



Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Masteroppgave 2022 60stp
Norges miljø- og biovitenskapelige institutt

Kvantifisering av mikro- og nanoplast i luft fra arbeidsmiljø

Quantification of micro- and nanoplastics in
air from the working environment

Torstein Johan Koppen
Master kjemi – retning organisk analytisk kjemi.

Forord

Først og fremst vil jeg takke for muligheten til å jobbe med en så spennende og utfordrende oppgave, innenfor et forskningsfelt som er helt i etableringsfasen. Det har vært en og interessant reise som utvilsomt utviklet meg både på et faglig og personlig plan. Jeg må takke min hovedveileder Roland Kallenborn for støtten gjennom prosjektet.

Stor takk må gis til delveileder Stine Eriksen Hammer og Torunn Ervik. Besøkene STAMI har vært veldig hyggelige, med stilige SEM-analyser, meningsfull diskusjon rundt oppgaven, og utrolig gode vafler! Det var også veldig lærerikt å få gjennomført prøveinnsamlingen med dere.

Ellers vil jeg takke venner og familie som har støttet og oppmuntret meg gjennom prosessen.

Sammendrag

Plast er i dag allestedsværende. I 2019 ble plastproduksjonen estimert til å ligge på 368 millioner metriske tonn. De siste årene har den toksikologiske nysgjerrigheten rundt de aller minste plastpartiklene, kategorisert som MP <5mm, og NP<1000nm blitt stadig økende. Det er per dags dato et stort kunnskapshull med tanke på å plassere den toksikologiske faren ovenfor mennesker. Et viktig delelement for å kunne vurdere trussel MP/NP har, er å evnen til å definere mengden, eller omfanget i omgivelsene. En av de fremtredende teknikkene på området er pyrolyse-gasskromatografi/massespektroskopi (pyro-GC/MS). Dette er en sensitiv og selektiv metode som definerer plastmengden basert på den totale massen som blir analysert. Ved å kombinere denne egenskapen med størrelsesdiskriminering før analysen, dannes en evne til å definere mengden innenfor ulike partikkelstørrelser i det utvalgte mediet.

I masterprosjektet ble det analysert filter som hadde samlet opp plast fra luft, i to ulike arbeidsmiljøer. På det ene stedet ble plastprodukter produsert, og på det andre foregikk avfallsbehandling av plast. Plastpartiklene ble størrelsesdiskriminert ved bruk av en kaskade impaktor. Avgrensningene skjedde innenfor rammene 10-2,5µm, 2,5-1,0µm, 1,0-0,5µm og 0,5-0,25µm.

Det ble lagd kalibreringskurver gjennom fortyninger fra en stockløsning ved bruk av løsningsmiddelet 1-2-4-trichlorobenzene (1-2-4-TCB) på polymerene polyetylen (PE), polypropylen (PP) og polystyren (PS). Undersøkelser viste at «selected reaction monitoring» (SRM) egnet seg best med tanke på signalresponser ved lave mengder. Dette trolig siden den massespektrometriske analysen hadde problemer med å undertrykke støy fra løsningsmiddelet. Kalibreringskurven ved PE, PP og PS gav en brukbar linearitet innenfor det kartlagte området med relativt lave limit of quantification (LOQ)-verdier, noe som bekreftet at metoden er sensitiv og evner å kvantifisere på et lavt mengdenivå. Det ble også dannet kalibreringskurve av PVC, oppløst i THF. Dette gav de beste resultatene. Forsøket viste at klorbenzen som pyrolyseprodukt egner seg svært godt, lineariteten ble god med en R²-verdi på 0,9944. Kvantifiseringsgrensen ble også veldig lav med 79,34 µg/mL.

Prøvene hentet fra bedriften hvor det ble gjennomført avfallsbehandling av plast, ble analysert for innhold av PP, PE og PS. Det ble ikke observert noen signalrespons på PP, men utslaget på PE og PS var langt over toppunktet til de kartlagte kalibreringskurvene på samtlige av trinnene til kaskade impaktoren. Det viste seg i ettertid at blankprøvene var kontaminert med

PE. Aller sterkest respons var det på pyrolyseproduktet styren som PS ble kvantifisert på. En utfordring med styren, er at det finnes i en del andre polymere forbindelser som har dette som pyrolyseprodukt. Resultatene var lovende, men mer kunnskap om metodens selektivitet ovenfor matriksen burde skaffes.

Gravimetrisk analyse av filter fra produksjonsstedet, viste at det var størst partikkelproduksjonen innenfor det minste området, 0,5-0,25 μ m. Innsamlingen skjedde ved en maskin som smeltet og omformet plast. SEM-analyser gav også lovende visuelle indikasjoner på at det oppsamlede materialet kom fra en fordampningsprosess. Dessverre avslørte blankprøvene at filtrene var kontaminert av PE fra før av. På grunn av denne kontamineringen kunne ikke prøvene skilles fra bakgrunnsstøy.

Abstract

Plastic is now ubiquitous. In 2019, the plastic production was estimated at 368 million metric tonnes. In recent years, the toxicological curiosity about the smallest plastic particles have increased a lot. The smallest plastic particles are often categorized as microplastics (MP) <5mm, and nanoplastic (NP) <1000nm. There is currently a huge knowledge gap in terms of the toxicological threat to humans. An important sub-element for understanding the threat, is to be able to define the amount in the environment. One of the most prominent and promising techniques in the field is pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (pyro-GC/MS). This technique is very sensitive and selective. The method defines the plastic content based on the total mass being analyzed. By combining this property, with some sort of size discrimination of the particles before the analysis, gives an opportunity to define the amount within bounded size ranges.

In the master's project, plastic particles were collected from air samples at two quite different working environments. One of them waste-treated plastic, and the other one produced plastic product. The particles were size discriminated by using a cascade impactor, in the ranges of 10-2,5µm, 2,5-1,0µm, 1,0-0,5µm og 0,5-0,25µm. Within each step, there were a filter collecting the particular mass.

Calibration curves with the polymers polypropylene (PP), polyethylene (PE) and polystyrene (PS), were made through dilutions from a stock solution using the solvent 1-2-4-trichlorobenzene (1-2-4-TCB). Studies showed that selected reaction monitoring (SRM) was better suited than selected ion monitoring (SIM), because of the ability to discriminate the solvent. The calibration curves provided usable linearity within the tested range of the three polymers. The limit of quantification (LOQ) values were quite low and demonstrated the technique's sensitivity. Calibration curve of Poly vinyl chloride (PVC) dissolved in tetrahydrofuran THF was also formed. The experiment showed that chlorobenzene as a pyrolysis product is very suitable. The linearity of the curve was very good with an R^2 -value of 0,9944. The quantification limit was also very low at 79.34µg/mL.

The samples obtained from plastic waste treatment were analyzed for the content of PP, PE and PS. There was no observed abundance on PP. The abundance at the polymers PS and PE was far above the LOQs and the peak of the mapped calibration curves on all size fractions of the cascade impactor. It later turned out that the blank samples were contaminated with PE.

The reason is probably the PE-box were stored in. The pyrolysis product styrene, which was used for quantification of PS, is also identified as a pyrolysis product from a lot of different polymers. More research on the selectiveness of the method is needed to gain confidence around the results.

MP/NP were also collected from a working environment where plastic products were produced. Samples were collected near by a machine that produced PE products.

Unfortunately, the filters were contaminated with PE, which made it impossible to differentiate the sampling results from the blanks. Anyway, the gravimetric analysis showed that the largest particle production by mass, was within the smallest range, 0,5-0,25 μ m. SEM analysis also provided promising visual indications that the collected material came from an evaporation process. This gave a confirmation that particles came from the machine nearby the sampling.

Innhold

Innholdsfortegnelse

Forord	i
Sammendrag	ii
Abstract	iv
Innhold	vi
Innholdsfortegnelse	vi
Forkortelsesliste	viii
1.0 Introduksjon	1
1.2 Dagens metoder for deteksjon og kvantifisering av mikro- og nanoplast.	2
1.2.2 PlasticFatE (Plastic fate and the Effects in the human body).	3
1.4 Hovedmål med oppgaven.	6
2.0 Teori.....	6
2.1 Plast.	6
2.2 Produksjon av mikro- og nanoplast i arbeidsmiljø.....	8
2.3 Dagens kunnskap om mikro- og nanoplast sine toksikologiske effekter.....	8
2.4 Generelle betraktninger knyttet til partikkeltoksikologi.	11
2.5 Impaktorer	13
2.6 Løsningsmiddel	14
2.7 Pyrolyse med pyrola 2000	15
2.7.1 Pyrolyse.....	15
2.7.2 Valg av karakteristisk pyrolyseprodukt som indikatorion.....	16
2.8 Gasskromatografi	16
2.8.1 Bæregass	17
2.8.2 Kolonne	18
2.8.3 Kolonneovn	18
2.9 Massespektrometri.....	19
2.9.1 Ionisering.....	19
2.9.2 Tandem massespektrometri	20
2.10 Luftanalyser.....	21
2.10.1 Filter og aktiv innsamling.....	21
2.10.2 Gravimetrisk analyse av luftfilter.	21
2.10.3 Måling av partikkelnummerkonsentrasjon med ASP og SPMS	21
2.11 Scanning electron microscopy (SEM).....	22
2.12 Metodevalidering	22
3.0 Materialer og metoder	25
3.1 Valg av karakteristisk ioneprodukt.	25

3.2 Identifisering av retensjonstiden til utvalgte pyrolyseprodukter	26
3.3 Utvikling av SRM-metode.	27
3.4 Dannelse av kalibreringskurve av polymerene, polypropylen, polyetylen, polystyren og poly vinyl klorid	27
3.5 Pyrolyse med pyrola.	28
3.6 Gasskromatografi og massespektrometri.....	28
3.7 Intradag presisjon.....	28
3.8 kjemikalier, materialer og instrumenter	28
3.9 Prøveinnsamling	28
3.9.1 Prøvetakning på plastproduksjonsstedet og avfallsbehandlingen av plast.....	29
3.9.2 Analyse av prøvene fra plastproduksjon og avfallsbehandling	29
4.0 Resultater og diskusjon metodeutvikling.	30
4.1 Resultat og diskusjon av identifisering av kvantifiserbare kromatogramtopper.....	30
4.2 Diskusjon av prosessen før tillaging av kalibreringskurver og resultat av optimal pyrolysetemperatur	32
4.3 Resultat utvikling av SRM-metode for polyetylen, polypropylen, poly vinyl klorid og polystyren.....	36
4.4 Resultat og diskusjon av sammenligning mellom SRM og SIM ved polyetylen	36
4.5 Resultat og diskusjon av kalibreringskurver	41
4.6 Undersøkelse av mulig bedre egnede masseoverganger til kvantifisering av polyetylen	44
4.7 Resultater fra SPMS, SEM og gravimetri fra produksjonssted	48
4.8 Resultater og diskusjon av analysene av prøvene på avfallsbehandlingen og produksjonsstedet av plast	52
4.9 Drøfting av den utviklende metoden ovenfor arbeidsmiljø og forbedringspotensial.	59
4.9.1 Drøfting av den utviklede metoden og egnetheten ovenfor arbeidsmiljø	59
4.9.2 Forbedringsmuligheter av den utviklede metoden	60
5.0 Konklusjon	64
Referanser	65
Vedlegg:	77
Vedlegg 1 Optimaliserte masseoverganger	77
Vedlegg 2 Rådata optimalisert pyrolysetemperatur	80
Vedlegg 3 rådata kalibreringskurver	82
Vedlegg 4 RSD og analyse av de mest sensitive pyrolyseproduktene.	88
Vedlegg 5.....	89
Vedlegg 6.....	90

Forkortelsesliste

a = stigningstall

BAM = Bundesanstalt für Materialforschung

CE = Kollisjonsenergi

GC = Gasskromatograf

LOD = Deteksjonsgrense

LOQ = Kvantifiseringsgrense

MS = Massespektrometer

MP = Mikroplast

NP = Nanoplast

PE = Polyetylen

PET = Polyetylen tereftalat

PP = Polypropylen

PS = Polystyren

PVC = Polyvinylklorid

Pyro-GC/MS = Pyrolyse gasskromatografi massespektrometri

SD = Standardavvik

STAMI = Statens arbeidsmiljøvernsinstitutt

TCB = 1-2-4-triklorobenzen

TMMA = Tetramethylammonium acetat

\bar{x} = Gjennomsnitt

1.0 Introduksjon

1.1 Generelt om plast.

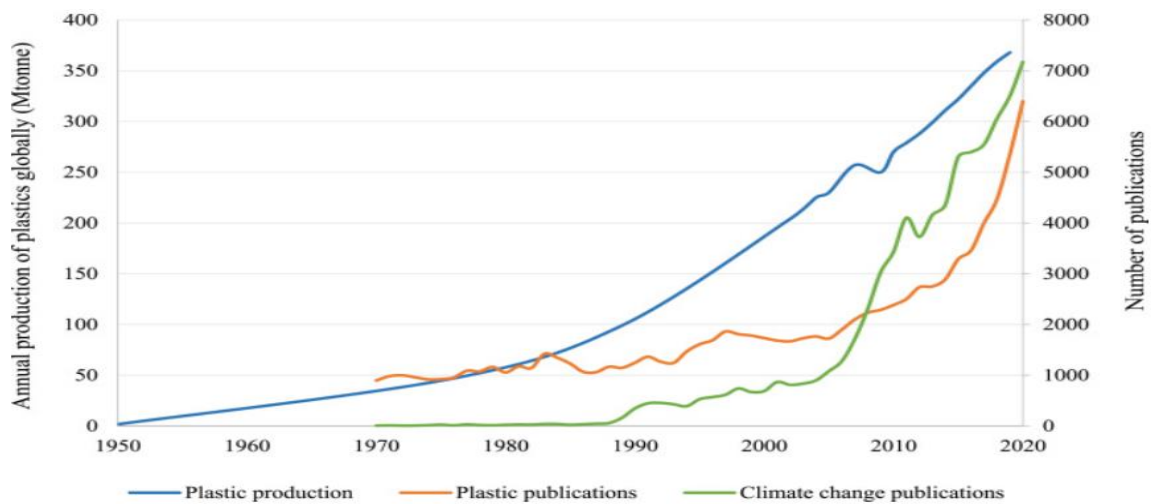
Plast ble for første gang produsert i 1862 av Alexander Parkes (plasticsindustry, 2020). Etter 1930-årene ble det syntetisert en del nye polymerer, som PE, PS (Sabljic, A., 2009).

Produksjonen av plast har nesten økt eksponentielt siden 1950 (Horton et al., 2022). I 2019 ble plastproduksjonen estimert til å ligge på 368 millioner metriske tonn (Iqbal et al., 2020). The International Energy Agency (IEA), har predikert at produksjonen kan nå 540 millioner metriske tonn innen 2040 (Bassetti, 2020).

Med plast menes en gruppe polymerer, enten syntetisk eller naturlig, som kan bli formet når den er varm og myk, for å så bli hard og uformelig igjen ved nedkjøling (Sciencehistory, u.å.). Plast kan bli lagd av naturlige organiske materialer som cellulose, naturgass, kål, og råolje (Plastics of europe, 2021). Plast er et veldig anvendelig materiale og har mange egenskaper som gjør det til et foretrukket material. Den lave massetettheten gir plast lav vekt, plast kan lett formes til komplekse former, samtidig som plast er robust mot nedbrytning. I tillegg er det svært billig å produsere. Alle disse egenskapene gjør det vanskelig å finne gode alternativer som kan utkonkurrere plast både funksjonelt og økonomisk (Plastics of europe, 2021).

Større plastbiter kan etter hvert havne i omgivelsene og bli brutt ned til mindre partikler av en rekke prosesser. UV-nedbrytning, mikrobiologisk dekomponering eller påvirkning av mekaniske krefter er noen av dem (Cao et al., 2017). I arbeidsmiljø vil partikler kunne bli lagd gjennom produksjon eller avfallsbehandling gjennom industriprosesser som kverning eller smelting (Murashov et al., 2020). Partiklene blir videre kategorisert som mikroplast (MP) og nanoplast (NP). MP defineres ofte som partikler <5mm i alle dimensjoner, og NP settes ofte som <100nm eller <1000nm avhengig av studie (Costa, 2018; Gigault, 2018; Käßler et al., 2018). MP- og NP-partikler er svært persistente og kan bli værende i naturen over flere hundre år (Rai et al., 2021). Siden plastpartikler har lav tetthet, kan de lett spre seg gjennom vinden over større avstander (Shao et al., 2022). Som en konsekvens av et økende forbruk, plast sin evne til forflytning og den lange nedbrytningstiden, er plastpartikler blitt dokumentert i alle medier i naturen. Rapporter fra 2019 og 2020 har gjort funn om at MP til og med regner ned på oss (Pikin et al., 2021).

På grunn av masseproduksjon, verdensomfattende forbruk, utilstrekkelig gjenvinning og behandling, har plastforurensning vokst fram til å bli et sentralt globalt problem (Agathokleous et al., 2021).



Figur 1-1: Illustrerer produksjonsutviklingen av plast, og publikasjoner om plast fra 1950 til 2020 (Horton et al., 2022).

1.2 Dagens metoder for deteksjon og kvantifisering av mikro- og nanoplast.

I dag finns mange ulike metoder til å analysere plast i miljøet, der liten grad av standardisering er en utfordring. Ulike studier har lav grad av sammenlignbarhet på grunn av ulik prøveinnsamling, prøveoppbevaring og framgangsmåter med tanke på identifisering og kvantifisering av plast (Käppler, 2018).

Kvantitativ definering av MP- og NP-kontaminering, blir ofte uttrykt gjennom partikkelkonsentrasjon eller massekonsentrasjon (Käppler et al., 2018). De fleste studiene på MP har blitt gjort med spektroskopiske teknikker som Raman spektroskopi og FT-IR (Fourier-transform infrared spectroscopy). Disse metodene uttrykker kvantifiseringen gjennom partikkelkonsentrasjonen per masse (Renner et al., 2018). Teknikkene utnytter absorpsjonen til karakteristiske funksjonelle grupper til påvisning av polymerene (Dümichen et al., 2015). FT-IR kan plassere partikler nede i rundt 20 μ m (Schymanski et al., 2018), mens Raman generelt kan plassere partikler nede i 1 μ m på grunn av bedre oppløsning (Ivleva et al., 2017). Det må likevel tas med i betraktning at Raman spektroskopi har visst seg å ha signifikant større usikkerhet ved reduserende partikkelstørrelse av plastpartikler (Enders et al., 2018). Metodene har svakheter ovenfor falske positive, siden naturlige fibre kan bli missplassert som plastfibre (Bläsing & Amelung, 2018). Spektrometriske analysemetoder er

også tidkrevende i komplekse matrikser, og spesielt ved analyse av små plastpartikler (Fisher & Scolls-Bötter, 2017). En fordel med de spektroskopiske teknikkene er at de gir informasjon om partikkelstørrelse og form (Steinmetz et al., 2020). Prøvematerialet blir heller ikke destruert. Dermed kan samme prøve analyseres flere ganger (Käppler et al., 2018).

