøgiftene finnes i husartikler og produkter vi bruker daglig. De er tilstede i stor grad i innemiljø hvor de har en tendens til å akkumulere i husstøv. Dette bidrar til økt eksponering av mennesker som oppholder seg mye inne. Små barn som er lave, krabber og ofte putter hender og leker i munnen er spesielt utsatt for eksponering. Støv er derfor godt egnet til å overvåke nivåer av miljøgifter i innemiljø og dermed også overvåke menneskelig eksponering.

Støv er også en vanskelig og kompleks matriks som inneholder blant annet jord, sand, hår, død hud og tekstilrester. Dette gjør den vanskelig å opparbeide før analyse. Metoden som benyttes til dette i dag er syrebehandling med svovelsyre og rensing med aktivert silikakolonne.

nBFR komponentene Allyl-2,4,6-Tribromophenylether (ATE), 2-Ethylhexyl 2,3,4,5-tetrabromobenzoate (EHTBB) og bis(2-ethylhexyl) tetrabromophthalate (BEHTBP) er syrelabile og det mistenkes at disse dekomponerer under syrebehandling. Hensikten med denne oppgaven er å finne en ny metode som er mildere, men som gir like god opprensing og som er egnet for opparbeiding av alle stoffgruppene, PCB, CP, PBDE og nBFR.

Dette ble gjort ved at 10 støvprøver fra Eidsvoll og Oslo, innhentet i perioden januar- februar 2019 ble splittet etter ekstrahering og opparbeidet på 5 ulike metoder. Syrerens med svovelsyre og opprensing med aktivert silikakolonne ble benyttet som referansem metode. De 4 resterende metodene var: 1. EZ-POP med ACN som elueringsmiddel, tilbakeekstraksjon til heksan og rensing med florisilkolonne, 2. EZ-POP med ACN som elueringsmiddel, tilbakeekstraksjon til heksan og rensing med LC-Silika kolonne, 3. Fraksjon en av rensing med EZ-POP kolonne med heksan som elueringsmiddel og 4. Fraksjon to av rensing med EZ-POP kolonne, eluering med etylacetat etter eluering med heksan.

Resultatet viste at referansemetoden med syrerens og silikakolonne gav høyest konsentrasjoner av analyttene og minst problemer med matrikseffekter. Blant de syrelabile stoffene er viste ATE lav gjenfinning på 2% i spikeprøvene, men for lave konsentrasjoner i alle støv prøvene til å bestemme en konklusjon. BEHTBP viste noe dekomponering i spikeprøvene med 30% gjenfinning, men konsentrasjonene i støvprøvene viste ingen vesentlig endring i syrebehandling, fra de andre metodene. Vi anbefaler videre bruk av syrebehandling og rensing med aktivert silika for denne type analyse og eventuelt flere analyser for bedre resultater av syrelabile nBFR komponenter.

LISTE OVER FORKORTELSER OG SYMBOLER

NILU – Norsk Institutt for Luftforskning

POPs – persistente organiske miljøgifter

PCB – polyklorinerte bisfenoler

CP – klorparafiner

SCCP – kortkjedete klorparafiner

MCCP – middelskjedete klorparafiner

PBDE – Polybrominerte defenyletere

nBFR – nye bromerte flammehemmere

LLE – væske-væske-ekstraksjon

SPE – fastfase ekstraksjon

GC – gasskromatografi

MS – massespektrometri

QTOF – kvadropol time of flight

WCOT – wall coated open tubular

PTV – programmert temperatur fordamping

EI – elektron ionisasjon

ECNI – electron capture negative ionication

IS – internstandard

LOD – limit of detection

LOQ – limit of quantification

RRF – relative responsfaktor

1. INNLEDNING

1.1 Bakgrunnen for forsøket

Persistente organiske miljøgifter (POPer) er en gruppe organiske miljøgifter. Det at de er persistente betyr at de brytes sakte ned, og at de dermed har lang levetid i miljøet. I tillegg til at POPer er giftige, er de flyktige og kan lett transporteres over lange strekninger i luft og vann. Vi kan derfor gjenfinne POPer langt unna kildeområder, f.eks. Arktis. POPer har blitt funnet i blant annet jord, sediment, luft, vann, snø, is, fisk, pattedyr og mennesker(1). På nittitallet ble en oppmerksom på at POPer ikke fulgte landegrensene, og kom som sur nedbør til andre land enn utslippslandene. Dette medførte at miljøforurensning, og langtransport av miljøgifter, ble studert nærmere(2).

På grunnlag av POPer sine egenskaper ble det innført restriksjoner på bruk og produksjon av flere av POPene under 1998 Aarhus protokollen. Denne protokollen er en avtale som omhandler langtransport av organiske miljøgifter, og i rapporten ble det fokusert på en liste med 16 forbindelser. Av disse var det 11 pesticider, 2 industrikjemikalier og 3 bi-produkter. Til tross for at avtalen ble signert i 1998 tredde den ikke i kraft før i oktober 2003. Per oktober 2017 var Aarhus protokollen signert av 47 parter(3). En annen avtale som omhandler regulering av POPer er Stockholm konvensjonen. Dette er en global avtale som ble utarbeidet i Stockholm i 2001, med utgangspunkt i 1998 Aarhus protokollen. Stockholm konvensjonene tredde i kraft i 2004. Gjennom Stockholm konvensjonen ble det innført globalt forbud mot produksjon av både PCB (Polyklorinerte bisfenoler) og polybromerte difenyletere (PBDE), samt en rekke andre POPer. Selv om PCB og PBDE er forbudt å produsere i dag, bidrar allerede eksisterende produkter til fortsatt giftige miljøutslipp og eksponering av mennesker og dyr. Reguleringene i Stockholm konvensjonen innebærer at all bruk av PCB skal opphøre innen 2025, og tilsvarende 2030 for alle PBDEer(4).

Reguleringene av blant annet PCB og PBDE skapte et marked for nye stoffer med lignende funksjonelle egenskaper som de opprinnelige komponentene. Noen eksempler på dette er nye bromerte flammehemmere (nBFR) og klorparafiner (CP). nBFR ble utviklet som erstatning for PBDE(5), mens CP ble utviklet blant annet som erstatning for PCB(6). nBFR og CP har til dags dato ikke blitt regulert, med unntak av kort-kjedete CP (SCCP)(7). SCCP inngår i gruppen POPer som er dekket av Stockholm konvensjonen, og produksjon av disse er dermed globalt forbudt(4). nBFR blir ofte funnet i høye konsentrasjoner fordi de fortsatt er i produksjon, disse benyttes blant annet som flammehemmere i et stort utvalg av produkter som møbler, byggematerialer, tekstiler, PCer, ledninger med mer(8).

På grunn av at POPene finnes i en lang rekke produkter i hjemmet akkumuleres de også i inneluften, og da særlig i husstøv. Husstøv er derfor en god matrise for slike stoffer. POPene migrerer til støv gjennom fordamping, fysisk slitasje og kontakt(9). Husstøv forventes å ha et karboninnhold på rundt 19%, som de organiske POPene har høy affinitet til(8). Husstøv er

derfor en god kilde med hensyn til å kvantifisere mengden av disse miljøgiftene(9). Mengden miljøgifter i husstøv, sammen med mengden husstøv, påvirker i hvilken grad mennesker blir eksponert. Spesielt er små barn utsatt for eksponering fordi barn i alderen 0,5 til 4 år fordi de er lave, krabber og ofte putter hender og leker i munnen dermed inntar de mer støv enn en gjennomsnittlig voksen (8).

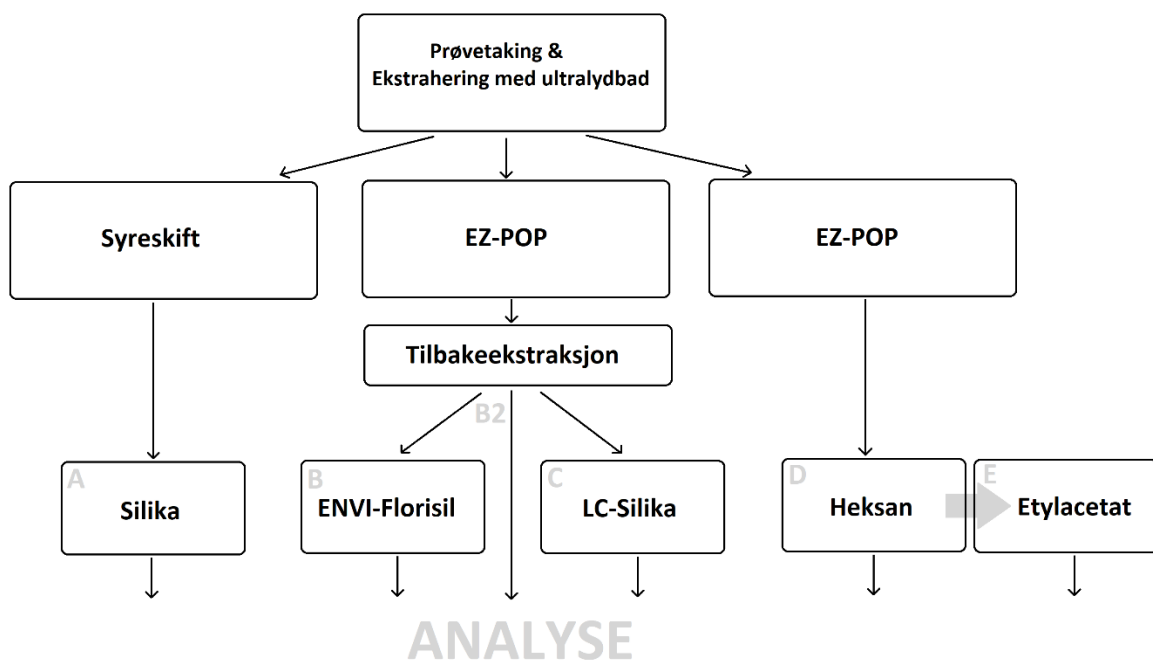
Støv er en kompleks matriks som består av blant annet jord, sand, hår, død hud og tekstilrester(9). Støv legger seg i flere former, og kan eksistere som svevestøv eller overflatestøv, eller i en oppsamlet form (hybelkaniner). Støv defineres som faste stoffer i form av finfordelte partikler med diameter på under ca. 0,05 mm. I denne definisjonen er også partikler som mel og pollen betegnet som støv, men i dette forsøket benyttes kun husstøv. Husstøv inneholder også store mengder mikroorganismer som sopp, sporer og bakterier(10). På grunn av kompleksiteten er husstøv en vanskelig matriks å analysere. Det er mange forstyrrende komponenter som må fjernes fra prøven før analyse, samtidig som ønskede analytter må isoleres.

1.2 Hensikten med forsøket

Stort fokus på organiske miljøgifter som POPer kommer av at de finnes mye av dem i produkter vi bruker til daglig. For mange av disse forbindelsene er egenskapene ukjent, og selv om vi vet noe om dette er det fortsatt for lite kunnskap om effekten de har på mennesker og miljø. Det vi vet er at skaden disse påfører kan være irreversible både for miljøet og helsen. På grunnlag av dette samarbeider NILU tett med myndighetene og andre forskningsmiljøer for å øke kunnskapen om tilførsler, forekomst, skjebne i miljø samt helse- og miljøeffekter av nye miljøgifter(11). Som nevnt er støv en god kilde for miljøgiftene, og med det er det ønskelig å få nye metoder som fungerer like godt for alle forbindelsene som er ønskelig å studere.

Hensikten med denne oppgaven er å teste ut fire forskjellige opprensingsmetoder for å analysere POPer i husstøv. Vi har fokusert på fire forskjellige komponentgrupper: PCB, PBDE, CP og nBFR. Det benyttes i dag en akkreditert opprensingsmetode med syreskift og kolonne pakket med silika for opprensing av disse fire stoffene i støv. Denne metoden benyttes som referansemetode metode i denne oppgaven. Bruken av syre kan være et problem for disse analyttene da noen av nBFR komponentene (se kapittel 2.1.5) er syrelabile. De kan derfor bli dekomponert under prøveopparbeidelsen. I foreliggende arbeid ble fire alternative metoder for å opparbeide husstøv testet, med formål å finne en alternativ metode som kan erstatte den akkrediterte metoden. Målet var å finne en metode som var mildere på komponentene under opprensingen av ikke ønskelige matrikskomponenter, og som gir god gjenvinning for alle de forskjellige stoffgruppene.

De ulike metodene (se figur 1) ble testet på 10 forskjellige støvprøver. Fire prøver ble hentet fra stuer, fire prøver kom fra kontor bygg, en prøve fra et barnerom og en prøve fra en barnehage (se tabell 5, i kapittel 3.1.1). Prøvene ble valgt ut for å gi en god variasjon i matriksen. De skiller seg fra hverandre med tanke på opprinnelse, f.eks. om det er barn, elektronikk eller helt ordinær stue som er opprinnelsen til støvet. Dette gir prøvene en stor variasjon på matrikskomponenter og mengde konsentrasjon av komponenter, slik at en kan se hvilken av våre testmetoder som egner seg best, siden støv er så forskjellig fra sted til sted. Prøvene ble splittet slik at vi fikk testet hvordan de forskjellige metodene håndterte den samme prøven. En oversikt over splittingen, og metodene gjennomført vises i figur 1.



Figur 1. Oversiktsbilde over splittinger og metoder gjennomført i forsøket

2. TEORI

2.1 Miljøgifter

Dette kapitlet omhandler teori om de ulike POPers påvirkning på miljøet, samt de POPene det ble fokusert på i denne oppgaven.

2.1.1 POPers påvirkning på miljø

POPer fraktes med luft og havstrømmer over hele kloden, og kan gjenfinnes langt fra opprinnelseskilden. De har lang halveringstid og eksisterer lenge i miljøet(6). Spesielt er arktis utsatt da det er lavere temperaturer der og POPene dermed får en lengre levetid. POPer er globale miljøgifter.

POPer har lipofil struktur som medfører at de tiltrekkes av fett og frastøtes av vann(12). Siden cellemembranen i dyr og mennesker består av et dobbelt lipidlag kan POPene gjennomtrengje cellemembranen og komme inn i cellen(12). Den lipofile strukturen sammen med de persistente egenskapene, gjør at POPer bioakkumulerer i fettrikt vev og oppkonsentreres i næringskjeden. Organismer høyt i næringskjeden har generelt høyere konsentrasjoner av miljøgifter, som eks. fettrik fisk og i brystmelk i dyr og mennesker (13).

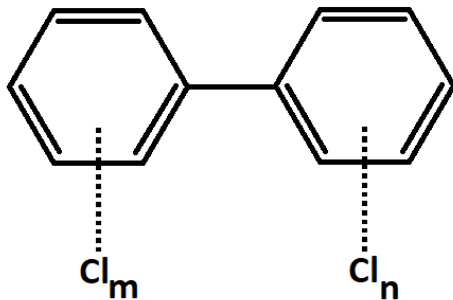
POPer har flere skadelige effekter. Disse kan omfatte kreft, allergier og hypersensitivitet, skader til sentrale og perifere nervesystemet, reproduksjons skader og forstyrrende i immunforsvaret (13). Noen av POPene har også hormonforstyrrende egenskaper, som endring på RNA ekspresjon av hormonreseptorer og kontroll over konvertering av testosteron (5).

Isbjørner er spesielt utsatt for bioakkumulering da de er på toppen av næringskjeden, de inntar i stor grad fettrik mat, som fisk og seler. Konsentrasjonen av POPer kan bli opptil 70 000 ganger så høy på toppen av næringskjeden enn i naturen (13). POPer som PCB og PBDE er funnet i isbjørn i høye konsentrasjoner. I perioden 2012 til 2016 fant man over 7500 ng/g fettvev for PCB og over 60 ng/g PBDE. Også hos isbjørn har POPer vist seg å ha hormonforstyrrende egenskaper, noe som kan ende fertiliteten til hunner, og dermed endre populasjonsdynamikken(14).

2.1.2 Teori om polyklorinerte bisfenoler

PCB opptrer i 209 ulike varianter som alle bygger på den samme basestrukturen. Den består av to sammenhengende aromatiske ringer med 1-10 kloratomer i ulike posisjoner. PCBer er persistente forbindelser med halveringstid på gjennomsnittlig 10 til 18 år. Dette varierer

blant annet etter størrelse på molekylene, hvor de minste gjerne har kortere halveringstid enn tilsvarende større molekyler(15). Illustrasjon av strukturen til PCB kan sees i figur 2.



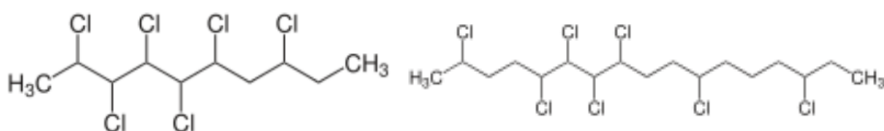
Figur 2. Illustrasjon av strukturen til PCB

I perioden mellom 1950 og 1970 ble det brukt mye PCB, hovedsakelig i industrielle applikasjoner som kjølemidler og isolerende væsker. PCB ble dessuten brukt som tilsetningsstoffer og tetningsmidler i byggematerialer(16). Utover 1970-taller ble produksjonen av PCB gradvis forbudt i mange land. Dette medførte at de globale utslippet gradvis ble redusert. Til tross for dette vil betydelige mengder PCB fortsatt bli frigjort til atmosfæren fordi produkter som inneholder PCB stoffet skiller ut så lenge produktene eksisterer. Også deponeringsanlegg og rivings/rehabiliteringsobjekter er primære kilder til PCB utslipp i dag(16). Mennesker og dyr blir eksponert for PCB ved inntak av støv og mat, og gjennom inhalering. Eksponering for PCB varierer gjennom livet.

Ved analyse av PCB blir det ofte fokusert på 7 PCBer: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 og PCB 180. Gruppen kalles PCB-7 og representerer alle PCBer med forholdet 1:5. Dersom det eksempelvis analyseres 10 ng PCB-7, antas det å være totalt 50 ng PCB i prøven(17).

2.1.3 Teori om klorparafiner

CP er en stor stoffgruppe av polyklorerte alkaner. CP deles i tre kategorier på grunnlag av antall karbonatomer i kjeden: kort kjedede klorparafiner (SCCP, C10-13), middels kjedede klorparafiner (MCCP, C14-17) og lang kjedede klorparafiner (LCCP, C18-30), alle har den generelle formelen $C_nH_{2n+2-z}Cl_z$ (18). Ett eksempel på SCCP og MCCP kan sees i figur 3.



Figur 3. Struktur av eksempel på SCCP (venstre) og MCCP (høyre)

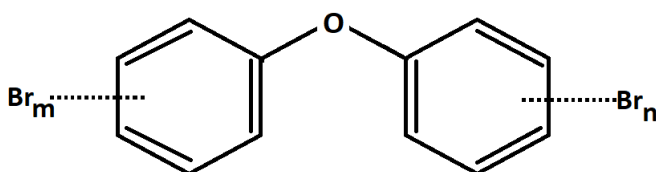
Gjennom flere ti år har SCCP blitt brukt i store mengder i ulike kommersielle produkter. Dette på grunn av deres høye stabilitet, flammehemmende egenskaper, viskositet, lavt damptrykk og lave produksjons kostnader(7). I Europa benytter CP mest i gummiindustrien, etterfulgt av tetningsmidler og lim, som tilsetningsstoffer i maling, lakk og tekstiler. I USA, Canada, Europa og Japan er produksjonen av SCCP blitt stoppet, men det blir fortsatt produsert iblant annet Kina(7). Både SCCP og MCCP er påvist å være persistente og bioakkumulerende(18). Spesielt SCCP har skapt stor bekymring for myndighetene på grunn av potensialet for langtransport og stabilitet i vann og har derfor blitt regulert under Stockholm konvensjonen i 2001. Selv om CP har lav akutt toksisitet, kan SCCP være kreftfremkallende ved langvarig eksponering(7). SCCP er også mistenkt for å være hormonforstyrrende.

MCCP har blitt identifisert som en risiko på enkelte områder. Det har blitt anbefalt å innføre utslippsreducerende tiltak, eventuelt innføre globale restriksjoner. Det finnes lite MCCP i norske produkter, men i 2017 ble MCCP utslippet målt til over 40 tonn i Norge, hvorav det meste kommer fra importerte produkter(19).

Mange studier har målt SCCP og MCCP i husstøv i konsentrasjoner av mikrogram per gram (20). Nyere studier viste at konsentrasjonene av SCCP i uteluft var betydelig høyere enn andre POPer, som PCBer og PBDEer. Det er funnet høye konsentrasjoner av SCCP på Svalbard, som ligger langt utenfor kildeområdet som indikerer lang transportstrekningen (21). Som for andre POPer kan mennesker bli eksponert for SCCPs via inntak og innånding av støv i innemiljø.

2.1.4 Teori om polybrominerte klorparafiner

PBDE opptrer i likhet med PCB i 209 ulike varianter. PBDE består av to aromatiske ringer bundet sammen av en eterbinding med 1-10 brom atomer i ulike posisjoner(22). Siden 1970 tallet har PBDE blitt brukt som flammehemmere i en mengde produkter som for eksempel tekstil, elektronikk og møbler (23). Bruken ble gradvis regulert fra 2001 etter Stockholm konvensjonen(4). I dag er det globalt forbud mot produksjon og bruk av PBDE(5). Illustrasjon av strukturen til PBDE kan sees i figur 4,



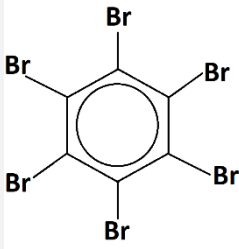
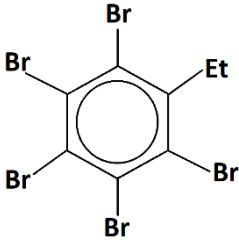
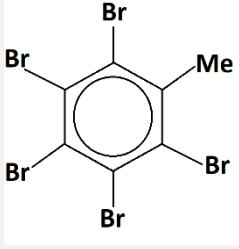
Figur 4. Illustrasjon av strukturen til PBDE

I likhet med mange andre POPer klassifiseres PBDE som en semi-flyktig komponent. Den er hydrofob og har lang nedbrytningstid i miljøet. De har langt transportpotensiale, og som andre POPer er de kreftfremkallende og bioakkumulerende. Flyktigheten sammen med de hydrofobe egenskapene, gjør at PBDE enkelt blir separert fra produktet hvor den ble opprinnelig tilsatt som flammehemmer. Dette bidrar i stor grad til forurensningen av husstøv(24).

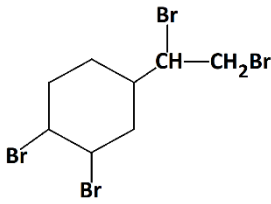
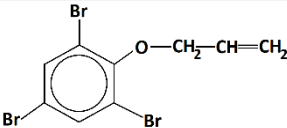
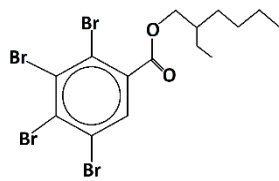
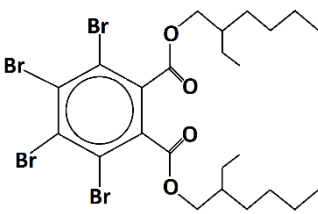
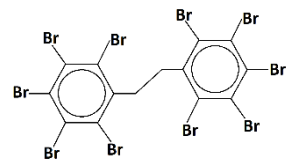
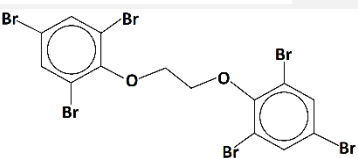
2.1.5 Teori om nye bromerte flammehemmere

Som et resultat av regulering av PBDE har det blitt en økt produksjon og bruk av alternative flammehemmere som også inneholder halogenerte forbindelser som fluor, klor og/eller brom(8). nBFR har i stor grad erstattet PBDE, og blir benyttet i tekstiler, elektronikk og møbler for å møte krav om brannsikkerhet. Strukturelt kan nBFR variere noe, men de har noen likheter med PBDE(8). Strukturen til noen viktige nBFR er vist i tabell 1. nBFR har vist å ha lignende hormonforstyrrende egenskaper som PCB og PBDE(5).

Tabell 1. Liste over noen viktige nBFRer med illustrasjon av struktur, molekylformel og molekylvekt.

