

VU Research Portal

Optimising analytical methods for chlorinated paraffins to evaluate their levels in Australia

van Mourik, L.M.

2019

document version

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

citation for published version (APA)

van Mourik, L. M. (2019). *Optimising analytical methods for chlorinated paraffins to evaluate their levels in Australia*. [PhD-Thesis - Research and graduation internal, Vrije Universiteit Amsterdam].

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

E-mail address:

vuresearchportal.ub@vu.nl

Samenvatting

Chloorparaffines (CPs) zijn polygechloreerde *n*-alkanen doorgaans met een chloorgewicht tussen de 30 en 70%. Ze worden gebruikt voor verschillende toepassingen zoals vlamvertragers in plastics, rubber en textiel, smeermiddel in verven, coatings en hechtmiddelen, maar ook in oliën voor de bewerking van metalen. Op basis van hun koolstofketen worden ze ingedeeld in drie groepen: kort-ketenige (C_{10-13} , SCCPs), middel-ketenige (C_{14-17} , MCCPs) en lang-ketenige CPs ($C_{>17}$, LCCPs). Deze studie werd geïnitieerd door de toenemende zorgen (i.e. oplopende productie en gebruik en hun potentieel gevaar voor het milieu en de mens), het gebrek aan data (e.g. geen peer-reviewed data over hun gehalten in het milieu op het zuidelijk halfrond) en de uitdagingen die komen kijken bij de analyse. Daarom was het doel van dit proefschrift om de CP analyse te verbeteren om vervolgens een preliminaire evaluatie van hun gehalten in Australië mogelijk te maken.

De resultaten van het eerste literatuuronderzoek bevestigen dat CPs in grote hoeveelheden worden geproduceerd (1 miljoen ton/jr alleen al in China). Ze zijn persistent en bioaccumulatief en hebben toxische eigenschappen. Ze kunnen over lange afstanden worden getransporteerd door de lucht en via zeestromen. Echter, accurate en betrouwbare informatie over hun gehalten, gedrag en effecten zijn schaars. Onderzoek was tot nu toe voornamelijk gericht op SCCPs met slechts enkele studies over MCCPs en LCCPs. De resultaten van het tweede literatuuronderzoek bevestigen dat de analyse nog steeds erg uitdagend is. Dit komt met name door het gebrek aan betrouwbare standaarden, het lage signaal in verschillende detectiesystemen en hun zeer complexe aard (>10,000 congenen), wat resulteert in chromatografische scheidingsmoeilijkheden tussen CPs zelf en met andere organohalogene stoffen. Concentraties worden doorgaans per CP group gerapporteerd (i.e. Σ SCCPs, Σ MCCP and Σ LCCPs). Verschillende analytische methoden zijn door de jaren heen ontwikkeld, met verschillende successen, en tot nu toe is er nog geen gestandaardiseerde methode beschikbaar.

De vier ringtest (interlaboratorium - ILS) rondes die zijn georganiseerd, laten zien dat er grote verschillen in gerapporteerde resultaten worden gevonden tussen laboratoria (tot wel 137% between-lab CV), maar ook dat deze verschillen aanzienlijk zijn gedaald in de laatste ronde in 2016 tot acceptable CVs voor ten minste de test oplossing (<25%). Een twee-dimensionele gas chromatografie (GC) methode met micro-electron capture detectie (GC×GC- μ ECD) werd ontwikkeld en gecombineerd met een kwantificatiemethode die gebruik maakt van de lineaire relatie tussen het chloorgewicht en het signaal. Zelfs met het gebruik van GC×GC was de scheiding van de congenen over het algemeen niet mogelijk, al konden een aantal laag gechloreerde CPs van elkaar gescheiden worden. Daarnaast werd een bestaande chlorine-enhanced atmospheric pressure chemical ionisation time-of-flight (ToF) MS techniek (Cl-APCI-ToF-MS) geoptimaliseerd en gecombineerd met dezelfde bovengenoemde kwantificatiemethode.

Deze twee methodes werden vergeleken met twee bestaande methodes (namelijk GC electron capture negative ion low resolution MS (GC-ECNI-LRMS) en koolstofskelet GC electron impact MS). CI-APCI-ToF-MS bleek het meest toepasbaar te zijn aangezien deze methode acceptabele resultaten produceerde in de verschillende ringtesten, ze alle CP groepen kan detecteren, en de hoge resolutie levert (21,000) die nodig is voor de scheiding tussen verschillende congeneer groepen.

Met deze methode kon een kwantificatie and evaluatie van de CP gehalten in Australië worden uitgevoerd. Monsters met mogelijkwerwijs een toenemende complexiteit konden gemeten worden, inclusief rioolslib van 15 water zuivering centrales, extracten van passieve lucht bemonsteringssystemen die waren geplaatst op 15 verschillende plekken met divers grondgebruik voor een jaar en gestratificeerde serum mengmonsters afkomstig van het Australian Human Biomonitoring Program uit verschillende periodes en van verschillende leeftijdsgroepen.

LCCPs werden alleen aangetroffen in rioolslib (< detectiegrens (MDL) - 960 ng/g drooggewicht (dw)). Het rioolslib bevatte ook MCCPs in gehalten die drie keer zo hoog zijn dan die van SCCPs (allebei < MDL - laag $\mu\text{g/g}$ dw). Geschatte gehalten in de lucht (voornamelijk bestaande uit de gasfase) zijn in de orde van laag ng/m^3 voor SCCPs en MCCPs, en de hoogste concentraties werden gevonden rondom grootstedelijke gebieden. SCCPs en MCCPs werden ook gedecteerd in de serum mengmonsters van de algemene Australische bevolking (< MDL - 910 ng/g vet), met een toenemende trend van MCCPs vanaf 2007 tot 2015. Een relatie tussen de leeftijdsgroepen werd niet aangetroffen, terwijl de hoogste concentraties werden gevonden in de jongste en oudste cohorts.

Over het geheel genomen suggereren deze preliminaire CP data in riool slib, lucht en serum dat de concentraties vergelijkbaar zijn met concentraties die werden gerapporteerd in enkele studies die in Europa en Noord Amerika werden uitgevoerd, maar lager dan in China, 's werelds grootste CP producent. Gezien hun voornaamste toepassing in binnenhuis materialen in Australië en hun toenemende gehalten in de mens in recente jaren, zouden toekomstige studies zich het best kunnen richten op het nog verder verbeteren van de analytische methodes zodat meer accurate data kunnen worden geproduceerd. Optimalisatie kan bijvoorbeeld verkregen worden door de beschikbaarheid van meer standaarden, zo mogelijk samen met een verbeterde scheiding en analyse per koolstofketen en chloorgehalte, hetgeen de voorkeur heeft boven de huidige analyse per CP groep. De huidige snelle ontwikkelingen in instrumentele technieken (bijvoorbeeld HRMS Orbitrap en ToF, mogelijk in combinatie met GC \times GC, etc.) brengen een gestandaardiseerde, specifieke analytische methode binnen handbereik, en meer vooruitgang is dan ook verwacht. Door deze voortdurende ontwikkelingen zijn er hele goede perspectieven voor studies over de opname, verspreiding, degradatie en eliminatie van CPs in mens en biota.