Til måling av massekonsentrasjon har termoanalytiske metoder som Pyrolyse-gasskromatografi- massespektrometri (Pyro-GS/MS) blitt mye benyttet (Won et al., 2017; Steinmetz et al., 2020). Dette er en teknikk som har fått mer oppmerksomhet de siste årene i miljøanalyser på MP/NP (Fisher & Scolls-Bötter, 2017). Ved pyro-GC/MS blir prøver pyrolysert ved temperaturer >500 grader, og kvantifiseringen vil skje ved å måle signalet av et polymerspesifikt pyrolyseprodukt der signalresponsen er linear i forhold til mengden av den utgangspunktlige polymeren (Eurofins, 2018). Siden prøvene blir ødelagt, kan de bare analyseres en gang (Käppler et al., 2018). Grunnen til at klassiske teknikker som LC-MS og GC-MS fungerer dårlig til plastanalyser, er fordi plastpolymerene har for høy molekylvekt og dårlig løselighet i de fleste løsningsmidler (Dierkes et al., 2019). Pyrolysetrinnet gjør at metoden kan håndtere materialer som i utgangspunktet er uløselige og lite flyktige. Pyrolysen er også funksjonell fordi den gjør at pyro-GC/MS-analysen krever lite prøveoppbevaring (Raynie, 2015). I motsetning til spektroskopiske analysemetoder betraktes teknikken som robust mot forurensninger (Steinmetz et al., 2020). Bruk av både spektroskopiske og termoanalytiske metoder er vanlig på grunn av komplementerende samspill (Won et al., 2017).

1.2.2 PlasticFatE (Plastic fate and the Effects in the human body).

Toksikologisk forskning på MP/NP er enda på et tidlig stadium. Men det utilstrekkelige ferdighets- og kunnskapsgrunnlaget knyttet til risikoevaluering av plast har framkalt økt nysgjerrighet og bevegelse.

Ganske nylig har det for eksempel blitt satt i gang et større europeisk forskningsprosjekt; PlasticFatE (Plastic fate and the Effects in the human body). Prosjektet har som mål å komme nærmere en tydelig forståelse rundt effekten MP/NP og eventuelle adsorberte kontamineringer har på menneskelig helse. (Plasticsfate, 2020).

Prosjektet fokuserer på to mål. Det ene er standardiserte, anvendelige og validerte målemetoder som kan gi repeterbare resultater over en rekke komplekse matrikser i mat, menneskelig vev, kosmetiske produkter samt miljømatrikser som jord, vann og luft. Det er

derfor er det satt i gang et omfattende testprogram, for å validere tilgjengelige metoder, til bruk av kvantifisering og detektering (Plasticsfate, 2020).

Det andre målet er økt kunnskap rundt toksikologiske effekter av MP/NP i menneskekroppen. Det har nylig blitt lagt frem nye innovative metoder for å undersøke dette. Her blir det fokusert på å benytte seg av avansert cellekultur og organmodeller som simulerer ekte eksponering av MP- og NP i ulike organer (Plasticsfate, 2020).

PlasticFatE er et 48 måneders prosjekt og strekker seg fra perioden 1. April 2021 til 31. mars 2025. Prosjektet blir finansiert av Horizon 2020 Research and Innovation programme of the European Union, og er en del av et større konsortium (Plasticsfate, 2020).

1.3 Bakgrunnen for masterprosjektet

I 2020 var det i Europa total 1,5 millioner ansatte innenfor plastindustrien (plasticseurope, 2020). Til i dag har vært rettet lite oppmerksomhet til forskning i forhold til luftinhalering av MP/NP (Vianello., et al 2019). Siden det er et svært nytt felt, er det vanskelig å finne faglitterær informasjon om temaet. En studie Gasperi et al. (2018) fra 2018, påstår at det bare finnes to forsøk som har dokumentert tilstedeværelse av mikroplastfibre i det atmosfæriske miljø (Vianello et al 2019; Dris et al., 2017; Gasperi et al., 2018). Begge forsøkene benyttet seg av FT-IR. Det ene forsøket benyttet seg av FT-IR mikroskopi koblet med ATR (Attenuated Total Reflectance). Det andre benyttet seg av FPA- μ FTIR-system. ATR er et automatisert dataprogram som teller partiklene slik at analysetiden blir redusert. Under forsøkene ble det detektert partikler nede i 11 μ m (geometriske μ m) (Vianello et al 2019; Dris et al., 2017; Gasperi et al., 2018). I 2020 var det i Europa total 1,5 ansatte innenfor plastindustrien.

Generelt i risikoevaluering av partikler i luft, er ikke den totale mengden av ulike partikler et presist estimat for potensielle toksikologiske effekter (Brown et al, 2019). Partikkelstørrelse ansees som den viktigste faktoren med tanke på å avgjøre hvilke partikler som når dypest inn i lungene og bli overført til andre organer i kroppen (Kelly et al., 2020). For at partikler skal nå dypest inn i lungene bør de være <5 μ m (Vianello., et al 2019). I luftpartikkelanalyser er det derfor vanlig å benytte seg av en størrelsesselektiv måte å samle inn partikulært materiale på. Dette er en praktisk og oversiktlig tilnærming, siden ulike partikkelstørrelser er assosiert med å nå ulike områder i lungene. De aller minste partiklene, ofte omtalt som ultrafint partikulært materiale <0,1 μ m, har størst evne til å videre ende opp i andre organer i kroppen (Moreno-

rios et al., 2021). Siden de minste partiklene har størst evne til å bli ført fra lungene til andre organer, er det viktig å kunne definere mengden av de minste partiklene. Dermed er det et spesifikt behov i plast analyser i luft, at en må en målemetode kunne definere på dette størrelsesnivået for å kunne si noe om den mulig toksikologiske faren.

pyro-GC/MS har blitt mer populær de siste årene (Fisher & Scolls-Bötter., 2017). Metoden har med suksess blitt testet på MP/NP analyser i vann-jord og blodprøver. Det finnes svært få dokumenterte studier om at den har blitt testet på luftanalyser (Chen et al., 2020). Men siden fagfeltet er i en veldig voksende fase, er det mulig at det eksiterer lignende pågående forsøk med pyro-GC/MS for øyeblikket. Siden målemetoden baserer seg på antallet deteksjonssignal fra et utvalgt karakteristisk pyrolyseprodukt, er det i teorien ikke noen nedre begrensning med tanke på partikkelstørrelse. Det eneste som begrenser målemetoden er den totale massen av den aktuelle polymeren på prøven som blir tilsatt til hver analyse (Pipkin et al., 2021).

Dermed kan luftanalyser med fordel dra nytte av muligheten til å bruke en pumpe til å trekke luft gjennom et filter for å samle opp større masser av MP/NP-partikler over tid. Ved å kombinere dette med filter som størrelsesdiskriminerer innenfor et avgrenset område, eller ved en serie av størrelsesdiskrimineringer, slik som ved bruk av en kaskade impaktor, gis pyro-GC/MS en mulighet til å avlegge toksilogske relevant informasjon i.f.t masseomfanget av MP/NP ved ulike størrelsesområder. Utfordringen ligger i at massen til partiklene, er proporsjonal med størrelsen. Dermed blir det mer krevende å samle inn nok masse av de minste partiklene. Siden pyro-GC/MS er en høysensitiv metode med god selektivitet (Redígolo et al., 2015), representerer pyro-GC/MS sine særegenskaper et interessant utgangspunkt ovenfor med å definere mengden av de aller minste partiklene, slik at det kan skaffes relevant informasjon for toksikologiske vurderinger av MP/NP i luft.

Denne oppgaven ble gjennomført i samarbeid med Statens arbeidsmiljøverninstittutt (STAMI). Oppgaven har også blitt innført som en del PlasticFatE-prosjektet. STAMI har god generell erfaring med luftanalyser fra arbeidsmiljø, og ønsket derfor informasjon om pyro-GC/MS sin egenhet ovenfor MP/NP analyser i luft. Metoden ble testet på luftprøver hentet arbeidsplasser med produksjon eller bearbeidelse av plast. Dette siden det er sannsynlig med oppkonsentrering av MP/NP i på slike steder.

1.4 Hovedmål med oppgaven.

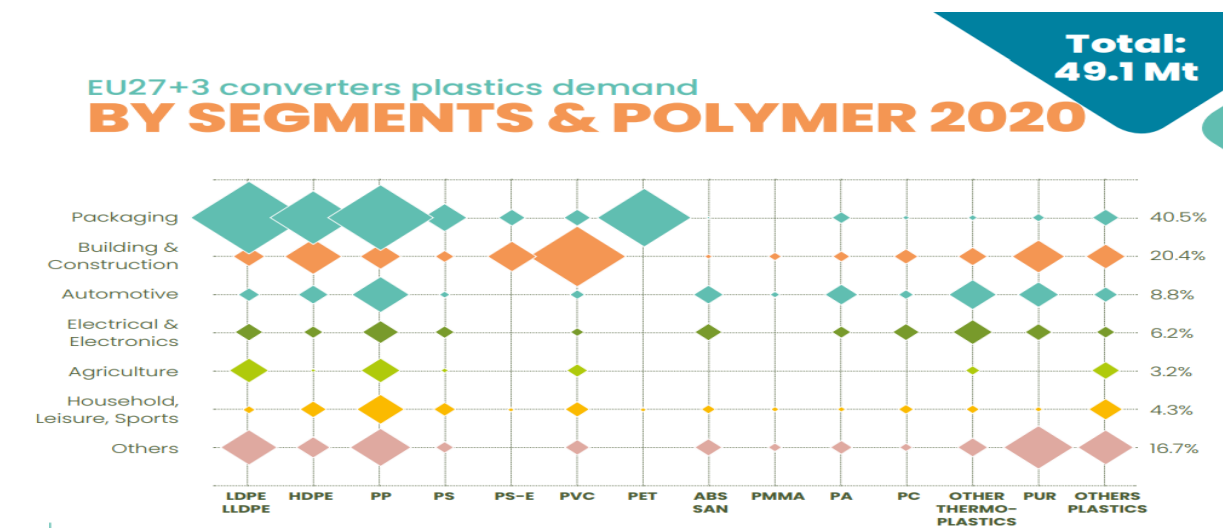
Arbeidet med denne oppgaven sentrerer seg rundt tre områder i prioritert rekkefølge.

- i) Forsøke å etablere en metode som kan kvantifisere oppsamlet plast på luftfilter fra arbeidsmiljøanalyser.
- ii) Validere metodens egnethet til generell kvantifisering av polymerene PE, PP og PS og PET.
- iii) Samle inn kunnskap om hvordan modifisering av parametere i metoden kan gi økt sensitivitet.

2.0 Teori.

2.1 Plast.

I en undersøkelse av IChemE, som er en forening for kjemiingeniører, ble plast stemt fram som den sjette største kjemiske oppdagelsen i moderne tid. (labonline, u.å.). Ordet plastikk stammer fra det greske ordet plastikos som betyr formelig (Sabljic, A., 2009). Plast blir i dag benyttet til en rekke forenklinger i dagens samfunn. Figur 2-1 gir et informativt bilde over de mest produserte polymerene og deres bruksområder i Europa 2020 (plasticseurope, 2020).



Figur2-1: gir en oversikt over de mest vanlige polymerene, samt bruksområdet av den produserte platen i Europa 2020 (plasticseurope, 2020).

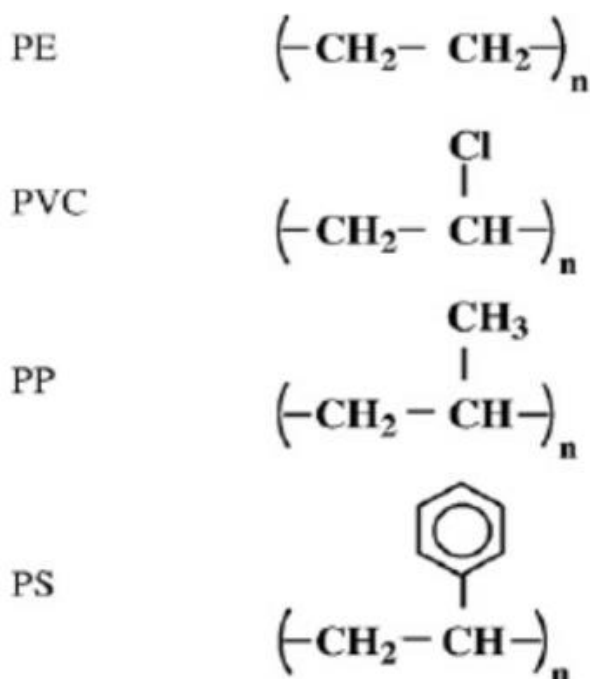
Plast kommer i nesten alle former og størrelser. Det finnes myk og fleksibel plast, og det finnes plast som er hard og nesten like sterkt som hardmetall (plasticsoupfoundation, 2022).

Plast kan bli lagd av naturlige organiske materialer som cellulose, naturgass, kål, og råolje (Plastics of europe, 2021).

Det finnes to hovedprosesser som blir benyttet til å produsere plast; polymerisering og polykondensasjon. I en polymeriseringsreaksjon blir monomer som etylene og propylen satt sammen til lengre kjeder polymeriske kjeder (Plastics of europe, 2021; plasticsoupfoundation, 2022). Forskjellige polymere forbindelser, med ulike egenskaper, struktur og størrelse, blir dannet gjennom forskjellig sammensetningen av basismonomerene, samt modifiseringer som temperatur og trykk under produksjonsprosessen (Plastics of europe, 2021; plasticsoupfoundation, 2022). Et spesifikt eksempel på sammensetning og egenskap er at hardheten til polyetylen kommer av at polymeren den består av er veldig lang (plasticsoupfoundation, 2022).

Plast blir ofte plassert i to ulike kategorier, termoplast og herdeplast. Termoplast kan smeltes igjen og omformes, mens herdeplast ikke vil gjøre dette etter at den først har smeltet og størknet en gang. (plasticsoupfoundation, 2022). Siden termoplast er så robust, og ikke lar seg smelte igjen er den også vanskelig å resirkulere (globecomposite, u.å.).

Det finnes i dag flere hundre plasttyper, men i miljøanalyser blir ofte polyetylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyren (PS), og polyethulentereftalat (PET) trukket frem som aktuelle å forske på siden de utgjør en stor andel av totalproduksjonen (Steinmetz et al., 2020). Noen av de vanligste monomerene blir illustrert i figur 2-2.



Figur 2-2: *Illustrasjon av monomeren til fire sentrale plastpolymerer, n på utsiden av parentes illustrerer at polymeren består av en lang kjede av monomere (Shah et al., 2008).*

2.2 Produksjon av mikro- og nanoplast i arbeidsmiljø.

På arbeidsplasser er det to hoved mekanismer som kan produsere inhalerbart og respirerbart MP/NP. Det ene er gjennom topp-ned-mekanismen. Her blir partikler dannet mekanisk, eller gjennom miljønedbrytning av plastpartikler (Murashov et al., 2020). Dette kan vært aktuelt ovenfor arbeidere som jobber innen avfallsbransjen, eller som driver med resirkulering av plast. MP/NP kan også produseres gjennom bunn-opp-mekanismen. Dette skjer gjennom kondensasjon av molekylære forbindelser som følge av energifylte prosesser som oppvarming, smelting. Eksempelvis: 3D-printing. Denne mekanismen for dannelse av MP/NP er trolig mer aktuelt på arbeidsplasser hvor det blir produsert plastprodukter (Murashov et al., 2020).

2.3 Dagens kunnskap om mikro- og nanoplast sine toksikologiske effekter.

Plast er utvilsomt en stor oppdagelse med tanke på å forenkle menneskers levesett. Plast har også hatt en miljøverdi, siden det har hindret mennesker å bruke opp andre ressurser, samt å redusere CO₂-utslipp gjennom lettere fly og kjøretøy (Thompson et al., 2009). Har medaljongen en bakside? MP og NP sitt potensial som miljøgift er et ganske ferskt forskningsområde, men har i det siste tiltrukket seg stadig mer vitenskapelig og politisk oppmerksomhet. Den økende interessen vises gjennom en markant økning av forskning knyttet til feltet gjennom forrige tiår (2011-2020), og da spesielt de fire siste årene (Agathokleous et al., 2021).

En metaanalyse av Rahman et al., (2021), basert på 129 publikasjoner, konkluderte med at eksponering av MP kan påvirke organismer med økt oksidativt stress og inflammatoriske responser. En del av studiene i metaanalysen peker på at MP- og NP-eksponering også kan være assosiert med metabolske forstyrrelser, nevrotoksikologi, og en mulighet for økt sannsynlighet for kreft i mennesker. Det ble likevel fremhevd at det i dag trengs flere studier for å styrke hypotesen om mikroplast sine mulige toksikologisk effekter på mennesker. Spesielt området nevrotoksikologi manglet data (Rahman et al., 2021).

I 2018 publiserte Havforskningsinstituttet i Bergen en oversiktsstudie om MP og NP sine effekter på marine vesen (Kögel et al., 2021). Metaanalysen tok for seg 114 internasjonalt publiserte laboratorieforsøk, hvor arter som lever i eller ved siden av vann ble eksponert.

Konkluderende oppsummert ble det trukket frem at giftigheten av plast avhenger av faktorer som konsentrasjon, partikkelstørrelse og partikkeltilstand. Det ble også presisert at giftigheten øker ved reduserende partikkelstørrelse. Siden de fleste forsøkene sammenlignet en lik masse av de ulike partikkelstørrelsene, var det vanskelig å si om de økte toksikologiske responsene kom av økt partikkelkonsentrasjon eller av at de minste bitene i seg selv er mer giftige. Det ble uansett understreket at ulike partikkelstørrelsene tok ulike ruter i kroppen, og at reaksjonsmekanismene var forskjellige (Kögel et al., 2021).

Et spørsmål som skaper bekymring, er om de minste delene har evnen til å trenge seg gjennom cellemembranen på vevet til dyr og mennesker. Dette er et område som enda er ganske uklart, men en del nylige studier har gitt indikasjoner på at dette er mulig (Cherlyn et al., 2020). Et konkret eksempel på et slikt funn er en studie av Legler et al. (2020), her ble fremdyrkede celler av placenta, også kjent som morkake, eksponert for plastbiter av polystyren på 200nm. Det ble observert at cellene absorberte bitene. Hvordan disse bitene vil påvirke placenta-cellene er enda ikke kartlagt, men vil være et fokusområde videre i prosjektet. Dette ble betraktet som en urovekkende oppdagelse fordi placentaen har som oppgave å tilføre næring og oksygen til fosteret, samt å kvitte seg med avfallsstoffer. Tidligere forskning på luftforurensning har vist tilstedeværelse kullpartikler av karbon i placentaen til kvinner. Det kanskje litt spekulativt å påstå at det samme vil skje med plastpartikler i luft, men siden størrelsene er i det samme området er det en oppdagelse til bekymring. Årsaken til at det fryktes at plastbiter kan havne i placentaen, er at foster ikke har et fullutviklet system til å selv kunne kvitte seg med avfallsstoffer. Dermed er det biologiske systemet ekstra sensitivt ovenfor stoffer som kan fremkalle diverse endokrine forstyrrelser (Legler et al., 2020).