STRUKTUR FOR NOEN VIKTIGE NBFR			
Komponent	Struktur	Molekylformel	Molekylvekt g/mol
Hexabromobenzene (HBB)		C_6Br_6	551,49
Pentabromoethylbenzene (PBEB)		$C_8H_5Br_5$	500,65
Pentabromomethylbenzen (PBT)		$C_7H_3Br_5$	486,62

STRUKTUR FOR NOEN VIKTIGE NBFR

Komponent	Struktur	Molekylformel	Molekylvekt g/mol
Tetrabromoethylcyclohexane (TBECH)		$C_8H_{12}Br_4$	427,80
Allyl-2,4,6-Tribromophenylether (ATE)		$C_9H_7Br_3O$	370,87
2-Ethylhexyl 2,3,4,5-tetrabromobenzoate (EHTBB (TBB))		$C_{15}H_{18}Br_4O_2$	549,92
bis(2-ethylhexyl) tetrabromophthalate (BEHTBP)		$C_{24}H_{34}Br_4O_4$	706.15
Decabromodiphenylethane (DBDPE)		$C_{14}H_4Br_{10}$	971,22
1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane (BTBPE)		$C_{14}H_8Br_6O_2$	687,64

Det er mange utfordringer knyttet til å opparbeide og analysere prøver som inneholder nBFR. Kombinert med at støv er en kompleks matriks, som det kan være vanskelig å få ren nok, er det mange kilder som kan forstyrre resultatet. nBFR er i seg selv ustabile komponenter, og tall fra NILU viser at f.eks. BEHTBP i spikemix viser 35% under forventet verdi. Det vil si at kvantifiseringen av enkelte komponenter i spikemixen i seg selv gir stor usikkerhet allerede før prøveoppbeiding og analyse.

For analyse av nBFR kvantifiseres disse mot internstandarder. Det er ønskelig med internstandarder med så like komponenten som mulig, som komponentene som skal kvantifiseres. Optimalt benyttes ^{13}C merkede versjoner av komponenten, men grunnet mangel på internstandarder kvantifiseres flere nBFR komponenter mot andre

internstandarder. Komponentene dette gjelder er ATE, a/b/g/d TBECH, BATE, PBT og PBEB som kvantifiseres mot ¹³C-PBDE 28, DPTE som kvantifiseres mot ¹³C-PBDE 47 og BEHTBP som kvantifiseres mot ¹³C-BTBPE. Det at komponenter kvantifiseres mot en annen internstandard gir opphav til større usikkerhet. Dette fordi man ikke vet med sikkerhet om komponentene og internstandardene vil reagere likt under prøveopparbeiding, og dermed gjenfinnes i ulik grad.

2.2 Prøveopparbeiding og analyseteknikker

Det har i dette forsøket blitt testet ut fire forskjellige metoder, sammen med en referanse metode, som det vil bli gitt mer informasjon om i prosedyrekapittelet (3.1). I dette kapittelet (2.2) finnes en generell innføring i teorien for teknikkene. De fem metodene er listet opp under.

- A. Syreskift etterfulgt opprensing med en av silikakolonner (referansemetode)
- B. Supelclean™ EZ-POP NP fastfase ekstraksjon med acetonitril som ekstraksjonsmiddel etterfulgt av tilbakeekstraksjon til heksan og Supelclean™ ENVI-Florisil® SPE Tube fastfase ekstraksjon
- C. Supelclean™ EZ-POP NP fastfase ekstraksjon med acetonitril som ekstraksjonsmiddel etterfulgt av tilbakeekstraksjon til heksan og Supelclean™ LC-Si SPE Tube fastfase ekstraksjon
- D. Supelclean™ EZ-POP NP fastfase kolonne med heksan som elueringsmiddel
- E. Supelclean™ EZ-POP NP fastfase kolonne med etylacetat elueringsmiddel, etter heksanfraksjonen i metode D.

Forsøkene ble gjennomført ved at hver støvprøve ble ekstrahert ved bruk av et ultralydbad (2.3.1), og den homogene ekstraksjonsløsningen ble splittet. Hver alikvote gikk videre til hver metode.

Det ble gjennomført et spiketest ved at cellulosefilter ble påført 100 µL av en blanding av 12 C merkede nBFR forbindelser og 100 µL med 12 C merkede PCB forbindelser. De spikede filterene ble ekstrahert, splittet og prøveopparbeidet på lik måte som støvprøvene.

2.2.1 Ekstraksjon fra fast stoff til væskeform

Hensikten med ekstraksjon er å frigjøre analytter fra en fast matriks over til en væskefase med et løsemiddel. Løsemiddelet som benyttes bør ha lik polaritet som analyttene som skal overføres, slik at analyttene har høy løselighet i løsemiddelet. For å ekstrahere analyttene i støvet ble ultralydbad benyttet. I ultralydbad påføres matriksen akustiske vibrasjoner på 20 – 40 Hz, som danner bobler av løsemiddeldamp. Når boblene sprekker dannes vibrasjoner som løsriver analyttene fra matriksen(25). Ved oppvarming blir viskositeten til løsemiddelet

lavere slik at løsemiddelet trenger lenger inn i matrisen. Utbyttet blir større ved gjentatte ekstraksjoner.

2.2.2 Syreskift

Syreskift er en renseprosedyre som benytter en sterkt oksiderende syre, som f.eks. svovelsyre. Syren oksiderer matrisekomponenter slik at de blir polare. Polare komponenter fjernes så under opprensing med en kolonne pakket med enten silika eller florisol.

2.2.3 Tilbakeekstraksjon, væske-væske ekstraksjon

Væske-væske ekstraksjon (liquid liquid extraction, LLE) baserer seg på at analyttene fordeler seg mellom to ikke-blandbare væsker. Et godt ekstraksjonsmiddel for LLE er et løsemiddel som analyttene har høy løselighet i, og som øvrige matrisekomponenter har dårligere løselighet i. Et godt ekstraksjonsmiddel bør også være enkelt å dampe inn etter ekstraksjonen.

Under LLE dannes det en likevekt mellom analytt løst i den første væskefasen og i ekstraksjonsmiddelet. Ekstraksjonens effektivitet (ekstraksjonsutbyttet) påvirkes av forholdet mellom analyttens løselighet i den første væske fasen og løseligheten i ekstraksjonsmiddelet. Ved å kjøre gjentatte ekstraksjoner med mindre volum vil ekstraksjonsutbyttet bli større enn ved å kjøre en ekstraksjon med stort volum(26). Ved et større volum vil det dannes en likevekt mellom den første væskefasen og ekstraksjonsmiddelet. Det vil da være analytt i begge væskene og analyttene i den første væskefasen går tapt. Ved å benytte mindre volum vil det dannes en likevekt ved første ekstraksjon. Ved å bytte løsemiddel vil flere analytter gå over og likevekten forskyves. Dette følger med le Chateliers prinsipp, ved å bytte løsemiddelet forskyves likevekten og utbyttet blir større. I dette forsøket acetonitrile den første væskefasen og analyttene ekstraheres til heksan. Acetonitrile og heksan er ikke løsbare i hverandre og analyttene har høy løselighet i heksan.

2.2.4 Fastfase ekstraksjon

Fastfase ekstraksjon (solid phase extraction, SPE) er en ekstraksjonsmetode som baserer seg på fordeling av analytt mellom en væskefase og en fastfase. SPE blir brukt til å separere analytter fra matrisekomponenter før en kromatografisk analyse. Teknikken baserer seg på fordeling av analytt mellom en fast fase (adsorbent) og en væskefase (løsemiddel). SPE utføres i ekstraksjonskolonner, ofte ferdigproduserte kolonner laget av polypropen eller glass. Ekstraksjonen følger konkurransemodellen for adsorbenter. Adsorbenten er har aktive seter hvor molekyler kan binde seg på overflaten og det danner seg en likevekt mellom analytter bundet til adsorbenten og løst i løsemiddelet. Denne likevekt kan forskyves ved å endre forholdene i kolonnen, f.eks. endre pH for å frigjøre eller lukke aktive seter, eller endre løsemiddel som har høyere eller lavere løsemiddelstyrke til analytten(26, 27).

Ekstraksjonene kan enten være normal faseekstraksjon, omvendt fase ekstraksjon eller ionebytterekstraksjon, ut fra polariteten til stasjonærfasen og prøveløsningen(26).

I dette forsøket ble det benyttet normal fase ekstraksjon, hvor stasjonærfasen (adsorbenten) har høyere polaritet enn mobilfasen (løsemiddelet). Polare komponenter blir holdt igjen i kolonnen med f.eks dipol-dipol bindinger eller hydrogenbindinger. Den blir derfor normalt benyttet til ekstraksjon av stoffer med polare funksjonelle grupper fra organiske løsemidler som er upolare. I denne oppgaven skal vi forsøke å utnytte disse egenskapene ved å holde igjen uønskede polare matrikskomponenter i kolonnen, samtidig som analyttene, ikke-polare POP'er blir eluert med upolart løsemiddel.

2.2.4.1 Ulike SPE kolonner

I dette forsøket ble det benyttet tre typer ferdigpakke polypropenkolonner for opprensing av våre prøver. Disse er listet opp under

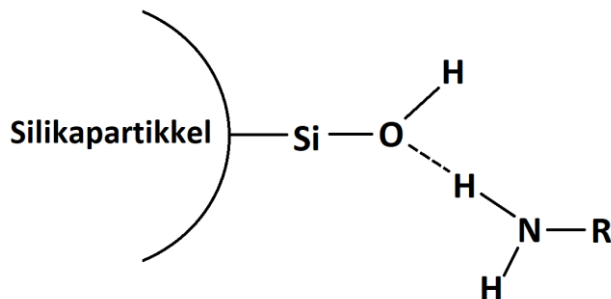
1. Supelclean™ EZ-POP NP
2. Supelclean™ LC-Si SPE Tube
3. Supelclean™ ENVI-Florisil® SPE Tube

I tillegg til de tre ferdigpakke kolonner ble det benyttet en selvpakket kolonne til referansemetoden i dette forsøket. Informasjon om alle kolonnene kommer i dette kapitlet.

Supelclean™ EZ-POP NP 12 mL (EZ-POP) ferdigpakket kolonne bygget opp av to lag adsorbenter separert av ett polyetylenfilter. Det øverste laget består av magnesiumsilikat (florisil), og det nederste laget består av en blanding av polymerisert alkankjede (Discovery® DSC-18) silika belagt med sirkonium (Z-Sep). Den polymeriserte alkankjeden har høy bindingskapasitet grunnet de mange karbonene (C18) og binder til seg/holder tilbake hydrofobe organiske forbindelser fra vandige løsninger. Silika belagt med sirkonium (Z-Sep) fungerer som en elektronparakseptor og i likhet med florisilog reagerer med oksygen i syregrupper og alkoholer. EZ-POP er spesielt godt egnet for å rense ikke-polare persistente organiske miljøgifter fra fettrike matrikser som f.eks. oljer. Fettrike matrikser forblir i kolonnen, og ikke-polare POP'er blir eluert med et egnet løsemiddel som f.eks. acetonitril (28). Støv er ikke betegnet som en fettrik matriks, men støv har en veldig variert matriks. Derfor ble denne kolonnen likevel benyttet i forsøket.

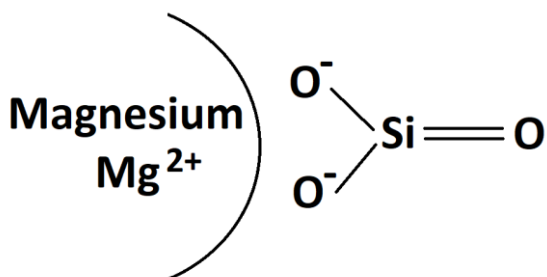
Supelclean™ LC-Si SPE Tube 6mL (1 g) ferdigpakket SPE kolonne består av en silikagel og et polyetylenfilter med porestørrelse på 20 µm. Silikagelen har uregelmessig formet partikler på 45 µm partikkelstørrelse og med 60 Å porestørrelse. På overflaten av silikapartiklene er det silanolgrupper (Si-OH) som danner dipol-dipol bindinger og hydrogenbindingene med

polare funksjonelle grupper som syregrupper og alkoholer(26). Silikaoverflate er illustrert i figur 5. Silika er godt egnet til å rense polare analytter fra ikke-polare matrikser og brukes normalt på denne måten og i dette forsøket ble Silika benyttet til å rense ikke-polare POPer fra forstyrrende polare matrikskomponenter(28).



Figur 5. Illustrasjon av silikaoverflate

Supelclean™ ENVI-Florisil® SPE Tube 3 mL (500 mg) ferdigpakket SPE kolonne har florisil som adsorbent og består av magnesiumsilikat og har ett polyetylenfilter med porestørrelse på 20 μm . Florisil har partikkelstørrelse på 150-200 μm og interagerer med polare funksjonelle grupper som syregrupper og alkoholer med polar adsorpsjon. En illustrasjon av overflaten til magnesiumsilikat kan sees i figur 6. Et lag med natriumsulfat ble benyttet over florisilkolonnen med hensikten å fjerne vannrester i prøven da vannrester kan sette seg i aktive seter og hindre funksjonen til florisil(28).



Figur 6. Illustrasjon av magnesium silicate overflate

Kolonnen vi pakket selv bestod av en glasskolonne med 15 mm indre diameter, som ble tørrpakket med silika pulver. Før pakkingen ble silika brent på 550 °C i varmeskap i 8 timer for å aktivere silikaen. Dette bidrar til å frigjøre flere aktive seter på silikaoverflaten. Renset bomull ble benyttet i bunn av kolonnen som ett filter. Ett lag natriumsulfat ble benyttet over kolonnen for å fjerne potensielle vannrester fra prøven. Silikaen har lik funksjonalitet som den ferdig pakket LC-silika kolonnen.

2.3 Analyse og kvantifisering

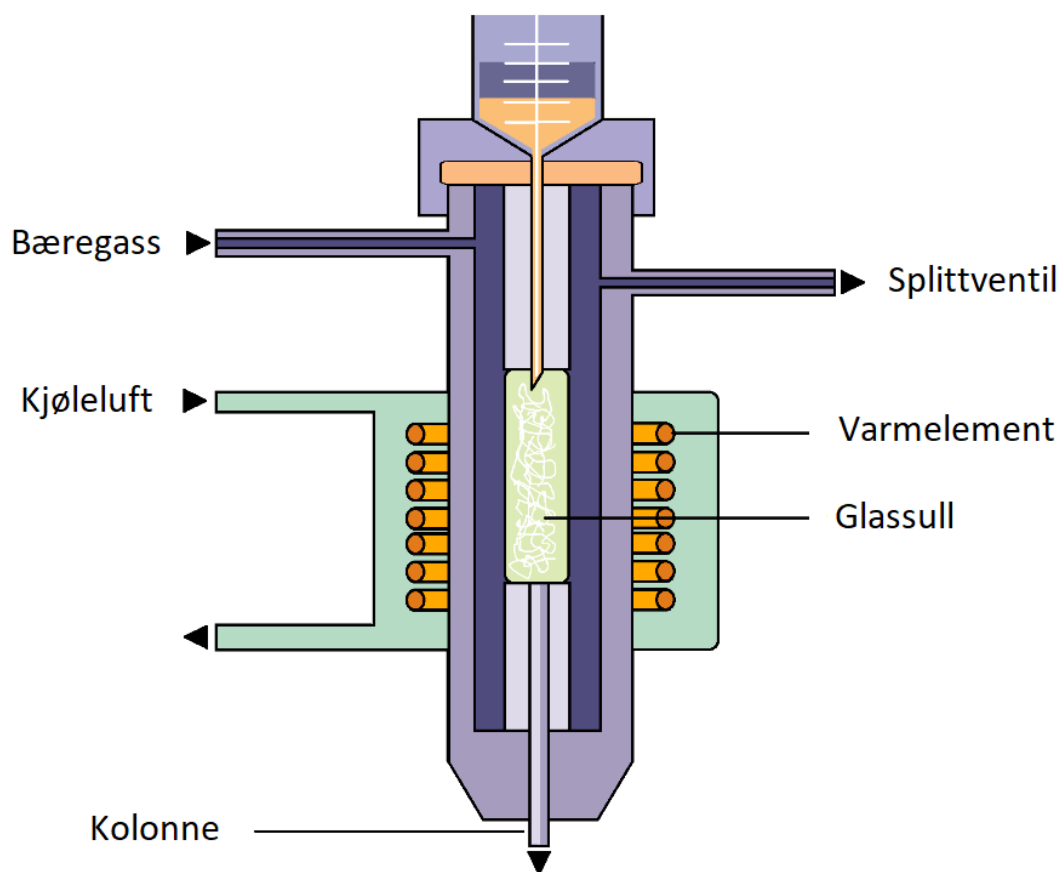
For analyse av prøvene så ble det benyttet to instrumenter henholdsvis høyoppløsende gass kromatografi kvadropol "time of flight" (GC/Q TOF). Følgende 3 komponentgrupper: PCB, PBDE og nBRF, ble analysert på høyoppløselig GC-MS i elektronionisasjon (EI) og dobbeltfokuserende magnetsektor instrument. CP ble analysert på GC-QTOF i TOF modus med PTV-injeksjon, ECNI og refleksjons-TOF. Analysebetingelser er beskrevet i tabell 6, 7 og 8 i metodekapittelet (3.1.5).

2.3.1 Gasskromatografi og massespektrometri

Høyoppløsende GC-MS ble benyttet på grunn av dens lave deteksjonsgrense og høye selektivitet. Den ble benyttet med en wall coated open tubular (WCOT) kolonne. Dette er en kappilærkolonne hvor stasjonærfasen er en viskøs væske som dekker innerveggen av kolonnen. Separasjon skjer basert på analyttens forskjell i kokepunkt og vandringsslengde i væskefasen. Retensjonen i kolonnen øker når analytten har høyere løselighet i væskefasen. Bæregassen er en inert gass som ikke reagerer med noen komponenter i prøven, under disse analysene så ble helium brukt. For å analysere PBDE og nBRF ble det benyttet en kolonne av fused silica som er optimalisert for analyse av bromerte flammehemmere.

2.3.2 Programmert temperatur fordamping injeksjon

Det ble benyttet en programmert temperatur fordamping (PTV) injektor for injisering på kolonne. Prøven injiseres i flytende form i en injektor som blir kjølt ned av en kald luftstrøm. Injektoren blir så varmet opp slik at prøven fordampes. Dette er en mild injiseringsteknikk. Denne teknikken fører til at prøven overføres inn i kolonnen gradvis, som fører til stor båndspredning(29). En illustrasjon av PTV injektor kan sees i figur 7.



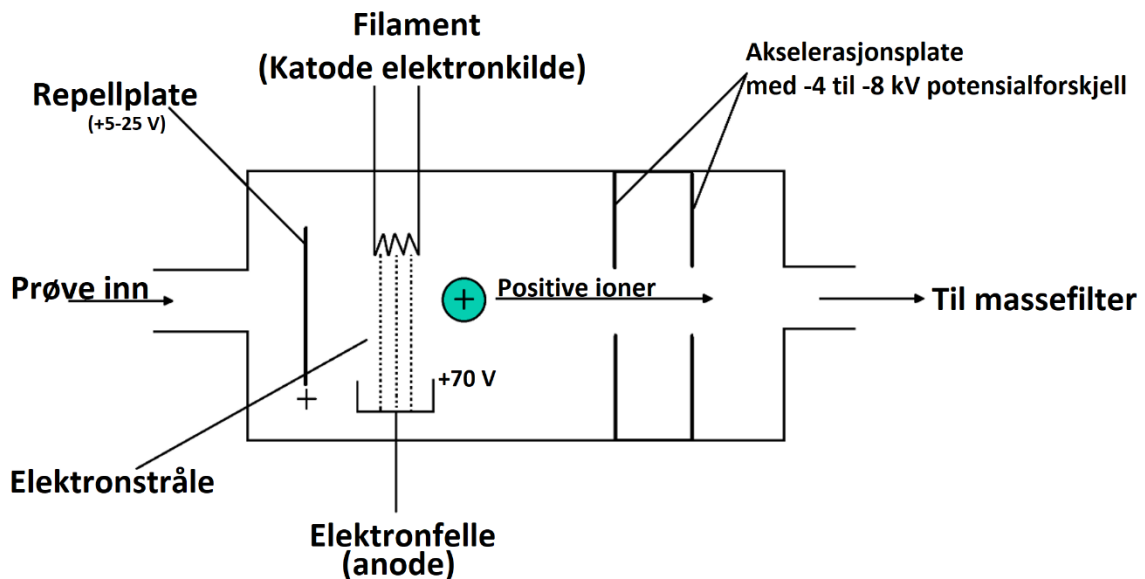
Figur 7. Illustrasjon av en PTV injektor. Illustrasjonen er basert på en illustrasjon fra The LibreTexts libraries (29).

Problemet med båndspredningen løses med løsemiddeleffekt. Innløpet i kolonnen blir kjølt ned slik at mobilfasen kondenserer veggen inni kolonnen med analytten. Dette krever en mobilfase som enkelt kondenserer i kolonnen og som analytten har høy løselighet i. Når hele prøven er påsatt kolonnen blir den gradvis varmet opp slik at mobilfasen fordampes. Analytten må ha lavere damptrykk enn mobilfasen slik at den forblir i den flytende mobilfasen frem til alt er fordampet.

2.3.3 Elektronionisasjon

For å få analyttene fra GC over på ionisert form går de igjennom en ionekilde. Det dannes en ionestrøm ved at ett oppvarmet filament som det går strøm igjennom frigjør høyenergielektroner som går mot en anode. Analyttene føres igjennom denne elektronstrømmen og bombarderes av elektroner. Molekylene får tilført energi og blir eksiterte, før de mister ett lavenergielektron og det blir dannet ett positivt radikalion(30). Ionene fragmenterer og detekteres basert på ionenes masse på ladnings forhold (m/z). Siden ladningen er konstant er det i praksis fragmentenes masse som detekteres. Fragmenteringen av et molekyl kan anses som et fingertrykk og vil være lik for det molekylet hver gang. Ut fra detekterte masser kan en derfor se hvilke analytter som er tilstede i prøven, og i hvor stor

grad. EI anses som en hard ionekilde og radikalionene som blir dannet er ustabile og fragmenterer gjerne videre. En illustrasjon av en EI prinsippet kan sees i figur 8.

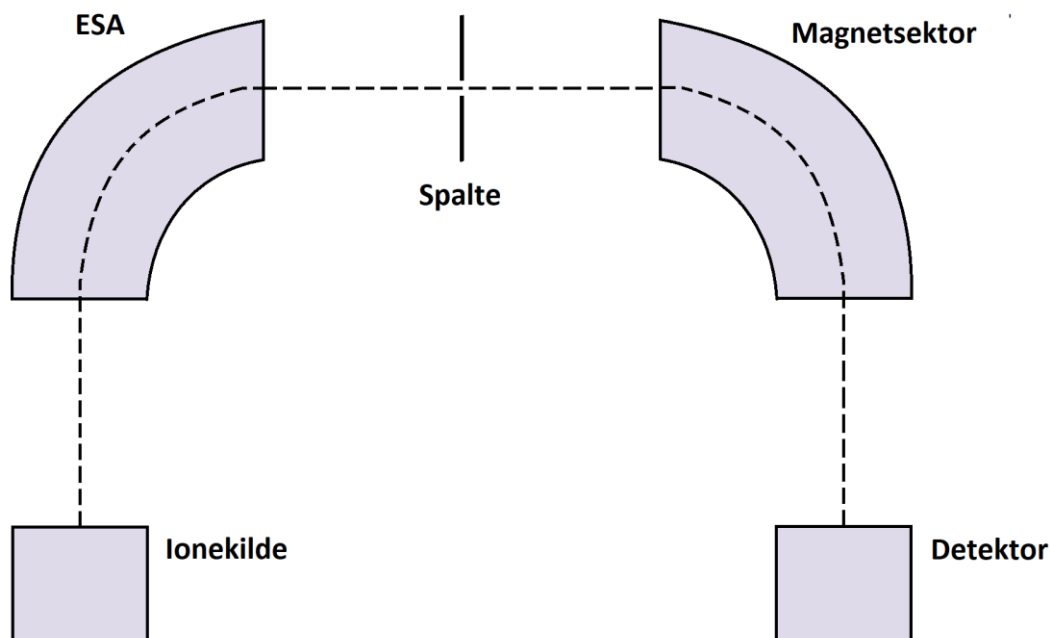


Figur 8. Illustrasjon av elektronionisasjon. Illustrasjonen er basert på en illustrasjon fra Innføring i massespektrometri av P. O. Rønning(30)

2.3.4 Magnetsektorinstrument

I magnetsektorinstrumentet går ionene gjennom et magnetisk felt og utsettes for en kraft. Magneten er formet som en sirkelsektor, og kraften fra magneten sammen med ionenes m/z gjør at ionene følger en bane. For å nå detektoren må ionene følge en bane med bestemt radius. Er banen for vid eller for krum kommer ionene utenfor detektoren og vil dermed filtreres bort. Ved å endre styrken på det magnetiske feltet endres også hvilke m/z som får riktig radius og treffer detektoren.