Det ble ganske nylig for første gang oppdaget MP og NP i blod (Leslie et al., 2022). Siden blod ernærer vev og organer med oksygen og næringsstoffer blir det spekulert om det er mulig at også plastpartikler kan bli overført til organer (Leslie et al., 2022). I dag finnes også en del in vitro studier på dyr som studerer hvilke ruter MP/NP tar inne i organismene. I et forsøk ble Japansk risfisk (*Oryzias latipes*) eksponert for med fluorescerende NP av polystyren (40nm, 10 mg/L) i syv dager. Når fiskene etterpå ble undersøkt med fluorescerende mikroskopi, ble det funnet at NP akkumulerte i gjeller, lever og blod. Et lignende forsøk på ble også gjort på fiskearten *Tilapia* (*Oreochromis niloticus*) her ble det akkumulert fluorescerende NP i magen, lever og hjernevev (Prüst et al., 2020).

Et annet toksikologisk aspekt er at MP/NP har evne til å adsorbere hydrofobiske organiske forbindelser og tungmetaller. MP/NP kan dermed fungere som en vektor for andre stoffer. Konsekvensen er at stoffene blir mer biotilgjengelige ovenfor organismer i omgivelsene. Dette kan være kritisk siden mange av de hydrofobiske organiske forbindelser og tungmetaller kan gi toksikologiske effekter (Koelmans et al., 2016). Studier indikerer at også plastpartiklers evne til å adsorbere andre kontaminerende stoffer øker ved reduserende størrelse. Dette fordi ratioen mellom overflaten og totalvolumet blir større (Lenz et al., 2015).

Under produksjonsprosessen kan det bli tilsatt kjemiske stoffer for å utvikle spesifikke polymerkarakterer eller for å fremme en funksjonsevne. Noen av disse additive stoffene er giftige (Pipkin et al., 2021). Slike stoffer kan for eksempel være flammehemmende stoffer, pigmenter som gir polymerene farge, eller lys- og varmestabilisatorer (Hahladakis et al., 2018). Analysen av slike additive stoffer har økt over de siste tiårene, og har blitt plassert som et kontroversielt problem siden enkelte av dem er giftige for mennesker (Yanagisawa et al., 2018).

Mennesker kan eksponeres for MP gjennom tre ruter; mat, hudoverflate og luftinhalering (Domenech et al., 2021). Eksponeringen av plastpartikler antas å være størst innendørs (Amatao-Lourenco et al., 2020). Generelt gir det mening å anta at partikkelkonsentrasjonen er større innendørs enn utendørs, siden luftvolumet ofte er mindre relativt sammenlignet med eksponeringskildene. Dersom det hypotetisk sett, eksisterer et rom uten eksponeringskilder av plast vil det selvfølgelig være større utendørs. Men siden plast er så allestedsværende, er antagelsen noe som trolig stemmer i de aller fleste tilfeller. På plasser hvor det produseres plastprodukt eller bedrives avfallsbehandling med mye plast, er det meningsfullt å anta at det er mer oppkonsentrering på grunn av mer intense eksponeringskilder. Dette er en relevante betraktning siden Amerikanere og europeer i gjennomsnitt benytter 90% av tiden innendørs på fritiden og på jobb (Amatao-Lourenco et al., 2020).

Siden diskusjonen rundt mulige effekter av MP/NP fra luft er en problemstilling som nylig har ankommet, er kunnskapen begrenset (Amatao-Lourenco et al., 2020; 2017; Gasperi et al., 2018; Prata., 2018). Men en det finnes noen studier. Et eksempel er en studie Xu et al. (2019) som utsatte oppdyrkede epitelceller fra menneskelunger for PS-partikler på 25nm og 75nm. Her kom det fram at de minste plastpartiklene på 25nm ble absorbert raskere. Dataene viste at plastpartiklene signifikant reduserte levedyktigheten til cellene. Det ble blant annet observert aktivering av flammatorisk gen-transkripsjon. En annen studie Dong et al. (2020) viste at MP-av PS-partikler skapte inflammatoriske og cytotoxiske effekter på menneskelunge epitel

BEAS-2B celler, ved å stimulere formasjon av «reactive oxygen species» (ROS) (Amatao-Lourenco et al., 2020; Dong et al., 2020).

Selv om det ikke finnes så mye forskning knyttet til eksponering av MP/NP fra luft, eksisterer det en mistanke om at dette kan være en årsak bak sykdom hos industrielle arbeidere innenfor syntetisk tekstil (Prata, 2020). I en studie fra 2021 på fibre av tekstil-polymerene polyester og nylon, kom fram til at fibre så ut til å hemme vekst og utvikling av lungeorgandier. Det spekuleres derfor i at MP-eksponering utgjør en ekstra fare ovenfor barn med lunger under utvikling, eller voksne med reduserte lunger etter koronainfeksjon (Dijk et al., 2021).

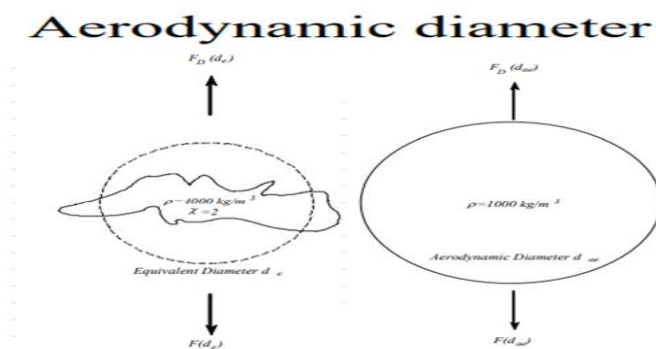
Kort oppsummert står den toksikologiske forskningen knyttet til MP/NP, ovenfor en rekke utfordringer. Risikoen MP/NP utgjør ovenfor miljøet og folkehelsen, er en vurdering som baseres på både giftighet og eksponering. Tilgang på en presis risikoevaluering har til nå blitt begrenset av mangel på robuste, standardiserte og reproducerbare måleprosedyrer og metoder (Pipkin et al., 2021). I miljøet vil ofte MP/NP befinne seg i komplekse og dynamiske mikser av flere polymerer med ulike egenskaper og additive stoffer. I risikovurderinger kan kompleksiteten gjøre det utfordrende å diskriminere innflytelsen av plast i seg selv mot innflytelsen av adsorbentene de har bundet til seg (Jacob et al., 2020). Når disse utfordringene kombineres med at laboratorieforsøk som påviser toksikologiske effekter muligvis benytter eksponeringsmengde som er urealistisk høyt å finne i miljøet, er forståelsen av den faktiske risikoen MP og NP har ovenfor mennesker og miljø i dag, og vil ha i fremtiden, et felt som for øyeblikket er veldig uklart og ukjent (Koelmans et al., 2017).

2.4 Generelle betraktninger knyttet til partikkeltoksikologi.

Eksponering av luftbårne partikler er en av de store årsakene til globale helseproblemer (Rissler et al., 2017). Luftforurensning kan skade nesten alle organer i kroppen (Schraufnagel, 2020). Som nevnt i delkapittelet 2.3 er det i dag noe manglende kunnskap om MP- og NP sine toksikologiske effekter. I vurdering av det toksikologiske potensialet av luftbårne partikler er det uansett noen generelle betraktninger, som størrelse og form, som har relevans på tvers av ulike partikler, til vurdering av potensielle toksikologiske effekter fra luftforurensning (Riediker et al., 2019). I dag finnes det en betydelig mengde informasjon om quartz, asbest og kullpartikler. Denne kunnskapsbasen gir en metrisk forståelse, som nyttig kan benyttes til å predikere mulige helseproblemer når det blir presentert nye utfordringer (Riediker et al., 2019). Hvor vidt partikler har evnen til å fordele seg dypt i respirasjonstrakten ved inhalering

er en sentral betraktning med tanke på deres potensielle toksikologiske effekter (Rissler et al., 2017).

Hvordan partikler vil oppføre seg i en gjennomstrømning eller på engelsk omtalt som en «flow» er også et relevant aspekt. Oppførselen vil være et samspill mellom faktorer som tetthet, form og volum til den aktuelle partikkelen (Kelly et al., 2020). I partikkeltoksikologi blir det ofte operert med begrepet aerodynamisk diameter. Med aerodynamisk diameter, menes diameteren til en hypotetisk perfekt kuleformet partikkel, som ville oppført seg likt i luft som en aktuell partikkel med samme tetthet, men med en annen form (Ormstad & Løvik, 2002). Begrepet aerodynamisk diameter illustreres på figur 2-4-1, til venstre er partikkelens faktiske form, mens på høyre vises den aerodynamiske diameteren.



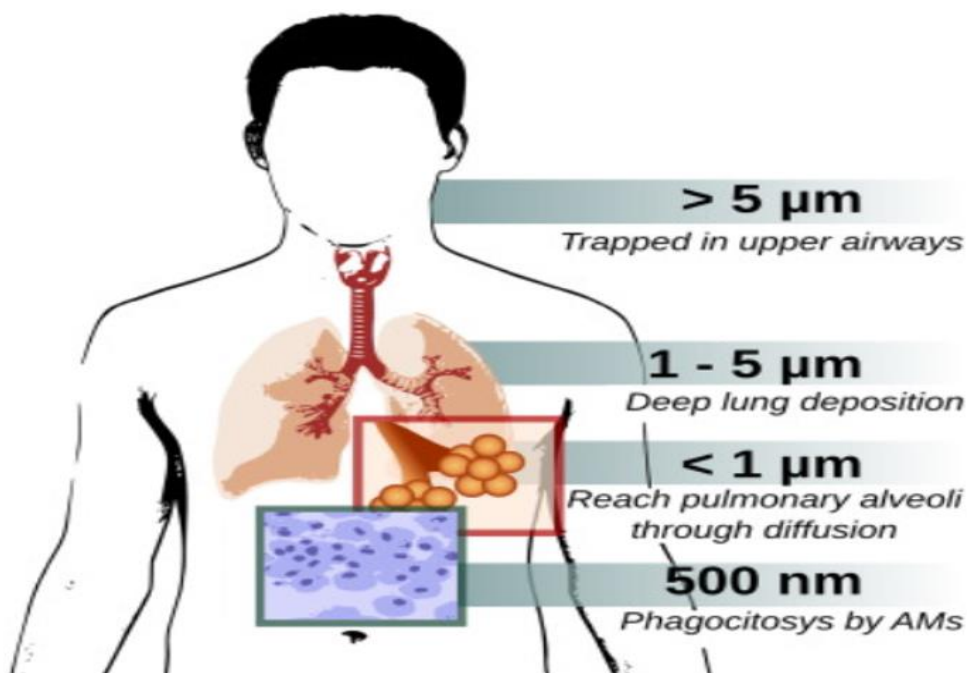
Figur 2-4-1: Illustrerer forskjellen mellom aerodynamisk diameter og geometrisk diameter (Industrialventilation., u.å.).

Aerodynamisk diameter blir ofte benyttet i risikoanalyser av luftbårne partikler fordi det gir en mer presis innsikt i hvordan partiklene vil oppføre seg og fordele seg i respirasjonstrakten, enn den faktiske geometriske diameteren til partikkelen (Industrialventilation., u.å.).

Det finnes noen generelle fellesnevnerer når det kommer til giftighet til partikler ved eksponering gjennom luftinhalering. For eksempel kan inhalering av partikler forårsake oksidativt stress, noe som igjen kan føre til genotoksikologiske responser eller inflammasjoner (Møller et al, 2013; Riediker et al., 2019). Effekten på de mest utsatte organene som lunger eller det kardiovaskulære systemet er godt undersøkt, men nyere forskning indikerer at inhalerte partikler kan påvirke nervesystemet eller reproduksjon (Hausinkveld et al., 2016; Lucchini et al., 2012). Mye av årsaken til effekten på disse organene, antas å skje på grunn av de aller minste partiklene, ofte referert som ultrafint partikulært materiale, eller nanopartikler, ender opp i andre interne organer (Morena et al., 2009).

Partikkelstørrelse ansees som den viktigste faktoren med tanke på å avgjøre hvilke partikler som fordeler seg dypest inn i lungene (Kelly et al., 2020). I lungene er det et forsvarsverk som er i stand til å forflytte slim i lungene «Mucociliary Clearance», som sørger for fjerning av partikler fra luftveiene. Partikler som er større enn $6\mu\text{m}$ blir effektivt fjernet før det har gått 24 timer. Andelen av partikler som blir værende lenger i enn dette øker desto mindre partiklene er (Möller et al., 2006). Et forsøk på dyrelunger styrker denne teorien. Titandioksid-partikler (TiO_2) hadde en halveringstid på 170 dager med partikler på 500nm , mens partikler på 250nm hadde en halveringstid i lungene på 500 dager (Schraufnagel, 2020).

Figur 2-4-1 gir oversikt over forskjellige partikkelstørrelser sin fordeling i lungene. Som figuren illustrerer, må partiklene være $<1\mu\text{m}$ for å nå alveolene gjennom diffusjon. For å gi et sammenlignende bilde på hvor lite dette er, så er diameteren på et hårstrå rundt $100\mu\text{m}$ (Røste, 2007).

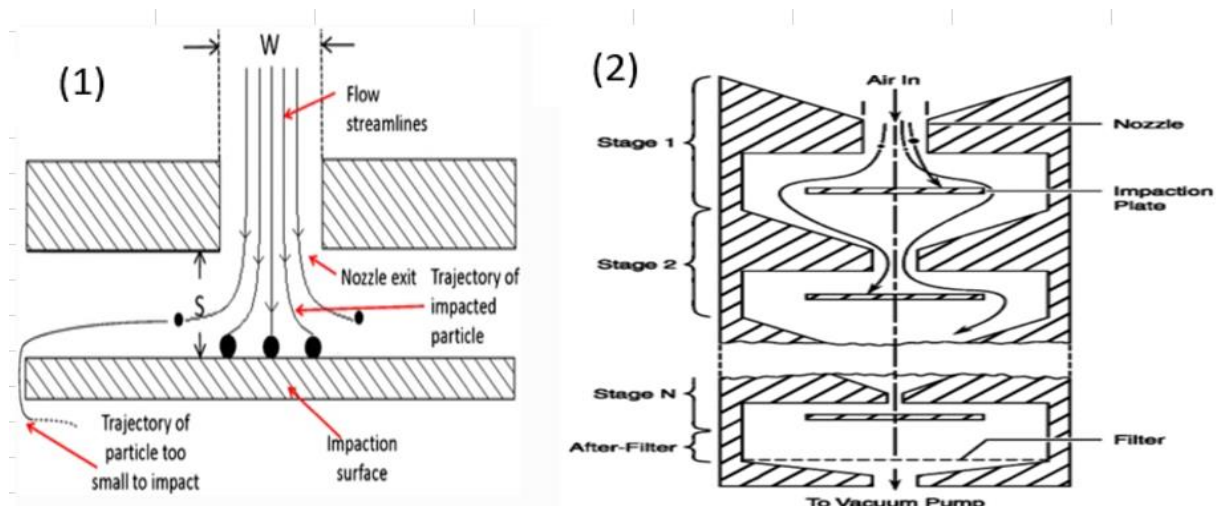


Figur 2-4-1: Illustrerer innflytelsen av partikkelstørrelse på fordelingen av partikler i lungene (Costa et al., 2016).

2.5 Impaktorer

Til forskning på luftbårne partikler blir ofte impaktorer benyttet. Impaktorer utnytter aerodynamiske krefter til å separere partikler etter aerodynamisk diameter. En pumpe sørger for at luft blir trukket gjennom en åpning rettet mot en oppsamlingsplate hvor et filter kan plasseres. Selve luftgjennomstrømmingen vil bli vridd 90 grader og gå videre forbi

ytterpunktet av platen. Her vil partikler som er for trege, eller retttere sagt for store, bli samlet opp ved at de ikke klare å henge med luftvridningen. Disse partiklene vil videre kollidere og feste seg til platen. En illustrasjon av prinsippet kan sees på figur 2-4-1 (1) Videre kan en serie av slike plater bli benyttet for å fraksjonere mindre og mindre aerodynamiske størrelser. Denne innrettelsen vil skje både ved å justere en mindre spalteåpning og ved å korte ned avstanden mellom platen og spalteåpningen. Utviklingen blir illustrert på figur 2-4-1 (2). Kaskade impaktorer har blitt mye benyttet til størrelsesidentifisering ovenfor industrielle arbeidsforhold og generelt i miljøanalyser (Kwon et al., 2003). En slik størrelsesselektiv kartlegging er verdifull, siden den gir mer toksikologisk innsikt enn totalmassen av aktuelle partikler i luft (Brown et al, 2019).



Figur 2-4-1.(1) og (2). Illustrerer hvordan en impaktor og kaskadeimpaktor, størrelsesfraksjonerer partikler basert på aerodynamiske egenskaper (Finlayson-Pitts et al, 2000; Nichols et al., 2013)

2.6 Løsningsmiddel

Løselighet kan defineres som den maksimale mengden en analytt kan bli løst i et løsningsmiddel eller kombinasjon av flere løsningsmiddel (Chojnacka et al., 2013).

For å kunne løse opp en polymer, må polymer-løsningsmiddel interaksjonene være sterkere sammenlignet med kreftene til de interne polymer-polymer interaksjonene (Malingam et al., 2015). Temperaturendring kan benyttes som et redskap til å fremkalle oppløsning av stoff i fast eller væskefase. Hvorvidt temperaturøkning fører til økt løselighet, er avhengig av om oppløsningsreaksjonen endotermisk eller eksotermisk. I en endotermisk løsningsreaksjon vil reaksjonen kreve energien for å bryte bindingene. Dersom temperaturen til selve systemet

økes vil det ifølge Le Chatelier's Prinsipp sørge for at systemet vil tilpasse seg tilførselen av energi, og fremkalle løselighetsreaksjonen for å absorbere den tilførte energien. Dermed vil økt temperatur sørge for økt løselighet (Lu et al., 2021). Motsatt vil det være dersom løselighetsreaksjonen er eksotermisk, her vil tilført energi til systemet sørge for hemning av løsningsreaksjonen (Lu et al., 2021).

Siden prøver til pyro-GC/MS kan appliseres direkte i fast form, er det i prinsippet mulig å lage kalibreringskurver både basert på utveiging av standarder (gravimetri) eller løsningsmiddel der standarder blir fortynnet fra en stockløsning. Tidligere forsøk har basert seg på gravimetri ved dannelse standardene. Valget har blitt argumentert for ved at polymerene PE og PP er for robuste til å finne et løsningsmiddel som løser det godt nok til å kunne lage proporsjonale fortynningsrekker (Dikernes et al., 2019). En av utfordringene med gravimetri er at den relative usikkerheten blir større desto lavere vekten er, konsekvensen er at LOD og LOQ økes (Steinmetz et al., 2021). Til nå har dette vært en kritisk begrensning for pyro-GC/MS sin egnethet ovenfor MP/NP-analyser (Fisher and Scholz-Böttvher, 2019).