Ionene som forlater ionekilden har noe ulikhet i kinetisk energi. Dette fører til at de får en liten spredning i banen som følges og ved hvilken magnetstyrke de detekteres. Dermed registreres de ved ulik m/z . Dette problemet løses ved å montere en elektrostatisk analysator (ESA) i magnetsektorinstrumentet. Denne er formet likt som magnetsektoren og ionene følger en bestemt bane avhengig av m/z . Mellom ESA og magnetsektoren er det en spalte som filtrerer bort de verste spredningene i kinetisk energi. Dette instrumentet kalles også ett dobbeltfokuserende instrument(30). En illustrasjon av dette prinsippet kan sees i figur 9.



Figur 9. Illustrasjon av magnetsektorinstrument. Illustrasjonen er basert på en illustrasjon fra *Innføring i massespektrometri* av P. O. Rønning(30).

2.3.5 Electron capture negative ionization

ECNI er en mildere ionisasjonsteknikk som fører til mindre fragmentering enn EI. For å gjennomføre ECNI er det ønskelig med analytter med høy elektronaffinitet som dannes stabile negative ioner. En lav energi elektronstrøm bremses ned av en moderasjonsgass, ofte metan. Analytten fanger opp ett elektron og danner ett negativt ion. Denne teknikken ble benyttet på analyse av CP. Klorerte forbindelser har høy elektronaffinitet og de største CP molekylene er utsatt for kraftig fragmentering under vanlig EI(31).

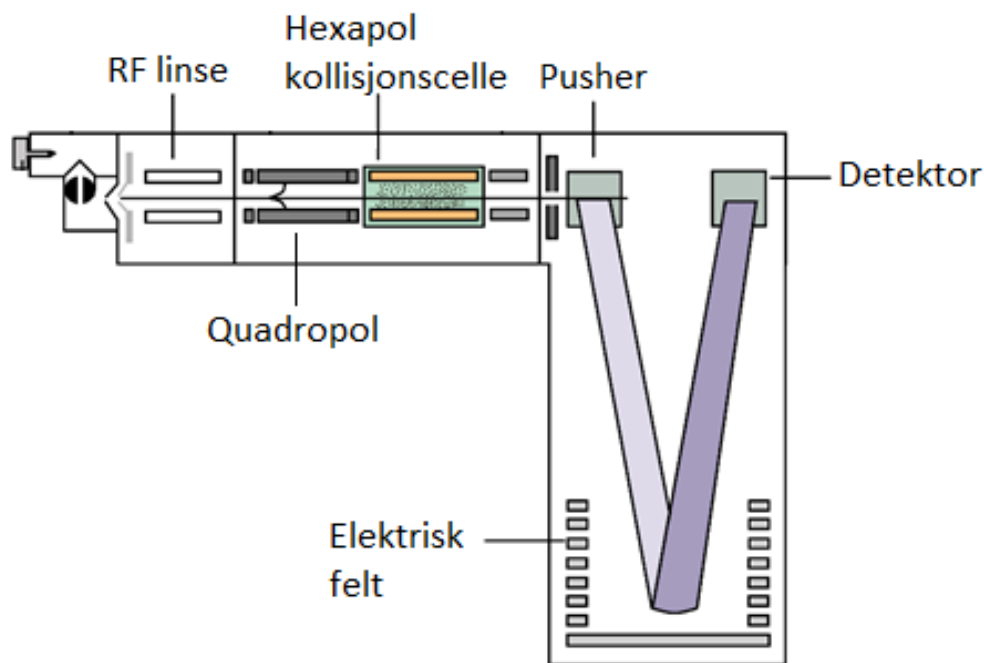
2.3.6 Kvadrupol time of flight

QTOF masseanalysator er satt sammen av en kvadrupol og en time of flight (TOF) detektor. Kvadrupolen består av 4 parallelle staver og separerer ioner ved at de føres inn i ett elektrisk felt mellom fire stavformede elektroder påsatt parvis like elektriske potensialer. Ionene får oscillerende bevegelser i kvadrupolen. Ioner med bestemte m/z vil få stabile oscillerende bevegelser å slippe igjennom kvadrupolen. Andre ioner vil få ustabile oscillerende bevegelser og dermed forsvinne ut av kvadrupolen. Ved å endre spenningen i elektrodene kan ioner med ulik m/z slippe igjennom(30).

Ionene som kommer ut av kvadrupolen detekteres i en time of flight (flyvetiden) detektor. Ionene går inn i ett feltfritt rør og separasjon går ut på at ulik m/z har ulik hastighet. I de tilfellene der ionene har samme ladning ($z=\pm$) er det massen som bestemmer hastigheten og separasjon skjer direkte ut fra molekylmassene. Små ioner beveger seg raskest og vil komme først frem til detektoren. Med ladningen, vandringshastigheten og lengden på det feltfrie

røret er det mulig å beregne massen til ionene(30).

Ionene har en viss ulikhet i kinetisk energi når de forlater ionekilden, og dette gir opphav til spredning i vandringshastighet som igjen vil føre til at like ioner registreres med ulik masse. Dette problemet løses ved en refleksjons-TOF. I refleksjons-TOF er detektoren plassert i samme ende av røret som ionekilden. I motsatt ende er det påsatt ett elektrisk felt som frastøter ionene. Ulikheten i kinetisk energi avgjør hvor langt inn i det elektriske feltet ionene vandrer og oppholdstiden i feltet motvirker spredningen i vandringshastighet. Ionene kastes tilbake fra det elektriske feltet til detektoren(30). Prinsippskisse av et refleksjons Q-TOF instrument kan sees i figur 10.



Figur 10. Prinsippskisse av et QTOF instrument. Illustrasjonen er basert på en illustrasjon fra Innføring i massespektrometri av P. O. Rønning(30).

2.4 Kvantifisering med internstandard metode

Kvantifiseringen ble utført ved bruk av internstandard metode, utført etter NILUs standard prosedyre hentet fra kvalitetsmanual organisk analyse Appendix 4. Først gjennomføres det en kalibrering av instrumentet med en kvantifiseringsstandard, som inneholder kjente konsentrasjoner av alle forbindelser i prøven som skal kvantifiseres, både 12 og 13 C merkede komponenter, samt også gjenvinningstandarden. Etter kalibreringen blir den ukjente prøven som er tilsatt en kjent mengde internstandard (IS) før prøveopparbeidelsen analysert. Kvantifiseringen av de ukjente komponentene i prøven foregår i forhold til arealet og tilsatt mengder av internstandard til prøven. Fordelen med dette er at ikke sluttvolumet

etter inndamping må bestemmes nøyaktig, og injeksjonsvolum bestemmes nøyaktig. Før analyse etter endt prøveopparbeidelse så ble prøven tilsatt en gjenvinningsstandard. Denne brukes for å kunne identifisere/beregne tap av internstandard under prøveopparbeidelsen.

2.4.1 Internstandard

Alle prøvene ble tilsatt en kjent mengde internstandard (IS). IS er en standard som inneholder en blanding av ^{13}C merkede forbindelser som brukes til å identifisere og/eller kvantifisere komponentene som skal analyseres. Kvantifisering med bruk av IS utføres ved at en kjent mengde av en internstandard tilsettes en prøve. Dette gjøres når det er nødvendig med prøveopparbeidning før en analyse hvor det er muligheter for å massetap eller fortynningseffekter. Det er viktig å bruke en god IS, som vil si at den må være separerbar fra analytten som analyseres, samtidig som de har like kjemiske egenskaper. Ytterligere bør retensjonstidene være relativt like. Andre viktige krav er at prøven ikke inneholder IS fra start, og at IS ikke reagerer med noe i prøven og at den finnes i ren form. Det er vanlig å benytte ^{13}C merket internstandard som er ellers lik komponenten som skal kvantifiseres og som derfor fyller kravene til en god internstandard. Dette er ikke tilfelle for nBFR som benytter ulike komponenter som beskrevet i kapittel (2.1.5).

2.4.2 Kvalitetssikring

POPer er ofte å finne i lave konsentrasjoner og er derfor utsatt for mange feilkilder under analyse og prøveopparbeidelsen. Dette gjør det viktig med kvalitetssikring for å få kontrollerbare og reproducerbare resultater. Feilkilder kan være f.eks. kontaminering, tap av prøve og tilfeldige og systematiske feil.

2.4.2.1 Kontaminering

Som et tiltak mot kontaminering ble det i dette forsøket benyttet feltblinder samt også laboratorieblinder. Disse skal kunne detektere om det foreligger noen ukjente forurensningskilder utenom prøvetaking, f.eks. under transport eller lagring.

2.4.2.2 Gjenvinning

Gjenvinning er en måte å bestemme robustheten til forsøket. Gjenvinning er forholdet mellom mengde påvist internstandard og mengde tilsatt internstandard, og gjenvinningen oppgis i prosent. Ved å tilsette en kjent mengde ^{13}C merket forbindelse før prøveopparbeidning og tilsette en kjent mengde gjenvinningsstandard rett før analyseuttak kan disse kvantifiseres mot hverandre. Dette minsker usikkerhet fra tap av prøve under prøveopparbeidning og avdamping under injeksjon på kolonnen. Kvantifiseringen av IS skjer da opp mot gjenvinningsstandard. For at gjenvinningen skal kunne bli klassifisert som tilfredsstillende, må verdien ligge innenfor intervallet 10-130%.

2.5 Deteksjonsgrense og kvantifiseringsgrense

Deteksjonsgrensen baserer seg på funn av analytt i blindprøvene og beregning av deteksjonsgrense er hentet fra kvalitetsmanual for organiske analyse Appendiks 1. Deteksjonsgrense (limit of detection, LOD) angir analytten sin laveste konsentrasjon som kan detekteres i prøven med den aktuelle analysemetoden og beregnes med ligning 1.

Kvantifiseringsgrense (limit of quantification, LOQ) er den minste mengden som kan kvantifiseres med en bestemt måleusikkerhet og beregnes med ligning 2. Instrumentet sin følsomhet, linearitet og prøvemengde er faktorer som grensen er avhengig av.

Ved fravær av analytt i blindprøvene så ble det i dette forsøket benyttet instrumentets egen LOD.

$$LOD = \text{Gjennomsnitt} + 3 * \text{Standardavvik} \quad (1)$$

$$LOQ = \text{Gjennomsnitt} + 10 * \text{Standardavvik} \quad (2)$$

2.6 Kvantifisering

Kvantifiseringen i dette forsøket ble gjennomført etter kvalitetsmanualen for organisk analyse. Blant annet matriks og gjenvinning er faktorer som påvirker følsomheten, noe som fører til at den kan variere noe fra prøve til prøve.

Beregningen av konsentrasjonene baserer seg på følgende prinsipper:

Relativ responsfaktor for komponent I (RRF_i) beregnes ved hjelp av en kvantifiseringsstandard. I kvantifiseringsstandard er det kjente mengder av ^{13}C og ^{12}C komponenter, hhv IS og komponent I. Arealet av IS og komponent I leses av i kromatogrammet. RRF_i blir beregnet som vist i ligning 3.

$$RRF_i = \frac{\text{Mengde}_{ISTD} * \text{Areal}_i}{\text{Mengde}_i * \text{Areal}_{ISTD}} \quad (3)$$

RRF_i : Relativ responsfaktor for komponent I (analytt)

Mengde_{ISTD} : Konsentrasjon av internstandard * volum injisert

Mengde_i : Konsentrasjon av komponent i * volum injisert

Areal_i : Areal av komponent I

Areal_{ISTD} : Areal av internstandard

Mengde analytt i prøven blir beregnet med RRF_i og kjent mengde internstandard. Arealet for IS og komponent I leses av i kromatogrammet. Mengde komponent beregnes som vist i ligning 4.

$$Mengde_i = \frac{Mengde_{ISTD} * Areal_i}{RRF_i * Areal_{ISTD}} \quad (4)$$

$Mengde_i$: Mengde komponent i prøve

$Mengde_{ISTD}$: Konsentrasjon av internstandard * volum tilsatt

$Areal_i$: Areal av komponent I

RRF_i : Relativ responsfaktor for komponent I

$Areal_{ISTD}$: Areal av internternstandard

Relativ responsfaktor for gjenvinningsstandard (RRF_g) blir beregnet med kjent mengde IS og kjent mengde gjenvinningsstandard i kvantifiseringsstandarden. Arealet for IS og komponent I leses av i kromatogrammet. RRF_g beregnes som vist i ligning 5.

$$RRF_g = \frac{Mengde_{GSTD} * Areal_{ISTD}}{Areal_{ISTD} * Areal_{GSTD}} \quad (5)$$

$Mengde_{ISTD}$: Konsentrasjon av internstandard * volum tilsatt

$Mengde_{GSTD}$: Konsentrasjon av gjenvinningsstandard * volum tilsatt

$Areal_{ISTD}$: Areal av internternstandard

RRF_i : Relativ responsfaktor for komponent i

$Areal_{GSTD}$: Areal av gjenvinningsstandard

Gjenvinning av IS i prøven i prosent beregnes med RRF_g og kjente mengder IS og gjenvinningstandard. Arealet for IS og gjenvinningsstandard leses av i kromatogrammet. Gjenvinning av IS beregnes som vist i ligning 6.

$$Gjenv. (\%)_{ISTD} = \frac{Mengde_{GSTD} * Areal_{ISTD} * 100}{RRF_g * Mengde_{ISTD} * Areal_{GSTD}} \quad (6)$$

Mengde_{ISTD}: Konsentrasjon av internstandard * volum tilsatt

Mengde_{GSTD}: Konsentrasjon av gjenvinningsstandard * volum tilsatt

Areal_{ISTD}: Areal av internternstandard

Areal_{GSTD}: Areal av gjenvinningsstandard

Når det gjelder spikeforsøket så ble det også beregnet en gjenfinning, som da er definert som gjenfinning av tilsatt mengde analytt (¹²C) i prøven etter opparbeidelse og analyse. Så gjenfinning er da en beregning av mengde komponent tilsatt i prøven før prøveoppbeidning og mengde komponent beregnet i prøven etter analyse. Gjenfinning beregnes med ligning 7 og oppgis i prosent.

$$Gjenfinning(\%) = \frac{\text{mengde funnet}}{\text{mengde tilsatt}} * 100 \quad (7)$$

3. MATERIALER OG METODER

Utstyret benyttet i dette forsøket kan sees i tabell 2. I tillegg til det som er nevnt i tabellen ble det benyttet vanlig laboratorieutstyr. Alt gassutstyr benyttet i dette forsøket var av Schott Duran kvalitet eller tilsvarende og ble på forhånd glødet ved 450 °C i 6 timer. Kjemikalierne benyttet i dette forsøket kan sees i tabell 3 og standardløsningene kan sees i tabell 4.

Tabell 2. Oversikt over utstyret benyttet i forsøket, med produsent.

UTSTRYSLISTE	
UTSTYR	Produsent
Industristøvsuger	Nilfisk GM 80P
Filterhus	KTM AB
Filter	KTM AB
Ultralydbad	VWR Ultrasonic Cleaner
Inndamper	TurboVap® 500 Concentration Workstation
Nitrogeninndamper	Air Liquide
Vakmaster	Supelco Visiprep™ DL
Pumpe til vakmaster	KnF LAB N86KT.18
Supelclean™ EZ-POP NP	Supelco
Supelclean™ ENVI-Florisil® SPE Tube	Supelco
Supelclean™ LC-Si SPE Tube	Supelco
GCQTOF	Agilent 7890B GC
GCMS Sektorinstrument	Agilent 6890N GC
Analysevekt	Mettler Toledo Excellence
Wirlmixer	
Renset bomull	

Tabell 3. Oversikt over kjemikaliene benyttet i dette forsøket, med produsent.

KJEMIKALIELISTE			
KJEMIKALIER	Formel	g/mol	Levrandør
Heksan, Pestinorm®	C ₆ H ₁₄	86,18	VWR
Acetonitrile, LiChrosolv®	C ₂ H ₃ N	41,05	VWR
Aceton, Pestinorm®	C ₃ H ₆ O	58,08	VWR
Isooktan, Emsure®	C ₈ H ₁₈	114,22	VWR
Svovelsyre, Pestinorm®	H ₂ SO ₄	98,079	VWR
Dietyleter			Rathburn
Metanol	CH ₃ OH	32,04	Rathburn
Etylacetat, SupraSolv®	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	VWR
Natriumsulfat, EMSURE®	Na ₂ SO ₄	142,04	VWR
Silika gel 60	O ₂ Si	60,08	EMD Millipore Corporation
Nitrogengass	N ₂	1,25	Yara Praxair
HQ-vann			

Tabell 4. Oversikt over enkeltkjemikalier i standardløsningene benyttet i dette forsøket.

STANDARDER	
STANDARD	Produsent
Internstandard for nBFR:	Wellington
13C6 BTBPE	
13C6 HBB	
13C6 d17 EHTBB	
13C14 DBDPE	
13C6 PBBZ	
Internstandard for PCB:	CIL
13C PCB- 28	
13C PCB- 52	
13C PCB- 101	
13C PCB- 105	
13C PCB- 114	
13C PCB- 118	
13C PCB- 123	
13C PCB- 138	
13C PCB- 153	
13C PCB- 156	
13C PCB- 157	
13C PCB- 167	
13C PCB- 180	
13C PCB- 189	
13C PCB- 209	
Internstandard for PBDE:	CIL
13C PBDE- 28	
13C PBDE- 47	
13C PBDE- 99	
13C PBDE- 153	
13C PBDE- 183	
13C PBDE- 197	
13C PBDE- 206	
13C PBDE- 209	
Internstandard for CP:	CIL
13C10 Hexachlorodecane	
13C12 Octachlorodecane	
13C10 Dechlorane Plus syn	

STANDARDER

STANDARD	Produsent
12C nBFR spikemix:	Wellington
Tetrabromophtalic anhydride .TBPA	
1,2-bis-(2,4,6-tribromophenoxy)ethane , BTBPE	
Tetrabromobisphenol A bis(2,3-dibromopropyl ether)	
Hexabromobenzene	
a/b-TBECH	
g/d-TBECH	
Decabromodiphenyl ethane, DBDPE	
2-ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabromobenzoate , EHTBB	
Pentabromoethylbenzene, PBEB	
2,3-dibromopropyl-2,4,6-tribromophenyl ether DPTE	
Pentabromotoluene , PBT	
Allyl 2,4,6-tribromophenyl ether, ATE	
2-bromoallyl-2,4,6-tribromophenyl ether, BATE	
12C PCB spikemix:	CIL
12C PCB- 18	
12C PCB- 28	
12C PCB- 31	
12C PCB- 33	
12C PCB- 37	
12C PCB- 47	
12C PCB- 52	
12C PCB- 66	
12C PCB- 74	
12C PCB- 99	
12C PCB- 101	
12C PCB- 105	
12C PCB- 114	
12C PCB- 118	
12C PCB- 122	
12C PCB- 123	
12C PCB- 128	
12C PCB- 138	
12C PCB- 141	
12C PCB- 149	
12C PCB- 153	
12C PCB- 156	
12C PCB- 157	

STANDARDER	
STANDARD	Produsent
12C PCB- 167	
12C PCB- 170	
12C PCB- 180	
12C PCB- 183	
12C PCB- 187	
12C PCB- 194	
12C PCB- 206	
12C PCB- 209	
Gjenvinningsstandard:	CIL
1,2,3,4 TCN	

3.1 Prosedyre

I dette kapittelet er prosedyren for forsøket beskrevet.

3.1.1 Prøvetaking

Prøvetaking av husstøv ble utført ved at det ble samlet inn 10 støvprøver fra private hus og kontorbygninger. Prøvene ble samlet inn i perioden januar og februar 2019 på Eidsvoll og i Oslo området. Prøvene besto av støv fra 4 kontorer, 2 stuer, 1 barnerom og 1 barnehage samt 2 ukjente støv prøver fra forskjellige hus. Det ble oppsamlet støv fra gulv og overflater. De ulike støvprøvenes detaljer kan ses i tabell 5.

Tabell 5 viser en oversikt og informasjon over de forskjellige støvprøvene

Oversikt av Prøvene				
	Informasjon av støvprøvene			
ID		Vekt (g)	Areal (kvm)	Merknad
Hus 1	Barnerom	1,50	2	Mye plastleker
Hus 2	Stue	0,17	4	
Hus 3	Barnehage	1,43	2	Observerte glitter og sand i prøven
Hus 4	Stue	1,10	1	
Hus 5	Kontor	0,16	0,6	
Hus 6	kontor	0,12	0,5	Mye elektronikk
Hus 7	Kontor	0,35	0,8	Mye elektronikk
Hus 8	Kontor	0,36	1	
Hus 9	Hus	0,20	ukjent	
Hus 10	Hus	0,26	ukjent	

For at prøvene skulle bli tatt under tilnærmet like forhold, så var ikke rommene det ble tatt prøver av vasket eller støvsugd de 7 siste dagene før prøvetaking. Støvet ble oppsamlet på et cellulosefilter ved bruk av en industriell støvsuger, som var utstyrt med et spesielt forensisk munnstykke med enveisfilterhus som vist i figur 11. Et forhåndsveid cellulosefilter ble plassert i filterhuset før prøvetaking. Etter prøvetaking opp ble det plassert et lokk på filterhuset og det ble pakket inn i aluminiumsfolie og plassert i separate plastikk poser for oppbevaring frem til prøveopparbeiding.



Figur 11. Prøvetakingsutstyr for prøvetaking av gulv støv i innendørs boligmiljø. Foto gjengitt med tillatelse av Pernilla Bohlin-Nizzetto ved NILU.

Sammen med prøvene så ble det også inkludert feltblinder. Feltblinder ble innsamlet ved at cellulosefilteret ble plassert i enveisfilterhuset og den industrielle støvsugeren ble slått på med filterhuset midt i rommet, pekende oppover. Disse ble behandlet så likt som mulig de faktiske prøvene ved at de ble pakket inn i to lag aluminium og individuell plastpose, transportert og oppbevart sammen med prøvene og opparbeidet på lik måte som prøvene.

Det ble også benyttet laboratorieblinder som kontroll mot kontaminering fra utstyr og omgivelser under prøveopparbeiding. Nye cellulosefilter ble pakket opp på laboratoriet og opparbeidet på lik måte som feltprøver og feltblinder.

3.1.2 Ekstraksjon

De forhåndsveide filtrene med støvprøve ble veid på nytt etter prøvetaking for å finne nøyaktig vekt på det oppsamlede støvet. Bilde av ett eksempel på en støvprøve kan sees i figur 12. Filter med støvprøven ble plassert i ett prøveglass og tilsatt 50:50 aceton og heksan til det dekket filteret. Prøvene ble tilsatt en løsning bestående av 100 μL av hver av de ^{13}C merkede internstandardene som kan sees i tabell 4 i kapittel 3. Prøveglasset ble dekket til med aluminiumsfolie under korken for å beskytte prøven.



Figur 12. Bilde av en støvprøve

Alle prøvene; blinder, spikede prøver og reelle prøver, ble ekstrahert på ultralydbad i 10 minutter og deretter overført til individuelle målekolber, og ekstraksjonen ble gjentatt 2 ganger. Den ferdig ekstraherte løsningen ble splittet i 3 deler med forhold 3:4:3. Denne splittingen kan ses i figur 1 i kapittel (1.2).

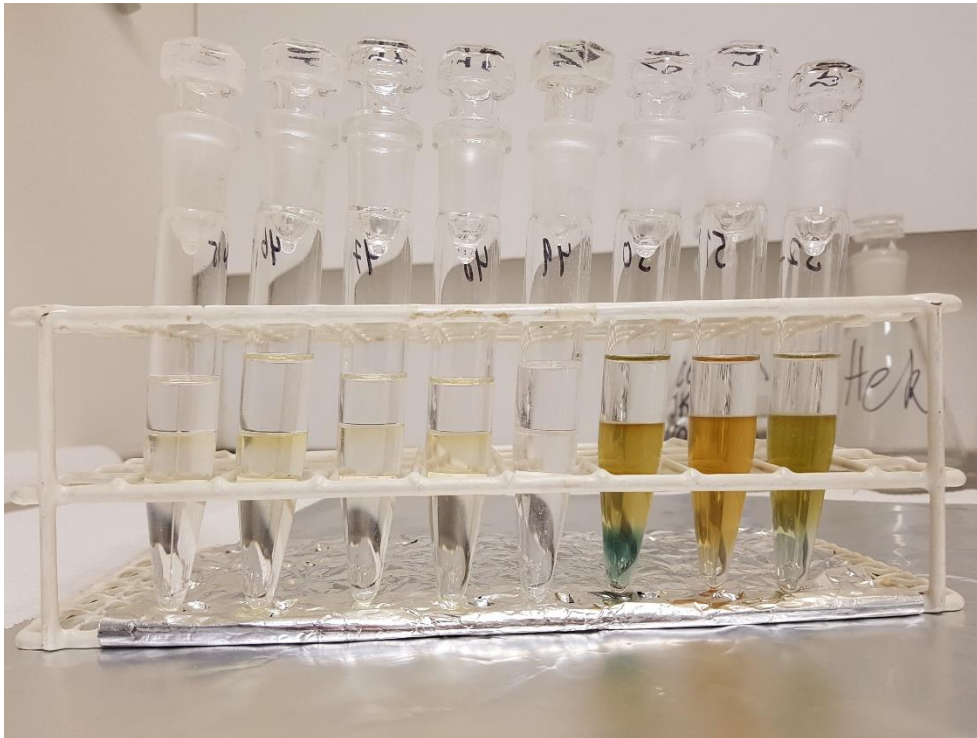
Alle alikvoter ble overført til inndamperglass for volumreduksjon, og dampet inn til 0,5 mL på TurboVap® før videre prøveopparbeiding, se figur 1 i kapittel 1.2. Under inndamping ble det gjennomført ett løsemiddelskift fra 50:50 aceton og heksan til heksan.