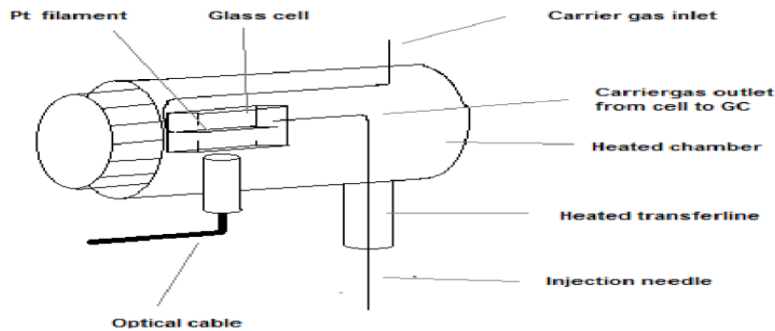
I et ganske nylig gjennomført forsøk av Steinmetz et al. (2021) ble løsningsmiddelet 1-2-4 triklorbenzen benyttet til dannelse av kalibreringskurver på to av de mest produserte polymerene, PP og PE. Resultatene ble svært lovende, og deteksjonsgrensen ble funnet til å være minst 2,5 ganger lavere enn de mest vellykkede forsøket ved tidligere gravimetrisk fremgangsmåter (Steinmetz et al., 2021). 1-2-4 triklorbenzen visste seg også å være veldig selektiv ovenfor PP og PE i forhold til interfererende stoffer i jord. Resultatene fra forsøket til Steinmetz et al. (2020) indikerer at benyttelse av løsningsmiddel gir et fortrinn ved dannelse av kalibreringskurve. Dersom det ikke finnes et løsningsmiddel som klarer å løse opp den aktuelle polymeren i tilfredsstillende grad, kan likevel gravimetri benyttes.

2.7 Pyrolyse med pyrola 2000

2.7.1 Pyrolyse

Pyrolysetrinnet gjennomfører en termisk nedbrytning av materiale i en inert atmosfære uten oksygen (Pyrolab., 2005). Den termiske nedbrytningen kan skje i et temperaturområde fra 400-1400 grader. Denne oppvarmingen har som funksjon å gjøre ikke-flyktig materiale, flyktig, før videre analyse med GC. Dette er aktuelt ovenfor store makromolekyler som plastpolymerer (Jonsson and Ericsson., u.å.). Selve nedbrytningen av pyrolysen er svært temperaturavhengig, og fordelingen av pyrolyseprodukter er avhengig av den faktiske

temperaturen ved termisk nedbrytning (Jonsson and Ericsson., u.å.). Pyrolyse av plast vil gi et likt fragmenteringsmønster, ved en gitt temperatur over flere paralleller (Zhou et al, 2016).



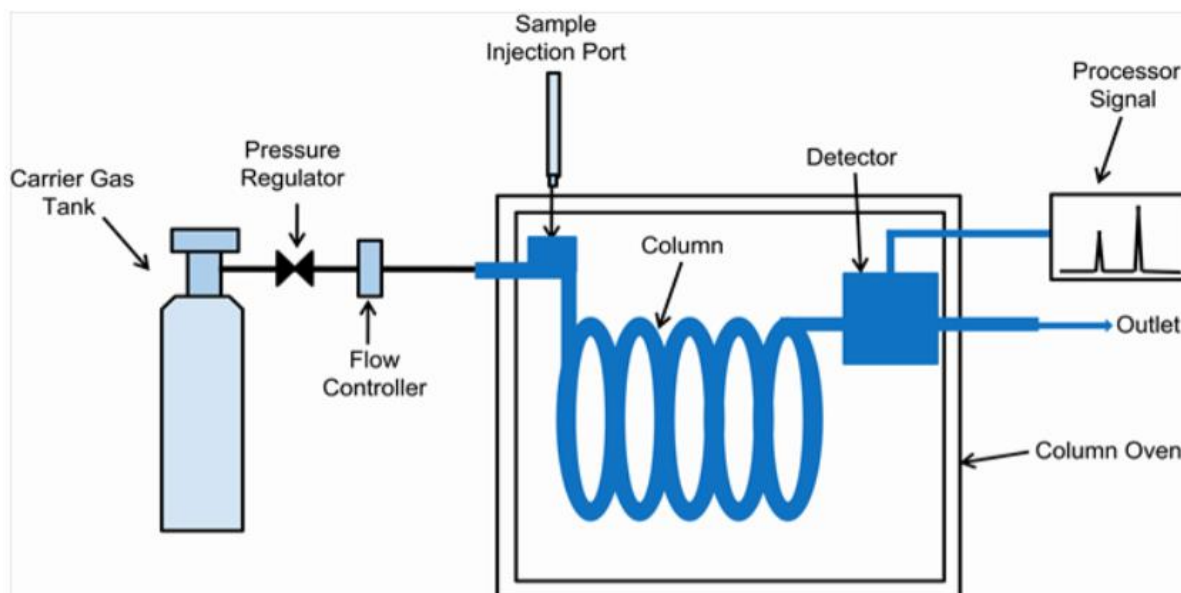
Figur 2-7-1: Skisse av Pyrola 2000 (Östman & Näsström, 2012).

2.7.2 Valg av karakteristisk pyrolyseprodukt som indikatorion.

Ved å koble en pyrolyse til et GCMS-system kan retensjonstid fra kromatogrammet og de karakteristiske termiske nedbrytningsproduktene i massespekteret benyttes til å identifisere de lite anvendelige makroforbindelsene som prøven i utgangspunktet bestod av (Fries et al., 2013). Til kvantifisering velges det ut et spesifikt karakteristisk pyrolyseprodukt som indikatorion (Steinmetz et al., 2020). Valg av pyrolyseprodukt for kvantifisering, er en vurdering som burde gjøres på grunnlag av to betraktninger, det ene er sensitiviteten pyrolyseproduktet gir, og det andre er hvor selektivt produktet er. Dersom plast analyseres i matrikser med mye interfererende forbindelser, burde selektivitet vektlegges. Dersom interfererende forbindelser ikke er en utfordring, kan sensitivitet vektlegges (Steinmetz et al., 2020).

2.8 Gasskromatografi

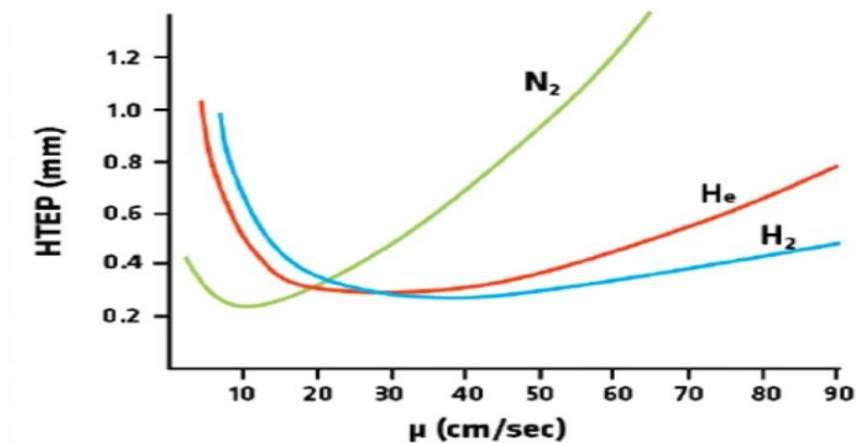
Gasskromatografi er den ledende analytiske teknikken for separasjon og analyse av flyktige forbindelser (Miller, 2004). Det skiller mellom to typer av gasskromatografi, gass-væske kromatografi (GLC) og gass-faststoff kromatografi (GSC). Av de to er GLC mest benyttet (Miller, 2004). GLC omtales også ofte som kapillærkolonne og GSC omtales ofte som en pakket kolonne (Jackie, 2020). Siden Gass-væske kromatografi er desidert mest utbredt benyttes ofte Gass kromatografi som forkortelse/synonym for dette (Rahman et al., 2015).



Figur 2-8-1: Viser oversikt over de mest relevante elementene i en kromatografisk prosess (Evers., 2014)

2.8.1 Bæregass

De mest brukte bæregassene er nitrogen, helium og hydrogen. Bæregassene må være rene og de må være inerte, siden deres eneste formål er å dytte prøvematerialet gjennom kolonnen (Miller, 2004). De ulike gassene har ulike fordeler og ulemper. Helium har høy effektivitet ved høyere flow-hastigheter, dette er gunstig siden det gir lavere analysetid (Miller, 2004). En ulempe med helium er at det er dyrt i forhold til nitrogen og hydrogen (Wallace & sidisky, 2008). Hydrogen har enda høyere effektivitet ved høyere flowhastigheter, men hydrogen er veldig eksplosivt, dermed går det på bekostning av trygghet (Wallace & sidisky, 2008). Nitrogen har veldig høy effektivitet ved lave hastigheter, men dårlig effektivitet ved høye hastigheter. (Miller, 2004). Så den passer ikke til temperaturprogrammer (Wallace & sidisky, 2008).



Figur 2-8-2-1: Viser forholdet mellom hastighet og effektivitet (Peakscientific, 2015).

2.8.2 Kolonne

I et GLC-system blir prøven fordampet og injektert inn i en kolonne. I kolonnens vegg er det belagt en tynn film av væske. Det som gir de ulike stoffene ulik tid gjennom kolonnen (retensjonstid), er ulik interaksjon med denne stasjonærfasen (Rahman et al., 2015).

Interaksjonen blir igjen avgjort av at stoffene har ulik likevekstkonstant mellom gass og væskefasen. Desto større andel av stoffets molekyler som oppholder seg i stasjonærfasen, desto lenger tid brukes gjennom kolonnen. Dermed blir flyktige forbindelser med lavt kokepunkt eluert ut først. Likevekstkonstanten er både temperaturavhengig og avhengig av den kjemiske naturen til stasjonærfasen (Pavan & Barron., 2021).

2.8.3 Kolonneovn

Kort oppsummert har kolonneovnen tre hovedfunksjoner (dyerlabs, u.å.).

- 1) Holde temperaturen konstant under analysen og over hele kolonnen (dyerlabs, u.å.).
- 2) Gi mulighet for å kunne øke temperaturen slik at analysen eventuelt skal gå raskere, eller fordampe forbindelser med høyt kokepunkt (dyerlabs, u.å.).
- 3) Gjøre det mulig å benytte seg av ulike temperaturprogrammer, slik at analysetiden kan bli redusert, og for å redusere diffusjonen som gjør at gjør at båndbredden blir dårligere (dyerlabs, u.å.)

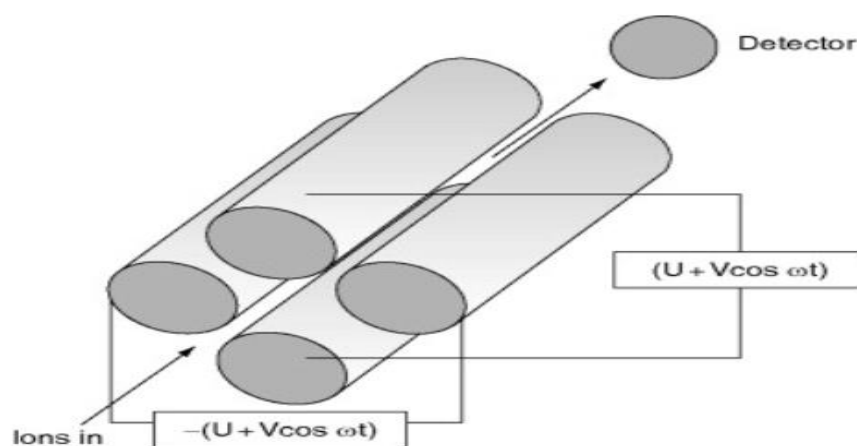
2.9 Massespektrometri

2.9.1 Ionisering

Det første trinnet i en masseanalyse er ionisering av prøvematerialet. Det finnes flere ionekilder, og valg av ionekilde bør foretas på bakgrunn av den interne energien som blir overført i løpet av ioniseringsprosessen, samt de fysiokjemiske egenskapene til analytten (Hoffman & Strootbrand, 1996).

EI (electro ionisation) er en mye brukt ionekilde. Dette er en hard ioniseringsteknikk, som betyr at det ofte vil tilføres så mye intern energi, at analytten fragmenteres til flere ioniserte bestanddeler. Denne teknikken er mye benyttet i organisk massespektrometri. (Hoffman & Strootbrand, 1996). Ved å utnytte en ramme for standardiserte betingelser, kan avtrykket av de forskjellige fraksjonene benyttes til å karakterisere forskjellige forbindelser på bakgrunn av det unike avtrykket (broadinstitute, u.å.).

I et massespektrometer vil de fragmenterte ionene bli separert ved at det bruker ulik tid gjennom en kvadrupol. En kvadrupol er bestående av fire metallstenger som står ovenfor hverandre. Kvadrupolen vil påføre de passerende ionene for et vekslende elektrisk felt, som sørger for at de ulike ionene tar ulike baner gjennom kvadrupolen. Dette utnyttes til å plassere massen; større ioner vil få større svingninger en mindre, og konsekvensen er at økning i tid for ionene er proporsjonal med økende masse (Hoffman & Strootbrand, 1996).



Figur 2-9-1: Grafisk fremstilling av en kvadrupol. De fire metallstengene har et vekslende elektrisk felt imellom seg (Mellon, 2003).

2.9.2 Tandem massespektrometri

Tandem massespektrometri, ofte omtalt som MS/MS, er en metode som involverer minst to masseanalytatorer. En mye benyttet metode er bruk av to kvardupoler med en kollisjonscelle mellom seg. Dette omtales ofte en trippelkvadrupol og har forkortelsen QqQ. Hvor Q indikerer masseanalytator, og q indikerer kollisjonscelle (Hoffman & Strootbrand, 1996).

I et slikt QqQ-system kan den første og siste kvadrupolen stilles inn på både filtrering og skanning. Dette åpner opp for en rekke analysemuligheter. De fire hovedinnstillingene er «product ion scan», «precursor ion scan», «selected reaction monitoring» (Hoffman & Strootbrand, 1996). De tre som ble benyttet i forsøket blir grafisk forklart i figur 2-9-1. Ved selected reaction monitoring (SRM), vil både den første og siste kvadrupolen være stilt inn én spesifikk masse. Ved å la den første kvadrupolen være stilt på en spesifikk masseverdi, vil fraværet av skanning gjøre at analysetiden over denne masseverdien øker. Konsekvensen av dette, er at sensitiviteten øker. Ved å kombinere dette med å la den andre kvadrupolen analysere masseverdien til et av de karakteristiske fragmentationene resulteres det også i økning av sensitivitet, men dette skjer på grunn av økt selektivitet og dermed redusert støy, ettersom bare et av de karakteristiske fragmentationene sørger for deteksjonssignal (Hoffman & Strootbrand, 1996). Både SIM og SRM øker selektiviteten ved å diskriminere molekyler på bakgrunn av masse. SRM øker i tillegg selektiviteten ved å bare detektere utvalgte masseoverganger. Dermed diskriminerer SRM både på bakgrunn av masse og spesifikk molekylstruktur (Hancock et al., 2005).

For å etablere SRM-metode til bruk for kvantifisering som for eksempel inneholder pyrolyse, kan det først kjøres en TIC analyse for å bli orientert om alle mulige pyrolyseprodukt. Videre kan et bestemt pyrolyseprodukt benyttes til å kjøre produkt-ion skann, vurderingen av pyrolyseprodukt bør gjøres på bakgrunn av både sensitivitet og selektivitet (Steinmetz et al., 2020).



Figur 2-9-1: Gir en illustrasjon av de tre mulighetene ved et trippel kvadrupolsystem som ble benyttet i dette forsøket (Betts et al., 2018).

2.10 Luftanalyser

2.10.1 Filter og aktiv innsamling

Et filtersystem drar ved hjelp av en pumpe luft gjennom porene på et oppsamlings substrat. Her vil og partiklene som ikke har evnen til å passere gjennom, enten fordi partiklene er større eller mindre enn porestørrelsen på filtrene (Cas.manchester, u.å.).

2.10.2 Gravimetrisk analyse av luftfilter.

Mengden av innhentet partikulært materiale på filtene kan måles ved å sammenligne vekten før og etter prøveinnsamling. Siden det ofte er snakk om en veldig liten masseforskjell, burde en veldig sensitiv vekt benyttes. For eksempel en elektro mikrobalsert vekt (Ruzer & Harlet, 2013).

2.10.3 Måling av partikkelnummerkonsentrasjon med ASP og SPMS

Aerodynamisk partikkel size (ASP) benytter prinsippet treghet for å definere størrelsesfordelingen. Størrelsesfordelingen som ASP jobber innenfor, er typisk 0,5µm til 20µm. Her blir partikler og luftstrømmen ført inn i en dyse, hvor luftstrømmen blir akselerert. Partiklene som er inne i luftstrømmen blir selv også akselerert, men i hvilken grad blir avgjort av partikkelkaraktéristiske faktorer som overflateareal og masse. Partiklene vil passere gjennom to laserstråler. En partikkel som passerer gjennom begge laserstrålene vil avlegge to oppsplitte lysstråler, med elliptisk speil som samler opp strålene i en fotodetektor. Hastigheten

blir avgjort ved å måle tiden de bruker gjennom de to laserstrålene. Den varierende hastigheten på ulike partikler vil være proporsjonalt forenlig med den aktuelle partikkels aerodynamiske størrelse.

Aerosolinstrumenter som benytter voltbasert scanning, elektrisk mobilitet og antallmåling for å avgjøre partikkelstørrelsesfordeling blir ofte omtalt som «scanning mobility particle sizer» (SMPS) (Chen et al., 2016). SPMS har blitt benyttet til et vidt område av analyser, og instrumentet har vist seg å være ekstremt anvendelig til sitt formål (cas.manchester, u.å.) Teknikken klarer å hente informasjon om partikler på nanostørrelse med god nøyaktighet og presisjon (tsi, u.å.) Den baserer utnytter at ladede partikler beveger seg ulikt i et elektrisk felt avhengig av størrelsen. Her blir partiklene først nøytralisert, ved å benytte en radioaktiv kilde. Videre vil partiklene vandre til en «differential mobility analyser», hvor aerosolene blir separert på bakgrunn av elektrisk mobilitet (tsi, u.å.).

2.11 Scanning electron microscopy (SEM)

2.12 Metodevalidering

Formålet med å validere en metode, er å skaffe bevis på at den analytiske framgangsmåten er akseptert ovenfor formålet den er ment for. I analytisk kjemi benyttes ofte prinsipper som linearitet, presisjon, nøyaktighet, robusthet, gjenvinning, selektivitet samt deteksjon og kvantifiseringsgrenser som redskap til vurdering av metoden (Raposo, 2020).

Selektivitet

Selektivitet handler om hvilken grad det tilegnes et utvetydig signal fra analytt, som er uforstyrret av interfererende stoffer i matrisen. Dersom metoden ikke er fri fra forstyrrelser fra interfererende stoffer, vil det sørge for usikkerhet ovenfor alle andre valideringsprinsipp (Vessman, 1996).