3.1.3 Prøveopparbeidelse

I dette kapitlet er de ulike prøveopparbeidelsesteknikkene beskrevet.

3.1.3.1 Metode A, referansem metode

For å fjerne uønskede, matrikskomponenter ble det utført ett syreskift med svovelsyre (H_2SO_4). Alikvotene som skulle opprenses ble overført fra inndamperglass til et sentrifugeglass. Inndamperglasset ble skylt med små mengder løsemiddel for å få med mest mulig av prøven, og overført til sentrifugeglasset hvor det ble volumjustert til 2 mL med å tilsette en pipette heksan. 4 mL svovelsyre ble tilsatt senterifugeglasset og dette ble blandet godt på wirlmixer. Løsningen ble oppbevart i ett mørkt skap i romtemperatur til oppnådd god separasjon. Eksempel på oppnådd god separasjon kan sees i figur 13. Den første runden ble oppbevart i 12 timer for å oppnå klart skille. Heksanfraksjonen ble overført til nytt sentrifugerør og tilsatt 4 mL ny svovelsyre. Ekstraksjonen ble gjentatt 3-4 ganger til oppnådd klart skille mellom svovelsyre og heksan. Etter endt rens med syre så ble prøven dampet inn til 0,5 mL.



Figur 13. Prøver tilsatt syre, bildeeksempel på separasjon.

Prøven var nå klar for ytterligere opprensing med en glasskolonne pakket med silika. En glasskolonne med 15 mm indre diameter ble tørrpakket med rensed bomull, 4 gram aktivert silika og toppet med natriumsulfat (Na_2SO_4) og kan sees i figur 14.

Kolonnen ble kondisjonert med 30 mL 10% eterheksan for å klargjøre kolonnen og gjøre den aktive overflaten til sorbenten større. Prøveekstraktet ble påført kolonnen før kolonnen med en pipette og prøven ble eluert med 30 mL 10% eterheksan.



Figur 14. Bilde av ferdig tørrpakket silikakromatografikolonne

3.1.3.2 Metode B og C

Rensing med EZ-POP SPE kolonne med tilbakeekstraksjon:

Etter endt ekstraksjon så ble alikvoten for metode B og C (se figur 1, kapittel 1.2) renses med en ferdigpakket SPE kolonne (Supelclean™ EZ-POP NP 2,5 g) montert på en vakmaster som dannet ett undertrykk med en påmontert pumpe. Kolonnen ble vasket ved at 15 mL aceton ble dratt igjennom med undertrykket for å fjerne mulige kilder til kontaminering. Kolonnen ble etterlatt med undertrykk for at løsemiddelet skulle fordampe. Kolonnen sto til det var oppnådd romtemperatur og den ikke lenger var nedkjølt fordi evaporisasjon av aceton er en endoterm reaksjon. Dette tok ca. 30 minutter. Deretter ble kolonnen kondisjonert med 10 mL acetonitril (ACN) for å klargjøre kolonnen og frigjøre aktive seter. Den inndampede

aliquoten ble påført kolonnen før den gikk tørr og deretter eluert med 10 mL ACN, før tilbakeekstraksjon.

Tilbakeekstraksjon fra ACN til heksan ble gjennomført, for å klargjøre prøven til videre opprensningsteg på florisil og LC-Silikakolonne (se figur 1 i kapittel 1.2). Det ble laget mettede løsninger av MilliQ-vann (MQ-vann) og heksan for bruk i tilbakeekstraksjon. Dette ble gjort for å opprettholde riktig volum under tilbakeekstraksjonen da løsningene ikke er 100% ikke-blandbare. Disse ble laget ved at 250 mL MQ-vann og heksan ble overført til hver sin 500 mL skilletrakt og tilsatt hhv. 50 mL heksan og ACN. Begge skilletraktene ble ristet i 3 minutter og etterlatt til klart skille var oppnådd.

Prøveløsningen fra foregående EZ-POP ekstraksjon ble overført til en skilletrakt og tilsatt 2 mL rensed MQ-vann. 10 mL rensed heksan ble overført til skilletrakten og dette ble ristet i ett minutt for så å stå til to klare faser. Heksan aliquoten ble overført til ett prøveglass og tilbakeekstraksjon ble gjentatt med ACN fasen og ny rensed heksan. Deretter ble prøven splittet i to deler med forhold 1:1 for videre opprensing med florisil og LC-silika. Begge aliquotene ble overført til inndamperglass for volumreduksjon og dampet inn til 0,5 mL på TurboVap®.

På prøvene fra hus 9 og 10 ble det tatt uttak etter tilbakeekstraksjon, uten videre prøveoppbevaring. På disse uttakene ble det gjennomført analyseforberedelser som vist i kapittel 3.1.4. Denne metoden blir fra nå av referert til som 2B.

Rensing med florisil SPE kolonne:

En ferdigpakket kolonne (Supelclean™ ENVI-Florisil® SPE Tubes 500 mg/3 mL) ble montert på vakmaster som vist i figur 15, og ble kondisjonert med 8 mL metanol, etterfulgt av 4 mL heksan ved undertrykk for å klargjøre kolonnen og frigjøre aktive seter. Prøven ble påsatt kolonnen før kolonnen gikk tørr og eluert med 5 mL heksan.



Figur 15. Bilde av ferdig montert ENVI-Florisil kolonne

Rensing med ferdigpakket LC-Silika SPE kolonne:

En ferdigpakket kolonne (Supelclean™ LC-Si SPE Tube 1 g/6 mL) ble montert på en vakmaster og påført 0,5 cm Na_2SO_4 . Kolonnen ble vasket med 6 mL aceton og tørket i ca. 40 min for å fordampe aceton, til oppnådd romtemperatur på kolonnen. Kolonnen ble kondisjonert med 6 mL heksan og påført den indampede prøven før kolonnen gikk tørr. Prøven ble eluert med 15 mL 10% eterheksan.

3.1.3.3 Metode D og E

Rensing med EZ-POP SPE kolonne uten tilbakeekstraksjon:

Vi brukte samme type EZ-POP kolonne som for metode B og C, en ferdigpakket kolonne (Supelclean™ EZ-POP NP 2,5 g) som ble montert på vakmaster og vasket med 15 mL aceton og tørket i ca. 30 min med undertrykk for å fordampe aceton, til oppnådd romtemperatur på kolonnen som i kapittel 3.1.3.2. Men for metode D og E ble det benyttet heksan og etylacetat som eluent. Først ble kolonnen kondisjonert med 19 mL heksan og påsatt den indampede prøven før kolonnen gikk tørr, og prøven ble eluert i to fraksjoner. Først med 10

mL heksan, etterfulgt av 5 mL etylacetat.

3.1.4 Analyseforberedelser

Alle de ferdig opparbeidede alikvotene fra metode 1, 2, 3 og 4 ble overført til inndamperglass og tilsatt 2 mL isooktan før de ble dampet inn til 0,5 mL på TurboVap®. Under inndamping ble det gjennomført løsemiddelskift til isooktan. Deretter ble prøvene overført til spissglass og dampet videre med skånsom nitrogeninndamping til sluttvolum 120 µL. Deretter ble det tilsatt 20 µL gjenvinningsstandard (PG). Til slutt ble det gjort uttak tilglass med ensert GC glass og er da klare for analyse.

3.1.5 Analyse

Analysen ble gjennomført av ingeniører og forskere på NILU. Analysebetingelsene for PCB kan sees i tabell 6, for PBDE og nBFR kan sees i tabell 7 og for CP kan sees i tabell 8.

Tabell 6. Analysebetingelser og temperaturprogram for PCB

ANALYSEBETINGELSER FOR PCB	
GCMS	Agilent 6890N GC
Sampler	HP 7683B/CTC analytics autosampler
Kolonne	SGE HP8 50 m, 0,22 mm, 0,25 µm film 8% Phenyl (equiv) Polycarborane-Siloxane Maks temperatur: 360/270 °C
Bæregass	Helium
Gasshastighet	1 mL/min
Injektorvolum	1 µL
Splittflow	0,1 mL/min
PTV injeksjonsprogram:	
Temperatur 1	50 °C
Tid 1	0,32 min
Ramp 1	300 °C/min
Temperatur 2	285 °C
Tid 2	3 min
Ramp 2	300 °C/min
Temperatur 3	310 °C
Tid 3	6 min
Ovntemperaturprogram:	
Temperatur 1	90 °C
Tid 1	2 min
Ramp 1	25 °C/min
Temperatur 2	170 °C
Tid 2	0 min
Ramp 2	3 °C/min
Temperatur 3	300 °C
Tid 3	3 min
Ramp 3	30 °C/min

Tabell 7. Analysebetingelser og temperaturprogram for PBDE og nBFR

ANALYSEBETINGELSER FOR PBDE OG N-BFR	
GCMS	Agilent 6890N GC
Sampler	HP 7683B/CTC analytics autosampler
Kolonne	RTX-1614 15m, 0,25mm, 0,10 µm film 5% diphenyl, 95% dimethyl polysiloxane Maks temperatur 360 °C
Bæregass	Helium
Gasshastighet	1,7 mL/min
Injektorvolum	1 µL
Splittflow	0,1 mL/min
PTV injeksjons program:	
Temperatur 1	50 °C
Tid 1	0,35 min
Ramp 1	250 °C/min
Temperatur 2	300 °C
Tid 2	25 min
Ovntemperaturprogram:	
Temperatur 1	100 °C
Tid 1	2,5 min
Ramp 1	13,2 °C/min
Temperatur 2	220 °C
Tid 2	0 min
Ramp 2	7 °C/min
Temperatur 3	280 °C
Tid 3	0 min
Ramp 3	50 °C/min

Tabell 8. Analysebetingelser og temperaturprogram for CP

ANALYSEBETINGELSER FOR CP	
GCQTOF	Agilent 7890B GC Kjørt i TOF modus
Kolonne	HP-5MS UI kolonne 2*15m, 0.25 mm, 0.25 µm film
Bæregass	Helium
Gasshastighet	1,2 i første 15 m og 1,4 mL/min i andre
Injektorvolum	1 µL
PTV injeksjons program:	
Temperatur 1	60 °C
Tid 1	0,35 min
Ramp 1	500 °C/min
Temperatur 2	320 °C
Tid 2	3 min
Ramp 2	10 °C/min
Temperatur 3	290 °C
Tid 3	5 min
Ovnstemperaturprogram:	
Temperatur 1	55 °C
Tid 1	2 min
Ramp 1	70 °C/min
Temperatur 2	200 °C
Tid 2	1 min
Ramp 2	10 °C/min
Temperatur 3	280 °C
Tid 3	1 min
Ramp 3	10 °C/min
Temperatur 4	310 °C
Tid 4	0 min
Ramp 4	70 °C/min
Temperatur 5	325 °C
Tid 5	10 min

4. RESULTAT

I denne oppgaven så ble det sammenlignet et utvalg prøveopparbeidingsteknikker for POPene PCB, CP, PBDE og nBFR med husstøv som matris (se kapittel 3). Metoden som anvendes i dag for denne type prøveopprensning, blir også brukt i dette forsøket som en referansemetode og refereres til som metode A. Denne metoden består av syrebehandling med H₂SO₄ og opprensning med en kolonne pakket med silika. Da noen av nBFR komponentene er forventet å være syrelabile, er det mistenkt at disse har dårligere gjenfinning i metode A. Det er dette som gir bakgrunnen for forsøket. Det er ønskelig å finne en opprensningsmetode som gir god gjenfinning for alle de utvalgte stoffgruppene. Informasjon gitt ved laboratoriet sier at komponentene Allyl-2,4,6-Tribromophenylether (ATE), 2-Ethylhexyl 2,3,4,5-tetrabromobenzoate (EHTBB) og bis(2-ethylhexyl) tetrabromophthalate (BEHTBP) forventes å være syrelabile.

Forsøket ble gjennomført ved at det ble tatt støvprøver fra 10 hus lokalisert på Eidsvoll og i Oslo området i perioden januar- februar 2019. Hver prøve ble splittet og opparbeidet med ulike metoder. Det ble også gjennomført spikeforsøk for nBFR og PCB. I dette kapittelet presenteres resultatet fra spikeforsøkene og de analyserte prøvene. Grunnet analysens kompleksitet og instrumentbegrensninger ble det gjort ett utvalg blant støvprøvene som ble analysert. Utvalget bestod av hus 1, 2, 7 og 10, se tabell 5 i kapittel (3.1.1).

Metodene som refereres til i dette kapittelet er:

- Metode A: Syreskift med H₂SO₄ og silikakolonne
- Metode B: EZ-POP med ACN som elueringsmiddel, tilbakeekstraksjon til heksan og rensing med florisilkolonne.
- Metode C: EZ-POP med ACN som elueringsmiddel, tilbakeekstraksjon til heksan og rensing med LC-Silika kolonne.
- Metode D: Fraksjon en av rensing med EZ-POP kolonne med heksan som elueringsmiddel
- Metode E: Fraksjon to av rensing med EZ-POP kolonne. Eluering med etylacetat etter eluering med heksan.

Metodene er beskrevet i kapittel 3.1. Metode E ble kun opparbeidet på støvprøven fra hus 10. På hus 10 ble det også gjennomført ett uttak til analyse etter tilbakeekstraksjon, før opprensning med florisil kolonne (metode B). Denne analysen refereres til som metode B2.

4.1 Resultat av blindprøver

Tabell 9-12 viser gjennomsnitt, standardavvik (std.avvik) og metode deteksjonsgrense (MDL) samt min-max av blindprøvene for utvalgte komponenter av PCB, PBDE, CP og nBFR. De

fremviste blindprøvene ble oppbevart, opparbeidet og analysert parallelt med Hus 1, 2, 3 og 10. Bakgrunnen for disse tallene er å finne i tabell 3.1 til 3.4 i bilag 3.

Gjenvinningene som gikk utenfor intervallet: 10-140 %, ble ekskludert fra datasettet, siden de ikke er representative for metoden. PBDE 153 i metode C var på 2 %, BTBPE metode C var på 5436 %, og følgelig ikke inkludert i beregning av gjennomsnitt, std.avvik og min-max.

Der verdiene lå under instrumentets LOD, ble instrumentet sin egen LOD benyttet. Der gjennomsnittet ble dominert av verdier under deteksjonsgrensen er disse tallene merket med fet tekst og «*» i tabell 10 og 12.

Tabell 9. Viser resultater fra en blindprøve fra de respektive metodene.

PCB					
		Snitt	Standardavvik	MDL	Min/Max
2,4,4'-TriCB	28	0,023	0,007	0,044	0,017-0,033
2,2',5,5'-TetCB	52	0,024	0,009	0,050	0,017-0,036
2,2',4,5,5'-PenCB	101	0,030	0,006	0,047	0,024-0,036
2,3',4,4',5'-PenCB	118	0,016	0,007	0,038	0,009-0,026
2,2',3,4,4',5'-HexCB	138	0,029	0,005	0,045	0,036-0,029
2,2',4,4',5,5'-HexCB	153	0,042	0,013	0,080	0,032-0,061
2,2',3,4,4',5,5'-HepCB	180	0,009	0,001	0,014	0,008-0,011

Tabell 10. Viser resultater fra en blindprøve fra de respektive metodene, dominert av verdier under deteksjonsgrensen er merket med fet tekst *.

PBDE					
		Snitt	Standardavvik	MDL	Min/Max
2,2',4,4'-TetBDE	47	0,027	0,009	0,054	0,018-0,036
2,2',4,4',5-PenBDE	99	0,011	0,005	0,026	0,006-0,016
2,2',4,4',6-PenBDE	100	0,004	0,003	0,012	0,001-0,007
2,2',4,4',5,5'-HexBDE	153	0,005	0,005	0,019	0,006-0,009
2,2',3,4,4',5,6-HepBDE	183	0,009	0,007	0,031	0,000-0,013
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonBDE	206	0,031	0,027	0,111	0,000-0,048
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonBDE	207	0,023	0,020	0,081	0,000-0,035
DecaBDE*	209	0,078	0,129	0,466	0,000-0,227

Tabell 11. Viser resultater fra to blindprøver fra de respektive metodene.

CP				
	Snitt	Standardavvik	MDL	Min/Max
SCCP	134	94	417	37-282
MCCP	135	120	496	20-383

Tabell 12. Viser resultater fra en blindprøve fra de respektive metodene, dominert av verdier under deteksjonsgrensen er merket med fet tekst og *.

nBFR				
	Snitt	Standardavvik	MDL	Max/Min
ATE (TBP-AE)*	0,005	0,004	0,016	0,001-0,008
a-TBECH	0,113	0,156	0,579	0,010-0,344
b-TBECH*	0,072	0,110	0,402	0,007-0,237
g/d-TBECH*	0,102	0,176	0,629	0,011-0,365
BATE*	0,006	0,005	0,022	0,000-0,012
PBT	0,012	0,013	0,050	0,000-0,024
PBEB	0,002	0,003	0,010	0,001-0,006
PBBZ*	0,013	0,012	0,049	0,000-0,026
HBB*	0,010	0,011	0,043	0,001-0,025
DPTE	0,020	0,020	0,079	0,001-0,043
EHTBB	0,062	0,069	0,269	0,000-0,154
BTBPE	0,169	0,330	1,158	0,000-0,663
BEHTBP	0,568	1,088	3,833	0,000-2,200
DBDPE	4,085	3,049	13,231	0,000-6,900

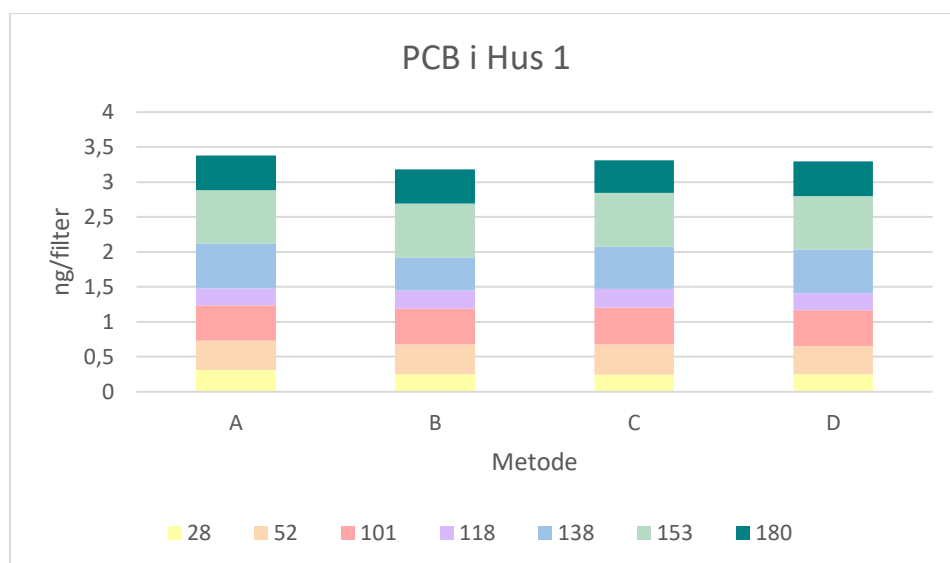
4.2 Resultat av PCB i spikede prøver og i støvprøver

Gjenfinningen til spikeforsøket av utvalgte 7 PCB, PCB 28, -52, -101, -118, -138, -153 og -180 (teori om PCB 7 kan sees i kapittel 2.1.2) og vises i tabell 13. Tabellen viser en oversikt over hvor mye av ¹²C komponentene som ble tilsatt som spikemix, ble funnet igjen under analyse og representerer ikke gjenvinningen av internstandard, som kan sees i tabell 2.2 i bilag 2. Gjenfinningen er oppgitt i prosent, for de forskjellige metodene. Alle PCB kognerene viser tilfredsstillende resultater med en gjenvinnings som varierer mellom 75-103 %.

Tabell 13. Gjenfinning for ulike komponenter av PCB i metode A, B, B2, C og D ett spikeforsøk.

PCB Spikeprøve						
Komponent		Gjenfinning av komponenter i tilsatt spikemix i %				
		A	B	B2	C	D
2,4,4'-TriCB	28	103	77	77	75	77
2,2',5,5'-TetCB	52	100	102	99	98	96
2,2',4,5,5'-PenCB	101	93	99	97	97	98
2,3',4,4',5'-PenCB	118	93	100	96	97	97
2,2',3,4,4',5'-HexCB	138	96	99	98	97	97
2,2',4,4',5,5'-HexCB	153	97	98	98	97	98
2,2',3,4,4',5,5'-HepCB	180	98	100	97	98	95

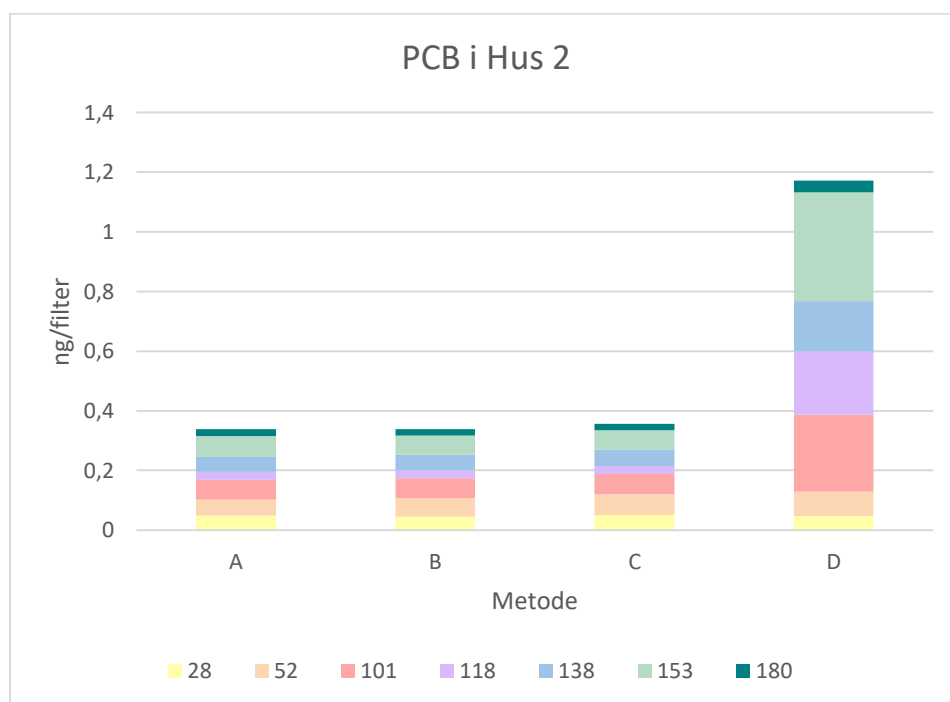
Figur 16-19 viser konsentrasjonen for 7 PCBer i støvprøver fra hhv hus 1, 2, 7, 10 for hver av metodene (se figur 1, kapitel 1.2). Figurene er beregnet med konsentrasjoner som kan sees i tabell 1.6 og tabell 1.7 i bilag 1. Som vist i figur 16 fra hus 1 så er det tilnærmet like resultater for de ulike metodene med laveste konsentrasjon Σ_7 PCB var på 3,18 ng/filter for metode B og høyest konsentrasjon Σ_7 PCB var på 3,38 ng/filter i metode A. Som eksempel på enkelt PCB komponenter viser konsentrasjonen av PCB 28 variasjon mellom laveste konsentrasjon på 0,25 ng/filter i metode C til høyeste konsentrasjon på 0,32 ng/filter i metode A. PCB 138 viste høyest variasjon for de utvalgte PCB komponentene i hus 1 med minste verdi 0,48 ng/filter i metode B og største verdi 0,64 ng/filter i metode A.



Figur 16. Oversikt over PCB-7 for de forskjellige metodene benyttet i forsøket, funnet med de ulike metodene i støvprøven fra hus 1.

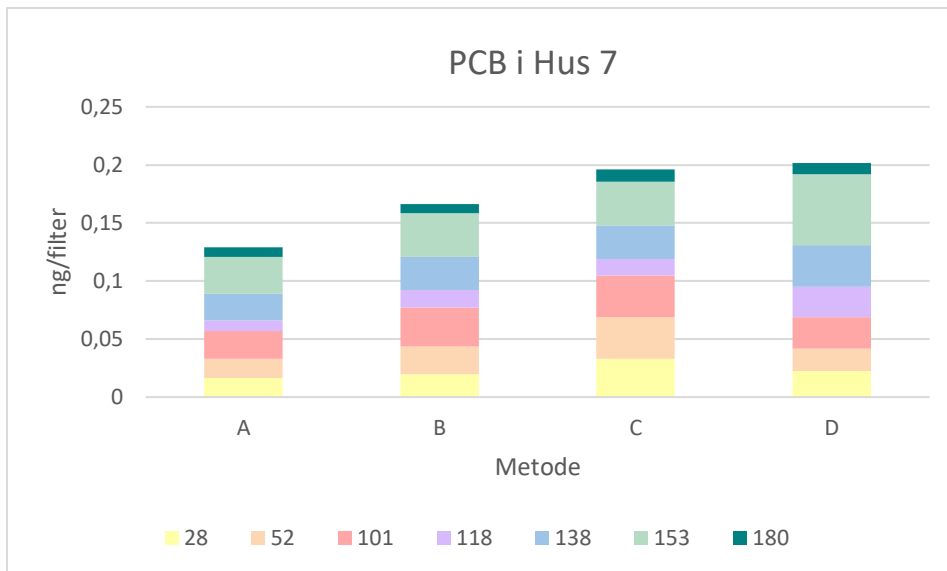
Figur 17 med prøve hentet fra hus 2 viser lave konsentrasjoner av PCB, og var på deteksjonsgrensenivå (se tabell 9 i kapittel 4.1) for metode A, B og C. Blant de tre metodene så viser metode C høyest konsentrasjon med Σ_7 PCB på 0,36 ng/filter, som da er omtrent dobbelt så mye som Σ_7 PCB i blindprøve 0,17 ng/filter. De utvalgte komponentene viser konsentrasjoner mellom 0,02 ng/filter for PCB 180 i metode C og 0,07 ng/filter for PCB 52 i metode C.

For metode D viser flere komponenter høyere konsentrasjoner enn de andre metodene for samme prøve. Σ_7 PCB for metode D er på 1,17 ng/filter. PCB 153 har konsentrasjon på 0,37 ng/filter i metode D. Dette er over 400% økning fra metode A, B og C som har konsentrasjoner mellom 0,06 ng/filter og 0,07 ng /filter.



Figur 17. Oversikt over PCB-7 for de forskjellige metodene benyttet i forsøket, funnet med de ulike metodene i støvprøven fra hus 2.

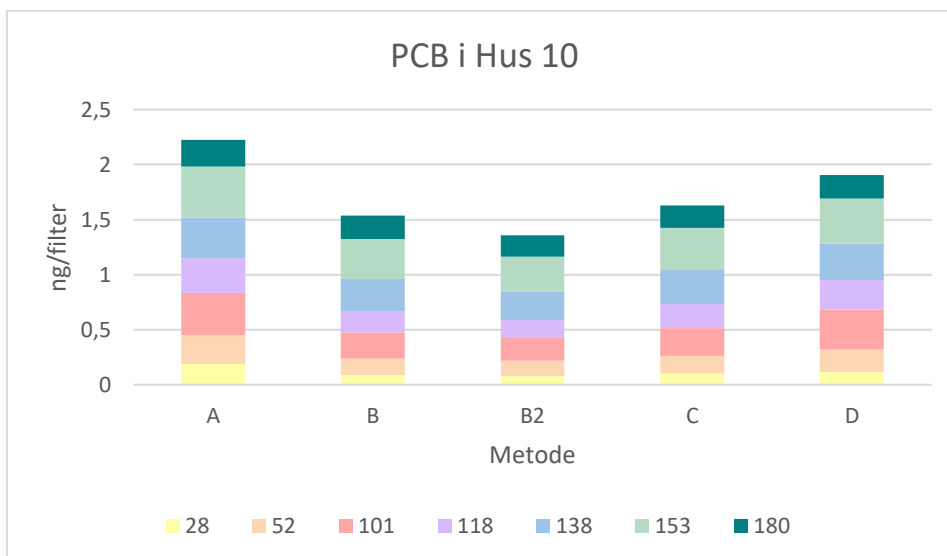
Figur 18 med prøven fra hus 7 ble det observert jevne konsentrasjoner fra de ulike metodene, men også her med lave konsentrasjoner som går mot deteksjonsgrensen. Den laveste summen av Σ_7 PCB ble observert i metode A med 0,13 ng/filter. Dette ligger under Σ_7 PCB for blindprøve på 0,17 ng /filter og kan anses som bakgrunnsstøy. Høyeste summen av de utvalgte PCB for hus 7 ble observert i metode D med Σ_7 PCB på 0,20 ng/filter. Denne verdien ligger 0,03 ng/filter over summen fra blindprøven og kan anses som bakgrunnsstøy.



Figur 18. Oversikt over PCB-7 for de forskjellige metodene benyttet i forsøket, funnet med de ulike metodene i støvprøven fra hus 7.

Figur 19 som med prøven fra hus 10 viser høyest konsentrasjoner for metode A med Σ_7 PCB på 2,22 ng/filter. Laveste konsentrasjoner ble observert i metode B2 med Σ_7 PCB på 1,36 ng/filter. For resterende metoder varierer Σ_7 PCB mellom 1,54 ng/filter i metode B og 1,90 ng/filter i metode D.

Det ble observert over dobbelt så mye PCB 118 i metode A, enn i metode B2, med hhv konsentrasjon på 0,31 ng/filter og 0,15 ng/filter.



Figur 19. Oversikt over PCB-7 for de forskjellige metodene benyttet i forsøket, funnet med de ulike metodene i støvprøven fra hus 10.

4.3 Resultat av PBDE i støvprøver

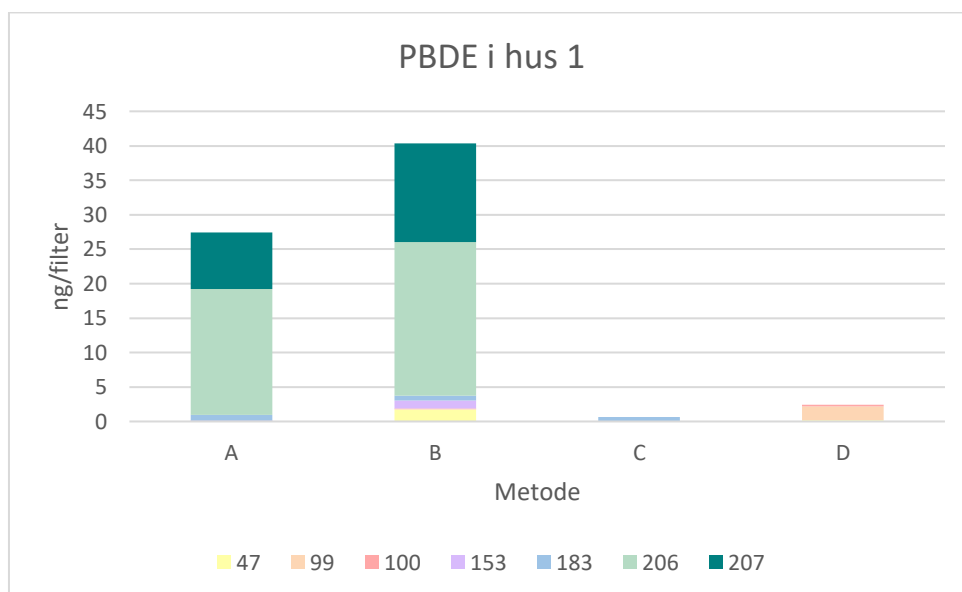
Figur 20-26 viser konsentrasjonen fra utvalgte PBDE i prøvene fra hus 1, 2, 7 og 10 for de gjennomførte metodene. Figurene er beregnet med konsentrasjoner som kan sees i tabell 1.1 og tabell 1.2 i bilag 1. På prøven fra hus 1 og 7 ble det observert noe matrikseffekter da prøvene ikke var rene nok, som bidro til vanskeligheter med kvantifiseringen, spesielt ved metode C og D.

Konsentrasjonen av PBDE 47, 99, 100, 153, 183, 206 og 207, med og uten 209 er vist i separate figurer. Dette er for å gi et bedre bilde av nivåene av de ulike PBDEene, da det er cirka 10 ganger mer av PBDE 209 enn de resterende PBDEene summert.

Prøven fra hus 1 mangler flere komponenter da disse ikke har ble kvantifisert grunnet matrikseffekter eller ligger under deteksjonsgrensen. Komponentene dette gjelder er PBDE 47 for metode A, PBDE 47, 99, 100, 153, 206 og 207 for metode C, PBDE 153, 183, 206 og 207 for metode D, samt alle PBDE 209.

Resultatene av de kvantifiserte PBDEene kan sees i figur 20. Σ PBDE for metode A ble beregnet til 27,39 ng/filter, tilsvarende ble Σ PBDE for metode B beregnet til 40,35 ng/filter. Summen av PBDE i metode A er dermed 12,96 ng/filter lavere enn for metode B. Men i metode A ble ikke PBDE 47 kvantifisert, noe som bidrar til skillet mellom metodene.

Konsentrasjonen av PBDE 206 og 207 er begge høyere i metode B enn i metode A, med hhv 22,30 ng/filter og 14,30 ng/filter i metode B. De samme komponentene har konsentrasjon 18,30 ng/filter og 8,13 ng/filter i metode A

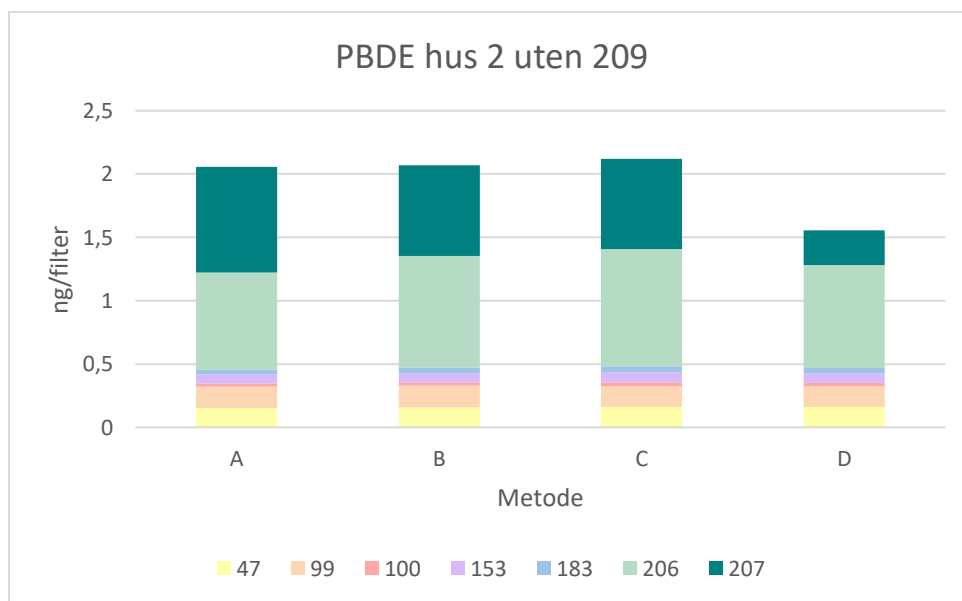


Figur 20. Oversikt over PBDE for de forskjellige metodene benyttet i forsøket, funnet med de ulike metodene i støvprøven fra hus 1.

For prøven fra hus 2 mangler PBDE 209 i metode D da den ikke lot seg kvantifisere. Resultatene av de kvantifiserte prøvene kan sees i figur 21. Konsentrasjonen av PBDE i metode A, B og C i hus 2 er tilnærmet lik med variasjon mellom Σ PBDE på 2,06 ng/filter for metode A og Σ PBDE på 2,12 ng/filter for metode C. Metode D gir noe lavere konsentrasjon med Σ PBDE på 1,55 ng/filter.

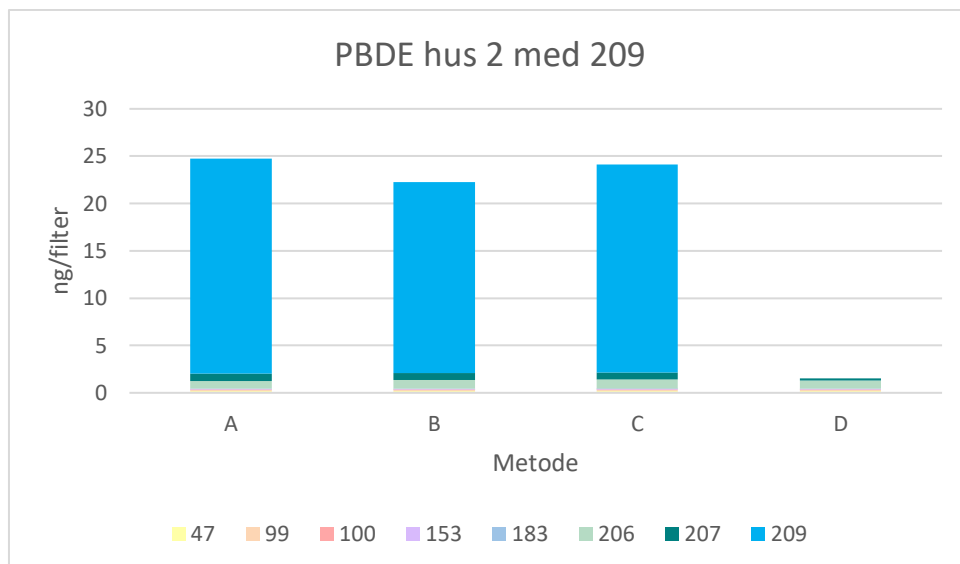
På metode det er det kun PBDE 207 som er nevneverdig lavere enn metode A, B og C. Konsentrasjonen av PBDE 207 er 0,27 ng/filter i metode D, mot 0,83 ng/filter, 0,72 ng/filter og 0,71 ng/filter i hhv. metode A, B og C.

Resterende PBDE er tilnærmet lik for alle metodene. F.eks. PBDE 99 varierer fra minste konsentrasjon 0,16 ng/filter i metode C og høyest konsentrasjon 0,17 ng/filter i metode B.



Figur 21. Oversikt over PBDE uten 209 for de forskjellige metodene benyttet i forsøket, funnet med de ulike metodene i støvprøven fra hus 2.

Figur 22 viser resultatet av PBDE inkludert PBDE 209. Resultatet viser at PBDE 209 har liten variasjon og ligger mellom lavest konsentrasjon 20,2 ng/filter i metode B og høyest konsentrasjon 22,7 ng/filter i metode A. Det kommer tydelig frem at PBDE 209 er en dominerende komponent i støvprøvene.

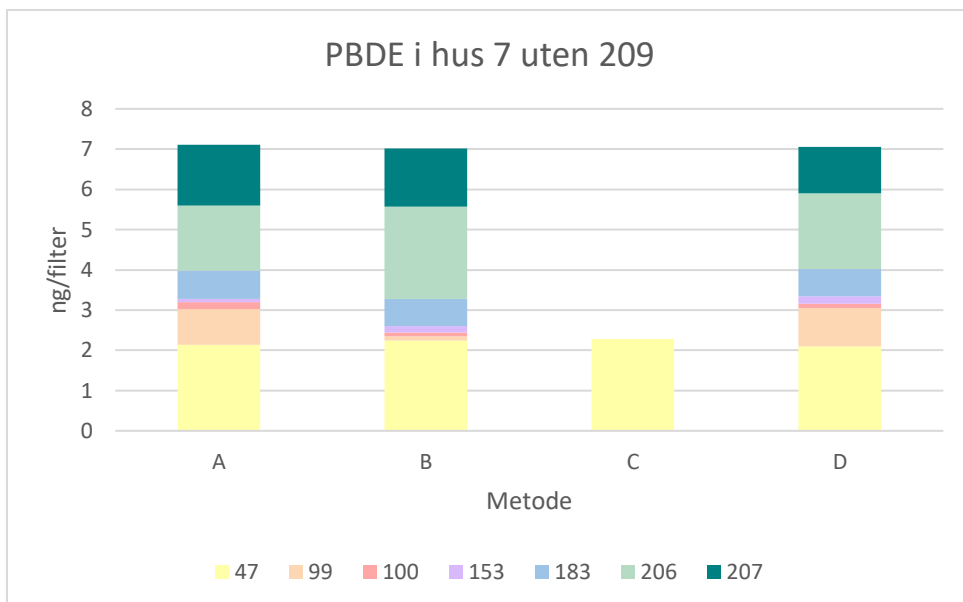


Figur 22. Oversikt over PBDE med 209 for de forskjellige metodene benyttet i forsøket, funnet med de ulike metodene i støvprøven fra hus 2.

For prøven fra hus 7 mangler PBDE 99, 100, 153, 183, 206, 207 og 209 i metode C da de ikke lot seg kvantifisere grunnet matrikkkomponenter. Illustrasjon av de kvantifiserte resultatene kan sees i figur 23. Summen av PBDE i metode A, B og C var tilnærmet likt med konsentrasjon Σ PBDE 7,11 ng/filter for metode A, Σ PBDE 7,01 ng/filter for metode B og Σ PBDE 7,06 ng/filter for metode D.

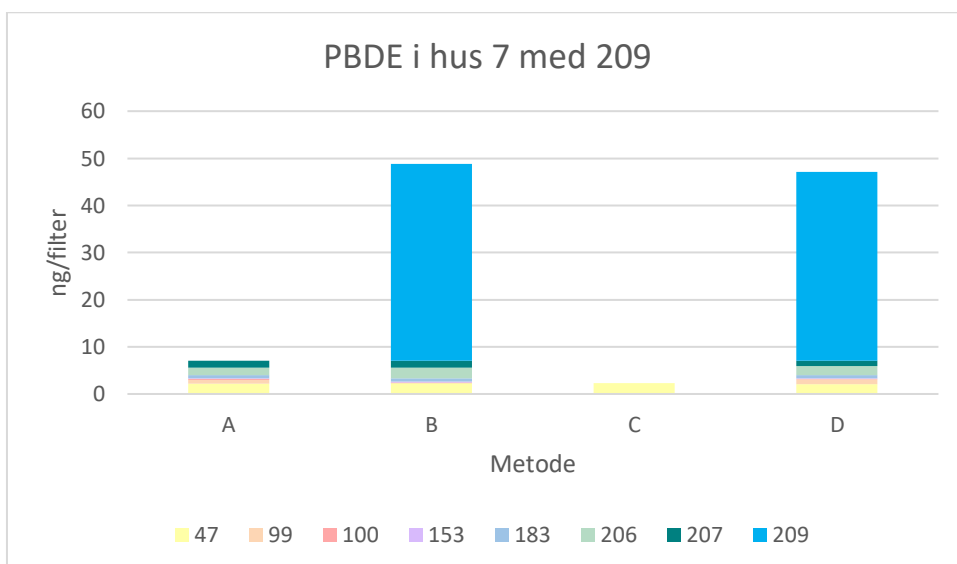
PBDE 99 viser lavere konsentrasjon i metode B med 0,11 ng/filter, mot 0,89 ng/filter i metode A og 0,96 ng/filter i metode D. PBDE 206 viser motsatt mønster med konsentrasjon 2,29 ng/filter i metode B, mot 1,62 ng/filter i metode A og 1,88 ng/filter i metode D.

PBDE 47 som er den eneste komponenten kvantifisert for alle metodene i prøven fra hus 7 viser ingen store avvik og varierer fra minste konsentrasjon på 2,10 ng/filter i metode D til høyeste konsentrasjon på 2,28 i metode C.



Figur 23. Oversikt over PBDE uten 209 for de forskjellige metodene benyttet i forsøket, funnet med de ulike metodene i støvprøven fra hus 7.

Figur 24 viser konsentrasjon av PBDE i hus 7 med PBDE 209. Også her er den dominerende sammenlignet med de andre PBDEene, men konsentrasjon 40,1 ng/filter i metode D og konsentrasjon 41,8 ng/filter i metode B.



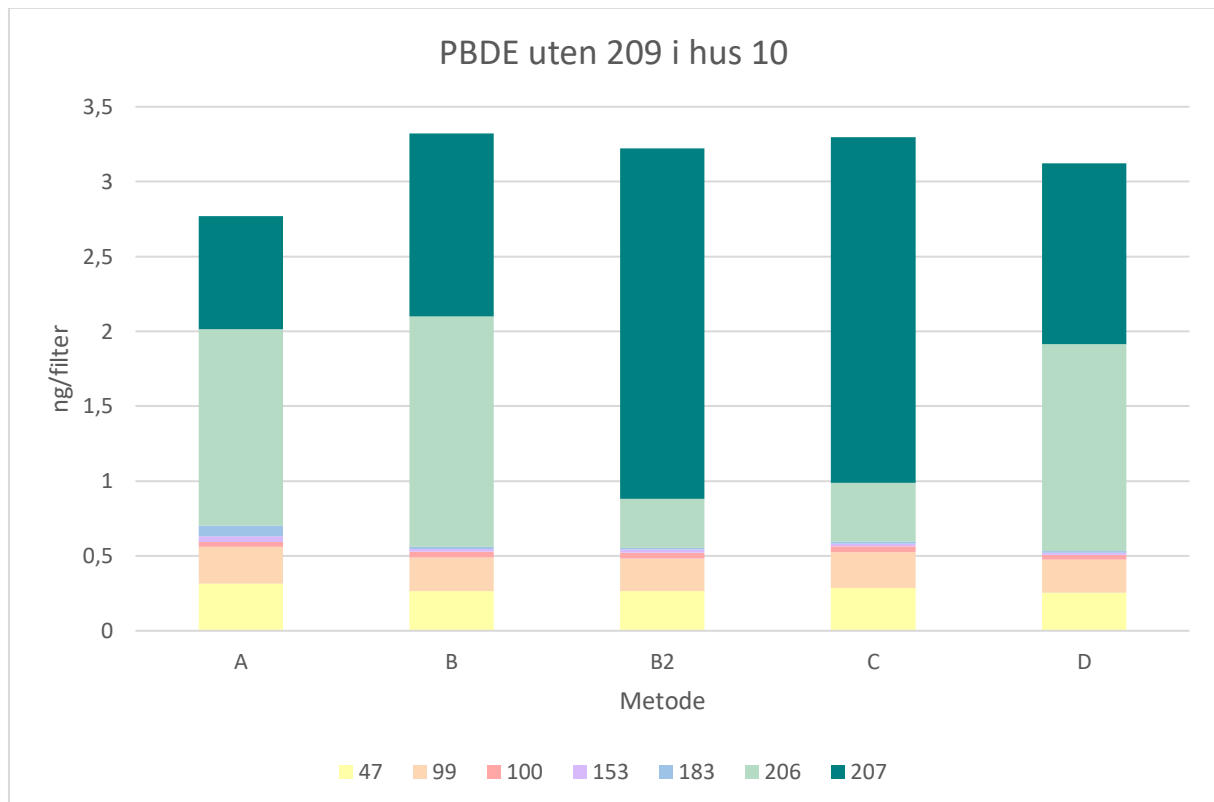
Figur 24. Oversikt over PBDE med 209 for de forskjellige metodene benyttet i forsøket, funnet med de ulike metodene i støvprøven fra hus 7.

Resultatene for PBDE fra hus 10 uten PBDE 209 er vist i figur 25. Her kommer det frem noe variasjon i konsentrasjon av de forskjellige PBDEene, med uten klare metodesammenhenger. Konsentrasjonen av PBDE varierer fra laveste Σ PBDE på 2,78 i metode A, til høyest Σ PBDE på 3,32 i metode B.