Linearitet

En kalibreringskurve sin linearitet, blir satt av forholdet mellom kjent mengde av analytt og analyttens respons i instrumentet (Raposo, 2020).

Under premiss av et lineart forhold mellom mengde analytt og signalrespons uttrykkes forholdet ofte slik det er uttrykt i ligning x.

$$\text{Ligning } x: y = a_0 + a_1x$$

Som er mål på grad av linearitet, er det vanlig å benytte seg av korrelasjonskoeffisienten «r». Dersom samspillet mellom responssignal og mengde analytt er fullstendig forenelig i en kvantitativanalyse vil verdien $r = 1$. Som et krav for analysen settes det ofte en verdi i nærheten av for eksempel 0,9 eller 0,8.

Generelt er R^2 en verdi som er mye benyttet i regresjonsanalyser, og forteller hvor mye av variasjonene som kan forklares av prediksjonsvariablene. I kvantitativanalyse vil mengden analytt være den eneste kjente prediksjonsvariabel, dermed vil en R^2 -verdi nær 1 tilsvare høy grad av linearitet. Dermed gir den en bekreftelse på at måleresultatene til fremtidige prøver sannsynligvis vil ligge nær virkeligheten.

Kvalifikasjonsgrenser ved kvantifisering og detektering (LOQ og LOD).

LOD (Limit of detection), eller deteksjonsgrensen, er det laveste mengden av analytt som kan detekteres av metoden. Det finnes mange formler eller framgangsmåter å definere denne grensen, men mange har til felles at sensitiviteten og bakgrunnsstøyen er viktige komponenter til å definere denne verdien. En mye brukt metode er $LOD = 3 * S/N$ hvor S er sensitivitet, og N er bakgrunnsstøyen (Miller, 2004).

LOQ (limit of quantification) er en relatert term til LOD (Miller, 2004). Denne grensen blir definert som det minste mulige mengden av analytt som skal til for at mengden av en analytt skal kunne bestemmes med et visst nivå av sikkerhet. ASC sin guide for miljøanalyser sier at denne verdien skal være $S/N = 10$ altså: $LOQ = 10 * S/N$.

Siden plast er allestedsværende, inkludert i laboratoriemiljøet er plastanalyser spesielt sårbare for falske positive. Derfor har en del studier benyttet blankprøver som et ledd i utregningen av LOD og LOQ. Forsøket til Diekernes et al. (2019) definerte for eksempel LOQ til å være konsentrasjonen som var over 95% av alle blankprøver.

Forsøket til Steinmetz et al. (2019) og David et al. (2018), tok også blankprøver med i betraktningen under utregning av LOD og LOQ. Her ble formelen (1) og formel (2) benyttet. Snittet av signalresponsen til blankprøvene fra tillagingen av kalibreringskurvene benyttet til å regne ut LOD. LOD ble videre benyttet i formelen til LOQ ved at LOQ blir definert som $LOD * k$ under kvadratrottegnet.

$$\text{Formel (1)} \quad LOD = \frac{\text{blank}}{a} * t_{n-1; 0,01} * \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}}$$

$$\text{Formel (2) } LOQ = k * \frac{\sigma_{xy}}{a} * tn - 2; 0,01 * \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(LOQ - \bar{x})^2}{S_{xx}}}$$

Blank er standardavviket til fra blankprøvene. σ_{xy} er standardavviket til residualene, og a er stigningstallet til kalibreringskurven. t er 99 prosentil av «student's» t-distribusjon med $n-1$ og $n-2$ grader av frihet. Der n er totalt antall observasjoner og m er antallet replikater. $K=3$ er den anbefalte sikkerhetsfaktoren til LOQ; og \bar{x} er det aritmetriske gjennomsnittet til alle observasjoner. S_{xx} er summen av x-kvadrater (sum x-squares). LOQ under kvadratroten ved formel 2 defineres som $LOD * k$.

Konfidensintervall

I statistikk, er konfidensintervall et mål på hvor gode estimatene av ukjente størrelser er. Enkelt forklart forteller et snevert konfidensintervall at estimatene har høy grad av sikkerhet knyttet til seg, mens et stort intervall forteller at estimatene er mer usikre.

$$\text{Formel (3) } KI = \bar{x} \pm z * \frac{s}{\sqrt{n}}$$

I formelen så er \bar{x} gjennomsnittet av alle observasjoner mens z er konfidensnivå-verdien. Standard avviket i målingene, og n er størrelsen på innsamlingen.

Standardavvik

$$\text{Formel (4) } SD = \sqrt{\frac{(x - \mu)^2}{N}}$$

Tilpasset R^2

$$\text{Formel (4) Tilpasset } R^2 = 1 - \frac{(1 - R^2)(N - 1)}{N - p - 1}$$

Relativt standardavvik

$$\text{Formel (5) } = RSD = \frac{SD * 100}{\bar{x}}$$

Nøyaktighet

Ved nøyaktighet menes graden av samsvar mellom den målte verdien og den faktiske verdien. Dette kan også formuleres som grad av nærhet av mellom målt verdi og den sanne, eller aksepterte verdien (Dhake et al., 2020). Enkelte mener at nøyaktighet er det mest betydningsfulle aspektet enhver analytisk målemetode kan adressere (Araujo, 2009).

Presisjon

Ved presisjon menes grad av repeterbare måleresultat, når omstendighetene for målingen er like (Dhake et al., 2020).. Presisjon blir ofte uttrykt gjennom graden av «upresishet», og mye brukt er absolutt standard avvik eller relativt standardavvik (Raposo, 2020). Presisjon bør undersøkes ved å benytte seg av homogene autentiske prøver (Miller, 2004).

Presisjon blir ofte vurdert på tre nivåer, repeterbarhet, intermediat presisjon og reproduserbarhet (Miller, 2004).

Repeterbarhet uttrykker presisjonen av flere målinger under de samme forholdene over en kort periode. Kan også bli kalt for intradag presisjon (Miller, 2004)

Intermediat presisjon, vil si variasjonen i måleresultat som finnes internt på en bestemt lab, her vil faktorer som ulike dager, ulike kjemikere, ulikt utstyr til prøveopparbeidelse forklare kunne forklare noe av variasjonen etc (Miller, 2004).

Reproduserbarhet uttrykker presisjonen mellom forskjellige laboratorium, med samme metodeprosedyre og samme måleapparater (Miller, 2004).

Robusthet, robustheten til en analytisk prosedyre er et mål på kapasiteten til å holde seg uanfektet av små, men tilsiktede variasjoner i metodens parametere (Miller, 2004).

3.0 Materialer og metoder

3.1 Valg av karakteristisk ioneprodukt.

Noen pyrolyseprodukter er mer egnet for kvantifisering enn andre. Siden det å identifisere hvilke som egner seg best til kvantifisering er en omfattende prosess, ble valget basert på tidligere studier.

Tabell 3-1-1: Viser alle de undersøkte pyrolyseprodukt fra forsøket til Steinmetz et al. (2020) ved PP, PE og PS. Pyrolyseproduktene av PET og PVC er hentet fra Bouzid et al. (2022).

Polymer	Forkortelse	Pyrolyseprodukt	m/z
PE	14:2	1,13-Tetradecadiene	82,95
	14:1	1-Tetradecene	55, 69, 83
	14:0	Tetradecane	55, 69, 83
	15:2	1,14-Pentadiene	82, 95
	15:1	1-Pentadecene	55, 69, 83
	15:0	Pentadecane	55, 69, 83
	16:2	1,15-Hexadecadiene	82, 95
	16:1	1-Hexadecene	55, 69, 83
	16:0	Hexadecane	55, 69, 83
	17:2	1,16-Heptadecadiene	82, 95
	17:1	1-heptadecene	55, 69, 83
	17:0	Heptadecane	55, 69, 83
	18:2	1,17-Octadecadiene	82, 95
	18:1	1-Octadecene	55, 69, 83
18:0	Octadecane	55, 69, 83	
PP	2,4Me12:1	2,4-Dimetyl-1-heptene	70, 126
	2,4,6Me12:1	2,4,6-Trimetyl-1-nonene (Isostatisk)	69, 111
	2,4,6Me12:1	2,4,6-trimetyl-1-nonene (Hetrostatisk)	69, 111
PS	Sty	Styren	78, 104
	α MeSty	A-Methylstyrene	103, 118
	2,4Ph16:1	2,4-Diphenyl-1-butene	91, 208
	2,4Ph24:1	2,4,6-Triphenyl-1-hexene	91, 207
PVC		Benzen	78,52,52
		Klorbenzen	112, 78
		1-methyl naphthalen	142
PET		Dimetyltereftalat	194, 163
		Vinylbenzoat	105, 77, 148, 51

Resultatene fra forsøket til Steinmetz et al. (2020) ble benyttet for å velge ut de karakteristiske ioneproduktene. Undersøkelsen kom fram til 6 ioneprodukter egnet seg best for kvantifisering etter gjennomgang av totalt 22 ioneprodukter. For PE var det kun 2,4Me9:1 som egnet for kvantifisering. Mens for PE var 1,14-Pentadiene 15:2, (1,14) med m/z på 82, 1,16-Heptadiene 17:2 (1,16) med m/z på 95 og 1,17-Octadiene 18:2 og m/z 82 og 95. Og PS med en 78m/z og 104 m/z. Ved PVC er klorbenzen som pyrolyseprodukt veldig selektivt å benytte seg av siden dette pyrolyseproduktet er veldig selektivt ovenfor organiske matrikser (Bouzid et al., 2022).

3.2 Identifisering av retensjonstiden til utvalgte pyrolyseprodukter

Retensjonstiden til de ulike pyrolyseproduktene ble identifisert ved å kjøre tørrprøver av polymerene PE, PP, PS, PET og PVC. Først ble det gjennomført en TIC-analyse i størrelsesområdet (20-300m/z), dette gav også et bilde av hele det kromatografiske avtrykket. Videre ble det gjennomført en SIM-scan på de aktuelle pyrolyseproduktene til hver polymer med en «dwell time» på 200. Dette for å sørge for at bare de ønskede toppene skulle komme til uttrykk. Til å bekrefte kromatogramtoppene ble NIST-programmet innebygd på Agilent Masshunter Qualitative Analysis B.06.00 benyttet.. Denne bekreftelsen ble gjort med dataene hentet fra TIC-analysen.

3.3 Utvikling av SRM-metode.

Det ble først testet en produksjonstest med 15eV på de karakteristiske m/z -enhetene til de kvantifiserbare pyrolyseproduktene. Etter dette ble de best egnede masseovergangene, benyttet til kartlegging av de mest optimale kollisjonsenergiene. Her ble overgangene testet over ved 5eV, 15eV, 20eV og 25eV. Det ble testet to paralleller for hver av de ulike kollisjonsenergiene med en bestemt konsentrasjon (500 μ g/mL).

3.4 Dannelse av kalibreringskurve av polymerene, polypropylen, polyetylen, polystyren og poly vinyl klorid.

En stockløsning dannet ved å veie ut 50mg av hver polymer og plassere dem i pærekolber. Polymerene ble videre blandet med 5 ml 1-2-4-TCB og butylert hydroksytoluene 0,015 %. Videre ble løsningen varmet i en varmemørtel i 30 min for å fremskyve oppløsning. Temperaturen under oppvarmingen ble satt til å ligge på 120 grader. Et termometer ble benyttet for å sjekke om temperaturen holdet seg i dette området. En kondisjoneringskolonne ble benyttet for å unngå at løsningsmiddelet skulle fordampe og oppkonsentrere stockløsningen. Etter at prøvene hadde kjølt seg ned til romtemperatur ble det dannet fortynningsrekker av stockløsningene. Standardrekkene besto av konsentrasjonene 5 μ g/mL, 10 μ g/mL, 20 μ g/mL, 50 μ g/mL, 100 μ g/mL og 150 μ g/ μ L alt dette ble det lagd i 5mL målekolber, der ble det lagd tre standarder for hver konsentrasjon.

Det ble lagd PVC-standarder ved å løse dem i THF og lage gjennom fortynning av stockløsning. Denne løsningsprosessen krevdes ikke oppvarming. Det ble lagd kalibreringskurver i samme området 50-300 μ g/mL.

Det ble lagd prøveopparbeidelsesblanker ved å utsette dem for samme prosedyren som tillagingen av stamløsningen. Disse blankverdiene ble benyttet i formel 1, og formel 2 ved utregningen av LOD og LOQ

3.5 Pyrolyse med pyrola.

Under prosjektet ble det benyttet en pyrola 2000. Denne var utstyrt med et platina-filament. 5µL ble plassert på filamentet, før det ble forskjøvet inn i et lukket kammer med inert atmosfære. Platina-filamentet har dimensjoner på 20x5mm. Filamentet kan raskt nå temperaturer mellom 550 °C og 1300 °C innen 8ms (Funck et al., 2020).

Kammertemperaturen til Pyrolaen ble satt på 175°C og pyrolysetemperaturen ble satt på 750°C.

3.6 Gasskromatografi og massespektrometri

Pyrolaen var koblet til en Gass kromatograf (7890), som videre koblet til en MS/MS (7000C). Helium ble benyttet som bæregass. GC-programmet ble innrettet etter Hermabessiere et al. (2018). Splitt/splitt-injektoren ble satt til å ha en temperatur på 250 °C, og en splitt på 1:15. Strømmehastigheten ble satt til å være 1,5mL/min under analysene. Temperturprogrammet startet med 40°C, denne ble holdt i 3 min etterfulgt med en ramp opp til 200°C. Her var økningsraten 5 °C/min. Temperaturen ble holdt i 3min på 200°C, før den ble skrudd opp til 260°C, nå skjedde temperaturøkningen med en rate på 10°C/min.

De kromatografiske toppene ble identifisert ved å kombinere kunnskap etablert kunnskap fra tidligere kartlegging i henhold til forsøket Steinmetz et al. (2020) og Bouzid et al. (2022), med NIST sin søkemotor på programvaren Agilent Masshunter Qualitative Analysis B.06.00.

3.7 Intradag presisjon.

Intradag presisjonen ble testet ved å sammenligne signalresponsen over åtte observasjoner med en konsentrasjon på 150µg/mL i løpet av en dag.

3.8 kjemikalier, materialer og instrumenter

Detaljer kan sees i tabell 1 og tabell 2 i vedlegg 6

3.9 Prøveinnsamling

3.9.1 Prøvetakning på plastproduksjonsstedet og avfallsbehandlingen av plast

Seks ansatte fikk personbåret utstyr med parallelle PAS6 kassetter ble gitt til 6 arbeidere (fire pakkeoperatører og to maskinstillere. To av de jobbet i rentrommet med produksjon av plastbegre som brukes i mat. Resten jobbet med resirkulert plast (tre med PE (HDPE) og en med PET). De ansatte gikk med utstyret en hel arbeidsdag. PAS6 kassetene ble plassert i kragebensområdet. Pumpene sørget for å trekke 9 L/min. Pumpene ble kalibrert før prøvetakningen, og en kalibrator ble benyttet før og etter prøvetakningen for å sjekke om pumpeevnen ble redusert i løpet av takningen.

Det ble også satt opp stasjonært utstyr ved siden av en kvern av PE/HDPE ved en maskin som produserte kanner. Her ble de satt opp to direktevisende partikkeltellere (en SMPS og en APS), tre SIOUTAS impaktorer og seks PAS-kassetter, hvor tre ble sendt til gravimetri og tre ble sendt til NMBU og analyse på pyro-GC/MS. De stasjonære prøvene gjennomførte analysen i 5 timer og 30 min.

Prøvetakning på avfallsbehandling ble det benyttet fire kaskade impaktorer. To av dem ble plassert ved et innsamlingsbånd. Og to på sted på avfallsbehandlingen hvor det ble sortert plast. Prøvetakningen tok seks timer.

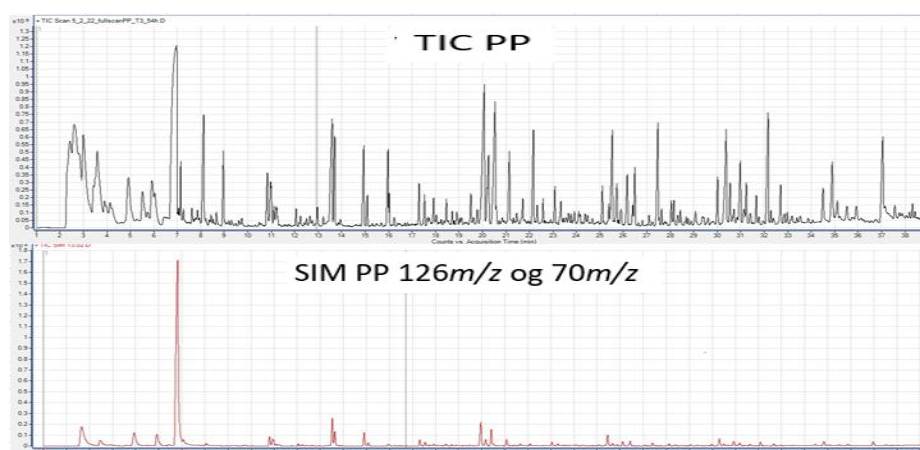
3.9.2 Analyse av prøvene fra plastproduksjon og avfallsbehandling

Filtrene ble varmet opp i en pærekolbe satt under en varmemørtel. Temperaturen ble holdt rundt 120°C i 30 minutter. Dette ble videre pipettert over i reagensrør. Løsningsmiddelet ble så dampet bort under N₂-gass. Det tørkede partikulære materialet ble så overført til filamentet på pyrolaen ved bruk av en spatel.

4.0 Resultater og diskusjon metodeutvikling.

4.1 Resultat og diskusjon av identifisering av kvantifiserbare kromatogramtopper.

Det første trinnet i utviklingen av kalibreringskurvene var å identifisere retensjonstiden til de kvantifiserbare pyrolyseproduktene.



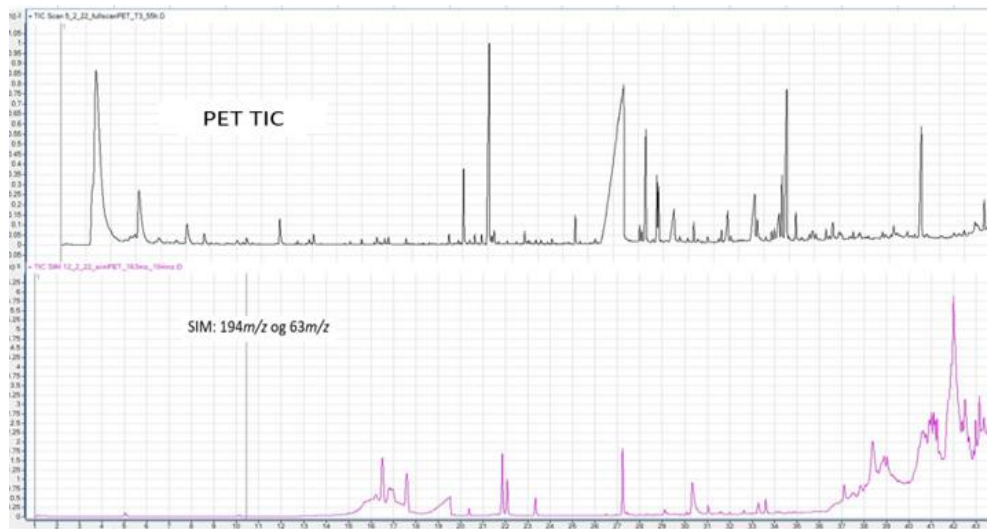
Figur 4-1-1: Illustrerer prosessen til å kartlegge retensjonstiden til de ulike polymerene. figuren er en sammenligning mellom TIC-analyse og SIM-analyse av polypropylen.

Det innebygde NIST programmet i masshunter qualitative analysis oppgav at dette var 2,4-dimethyl-1-heptene med 90% sikkerhet. Samme prosedyre ble gjennomført på de andre polymerene det ble fokusert på i masterprosjektet (tabell 4-1-2)

Tabell 4-1-2: Gir oversikt over den identifiserte retensjonstiden til pyrolyseproduktene som ble kvantifisert i forsøket. X markerer prøver hvor retensjonstiden ikke ble identifisert.

Polymer og pyrolyseprodukt	Retensjonstid
PE C15:2	27,231min
PE C17:2	31,451min
PE C18:2	33,738min
PS styren	10,237min
PP 2-4-dimetyl-1-heptene	6,923min
PVC klorbenzen	8,206min
PET dimetyl tereftalat	X

Det ble ikke identifisert noen topp av dimetyl tereftalat fra TIC-analysen ved bruk av NIST-programmet.



Figur 4-1-3: En sammenligning av kromatogrammene med TIC-analyse og SIM-analyse av Polyethylene terephthalate. /Agilent Masshunter Qualitative Analysis B.06.00./

Det var ingen topper som passet i forhold til karakteristisk form eller sted i forhold til rekkefølgen på kromatogramtoppene sammenlignet med tidligere studier (Fisher & Scolls-Bötter., 2017; Dziwinski et al., 2018). NIST programmet klarte heller ikke å identifisere dimetyl tereftalat på noen av toppene.

Mange studier har identifisert PET ved hjelp pyro-GC/MS, men det ble bare funnet to studier som omhandlet kvantifisering. I forsøket til Fisher & Scolls-Bötter. (2017) ble kromatogramtoppen dimetyl tereftalat benyttet. I forsøket til David et al. (2018), ble det ikke nevnt hvilken topp, eller hvilke karakteristiske masser som ble benyttet.

I studien til Fisher & Scolls-Bötter. (2017), ble tilsetningsstoffet Tetramethylammonium acetat (TMMA) benyttet for å øke sensitiviteten på pyrolyseproduktene. En studie Dziwinski et al. (2018) som sammenlignet kromatogramtoppene med og uten TMMA, viste at det ikke kan forventes å finne dimetyl tereftalat uten å tilsette TMMA. Funnene fra undersøkelsen til Dziwinski et al. (2018) samsvarer dermed med observasjonene fra TIC- og SIM-analysen i forsøket. Årsaken var at PET har en del pyrolyseprodukter med en eller flere COOH-grupper bundet til seg. Dette resulterer i at pyrolyseproduktene blir for polare og lite flyktige (Dziwinski et al., 2018). Dimetyl tereftalat har to COOH-grupper bundet til seg.

I undersøkelsene hvor PET ble kvantifisert, ble det benyttet en pyrolysekopp med kapasitet på 40 μ L. På filamentet bruk under masterprosjektet hadde prøvetilsetningen en kapasitet på 5 μ L. Siden filamentet er ekstremt skjørt, egner det seg dårligere til kvantifisering gjennom en gravimetrisk tilnærming. Det hadde vært lettere å benytte seg av en mer robust pyrolysekopp som kan bli tatt inn og ut. Tillagingen av kalibreringskurvene på NMBU ble dermed avhengig av å kunne løse opp polymerene. Den lave kapasiteten på 5 μ L, gjorde det også krevende å skulle kombinere løsningsmiddel og TMMA.

En løsning kunne vært å kvantifisere PET med et pyrolyseprodukt som ikke inneholder COOH-grupper, men det ble ikke funnet noen studier som viste andre kvantifiserbare alternativ. Siden kartlegging av kvantifiserbare pyrolyseprodukt er en veldig omfattende prosess, ble de personbårne prøvene fra PET avdeling på plastproduksjonsstedet tilsendt til BAM (Bundesanstalt für Materialforschung) i Tyskland for videre analyse. Hos BAM var kverning av prøvematerialet en del av prosedyren. Siden prøvematerialet var så statisk forsvant dessverre det meste av materialet før analysen. Noe som gjorde at analysen mislyktes.

4.2 Diskusjon av prosessen før tillaging av kalibreringskurver og resultat av optimal pyrolysetemperatur

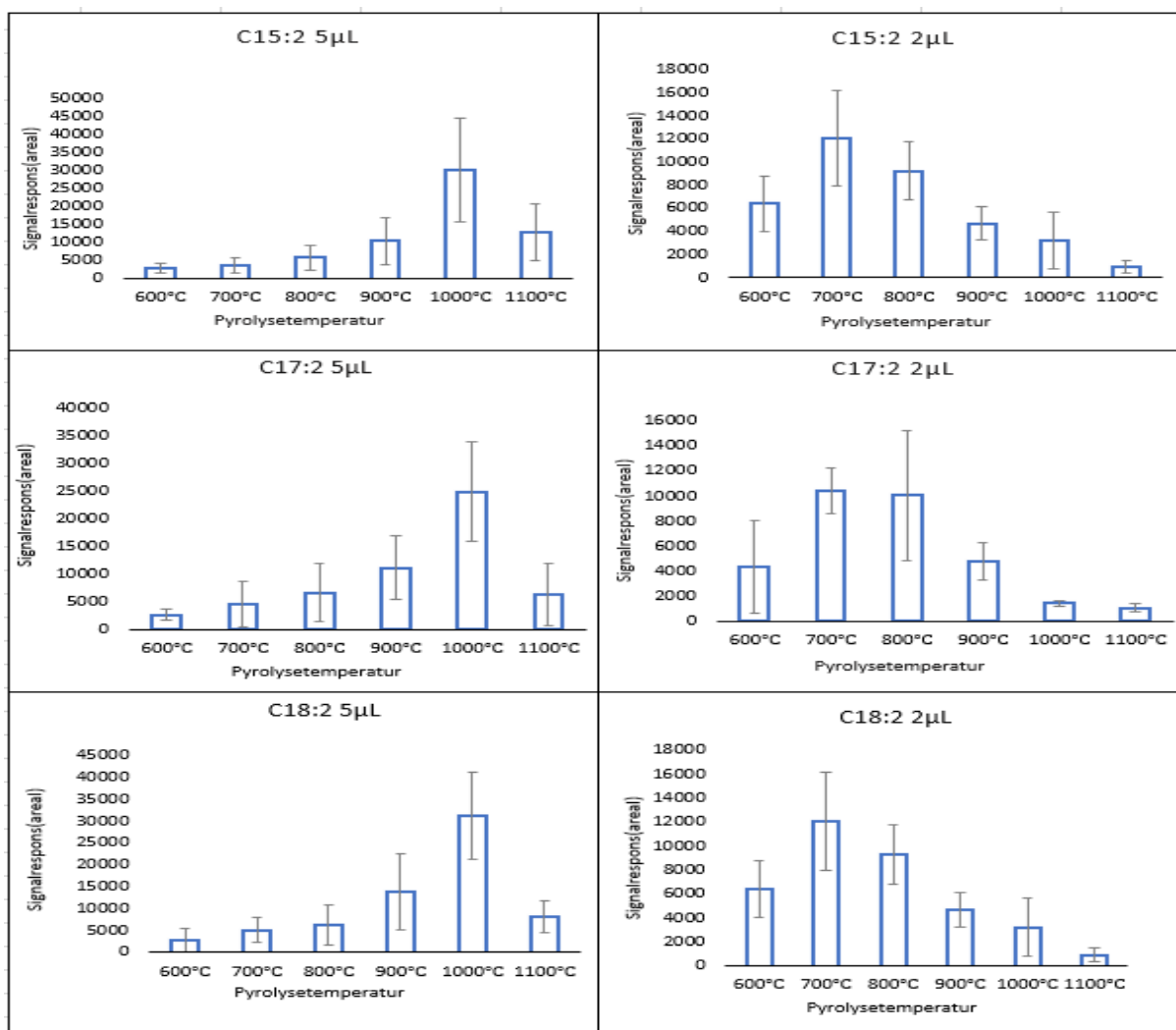
Prøvene tatt ved siden av maskinen som produserte PE-kanner ble sett på som mest lovende. PE ble derfor prioritert øverst i metodeoptimaliseringen. Den utgangspunktlige strategien var å fordampe løsningsmiddelet så nært ned til den mengden som lot tilsette på filamentet. Et utfordrende ledd i metodeutviklingen, var oppkonsentreringen av innholdet ved å fordampe løsningsmiddelet til et så nært området som det som kunne tilsettes til pyrolysen. For å kunne regne seg tilbake var det nødvendig å vite eksakt hvilken mengde fordampningsprosessen stoppet på. Dette var en utfordring på grunn av mangel på utstyr som kunne stoppe ved en nøyaktig mengde nær den som skulle tilsettes før pyrolysen. Oppkonsentrering ble sett på som nødvendig, fordi det ble antatt å være krevende å samle inn nok masse til å overgå LOQ med bruk av størrelsesfraksjonering. Det ble derfor mer hensiktsmessig å pipettere ut 5 μ L sammenlignet med 2 μ L, siden det ville utgjøre en større andel av totalvolumet. I forsøket til Steinmetz et al. (2020), ble 8mL benyttet til å løse opp polymerene, før 2 μ L ble pipettert ut til pyro-GC/MS. Forsøket til Steinmetz et al. (2020) benyttet ikke størrelsesfraksjonering, og hadde dermed mindre utfordringer for å komme over LOQ.

En annen grunn til at analyse med løsningsmiddel burde bli benyttet, er at pyrolysen av prøvene burde ideelt sett burde skje med løsningsmiddel. Dette fordi små endringer i matriksen kan føre til endringer i den pyrolytiske oppførselen til polymerene (Coralli et al., 2019; Fisher & Scolls-Bötter, 2017; Steinmetz et al., 2020). For at estimeringen av prøvene skal bli nøyaktig er det viktig at rammebetingelsene ved pyrolysingen av prøvene og under dannelsen av kalibreringskurven er så lik mulig.

På det første forsøket på å lage en kalibreringskurver ble det ikke registrert noen synlige kromatogramtopper som kunne skilles fra bakgrunnsstøyen på verken PP eller PE. Det ble derfor undersøkt om PE hadde blitt fullstendig løst opp av løsningsmiddelet. Flere stamløsninger med fortynningsrekker ble testet uten endring i resultatene. Videre ble det testet svært høye konsentrasjoner på 5000 μ g/mL og 10000 μ g/mL. Nå kom det fram synlige topper, men ikke i nærheten av det som ble rapportert av Steinmetz et al. (2020). Den nye hypotesen var at dette hadde en sammenheng med pyrolysetemperaturen. Det ble derfor testet forskjellige pyrolysetemperaturer, og det ble observert at signalresponsen var betydelig sterkere på høyere pyrolysetemperatur enn 750°C.

Siden signalresponsen så ut til å være sterkere med en temperatur over det som var forventet etter tidligere forsøk med bruk av 1-2-4-TCB, ble det forsøkt å kartlegge den ideelle pyrolysetemperaturen. Tre observasjoner ble benyttet til å undersøke temperaturene 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C og 1100°C.

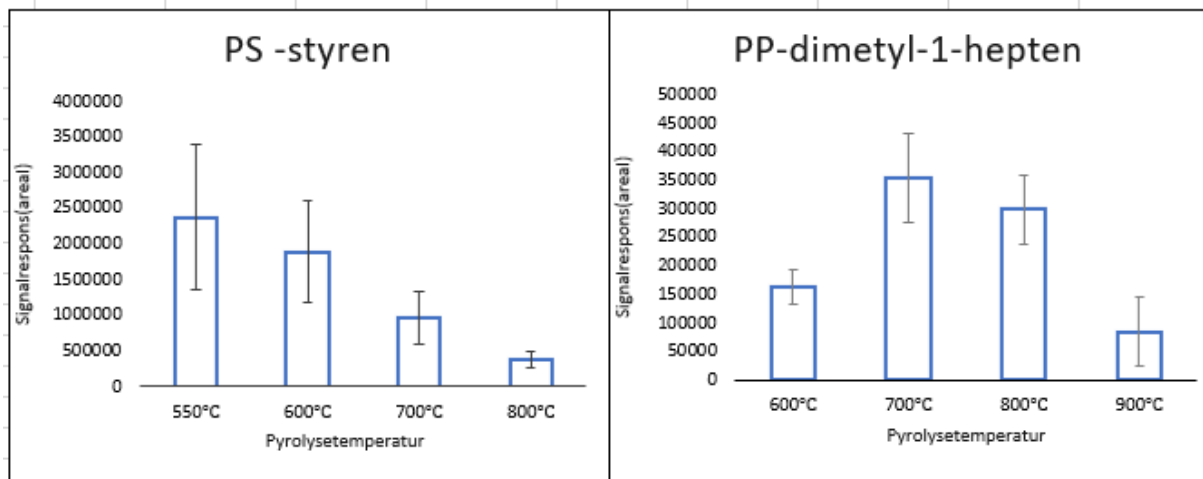
Etter at den ideelle pyrolysetemperaturen var kartlagt til å ligge på 1000 °C ved PE, ble det på nytt forsøkt lagd kalibreringskurver med denne pyrolysetemperaturen. Her oppsto et praktiske problem, -filamentet ble ødelagt gjentatte ganger. Hypotesen var at den høye temperaturen kombinert med den store mengden løsningsmiddel var årsaken. Derfor ble den tilsatte mengden redusert til 2 μ L. Dette løste utfordringen med filamentet. Det ble nå forsøkt å lage nye standardene i området 50, 100, 200, 300, 500 μ g/mL. Det ble nå oppdaget av signalresponsen på 500 μ g/mL i standardrekka var betydelig mye lavere enn under kartleggingen av ideell pyrolysetemperatur. Standardene baserte seg på konsentrasjon, dermed ble den tilsatte mengden 2/5 mindre for de ulike konsentrasjonene ved å tilsette 2 μ L sammenlignet med 5 μ L. Siden signalresponsen var mye mer svekket en det den reduserte mengdetilsetningen skulle tilsi, ble det kartlagt på nytt hvilket av pyrolysetemperatur som best egnet seg ved 2 μ L. Figur 4-2-1 viser kartleggingsprosessen både ved 2 μ L og 5 μ L ved PE.



Figur 4-2-1: Viser gjennomsnittlig signalrespons over pyrolysetemperaturer i området 600-1100°C ved 2 μL og 5 μL av polyetylen på en konsentrasjon på 500 μg/mL. Et 95% konfidensintervall vises i boksene. *Excel® for Microsoft 365 MSO (Version 2205 Build 16.0.15225.20278)*.

Det ble betydelig forskjell på den ideelle pyrolysetemperaturen ved tilsetning av 2 μL og 5 μL. Ved bruk av 5 μL gav 1000°C den sterkeste responsen på C15:2, C18:2 og C18:2. Ved 2 μL gav 700°C den sterkeste signalresponsen.

Resultatet samsvarer med forsøket til Hermabessiere et al. (2018). Dette forsøket analyserte den ideelle pyrolysetemperaturen fra C9 til C16 ved PE. Også her gav 700°C sterkest signalrespons. 2 μL ble videre benyttet for å teste den ideelle pyrolysetemperaturen til PS og PP.



Figur 4-2-2: Viser gjennomsnittlig signalrespons av pyrolysetemperaturer i området 600-900°C ved 2 μ L etter tre observasjoner. Konfidensintervallet i boksene satt på til et 95% signifikansnivå. *[Excel® for Microsoft 365 MSO (Version 2205 Build 16.0.15225.20278)].*

På PP gav en pyrolysetemperatur på 700 °C sterkest signalrespons. I motsetning til de andre undersøkte polymerene i forsøket, gav 550 °C den sterkeste signalresponsen til PS. Siden 550°C var den laveste temperaturen det var mulig å pyrolysere på er det uvisst om den ideelle pyrolysetemperaturen til polystyren befinner seg under dette. Siden polymerene skulle analyseres i samme prosedyre, ble kalibreringskurven av PS lagd med den mest ideelle pyrolysetemperaturen til PE og PP på 700 °C.

Det var en del prøving og feiling før det ble funnet ut at den ideelle pyrolysetemperaturen må tilpasses spesifikt til mengden tilsatt løsningsmiddel og at pyrolyse på 1000°C med 5 μ L er mer enn det filamentet tåler over tid. De positive er at det har blitt samlet inn nyttig kunnskap dersom lignende forsøk skal bli gjennomført med fortynningsrekke og løsningsmiddel på samme filament og pyrolyseteknikk i fremtiden.

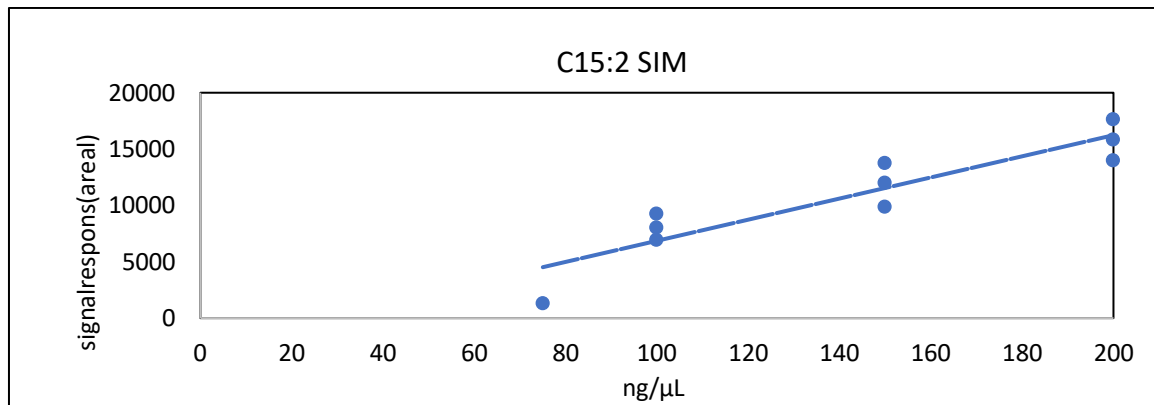
4.3 Resultat utvikling av SRM-metode for polyetylen, polypropylen, poly vinyl klorid og polystyren.