I metode B og C er inneholdt av PBDE 207, hhv. 2,34 ng/filter og 2,31 ng/filter. Konsentrasjonen av PBDE 207 i metode A, B og D ble bestemt til hhv. 0,76 ng/filter, 1,22

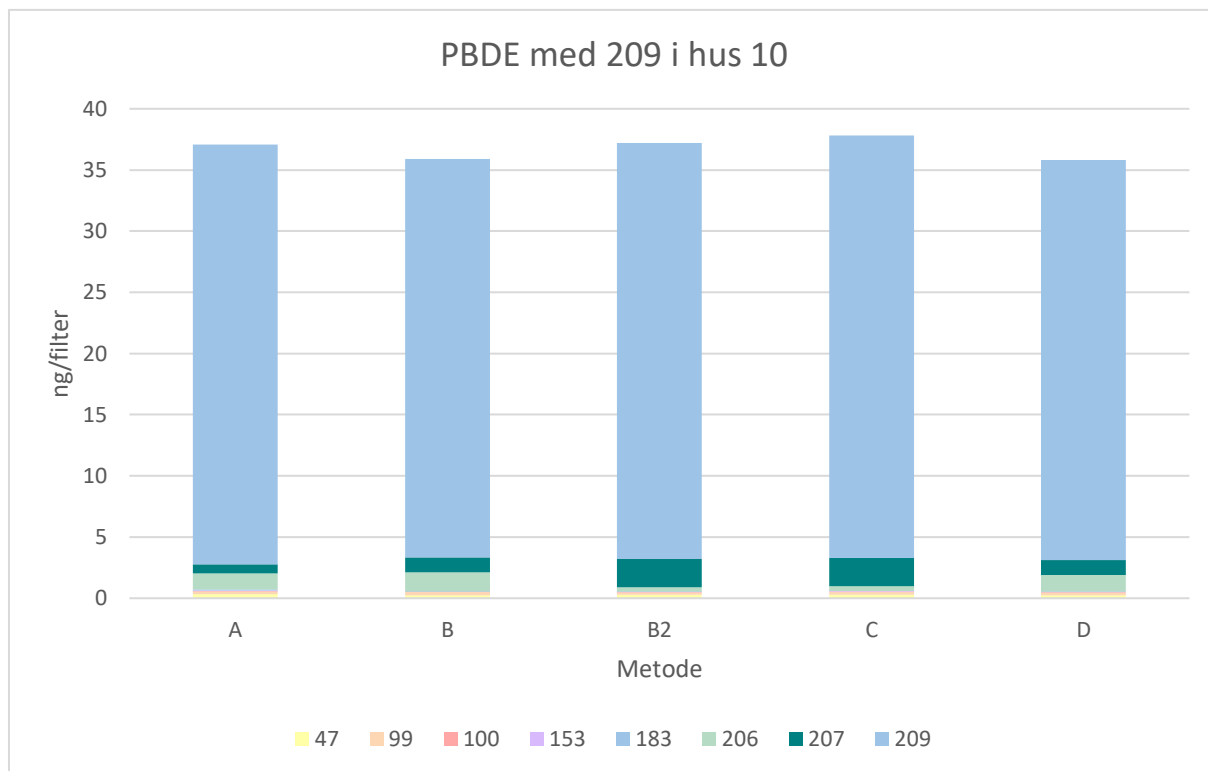
ng/filter og 1,21 ng/filter. Cirka 1 ng/filter mindre enn for metode B2 og C. For PBDE 206 er det motsatt, konsentrasjonen av denne komponenten for metode A, B og C er hhv. 1,3 ng/filter, 1,54 ng/filter og 1,38 ng/filter. For metode B2 og C er konsentrasjonen av PBDE 206 cirka 1 ng/filter høyere med hhv. 0,33 ng/filter og 0,39 ng/filter.

De resterende komponentene viser konsentrasjon uten store avvik. F.eks. PBDE 47 varierer mellom 0,26 ng/filter i metode D og 0,31 ng/filter i metode A.



Figur 25 illustrasjon av summen av ett utvalg PBDE, uten PBDE 209, for de forskjellige metodene benyttet i forsøket, funnet med de ulike metodene i støvprøven fra hus 10.

Figur 26 viser resultater av PBDE fra hus 10, hvor PBDE 209 er inkludert. Her er igjen konsentrasjonen av PBDE 209 tilnærmet lik for de forskjellige metodene og varierer mellom 32,6 ng/filter i metode B og 34,5 ng/filter i metode C.



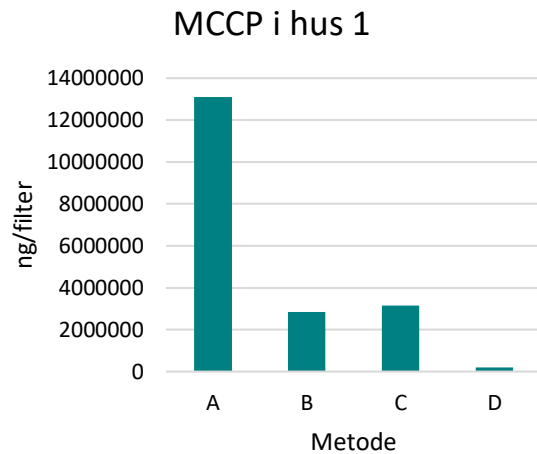
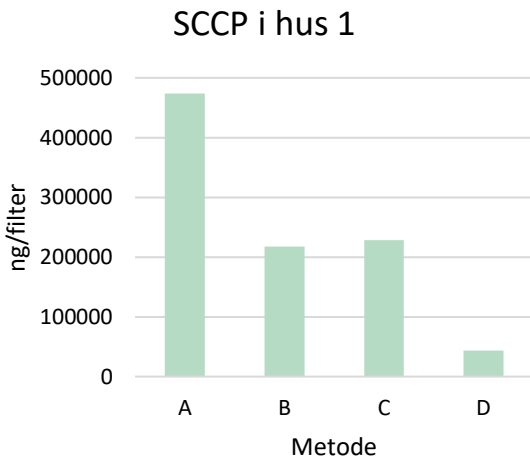
Figur 26. illustrasjon av summen av ett utvalg PBDE, med PBDE 209, for de forskjellige metodene benyttet i forsøket, funnet med de ulike metodene i støvprøven fra hus 10.

4.4 Resultat av CP i støvprøver

Konsentrasjonene for SCCP og MCCP i de ulike metode fra prøvene hentet fra hus 1, 2, 7 og 10 er vist i hhv. figur 27-30. Figurene er beregnet med konsentrasjoner som kan sees i tabell 1.8 i bilag 1. Verdiene i figurene illustrerer alle SCCP og MCCP observert i prøvene sammenlagt og fordelt på de ulike metodene.

I prøven fra hus 1 vist i figur 27 er konsentrasjonen av både SCCP og MCCP høyere i metode A, enn i metode B, C og D. For SCCP er konsentrasjonen $4,7 \cdot 10^5$ ng/filter i metode A. Den høyeste konsentrasjonen av SCCP i de resterende metodene er $2,3 \cdot 10^5$ ng/filter i metode C. Dette er under 50% av konsentrasjonen for metode A.

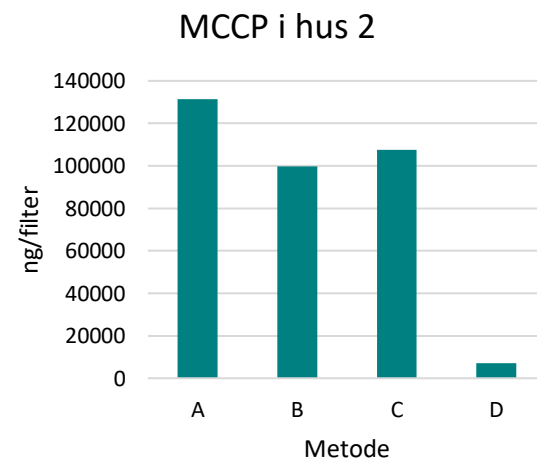
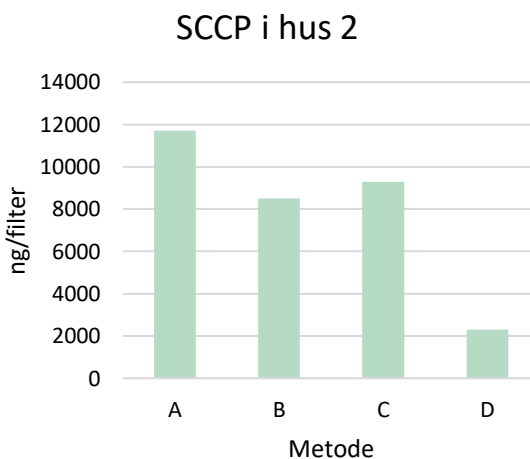
Tilsvarende viser høyeste konsentrasjonen av MCCP $1,3 \cdot 10^7$ ng/filter i metode A og $3,2 \cdot 10^6$ ng/filter som nest høyest konsentrasjon i metode C. For metode C så er konsentrasjonen av MCCP 75% lavere enn metode A. Metode D viser lavest konsentrasjon i SCCP og MCCP med hhv. $4,3 \cdot 10^4$ ng/filter og $1,9 \cdot 10^5$ ng/filter.



Figur 27 Alle SCCP og MCCP i hus 1, fordelt på de ulike metodene.

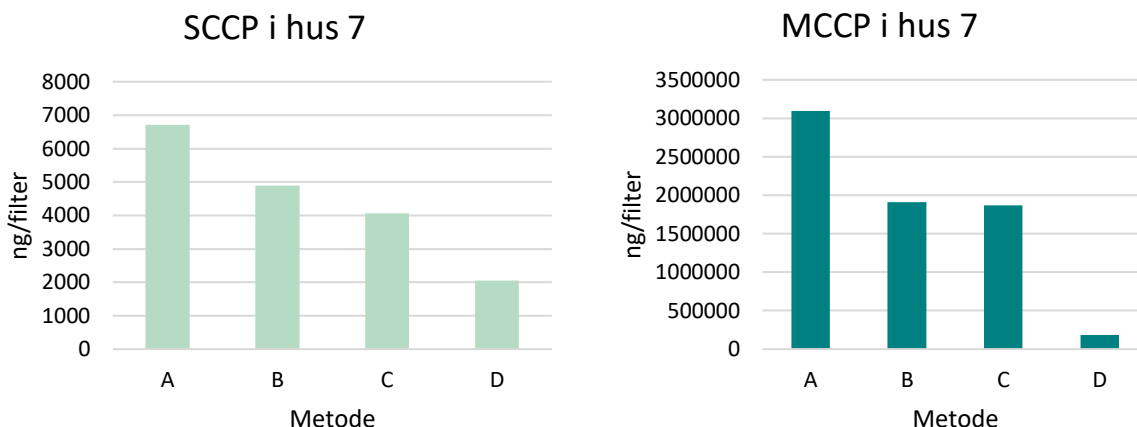
SCCP i hus 2, vist i figur 28 har høyest konsentrasjon i metode A med $1,2 \cdot 10^4$ ng/filter og lavest konsentrasjon i metode D med 2310 ng/filter. Metode B og C viste konsentrasjoner på hhv 8513 ng/filter og 9296 ng/filter.

MCCP i hus 2 vist i figur 28 har høyest konsentrasjon i metode A med $1,3 \cdot 10^5$ ng/filter og lavest konsentrasjon i metode D med 7127 ng/filter. Metode B og C viste konsentrasjoner på hhv $1,0 \cdot 10^5$ ng/filter og $1,1 \cdot 10^5$ ng/filter.



Figur 28 Alle SCCP og MCCP i hus 2, fordelt på de ulike metodene.

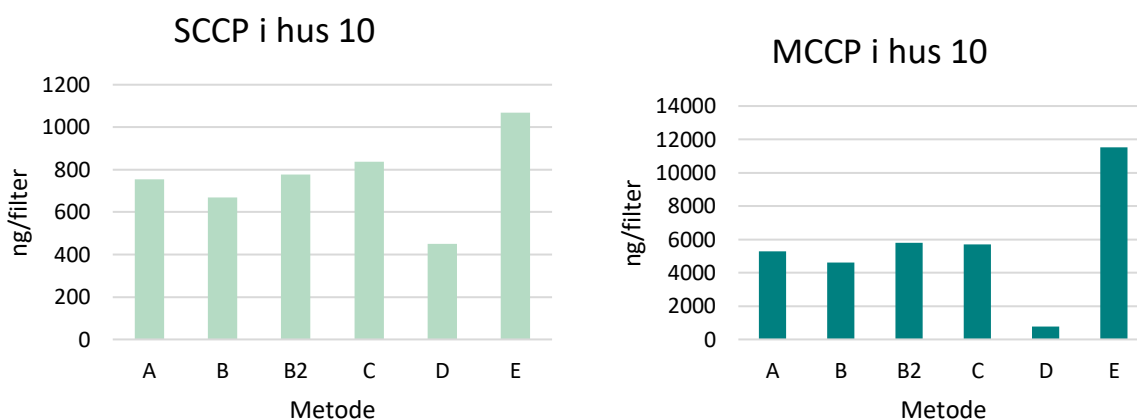
SCCP i hus 7 vist i figur 29 har høyest konsentrasjon i metode A med 6705 ng/filter. I metode B er konsentrasjonen 4889 ng/filter. Metode D gir lavest konsentrasjon med 2044 ng/filter. MCCP i hus 7 gir også høyest konsentrasjon i metode A med $3,1 \cdot 10^6$ ng/filter. Metode B gir konsentrasjon $1,9 \cdot 10^6$ og lavest konsentrasjon ble observert i metode D med $1,8 \cdot 10^5$ ng/filter.



Figur 29 Alle SCCP og MCCP i hus 7, fordelt på de ulike metodene.

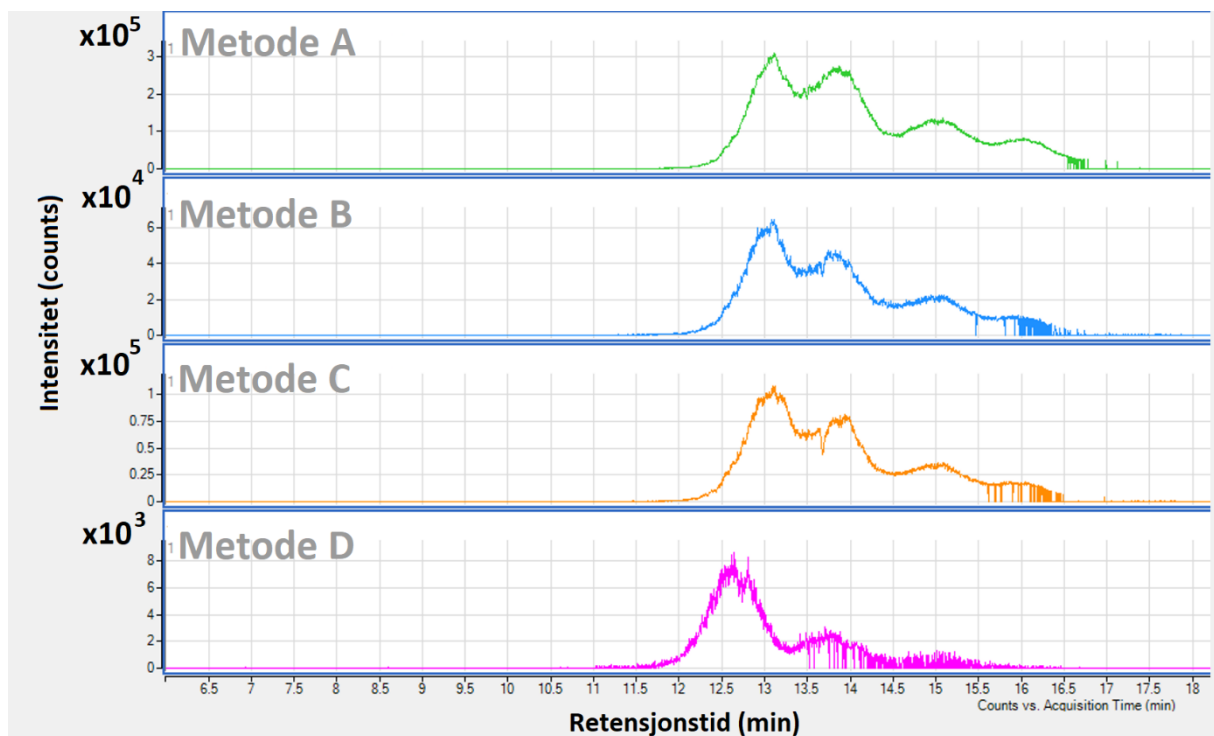
Prøven fra hus 10 ble opparbeidet med metode B2 og E, i tillegg til metode A, B, C og D. SCCP i prøven fra hus 10 som vist i figur 30, viser jevne konsentrasjoner for metode A, B, B2, og C. Disse varierer mellom laveste konsentrasjon 670 ng/filter i metode B og 837 ng/filter i metode C. Metode D viser lavere konsentrasjon med 451 ng/filter. Metode E viser høyest konsentrasjon med 1068 ng/filter.

MCCP i prøven fra hus 10 som vist i figur 30, viser i likhet med SCCP i samme prøve, jevne konsentrasjoner for metode A, B, B2, og C. Disse varierer mellom laveste konsentrasjon 4626 ng/filter i metode B og 5792 ng/filter i metode B2. Metode D viser lavere konsentrasjon med 764 ng/filter. Metode E viser høyest konsentrasjon med $1,2 \cdot 10^4$ ng/filter.



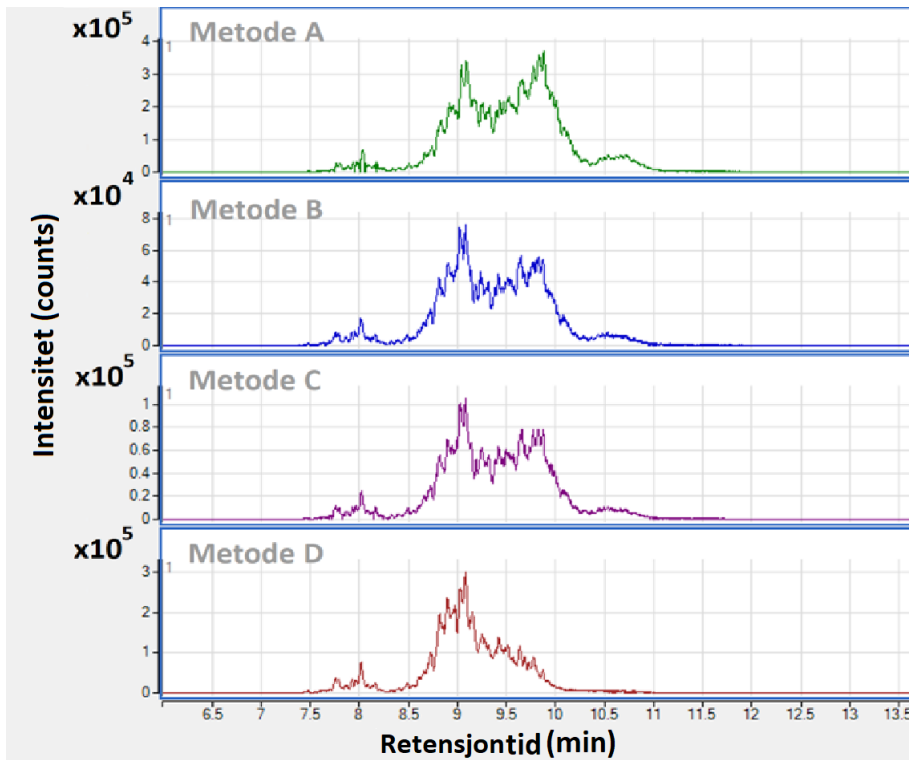
Figur 30 Alle SCCP og MCCP i hus 10, fordelt på de ulike metodene.

I figur 31 er det valgt ut en spesifikk masse SCCP fra kromatogrammet til CP, og denne kromatogrammet for denne massen er vist for metode A, B, C og D. Dette er ikke benyttet kvantitativt da det ikke er hensiktsmessig å kvantifisere spesifikke masser i CP, men det illustrerer hvor godt ett instrumentet klarer å detektere den spesifikke massen for hver enkel metode. Tilsvarende er vist for en spesifikk masse av MCCP i figur 32. For både SCCP og MCCP ble det observert at metode A gir høyere intensitet på kurven enn metode B, C og D. I metode A er intensiteten for SCCP observert over $3 \cdot 10^5$. I metode B, C og D er den observert til hhv $6 \cdot 10^4$, $1 \cdot 10^5$ og $8 \cdot 10^3$. Metode A gir også en jevnere kurve for SCCP, sammenlignet med de andre metodene.



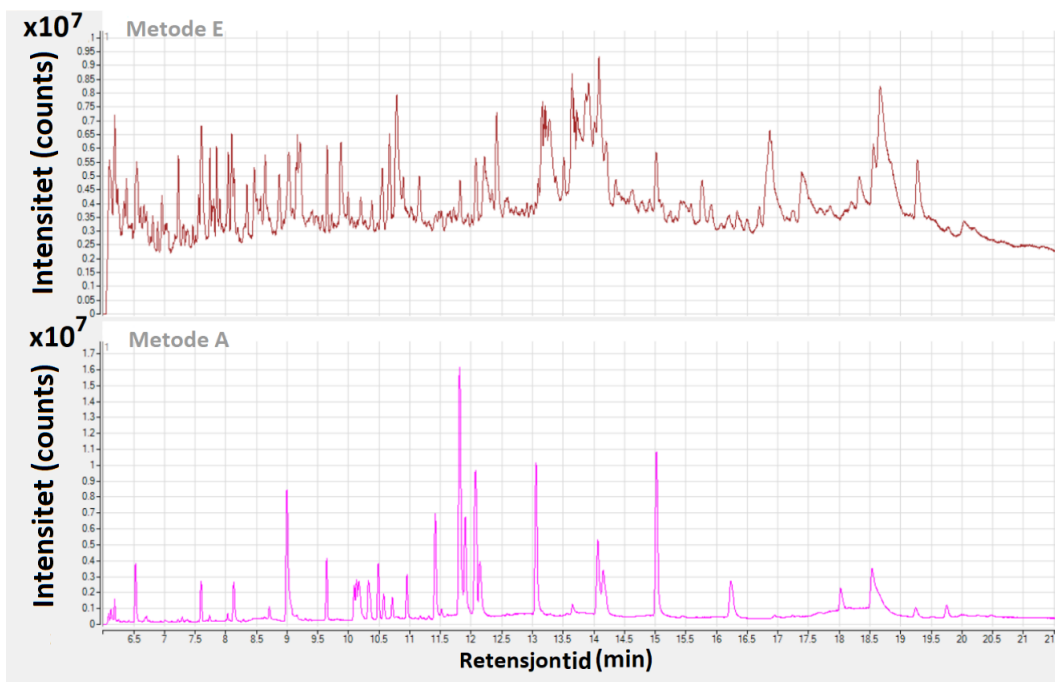
Figur 31 viser en spesifikk masse for SCCP i de forskjellige metodene for hus 1.

For MCCP ble intensiteten til kromatogrammet i metode A observert til $3,5 \cdot 10^5$. For metode B, C og D ble intensiteten målt til hhv. $7 \cdot 10^4$, $1 \cdot 10^5$ og $3 \cdot 10^5$. Alle kurvene for en spesifikk masse MCCP er ujevne.



Figur 32 viser en spesifikk masse for MCCP i de forskjellige metodene for hus 8.

Under kvantifisering av resultatene til CP ble det observert mye matriks i analysene for metode E i form av støy på kromatogrammet. Figur 33 viser ett eksempel på dette ved å sammenligne kromatogrammene fra metode E og A for hus 10. Dette er kromatogrammer som viser alle massene i prøven. Figur 33 er ikke benyttet kvantitativt, men illustrerer bakgrunnsstøy og matrikskomponenter i analysen.



Figur 33 viser det fullstendige kromatogrammet for CP for metode E og A

4.5 Resultat av nBFR i spikede prøver og i støvprøver

Gjenfinningen til spikeforsøket for nBFR kan sees i tabell 14. Tabellen viser en oversikt over hvor mye av ^{12}C komponentene som ble tilsatt som spikemix, ble funnet igjen under analyse og representerer ikke gjenvinningen av internstandard. Gjenfinningen er oppgitt i prosent, for de forskjellige metodene. Tabell 14 er basert på gjenvinning av IS som kan sees i tabell 2.1 i bilag 2.

Flere komponenter i spikeforsøket for metode D og E var ikke mulig å kvantifisere grunnet at disse metodene er fraksjoner. Flere av komponentene har ikke egen internstandard (se kapittel 2.1.5) og oppfører seg ikke nødvendigvis helt likt som den komponenten den blir kvantifisert mot. De kan derfor komme ut av kolonnen i ulike fraksjoner og dermed blir ikke kvantifisering mulig. De som har egen ^{13}C internstandard er beregnet mot disse.

De fleste komponentene viste tilfredsstillende gjenfinning for metode A, B og C mellom 47 og 100%, med unntak av ATE og BEHTBP med gjenfinning på hhv 2 og 30% i metode A.

Tabell 14 Gjennfinning av tilsatte nBFR komponenter fra spikeforsøket, Forventet syrelabile komponenter er merket med *.