Etter å ha testet produksjon-skann på de to karakteristiske massene $95m/z$ og $82m/z$ for toppene til C15:2, C17:2 og C18:2. Ble masseovergangen $95 \rightarrow 55$ og masseovergangen $82m/z \rightarrow 67m/z$ funnet til å være best egnet. Kollisjonsenergi på 15eV ble funnet til å være den kollisjonsenergien som gav sterkes signalrespons på begge masseovergangene. Senere ble den ideelle kollisjonsenergien til utvalgte masseoverganger funnet til å være: ved PS $104 \rightarrow 78$ (20eV) og $78 m/z \rightarrow 52 m/z$ (20eV), ved PP $126 m/z \rightarrow 55 m/z$ (10eV) og $70 m/z \rightarrow 55 m/z$ (10eV), ved PE $82 m/z \rightarrow 67 m/z$ og $95(15eV) m/z \rightarrow 55 (15eV)$ og ved PVC $112 \rightarrow 77$ (15eV). Kartleggingsprosessen av de ulike polymerene illustreres i vedlegg 1.

4.4 Resultat og diskusjon av sammenligning mellom SRM og SIM ved polyetylen

SRM sin evne til å fjerne støy kan bli overflødig dersom veldig rene matriser med få interfererende stoffer blir benyttet. Som nevnt i teoridelen detekterer SRM et utvalgt ion av molekylet som blir fragmentert, dermed kan SRM aldri føre til at flere ioner av det aktuelle molekylet bli detektert av detektoren enn ved SIM. Hvorvidt dette fører til en større topp i kromatogrammet, blir da avhengig av hvor mye støy som blir redusert, sammenlignet mot antallet ioner som blir detektert. Dermed er bakgrunnsstøyen fra løsningsmiddelet avgjørende faktor for hvorvidt det kan være hensiktsmessig å benytte SRM eller SIM.

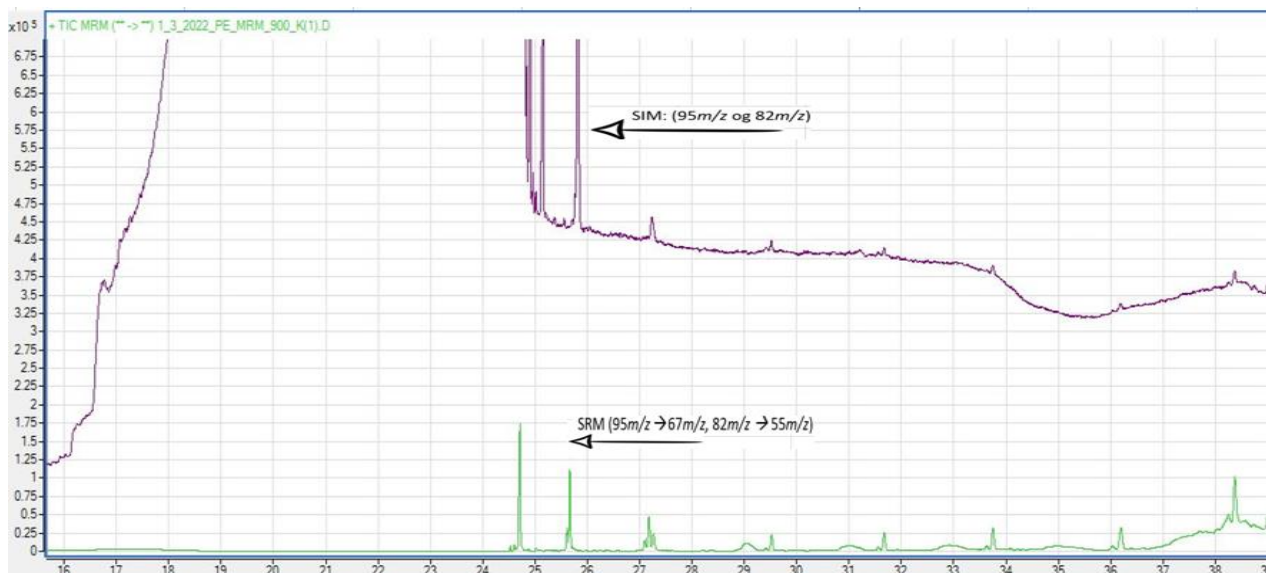
Det ble lagd en kalibreringskurve med SIM for å skaffe et godt sammenligningsgrunnlag, og en forståelse for vippepunktet hvor signalresponsen overgår bakgrunnsstøyen med SIM. Dette for å gjøre det enklere å vurdere hva som gir de laveste LOD og LOQ-verdiene av SRM og SIM.



Figur 4-4-1: Viser kalibreringskurve av polyetylen og SIM. Plottene uten signalrespons (25μg/mL og 50 μg/mL) er fjernet. */Excel® for Microsoft 365 MSO (Version 2205 Build 16.0.15225.20278)/.*

Området signalresponsen begynner å bli sterkere enn bakgrunnsstøyen, ligger et sted mellom 75μg/mL og 100μg/mL. De standardene som ikke kunne skilles fra bakgrunnsstøyen, ble fjernet fra grafen (25μg/mL og 50μg/mL). På grunn av plast sin allestedsværrelse ble formel 2 valgt fordi det er relevant å få med blankprøver i estimeringen av LOD og LOQ. I oppgaven fikk ikke blankprøvene en signalrespons som kunne skilles fra støylinja ved SIM. Med bruk av SRM kom det fram tydelige topper både på blankverdiene og på lave konsentrasjoner som 10- og 25ng/μL.

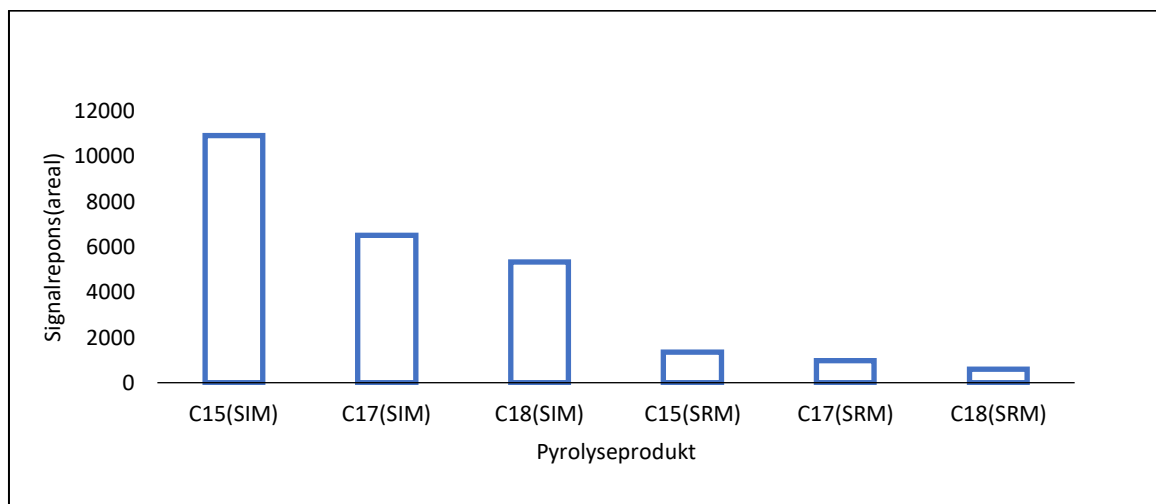
Det ble vanskelig lage et sammenligningsgrunnlag av LOQ-verdiene på grunn av at blankverdier var et av elementene til å definere LOQ i masterprosjektet. I forsøket til Steinmetz et al. (2020), som er den eneste sammenlignbare forsøket med bruk av 1-2-4-TCB og PE, ble det benyttet en totrinns pyrolyseteknikk. Her hadde det første trinnet en temperatur på 300°C som pyrolyserte bort løsningsmiddelet. Dette førte til at den massespektrometriske analysen foregikk uten støy fra løsningsmiddelet. Med pyrolysetilnærmingen som blir benyttet i denne oppgaven, blir kanskje forskjellen i signalrespons større på de laveste standardene mellom SRM og SIM, fordi løsningsmiddel tilfører mer bakgrunnsstøy i analysen. Forskjellen på de to teknikkene med en prøvetilsetning på 75μg/mL illustreres i figur 4-4-2.



Figur 4-4-2: Sammenligner støyen mellom SIM og SRM med konsentrasjon 75µg/mL./Agilent Masshunter Qualitative Analysis B.06.00/.

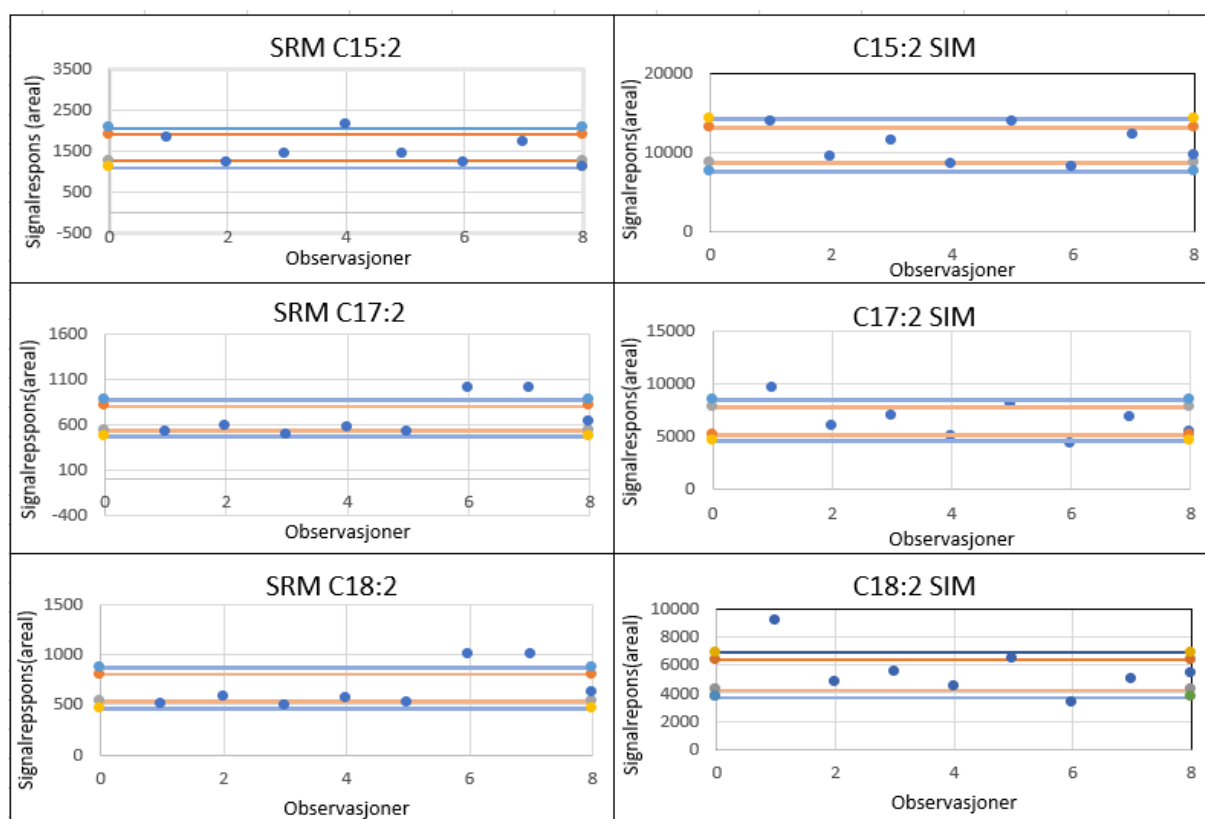
De store toppene i kromatogrammet ved SIM i området 24-26min var også tilstede under analyse av blankverdier (figur 4-4-2).

Lave RSD-verdier er viktig for en nøyaktig metode. Figur 4-4-3 og tabell 4-4-1 uttrykker en sammenligning for presisjonen mellom SIM og SRM. Figur 4-4-2, 4-4-3 og tabell 4-4-1 er basert på de samme åtte observasjonene fra intradaganalysen.



Figur 4-4-3: Viser sammenligning av signalresponsen mellom SIM-metode og SRM på en konsentrasjon på 150µg/mL./Excel® for Microsoft 365 MSO (Version 2205 Build 16.0.15225.20278)/.

Signalresponsen ble betydelig sterkere ved SIM enn SRM når konsentrasjonen var 150 $\mu\text{g/mL}$ og prøvetilsetningen 2 μL . Tapet av ioner som blir detektert blir stort med de utvalgte masseovergangene når reduksjonen av støyen er et stykke over punktet hvor SRM ikke lenger fører til en sterkere signalrespons gjennom mer reduksjon av bakgrunnsstøy. Dersom analysen av PE hadde blitt gjort uten løsningsmiddel, noe som trolig hadde gitt betydelig mindre bakgrunnsstøy er det vanskelig å si om SRM eller SIM ville gitt sterkest signalrespons. Uten denne bakgrunnsstøyen ville det kanskje også vært mulig med få signalrespons fra blankverdiene og de laveste standardene med bruk av SIM slik som i forsøket til Steinmetz et al. (2020) med totrinnsprolyse. Dette må bli testet videre.



Figur 4-4-4: De blå prikkene viser signalresponsen av åtte observasjoner gjennomført på en dag. De oransje linjene markerer +/-20 % fra gjennomsnittet, og de blå linjene markerer +/-30% fra gjennomsnittet. /Excel® for Microsoft 365 MSO (Version 2205 Build 16.0.15225.20278)/.

Tabell 4-4-1: Sammenligning av det relative standardavviket ved 150 $\mu\text{g/mL}$ ved SIM og SRM basert på åtte observasjoner. /Excel® for Microsoft 365 MSO (Version 2205 Build 16.0.15225.20278)/

	C15:2(SIM)	C17:2(SIM)	C18:2(SIM)	C15:2(SRM)	C17:2(SRM)	C18:2(SRM)
RSD	20%	26%	34%	26%	30%	36%

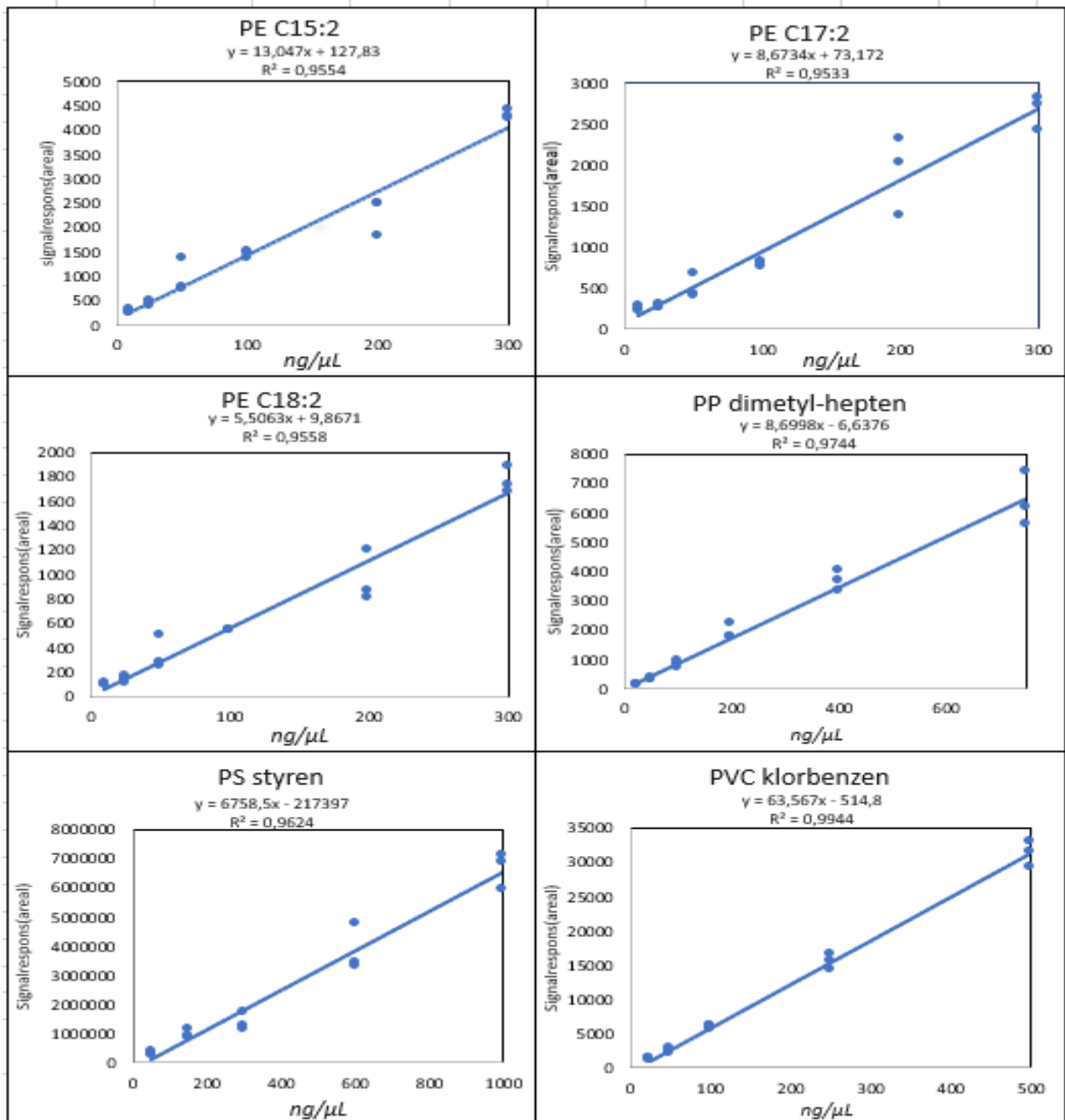
SIM fikk litt bedre reproduserbarhet enn SRM. Størst forskjell ble det ved C15:2(SIM) og 15:2(SRM). Forskjellen ble betydelig mellom C18:2(SIM) og 18:2(SRM) (tabell 4-4-1). Til sammenligning ble RSD ved PE funnet til å være 3,4-4,5% i forsøket til Steinmetz et al. (2020) med SIM. Mange faktorer kan forklare forskjellen. Steinmetz et al. (2020) benyttet et annet GC-system, en annen MS, og en annen pyrolyseteknikk. Noe av variasjonen kan kanskje forklares med ulikt laboratorieutstyr mellom forsøkene. Resultatene av denne oppgaven har vist at pyrolysetemperatur er en sensitiv innvirkningsfaktor ovenfor signalresponsen (figur 4-2-1). For å ta et konkret eksempel: ved å se på utslagene på figur 4-2-1 på C15:2, kommer det fram at den gjennomsnittlige forskjellen på 700°C og 800°C ble funnet til å ligge på litt over 2000 i signalresponsforskjell. Deles dette på 100, altså forskjellen på de to pyrolysetemperaturene, vil det medføre en signalresponsforskjell på 20 per grad i gjennomsnitt.

Reproduserbarheten ble litt bedre, dermed er kanskje SIM mer egnet til å gjennomføre nøyaktig kvantifisering. Men forskjellen mellom de to teknikkene er ikke betydelig. De relativt høye RSD-verdiene med både SIM og SRM fra dette forsøket, indikerer at det kunne vært hensiktsmessig å benytte en internstandard som kan korrigere for de eventuelle innvirkningsfaktorer som forårsaker variasjon.

På grunn av bedre forutsetninger for lave LOQ-verdier og evne til å gi informasjon om blankverdiene, samt liten forskjell mellom RSD, ble SRM benyttet videre i forsøket til å lage kalibreringskurver av PE og de andre polymerene.