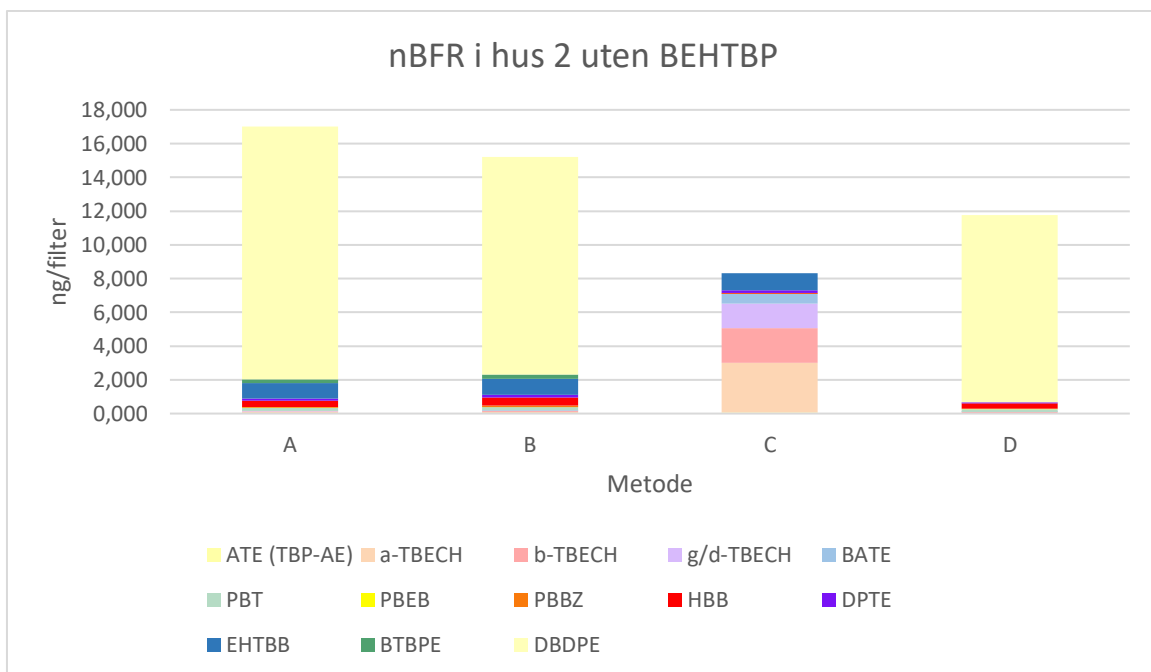
Gjennfinning av nBFR i en spikeprøve						
Komponenter	Gjennfinning i %					
	A	B	B2	C	D	E
ATE (TBP-AE)*	2	51	59	64	-	-
a-TBECH	62	64	75	75	-	-
b-TBECH	62	55	71	45	-	-
g/d-TBECH	80	47	58	51	-	-
BATE	63	83	82	77	-	-
PBT	78	88	88	86	-	-
PBEB	83	96	89	89	-	-
PBBZ	78	74	77	82	<u>79</u>	-
HBB	73	75	71	75	<u>73</u>	-
DPTE	99	87	96	100	<u>93</u>	-
EHTBB*	80	80	75	67	<u>100</u>	<u>68</u>
BTBPE	73	74	75	72	<u>73</u>	<u>71</u>
BEHTBP*	30	63	75	72	<u>0</u>	-
DBDPE	63	66	62	76	<u>57</u>	-

Figur 34-38 viser konsentrasjonen til de forskjellige nBFR komponentene i de utvalgte prøvene for alle gjennomførte metodene fra hhv hus 2, 7 og 10. Figurene er beregnet med konsentrasjoner som kan sees i tabell 1.3 til tabell 1.5 i bilag 1. Hus 1 er ikke presentert da den ikke ble injisert på kolonnen og derfor ikke har resultater Metode B2 og E er kun presentert ved prøven fra hus 10.

På samme måte som for PBDE, konsentrasjonen av ATE (TBP-AE), a-TBECH, b-TBECH, g/d-TBECH, BATE, PBT, PBEB, PBBZ, HBB, DPTE, EHTBB, BTBPE og DBDPE, med og uten BEHTBP vist separate figurer. En figur fra hvert hus hvor BEHTBP ikke er inkludert og figur med resultater fra hvert hus hvor BEHTBP er inkludert. Dette er for å gi et bedre bilde av nivåene av nBFR, siden det er mer av BEHTBP enn de resterende nBFRene summert.

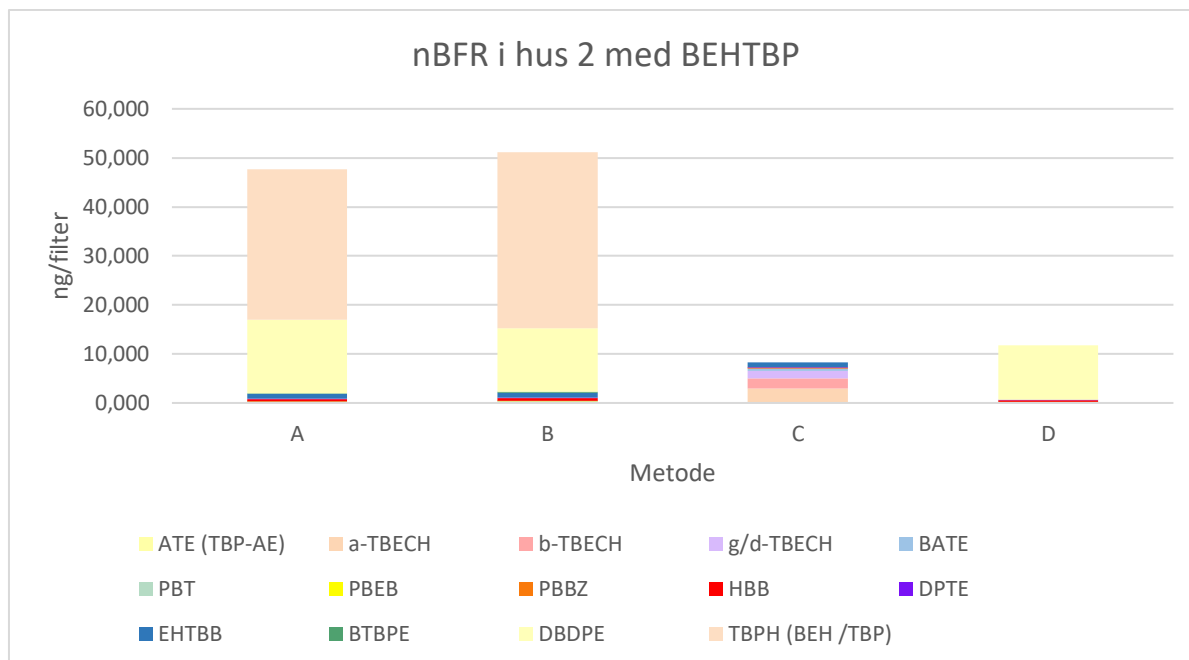
I prøven fra hus 2 vist i figur 34 og 35 er det noen komponenter som ikke er med da de ikke ble kvantifisert på grunn av blant annet isotopforstyrrelser. Dette gjelder PBT, BTBPE, BEHTBP og DBDPE for metode C og PBBZ, EHTBB, BTBPE og BEHTBP for metode D.

EHTBB viser lite variasjon mellom metode A, B og C og har konsentrasjon 0,92 ng/filter i metode A, 0,98 ng/filter i metode B og 1,01 ng/filter i metode C. Metode C viste høyere konsentrasjoner for noen komponenter enn de andre metodene. F.eks. har a-TBECH konsentrasjon 2,94 i metode C, tilsvarende er ligger metode A, B og D under blindverdien på 0,113 ng/filter. Det samme gjelder b-TBECH, g/d-TBECH og BATE med hhv. konsentrasjon 2,05 ng/filter, 1,48 ng/filter og 0,58 ng/filter i metode C. De samme komponentene ligger under blindverdier (se tabell 12, kapittel 4.1) for metode A, B og D.



Figur 34. Oversikt over nBFR uten BEHTBP for de forskjellige metodene benyttet i forsøket, funnet med de ulike metodene i støvprøven fra hus 2.

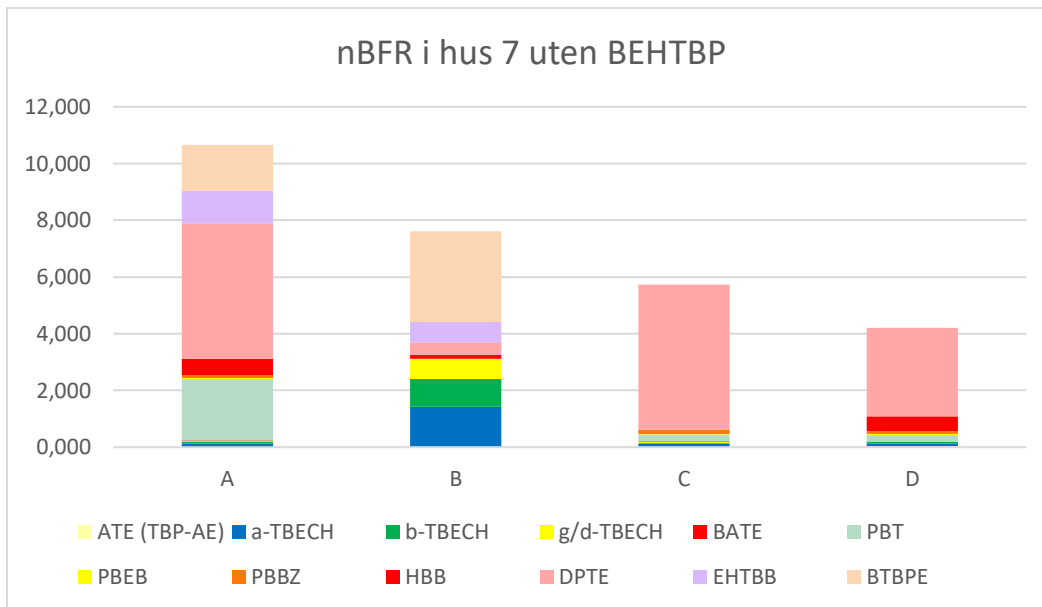
Konsentrasjonen av BEHTBP i hus 2 som vist i figur 35, ligger på 30,6 ng/filter i metode A og 35,9 ng/filter i metode B.



Figur 35. Oversikt over nBFR med BEHTBP for de forskjellige metodene benyttet i forsøket, funnet med de ulike metodene i støvprøven fra hus 2.

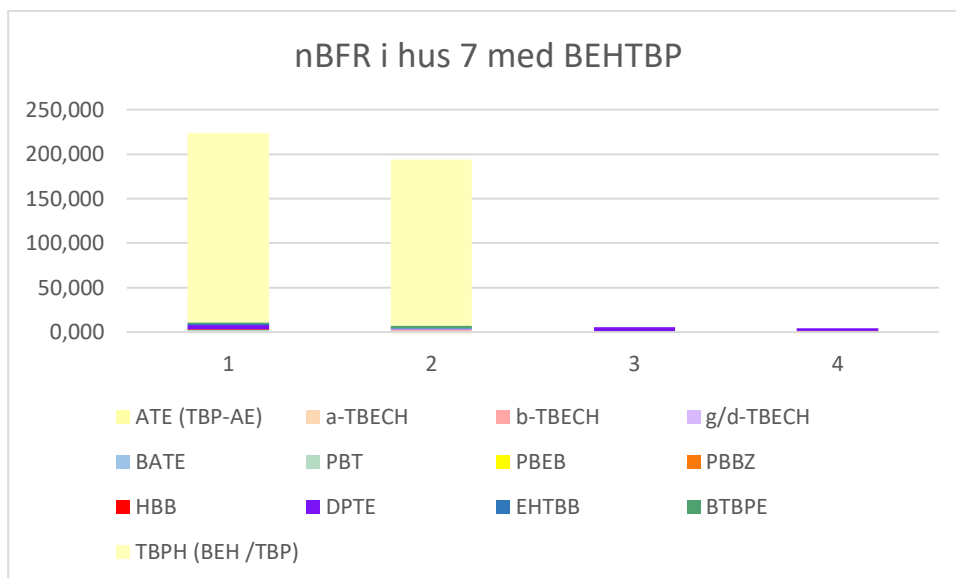
I prøven fra hus 7 vist i figur 36 og 37 mangler komponentene PBEB, PBBZ, HBB og EHTBB for metode B, HBB, EHTBB, BTBPE og BEHTBP i metode C og EHTBB, BTBPE og BEHTBP i metode D. DBDPE var ikke kvantifiserbar i noen av metodene.

Det ble ikke observert noen metodesammenheng med konsentrasjonen til komponentene. PBT viste høyest konsentrasjon i metode A med 0,58 ng/filter. BTBPE viste høyest konsentrasjon i metode B med 3,20 ng/filter. DTPE viste høyest konsentrasjon i metode C med 5,12 ng/filter.



Figur 36 Oversikt over nBFR uten BEHTBP for de forskjellige metodene benyttet i forsøket, funnet med de ulike metodene i støvprøven fra hus 7.

Konsentrasjon av nBFR med BEHTBP kan sees i figur 37. BEHTBP viste noe høyere konsentrasjon i metode A med 213 ng/filter. I metode B var konsentrasjonen av BEHTBP 186 ng/filter.



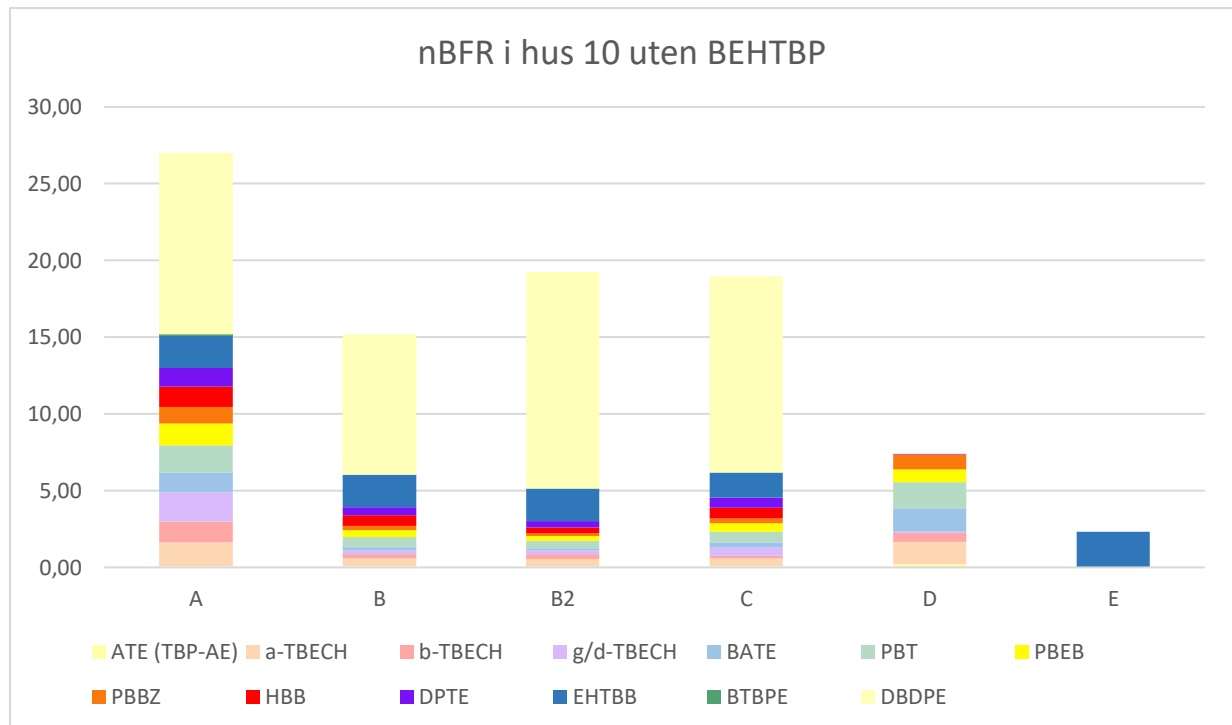
Figur 37 Oversikt over nBFR med BEHTBP for de forskjellige metodene benyttet i forsøket, funnet med de ulike metodene i støvprøven fra hus 7.

Prøven fra hus 10 vist i figur 38 var det kun metode A hvor alle komponenter var kvantifiserbare. BTBPE og BEHTBP var ikke kvantifisert i noen av de resterende metodene. Metode C manglet i tillegg til disse, også komponentene HBB, EHTBB og DBDPE. I metode E i hus 10 var ingen komponenter kvantifiserbare, med unntak av EHTBB. EHTBB viste høyest konsentrasjoner i metode E med 2,33 ng/filter, enn i metode A, B, B2 og C med

konsentrasjon hhv. 2,09 ng/filter, 2,10 ng/filter, 2,13 ng/filter og 1,65 ng/filter. I metode D var ikke EHTBB kvantifisert.

Totalt viste metode A høyere konsentrasjoner med Σ nBFR 26,98 ng/filter. Til sammenligning viste metode B2 konsentrasjon av Σ nBFR 19,25 ng/filter, 7,76 ng/filter mindre enn metode A.

BEHTBP ble kun kvantifisert i metode A med konsentrasjon 79,9 ng/filter.



Figur 38 Oversikt over nBFR uten BEHTBP for de forskjellige metodene benyttet i forsøket, funnet med de ulike metodene i støvprøven fra hus 10.

Ett eksempel på at nBFR kan være vanskelig å kvantifisere er g TBECH og d TBECH som ikke er mulig å separere kromatografisk og derfor kommer ut som en topp, som illustrert i figur 39.



Figur 39. Kromatografisk fremvisning av a, b og g/d TBECH som illustrerer at g og d TBECH kommer ut ved samme retensjon

5. DISKUSJON

5.1 Diskusjon av blinder

Blindene benyttet i denne studien viser ingen signifikante verdier av POPer, det var lave konsentrasjoner i blindene. Det er altså ingen tegn på at det har forekommet kontaminering av prøvene.

Generelt for resultatene som skal diskuteres i kapitlene som følger er at en hel prøve ble delt inn i 4 og 5 alikvoter, så følgelig skal resultatene for de forskjellige metodene være tilnærmet like.

5.2 Diskusjon til PCB resultater

Spike forsøkene viser gode resultater for alle komponenter for alle metodene. Dette var forventet resultater grunnet at PCB har vist seg å være en håndterbar stoffgruppe tidligere på laboratoriet.

Resultatet fra støvprøvene fra hus 1 viser at alle metodene fungerer like godt, uten store avvik i konsentrasjonene. Resultatene fra støvprøvene fra hus 2 og 7 viser lave konsentrasjoner og de er på nivå med deteksjonsgrenseverdien fra blindprøvene blindprøvene. Dette gjør at det er vanskelig å si noe om metodene, da det ikke er noe å detektere i prøvene. I prøven hentet fra hus 2 ble det observert en økning av konsentrasjon i metode D, sammenlignet med de andre metodene. Dette er trolig et resultat av kontaminering under prøveopparbeiding.

Fra resultater av hus 10 viser at metode A gir noe høyere konsentrasjoner med Σ PCB7 på 2,22 ng/filter, mens metode B2 produserer lavest sammenlagt konsentrasjon Σ_7 PCB 1,36 ng/filter. Dette kan antyde at metode A er en bedre metode.

5.3 Diskusjon til PBDE resultater

For PBDE ble det observert et mønster av at disse komponenter ofte ikke ble kvantifisert for metode C og D. Dette var spesielt når det var lave konsentrasjoner av PBDE, eller det var forekomst av forstyrrelser i kromatogrammet grunnet matrikskomponenter. Dette kan være en indikasjon på at disse to metodene ikke renses prøven godt nok når det er komplekse støvmatrikser. I støvprøver fra hus 1 er det bare en komponent som ble kvantifisert i metode C og to komponenter i metode D. For metode A og B var flere komponenter kvantifisert. Fra hus 7 var det en komponent som ble kvantifisert for metode C. I hus 1 og 7 er støvprøvene hentet i hhv. ett barnerom og ett kontor med mye elektronikk (se tabell 5 i kapittel 3.1.1). Dette kan påvirke innholdet og kompleksiteten til støvet. Dette kan indikere at metode C ikke er god nok for opprensning av PBDE.

I metode B var det ingen komponenter i noen av prøvene som ikke ble kvantifisert eller var under deteksjonsgrensen, med unntak av PBDE 209 i hus 1. Summen av PBDE i metode B var ikke nevneverdig lavere enn noen andre metoder i noen av prøvene. I metode A var ikke PBDE 47 og 209 kvantifiserbar i hus 1, og 209 var ikke kvantifiserbar i hus 7. Utover dette viste metode A konsentrasjoner på nivå med metode B.

Men det er tydelig at for alle metodene så ble det detektert høye verdier for PBDE-209, men som for øvrige PBDE, så var heller ikke metode C og D passende metoder.

Men det at det forekommer variasjoner resultatene, skyldes trolig at støv er en så kompleks matriks som er vanskelig å få helt ren.

5.4 Diskusjon til CP resultater

Resultatene for analyse av CP varierer i stor grad, som igjen kan skyldes at støv er en kompleks matriks som kan variere mye og være en kilde til usikkerhet. Analyse fra hus 1 vist i figur 27 viser konsentrasjoner over 450000 ng/filter SCCP og 13000000 ng/filter MCCP i metode A. Dette er høye verdier og resultatet kan tyde på at metode A fungerer best ved så høye konsentrasjoner. Den neste konsentrasjonen ble observert i metode C med konsentrasjon på $2,3 \cdot 10^5$ ng/filter og $3,2 \cdot 10^6$ ng/filter for hhv. SCCP og MCCP. Dette kan skyldes at mange CP sitter igjen i de forskjellige SPE kolonnene.

Ved alle prøvene er det en ble det observert at metode D gir lavest konsentrasjon blant metodene. Dette kan tyde på at «LC-Silika» SPE kolonne er en dårlig rensemetode for CP og at resterende CP henger igjen i kolonnen.

I prøven fra hus 10 hvor metode E ble opparbeidet, viser denne metoden høyest konsentrasjoner av både SCCP og MCCP sammenlignet med de resterende metodene med konsentrasjoner på 1068 ng/filter og $1,2 \cdot 10^4$ ng/filter for hhv. SCCP og MCCP. Den nest høyeste konsentrasjonen ble observert i metode C med 837 ng/filter for SCCP og i metode B2 med 5792 ng/filter for MCCP. Det at det blir observert høyere konsentrasjoner av SCCP og MCCP i metode E kan være en indikator på at er mer av disse stoffene i prøven enn det som blir kvantifisert i metode A, B, B2, C og D. Imidlertid, så ble det ved metode E også observert veldig mye matrikseffekter i kromatogrammet som kan sees i figur 33 i kapittel (4.4). Mye matrikseffekter gjør resultatet mer usikkert og bidrar til høyere usikkerhet.

Fra kromatogrammet til en spesifikk masse av SCCP som fremstilt i figur 31, kapittel (4.4) kommer det fram at metode A gir høyere intensitet og en glattere kurve enn de andre metodene. Dette kan indikere at metode A gir bedre rensing av prøven, lavere deteksjonsgrenser og høyere nøyaktighet i kvantifiseringen.

For tilsvarende kromatogram for MCCP fremstilt i figur 32 i kapittel (4.4) ble det observert en mer ujevn kurve for alle metodene, sammenlignet med SCCP. Dette er en indikasjon på at MCCP er vanskeligere å analysere enn SCCP. Ujevnheter i kurven gjør det vanskeligere å

kvantifisere prøven. Ved å sammenligne kurvene for de ulike metodene har metode A høyere intensitet av CP og jevnere kurve enn de andre metodene.

5.5 Diskusjon til nBFR resultater

Resultatene fra spikeforsøket med nBFR viste tilfredsstillende gjenvinning mellom 47 og 100% for metode A, B og C. Metode D og E mangler kvantifisering på flere komponenter ettersom noen av komponentene ikke har egen ^{13}C merket internstandard, men måles opp mot en komponent som ligner. Disse kan komme ut i ulike fraksjoner og det blir dermed ikke mulig å kvantifisere gjenfinningen i disse metodene. Komponentene kan fortsatt være tilstede, selv om de ikke blir kvantifisert.

På forhånd var ATE, EHTBB og BEHTBP antatt å være syrelabile. ATE viste tilnærmet ingen gjenfinning i metode A. Metoden bestod blant annet av syreskift med svovelsyre. Det er derfor grunn til å tro at ATE er syrelabil. BEHTBP viste noe nedbrytning, ved at gjenfinningen er på ca. 30% i metode A. EHTBB viste god gjenfinning på rundt 80% i metode A, noe som tyder på at EHTBB tåler syrebehandlingen. BEHTBP har i de faktiske prøvene tilnærmet like konsentrasjoner i metode A og de resterende metodene, og det er liten indikasjon på at den dekomponerer mer under syrebehandling. Dette resultatet samsvarer ikke med spikeforsøket og en teori for dette kan være at komponenter i støvet beskytter BEHTBP fra dekomponering. Resultatet av ATE viste lave konsentrasjoner tilnærmet blindverdier for alle metoder i alle prøver, så det er vanskelig å si noe om metodenes effektivitet for denne komponenten. De lave konsentrasjonene kan skyldes at nivåene av ATE var lave i støvprøvene.

I prøven fra hus 10 viste komponenten EHTBB høyere konsentrasjoner i metode E, enn i metode A, B, B2, C og D. Dette kan være fordi den er en tung komponent som gjerne kan sitte igjen i kolonner, og kom ut med mer løsemiddel. Eventuelt kan etylacetat være et bedre løsemiddel for komponenten.

5.6 Metode enkelhet og kostbarhet

Av alle metodene var det metode D og E som var mest tidseffektiv. Metode A er den mest tidkrevende metoden, grunnet syreskiftet og pakkingen av silikakolonnene. Metode B og C har to ulike ferdig pakkende kolonner, som krever at man følger med på drypphastigheten og om kolonnen går tørt og en tilbakeekstraksjon, som gjør at det er de metodene som krever mest arbeid. Utover det er metodene B, B2 og C, som benytter tilbakeekstraksjon, de metodene som benyttet mest løsemiddel og med det er de minst miljøvennlig. De ferdig pakkede kolonnene er mye dyrere enn silikaen som benyttes for å a pakke silikakolonnen, hvor de ferdigpakkede kolonnene ligger på over 1000 kr/eske mens silikaen ligger på 470 kr/kg(28).

6. KONKLUSJON MED ANBEFALINGER

Resultatet fra PCB viser tilnærmet like konsentrasjoner for alle metodene. For en støvprøve gav metode A noe høyere konsentrasjon, men alle metodene gir tilfredsstillende resultat for PCB. Dette betyr at PCB kan opparbeides med andre metoder enn referansemetoden for matriksen støv.

Resultatet fra PBDE viser at metode C og D ikke gav god nok opprensning ved komplekse støvmatriser med resultat at flere komponenter ikke ble kvantifisert. Metode B gav høyest konsentrasjoner og god opprensning slik at alle komponenter ble kvantifisert med unntak av PBDE 209 i hus 1. Metode A og B gav begge tilfredsstillende resultat for PBDE.

Resultat fra CP viste høyest konsentrasjoner i metode E, men grunnet matrikseffekter og høyere usikkerhet anser vi metode A som en bedre metode. Metode A viste høyere eller like konsentrasjoner som metode B, B2, C og D.

Resultatet fra nBFR viser at metode A gir tilfredsstillende resultat for de fleste komponenter, men med noen unntak. ATE som var forventet å være syrelabil vise lave konsentrasjoner i alle metodene. Dette gjør det vanskelig å si noe om metodenes effektivitet da det trolig var lite ATE i støvprøvene. Resultatene fra spikeforsøket indikerer alikevel at den er syrelabil og dekomponerer under behandling med svovelsyre. Metode A som produserer best resultater om man skal ha en metode for alle komponentene nBFR komponentene. Dersom en skal se isolert på EHTBB kan metode D og E slås sammen til en fraksjon.

For å bedre resultatene til nBFR i metode A anbefales videre at det benyttes egen internstandard for flere komponenter. Dette gjør at kvantifiseringen blir mer nøyaktig og en har mer kontroll, slik at kvantifisering blir mer korrekt.

6.1 Anbefalinger for videre arbeid

Det kan være ønskelig å kjøre flere analyser av PCB i støvprøver da to av prøvene analysert i dette forsøket hadde lave verdier tilnærmet blindverdier som ikke kan benyttes til en konklusjon.

Da resultatet av CP indikerer at det er komponenter som sitter igjen i kolonnene kan det være ønskelig å fortsette metodeutvikling for å finne en metode som gir bedre opprensning uten at analytter går tapt.

Da resultatet fra nBFR ikke gav tilfredsstillende resultater for ATE kan det være ønskelig med flere analyser og eventuelt videre metodeoppbeiding. Det kan også være hensiktsmessig å

analysere metode D og E som en fraksjon for nBFR komponenter.

For analyse av PCB, PBDE, CP og nBFR anses metode A, syrebehandling og opprensning med silikakolonne som den beste metoden.

REFERANSELISTE

1. Patterson DG, Aylward LL, Covaci A, Franzblau A. Chapter 5 - Biomonitoring for POPs. In: O'Sullivan G, Sandau C, editors. Environmental Forensics for Persistent Organic Pollutants. Amsterdam: Elsevier; 2014. p. 163-97.
2. Bjarne Sivertsen KT, Jozef M. Pacyna, Rebecca Jayne Thorne. Sur start: Klimadebatten på 70-tallet NILU – Norsk institutt for luftforskning2015 [Available from: <https://www.nilu.no/2015/12/sur-start-klimadebatten-pa-70-tallet/>]. (Retrieved 22.05.2019)
3. Europe UNECF. The 1998 Aarhus Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs) [Available from: https://www.unece.org/env/lrtap/pops_h1.html]. (Retrieved 14.05.2019)
4. Convention SotS. Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs) Annex A: Stockholm Convention; 2008 [Available from: <http://www.pops.int/Implementation/IndustrialPOPs/tabid/5360/Default.aspx>]. (Retrieved 14.05.2019)
5. Guo LC, Pan S, Yu S, Liu T, Xiao J, Zhu B, et al. Human Sex Hormone Disrupting Effects of New Flame Retardants and Their Interactions with Polychlorinated Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers, a Case Study in South China. Environmental science & technology. 2018;52(23):13935-41.
6. Gwen O'Sullivan CS. Environmental Forensics for Persistent Organic Pollutants: Elsevier Science Ltd; 2013. 424 p.
7. Liu L-H, Ma W-L, Liu L-Y, Huo C-Y, Li W-L, Gao C-J, et al. Occurrence, sources and human exposure assessment of SCCPs in indoor dust of northeast China. Environ Pollut. 2017;225:232-43.
8. Covaci A, Harrad S, Abdallah MAE, Ali N, Law RJ, Herzke D, et al. Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour. Environment International. 2011;37(2):532-56.
9. Van Emon JM, Chuang JC. Development of a simultaneous extraction and cleanup method for pyrethroid pesticides from indoor house dust samples. Anal Chim Acta. 2012;745:38-44.
10. Nestaas I. støv [Teknologi og industri / Energi / Avfall]. Store norske leksikon2018 [updated 9. juli 2018. Available from: <https://snl.no/st%C3%B8v>]. (Retrieved 14.05.2019)
11. Schlabach M. Nye miljøgifter NILU – Norsk institutt for luftforskning2019 [Available from: <https://www.nilu.no/forskning/miljogifter/nye-miljogifter/?fbclid=IwAR2iT81Ya7v0TKIzKiSXV0gSdJ5-HxIz3Ayg-8p4yly-IXtRPac3qkNMpLM>]. (Retrieved 22.05.2019)
12. Cand.scient. Vivian Miksch Fredenborg Ø. Stockholmkonvensjonen. 2011.

13. Convention SotS. What are POPs? : Stockholm Convention; 2008 [Persistent Organic Pollutants (POPs) are organic chemical substances, that is, they are carbon-based. They possess a particular combination of physical and chemical properties such that, once released into the environment.]. Available from: <http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>. (Retrieved 20.05.2019)
14. Routti H, Atwood TC, Bechshoft T, Boltunov A, Ciesielski TM, Desforjes JP, et al. State of knowledge on current exposure, fate and potential health effects of contaminants in polar bears from the circumpolar Arctic. *Science of the Total Environment*. 2019;664:1063-83.
15. Bell MR. Endocrine-disrupting actions of PCBs on brain development and social and reproductive behaviors. *Current Opinion in Pharmacology*. 2014;19:134-44.
16. Carlsson P, Breivik K, Brorström-Lundén E, Cousins I, Christensen J, Grimalt JO, et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) as sentinels for the elucidation of Arctic environmental change processes: a comprehensive review combined with ArcRisk project results. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018;25(23):22499-528.
17. Gjenvinning N. Avfall med PCB: Norsk Gjenvinning; 2019 [7:[Available from: <https://www.norskgjenvinning.no/tjenester/avfallstyper/farlig-avfall/avfall-med-pcb/>. (Retrieved 20.05.2019)
18. Fridén UE, McLachlan MS, Berger U. Chlorinated paraffins in indoor air and dust: Concentrations, congener patterns, and human exposure. *Environ Int*. 2011;37(7):1169-74.
19. Miljødirektoratet. Klorerte parafiner (SCCP og MCCP) 2017 [Available from: <https://www.miljostatus.no/tema/kjemikalier/prioritetslisten/klorerte-parafiner/>. (Retrieved 15.05.2019)
20. Wong F, Suzuki G, Michinaka C, Yuan B, Takigami H, de Wit CA. Dioxin-like activities, halogenated flame retardants, organophosphate esters and chlorinated paraffins in dust from Australia, the United Kingdom, Canada, Sweden and China. *Chemosphere*. 2017;168:1248-56.
21. Ma JM, Hung HL, Tian C, Kallenborn R. Revolatilization of persistent organic pollutants in the Arctic induced by climate change. *Nat Clim Chang*. 2011;1(5):255-60.
22. Siddigi MA, H LRH, Laessig, Kurt D R. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs): New Pollutants-Old Diseases. *Clinical Medicine & Research*. 2003.
23. Bramwell L, Glinianaia SV, Rankin J, Rose M, Fernandes A, Harrad S, et al. Associations between human exposure to polybrominated diphenyl ether flame retardants via diet and indoor dust, and internal dose: A systematic review. *Environment International*. 2016;92-93:680-94.

24. McGrath TJ, Morrison PD, Ball AS, Clarke BO. Concentrations of legacy and novel brominated flame retardants in indoor dust in Melbourne, Australia: An assessment of human exposure. *Environment International*. 2018;113:191-201.
25. Hussain F. Mikrobølgeteknikk til ekstraksjon av kjemiske stridsmidler fra jord Forsvarets forskningsinstitutt FFI; 2008.
26. Rønning PO. Prøvetaking og prøveopparbeiding. In: University OM, editor. Unpublished2018.
27. Arsenault JC. *Beginner's guide to SPE* John WileySons Inc; 2013.
28. Sigma-Aldrich. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco> [(Retrieved 13.05.2019)]
29. libraries TL. *The PTV injector: MindTouch®*; 2019 [Available from: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Chromedia/01Gas_Chromatography_\(GC\)/Gas_Chromatography%3A_In_Practice/02Gas_Chromatography%3A_Injection_techniques_and_principles/13The_PTV_injector](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Chromedia/01Gas_Chromatography_(GC)/Gas_Chromatography%3A_In_Practice/02Gas_Chromatography%3A_Injection_techniques_and_principles/13The_PTV_injector). (Retrieved 09.05.2019)]
30. Rønning PO. *Innføring i massespektrometri*. In: University OM, editor. Unpublished2017.
31. A. Stemmler E, A. Hites R. The Fragmentation of Negative Ions Generated by Electron Capture Negative Ion Mass Spectrometry: a Review with New Data1988. 311-28 p.

BILAGSLISTE

Bilag 1. Resultat av støvprøver	s. 72
Bilag 2. Resultat av spikede prøver	s. 80
Bilag 3. Resultat av blindprøver	s. 82

Bilag 1. Resultat av støvprøver

Resultatet fra de faktiske prøvene. I tabellene er resultater som ligger under deteksjonsgrensen merket med >. Resultater som ikke er mulig å kvantifisere, f.eks. på grunn av isotopforstyrrelser, er merket med -.

Tabell 1.1. Resultater fra PBDE i støvprøvene fra hus 1, 2 og 7.

PBDE					
Komponenter	Konsentrasjon (ng/filter)				
	A	B	C	D	
HUS 1					
2,2',4,4'-TetBDE 47	-	1,73	-	0,14	
2,2',4,4',5-PenBDE 99	0,04	0,07	-	2,05	
2,2',4,4',6-PenBDE 100	0,03	0,05	-	0,24	
2,2',4,4',5,5'-HexBDE 153	0,06	1,20	>	-	
2,2',3,4,4',5',6-HepBDE 183	0,83	0,70	0,64	-	
2,2',3,3',5,5',6,6'-OctBDE 206	18,3	22,3	>	>	
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonBDE 207	8,13	14,3	>	>	
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonBDE 209	-	-	-	-	
HUS 2					
2,2',4,4'-TetBDE 47	0,15	0,16	0,16	0,16	
2,2',4,4',5-PenBDE 99	0,17	0,17	0,16	0,16	
2,2',4,4',6-PenBDE 100	0,03	0,03	0,03	0,03	
2,2',4,4',5,5'-HexBDE 153	0,07	0,07	0,08	0,08	
2,2',3,4,4',5',6-HepBDE 183	0,04	0,04	0,05	0,05	
2,2',3,3',5,5',6,6'-OctBDE 206	0,77	0,88	0,93	0,81	
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonBDE 207	0,83	0,72	0,71	0,27	
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonBDE 209	22,7	20,2	22	-	

PBDE					
Komponenter		Konsentrasjon (ng/filter)			
		A	B	C	D
HUS 7					
2,2',4,4'-TetBDE	47	2,14	2,25	2,28	2,1
2,2',4,4',5-PenBDE	99	0,88	0,11	-	0,96
2,2',4,4',6-PenBDE	100	0,18	0,08	-	0,10
2,2',4,4',5,5'-HexBDE	153	0,08	0,16	-	0,18
2,2',3,4,4',5',6-HepBDE	183	0,69	0,69	-	0,68
2,2',3,3',5,5',6,6'-OctBDE	206	1,62	2,29	-	1,88
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonBDE	207	1,51	1,44	-	1,16
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonBDE	209	44,9	41,8	-	40,1

Tabell 1.2. Resultater fra PBDE i støvprøven fra hus 10.

PBDE					
Komponenter	Konsentrasjon (ng/filter)				
	A	B	B2	C	D
HUS 10					
2,2',4,4'-TetBDE 47	0,314	0,265	0,266	0,286	0,256
2,2',4,4',5-PenBDE 99	0,248	0,224	0,215	0,238	0,218
2,2',4,4',6-PenBDE 100	0,030	0,041	0,042	0,040	0,034
2,2',4,4',5,5'-HexBDE 153	0,041	0,016	0,019	0,018	0,014
2,2',3,4,4',5,6-HepBDE 183	0,071	0,016	0,011	0,014	0,012
2,2',3,3',5,5',6,6'- OctBDE 206	1,310	1,540	0,328	0,392	1,380
2,2',3,3',4,4',5,5',6- NonBDE 207	0,757	1,220	2,340	2,310	1,210
2,2',3,3',4,4',5,6,6'- NonBDE 209	34,300	32,600	34,000	34,500	32,700

Tabell 1.3. Resultat av nBFR i støvprøve fra hus 2.

nBFR HUS 2				
Komponenter	Konsentrasjon (ng/filter)			
	A	B	C	D
ATE (TBP-AE)	0,01	0,004	0,06	0,006
a-TBECH	0,09	0,08	2,94	0,04
b-TBECH	0,05	0,07	2,05	0,04
g/d-TBECH	0,01	0,01	1,48	0,01
BATE	0,01	0,02	0,58	0,005
PBT	0,19	0,19	-	0,17
PBEB	0,01	0,02	0,001	0,006
PBBZ	0,02	0,09	0,002	<
HBB	0,39	0,46	0,04	0,32
DPTE	0,12	0,15	0,17	0,08
EHTBB	0,92	0,98	1,01	-
BTBPE	0,20	0,25	-	-
TBPH (BEH /TBP)	30,60	35,90	-	-
DBDPE	15,00	12,90	-	11,10

Tabell 1.4. Resultat av nBFR i støvprøve fra hus 7.

nBFR HUS 7				
Komponenter	Konsentrasjon (ng/filter)			
	A	B	C	D
ATE (TBP-AE)	0,005	0,01	0,02	0,03
a-TBECH	0,12	1,41	0,10	0,09
b-TBECH	0,09	0,98	0,03	0,05
g/d-TBECH	0,02	0,71	0,05	0,01
BATE	0,01	0,15	0,02	0,006
PBT	2,18	0,001	0,22	0,24
PBEB	0,02	<	0,04	0,03
PBBZ	0,10	-	0,14	0,09
HBB	0,58	-	-	0,53
DPTE	4,79	0,44	5,12	3,12
EHTBB	1,14	-	-	-
BTBPE	1,62	3,20	-	-
TBPH (BEH /TBP)	213	186	-	-
DBDPE	-	-	-	-

Tabell 1.5 Resultat av nBFR i støvprøve fra hus 10.

nBFR HUS 10						
Komponenter	Konsentrasjon (ng/filter)					
	A	B	B2	C	D	E
ATE (TBP-AE)	0,05	0,09	0,07	0,09	0,21	-
a-TBECH	1,59	0,49	0,49	0,50	1,45	-
b-TBECH	1,35	0,30	0,29	0,16	0,60	-
g/d-TBECH	1,89	0,22	0,24	0,56	0,08	-
BATE	1,30	0,23	0,14	0,30	1,50	-
PBT	1,78	0,66	0,50	0,72	1,70	-
PBEB	1,43	0,45	0,30	0,55	0,85	-
PBBZ	1,06	0,26	0,19	0,30	0,96	-
HBB	1,33	0,71	0,38	0,72	-	-
DPTE	1,20	0,52	0,42	0,64	0,02	-
EHTBB	2,09	2,10	2,13	1,64	-	2,33
BTBPE	0,12	-	-	-	-	-
TBPH (BEH /TBP)	79,9	-	-	-	-	-
DBDPE	11,8	9,14	14,1	12,8	-	-

Tabell 1.6. Resultater fra PCB i støvprøven fra hus 1, 2 og 7.

PCB					
Komponenter		Konsentrasjon (ng/filter)			
		A	B	C	D
HUS 1					
2,4,4'-TriCB	28	0,315	0,254	0,246	0,249
2,2',5,5'-TetCB	52	0,419	0,426	0,433	0,407
2,2',4,5,5'-PenCB	101	0,501	0,512	0,529	0,51
2,3',4,4',5-PenCB	118	0,243	0,253	0,261	0,247
2,2',3,4,4',5'-HexCB	138	0,64	0,476	0,605	0,622
2,2',4,4',5,5'-HexCB	153	0,763	0,774	0,771	0,767
2,2',3,4,4',5,5'-HepCB	180	0,494	0,484	0,465	0,496
HUS 2					
2,4,4'-TriCB	28	0,049	0,046	0,0509	0,0463
2,2',5,5'-TetCB	52	0,0533	0,0613	0,0693	0,0827
2,2',4,5,5'-PenCB	101	0,0661	0,0666	0,0676	0,258
2,3',4,4',5-PenCB	118	0,0273	0,0276	0,028	0,212
2,2',3,4,4',5'-HexCB	138	0,0501	0,0513	0,0554	0,168
2,2',4,4',5,5'-HexCB	153	0,0688	0,0638	0,0644	0,366
2,2',3,4,4',5,5'-HepCB	180	0,0239	0,0226	0,0214	0,0379
HUS 7					
2,4,4'-TriCB	28	0,0769	0,071	0,0763	0,0546
2,2',5,5'-TetCB	52	0,119	0,127	0,124	0,11
2,2',4,5,5'-PenCB	101	0,122	0,127	0,128	0,115
2,3',4,4',5-PenCB	118	0,0539	0,062	0,059	0,0514
2,2',3,4,4',5'-HexCB	138	0,0944	0,0963	0,0978	0,0849
2,2',4,4',5,5'-HexCB	153	0,1	0,112	0,103	0,0945
2,2',3,4,4',5,5'-HepCB	180	0,0388	0,0385	0,0454	0,039

Tabell 1.7. Resultater fra PCB i hus 10.

PCB HUS 10						
Komponenter		Konsentrasjon (ng/filter)				
		A	B	B2	C	D
2,4,4'-TriCB	28	0,19	0,0879	0,0761	0,1	0,115
2,2',5,5'-TetCB	52	0,262	0,152	0,143	0,162	0,205
2,2',4,5,5'-PenCB	101	0,384	0,235	0,214	0,253	0,365
2,3',4,4',5-PenCB	118	0,312	0,195	0,152	0,218	0,266
2,2',3,4,4',5'-HexCB	138	0,371	0,29	0,264	0,31	0,328
2,2',4,4',5,5'-HexCB	153	0,461	0,362	0,314	0,382	0,413
2,2',3,4,4',5,5'-HepCB	180	0,244	0,214	0,193	0,205	0,211

Tabell 1.8 Resultater fra CP i hus 1, 2, 7 og 10.

CP			
Prøve	Konsentrasjon (ng/filter)		Rec (%)
	SCCP	MCCP	
HUS 1			
A	474027	13091153	52
B	217178	2841585	30
C	228052	3161178	36
D	43519	185514	29
Hus 2			
A	11719	131355	66
B	8513	99817	35
C	9296	107515	35
D	2310	7127	22
Hus 7			
A	6705	3094556	69
B	4889	1911770	28
C	4057	1865153	34
D	2044	184131	18
Hus 10			
A	753	5290	96
B	670	4626	81
B2	778	5792	86
C	837	5709	74
D	451	764	36
E	1068	11525	79

Bilag 2. Resultat av spikede prøver

Gjenvinning av ^{13}C merkede komponenter i de spikede prøvene. De komponentene uten verdi kvantifiseres mot første komponent over med verdi.

Tabell 2.1. Gjenvinning av ^{13}C merkede komponenter i nBFR spikede prøver.

nBFR SPIKE						
Komponenter	Gjenvinning i (%)					
	A	B	B2	C	D	E
ATE (TBP-AE)	64	63	68	52	61	61
a-TBECH						
b-TBECH						
g/d-TBECH						
BATE						
PBT						
PBEB						
PBBZ	42	60	65	51	76	76
HBB	76	81	80	62	93	93
DPTE	65	69	70	58	76	76
EHTBB	82	92	105	117	0	0
BTBPE	84	87	100	99	67	67
TBPH (BEH /TBP)						
DBDPE	117	80	127	65	188	188

Tabell 2.2. Gjenvinning av ¹³C merkede komponenter i PCB spikede prøver.

SPIKE PCB						
Komponenter		Gjenvinning i (%)				
		A	B	B2	C	D
2,4,4'-TriCB	28	34	62	62	53	69
2,2',5,5'-TetCB	52	36	44	44	40	55
2,2',4,5,5'-PenCB	101	63	60	60	42	57
2,3',4,4',5-PenCB	118	63	63	63	44	60
2,2',3,4,4',5'-HexCB	138	63	64	64	46	62
2,2',4,4',5,5'-HexCB	153	67	61	61	47	59
2,2',3,4,4',5,5'-HepCB	180	63	68	68	47	64

Bilag 3. Resultat av blindprøver

Resultat av prøvene.

Tabell 3.1. Resultater av PBDE i blindprøver.

PBDE Blinder					
Komponenter		Konsentrasjon (ng/filter)			
		A	B	C	D
2,2',4,4'-TetBDE	47		0,0256	0,0362	0,0183
2,2',4,4',5-PenBDE	99		0,0105	0,0163	0,00637
2,2',4,4',6-PenBDE	100		0,00311	0,00653	0,00
2,2',4,4',5,5'-HexBDE	153		0,00578	0	0,00902
2,2',3,4,4',5',6-HepBDE	183		0,0134	0,00	0,0124
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonBDE	206		0,0453	0,00	0,0476
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonBDE	207		0,0332	0,00	0,0347
DecaBDE	209		0,005955	0,00	0,227006

Tabell 3.2. Resultater av nBFR i blinder

nBFR blinder					
Komponenter		Konsentrasjon (ng/filter)			
		A	B	C	D
ATE (TBP-AE)		0,008	0,008	0,003	0,001
a-TBECH		0,038	0,059	0,344	0,010
b-TBECH		0,027	0,019	0,237	0,007
g/d-TBECH		0,018	0,013	0,365	0,011
BATE		0,009	0,012	0,000	0,003
PBT		0,024	0,002	0,000	0,022
PBEB		0,001	0,002	0,000	0,006
PBBZ		0,019	0,026	0,005	0,000
HBB		0,010	0,025	0,002	0,001
DPTE		0,006	0,043	0,029	0,001
EHTBB		0,019	0,154	0,075	0,000
BTBPE		0,011	0,663	0,000	0,000
TBPH (BEH /TBP)		0,070	2,200	0,003	0,000
DBDPE		3,610	6,900	0,000	5,830

Tabell 3.3 Resultater av PCB i blinder.

PCB Blind					
Komponenter		Konsentrasjon (ng/filter)			
		A	B	C	D
2,4,4'-TriCB	28	0,0167	0,0196	0,0328	0,0223
2,2',5,5'-TetCB	52	0,0165	0,0239	0,036	0,0193
2,2',4,5,5'-PenCB	101	0,0237	0,0334	0,0361	0,0271
2,3',4,4',5-PenCB	118	0,00909	0,0156	0,0141	0,0262
2,2',3,4,4',5'-HexCB	138	0,0233	0,0282	0,0289	0,0362
2,2',4,4',5,5'-HexCB	153	0,0317	0,0377	0,0375	0,0607
2,2',3,4,4',5,5'-HepCB	180	0,00804	0,0078	0,0109	0,00973

Tabell 3.4. Resultater av CP i blinder.

CP Blind				
Prøve	Konsentrasjon (ng/filter)			
	A	B	C	D
Blind 1				
SCCP	37	50	77	141
MCCP	50	129	154	25
Blind 2				
SCCP	52	220	216	282
MCCP	23	98	216	383