4.5 Resultat og diskusjon av kalibreringskurver

Det ble lagd kalibreringskurver for PE, PP, PS og PVC. På grunn av tidspress ble det ikke utforsket ideell pyrolysetemperatur for PVC. Pyrolysetemperaturen ble derfor satt til 700°C.



Figur 4-5-1: gir en grafisk fremstilling av kalibreringskurven til polymerene polyetylen, polypropylen, polystyren og poly vinyl klorid med korrelasjonskoeffisient og en likning som uttrykker stigningen til kurven. /Excel® for Microsoft 365 MSO (Version 2205 Build 16.0.15225.20278)/

Det ble så regnet ut LOQ, LOD og tilpasset R^2 til kalibreringskurvene ved bruk av formel 1, formel 2 (kapitel 2.10).

Tabell 4-5-1: Gir oversikt over deteksjonsgrensen, kvantifiseringsgrensen og tilpasset R^2 til polymerene polyetylen, polypropylen, polystyren og polyvinyl klorid. Verdiene i parentes viser den totale mengde, dersom det korrigeres for mengdetilsetningen på $2\mu\text{L}$.

Polymer	Deteksjonsgrense (LOD)	Kvantifiseringsgrense (LOQ)	Tilpasset R^2
Polyetylen 15:2	1,8 ng/ μL (3,6ng)	117,5 ng/ μL (235,0ng)	0,964
Polyetylen 17:2	3,2 ng/ μL (6,4ng)	121,3 ng/ μL (242,6ng)	0,947
Polyetylen 18:2	4,3 ng/ μL (8,6ng)	289,3 ng/ μL (578,6ng)	0,956
Polypropylen	10,7 ng/ μL (21,4ng)	230,4 ng/ μL (460,8ng)	0,961
Polystyren	0,1 ng/ μL (0,2ng)	96,1 ng/ μL (192,2ng)	0,952
Poly vinyl klorid	0,4 ng/ μL (0,8ng)	73,9 ng/ μL (147,8ng)	0,993

I forsøket til Steinmetz et al. (2020) ble den laveste LOQ-verdien $25,7\ \mu\text{g/mL}$ på 15:2-toppen. I dette masterprosjektet fikk C15:2-toppen den laveste LOQ på $117,5\ \mu\text{g/mL}$. PS ble gjennom styren kvantifisert på $43,2\ \mu\text{g/mL}$, dette er omtrent halvparten av det LOQ i dette forsøket. I forsøket til Steinmetz et al. (2020) ble LOQ til PP $46,7\ \mu\text{g/mL}$ mot $230\ \mu\text{g/mL}$ i denne oppgaven. LOD-verdiene fra forsøket til Steinmetz et al. (2020) ble 0,5- $43,2\ \mu\text{g/mL}$. Deteksjonsgrensene på polymerene PP, PE og PS skilte seg i dette forsøket ble 0,1- $10,6\ \mu\text{g/mL}$.

Lineariteten på PP, PE og PS fikk i dette forsøket en tilpasset R^2 -verdi i området 0,952-0,964.. Til sammenligning fikk forsøket til Steinmetz et al. (2020) en tilpasset R^2 -verdi mellom 0,9962-0,992 på de samme polymerene. I forsøket til Diekernes et al (2019) ble R^2 -verdien mellom 0,972-0,991 på PP, PE og PS. Forsøket til Duemichen et al. (2019) fikk en R^2 -verdi på 0,998 på PP og 0,991 på PS på de samme pyrolyseproduktene. Ved PE ble R^2 -verdien 0,991, men da med fokus på C14:2 toppen som pyrolyseprodukt. Lineariteten (R verdi 0,993) og LOQ ($73,9\ \mu\text{g/mL}$) for PVC ble svært god sammenliknet med PS, PP og PE. Det ble ikke funnet noen sammenlignbare studier med kalibreringskurver av PVC oppløst i THF. Stigningstallet forteller at PVC også er et ganske sensitivt pyrolyseprodukt sammenlignet med PP og PE.

Dette er ikke uforventet at lineariteten ble dårligere ettersom reproduserbarhetstestene gav relativt høye RSD-verdier på de ulike kvantifiserbare pyrolyseproduktene til PE. Siden variasjonen mellom standardene er en faktor i utrekningen LOQ, gir dette en meningsfull forklaring på hvorfor kvantifiseringsgrensen ble nesten fem ganger høyere i dette forsøket ved

kromatogramtopp C15:2 enn forsøket til Steinmetz et al. (2020). Igjen kan en internstandard være et nyttig grep for å senke kvantifiseringsgrensen.

På kalibreringskurven til polyetylen C18:2, ble kvantifiseringsgrensen 289,3 $\mu\text{g/mL}$. Dette betyr at det kvantifiserbare lineare området er 289,3-300 $\mu\text{g/mL}$. Dersom denne toppen skal benyttes med det samme utstyret som i denne metoden, burde kalibreringskurven inneholde noen standarder over 300 $\mu\text{g/mL}$ for å skaffe et større lineart område.

LOQ-verdien til PP ble i dette forsøket 230,4 $\mu\text{g/mL}$ og LOD 10,7 $\mu\text{g/mL}$. R^2 -verdien på 0,975 og en tilpasset R^2 -verdi på 0,968 forteller at lineariteten ble bedre enn alle de kvantitative pyrolyseproduktene til PE og styren ved PS. At LOQ-verdien ble så høy til tross for en ganske grei R^2 -verdi, kommer trolig av at sensitiviteten ble ganske dårlig og at konsentrasjonen som kalibreringskurven ble lagd på hadde høyere mengde på standardene. Under utviklingen av SRM ble det benyttet samme konsentrasjon på produksjonstesten og til optimalisering av kollisjonsenergien. Det var overraskende veldig mye svakere signalrespons ved masseovergangene sammenlignet med produksjonstesten. Med dette menes at forskjellen var større enn den som ble observert under utviklingen av metoden ved PE og PS. Dette kan kanskje indikere at masseovergangene taper en del mer sensitivitet i forhold til SIM med bruk av SRM på denne akkurat denne polymeren.

LOQ-verdien til PP ble i dette forsøket 230,4 $\mu\text{g/mL}$ og LOD 10,7 $\mu\text{g/mL}$. R^2 -verdien på 0,975 og en tilpasset R^2 -verdi på 0,968 forteller at lineariteten ble bedre enn alle de kvantitative pyrolyseproduktene til PE og styren ved PS. At LOQ-verdien ble så høy til tross for en ganske høy R^2 -verdi, kommer trolig av at sensitiviteten var dårlig og at konsentrasjonene som ble benyttet var høyere enn ved PS og PE. Siden formel 2 ikke tar hensyn til den relative variasjon mellom standardene, kan høyere konsentrasjoner føre til større variasjon. Under utviklingen av SRM ble det benyttet samme konsentrasjon på produksjonstesten og til optimalisering av kollisjonsenergien. Det var veldig mye svakere signalrespons ved masseovergangene sammenlignet med produksjonstesten. Med dette menes at forskjellen var større enn den som ble observert under utviklingen av metoden ved PE og PS. Dette indikerer at masseovergangene taper en del mer sensitivitet i forhold til SIM med bruk av SRM på denne akkurat denne polymeren.

PS gav relativt lav LOD og LOQ, hhv. 0,1 $\mu\text{g/mL}$ og 96,1 $\mu\text{g/mL}$. R^2 -verdi på 0,962 og tilpasset R^2 -verdi på 0,952 forteller at metoden har en god linearitet innenfor det kartlagte området. Den lave kvantifiseringsgrensen kommer av at den svært gode sensitiviteten til PS. Til

sammenligning med forsøket til Steinmetz et al. (2020) var LOD 0,5 µg/mL og LOQ 43,3 µg/mL. Siden LOQ-verdien ble så lav, kunne kalibreringskurven ha blitt lagd med lavere konsentrasjon på standardene for å skaffe mer data om lineariteten i nærheten av området over LOQ. Kalibreringskurven gir litt kunnskap om forholdet mellom signalresponsen og variasjonen mellom standardkonsentrasjonene, dette vil gjøre det lettere å vurdere hvilke konsentrasjoner som er de best egnede ved dannelse av nye kurver, og med mer tilegnet kunnskap om forventet mengde av analytt på prøvene.

PVC-analysen hadde en LOD på 0,4µg/mL og en LOQ på 79,34µg/mL. Kalibreringskurven hadde en svært god linearitet med en R^2 -verdi på 0,994 og en tilpasset R^2 -verdi på 0,993. Dette er desidert den best egnede polymeren for kvantifisering. Et tidligere masterarbeid med bruk av samme instrument og fremgangsmetode, gav lignende resultater med svært god linearitet innenfor området 5-5000µg/mL, men da med 5µL løsemiddel i stedet for 2 µL (Grimstad., 2021). Forsøket til Grimstad viser også at lineariteten er god langt over et større konsentrasjonsområde enn det som ble testet i denne oppgaven. Som plastkomponent er PVC enklere å analysere siden det kan løses i THF uten tilsetning av varme, dermed reduseres et ledd i tilberedningsprosessen.

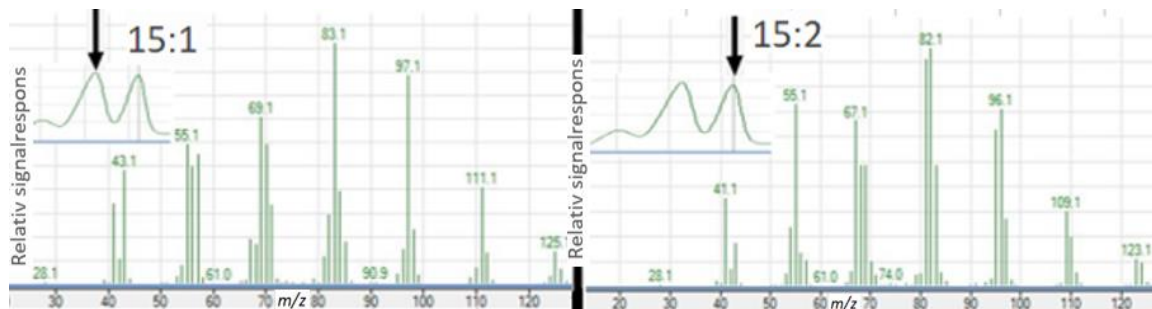
4.6 Undersøkelse av mulig bedre egnede masseoverganger til kvantifisering av polyetylen

Årsaken til at det ble lagd masseoverganger på massene 82 m/z og 95 m/z , var for å gjøre metoden mest mulig sammenlignbar med forsøket til Steinmetz et al. (2020). Andre forsøk har demonstrert at det finnes flere alternativer med kvantifiserbare masseioner. Forsøket til Dierkes et al. (2019), benyttet massene 81 m/z og 97 m/z til kvantifisering. Forsøket til Duemichen et al. (2019) har benyttet 55 m/z . I forsøket til Dierkes et al. (2019), ble det lagd separerte kalibreringskurver basert på de to massene.

Det er også mulig å benytte seg av flere enn to ioner ved bruk av SIM- eller SRM-metodene. Grunnen til at det ikke ble brukt tre masser, kan være fordi det reduserer selektiviteten. En annen kan være at flere masser skaper større variasjon i signalresponsen. Siden SRM metoden uansett er veldig selektiv, kan dette gjøre at bruk av tre masseoverganger med fordel kan benyttes dersom variasjonen mellom standardene ikke blir betydelig større.

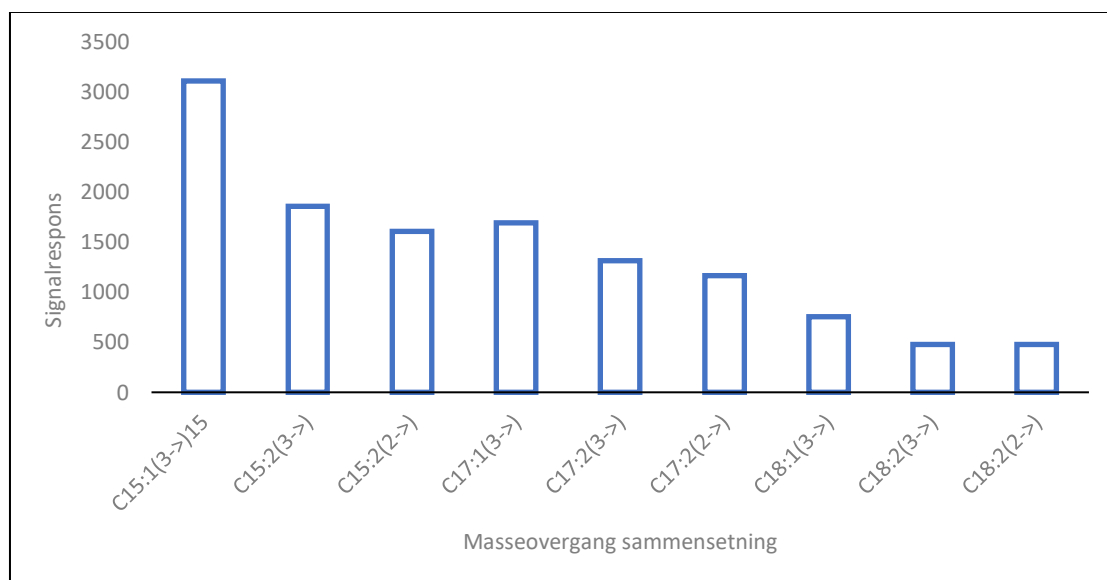
Det ble først gjennomført en produksjon-test for alkentoppen (15:1) og dobbeltalkentoppen (15:2). Massespektrene til de to toppene blir fremstilt på figur 4-6-1. Her er det tydelig at

97m/z fra Dierkes et al. (2019) ble benyttet til å kvantifisere C15:1-toppen og at 81m/z trolig ble brukt til å kvantifisere 15:2-toppen.



Figur-4-6-1: Viser massespekteret til karbon 15:1-toppen og karbon 15:2-toppen.

Siden noen molekyler er bedre egnet enn andre molekyler når det kommer til SRM, dermed kan det ligge en mulighet til å øke sensitiviteten ved å velge bedre egnede overganger basert på andre molekyler. Siden andre forsøk har fokusert på masser karakteristisk for C15:1-toppen, ville det være interessant å kartlegge de best egnede overgangene til denne toppen. Det ble derfor lagd masseoverganger med tilpasset optimal kollisjonsenergi på de tre ionene med høyest relativt signalrespons på C15:1-toppen. Videre ble også lagt til en masseovergang ekstra, til det som ble benyttet under tillaging av den etablerte kalibreringskurven for Pe C15:2-toppen (figur 4-5-1).



Figur 4-6-2: Viser den gjennomsnittlige signalresponsen til de ulike sammensetningene av masseoverganger etter fem observasjoner (3->1) indikerer tre masseoverganger. (2->) indikerer to. C15:1(3->), C17:1(3->) og 18:1(3->), inneholder masseovergangene 97 m/z → 55 m/z (15eV), 83 m/z → 55 m/z (10eV) og 69 m/z → 41 m/z (10eV). C15:2(3->), C17:2(3->)

og 18:2(3->) inneholder masseovergangene 95 m/z → 55 m/z (15eV), 82m/z → 67m/z (15eV), 67 m/z → 55 m/z. Mens C15:2(2->), C17:2(2->) og 18:2(2->) inneholder masseovergangene 95 m/z → 55 m/z (15eV), 82m/z → 67m/z (15eV). /Excel® for Microsoft 365 MSO (Version 2205 Build 16.0.15225.20278)/

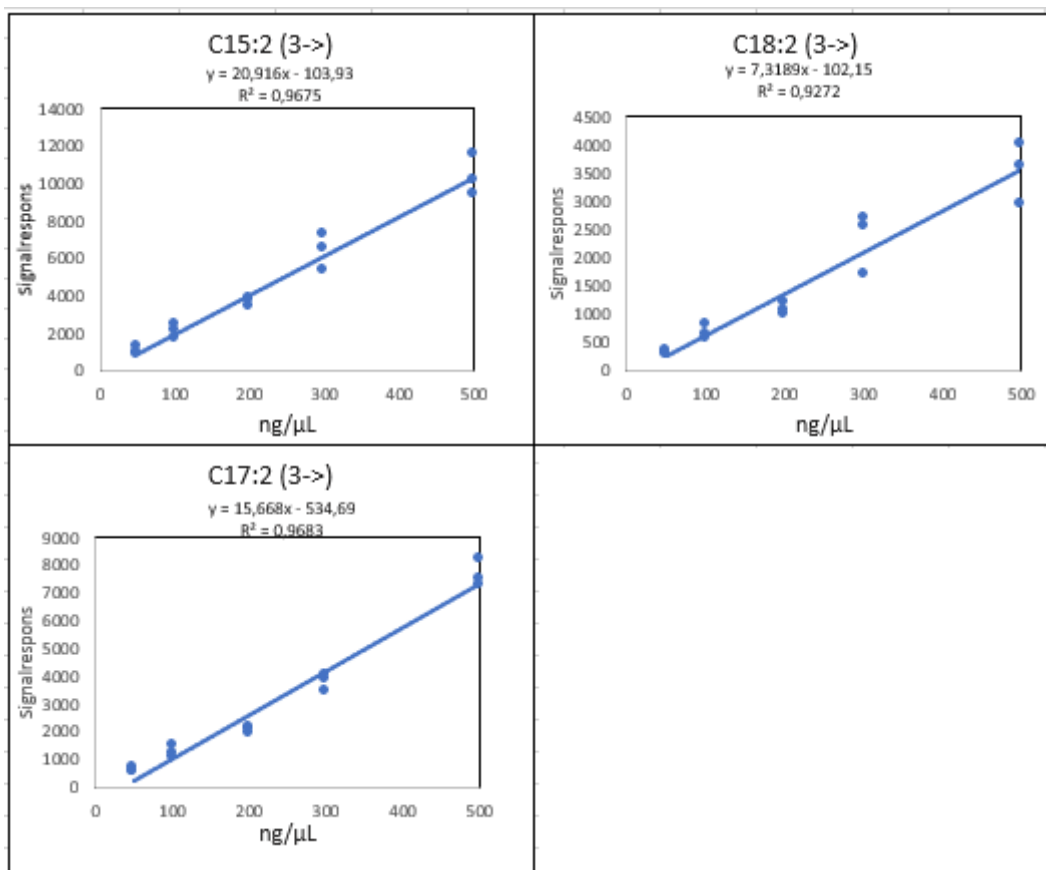
Signalresponsen sterkest ved kombinasjonen C15:1 (3->). Responsen ble også sterkest med denne sammensetningen av masseoverganger ved C17 (3->) og C18 (3->).

Tabell 4-6-1: Gir en oversikt over det relative standardavviket (RSD) til de testede kombinasjonsmulighetene av masseoverganger. (3->) representerer de to nye mulighetene for bruk av masseoverganger. (2->), representerer den etablerte sammensetningen som ble benyttet til å lage kalibreringskurven (figur 4-5-1). /Excel® for Microsoft 365 MSO (Version 2205 Build 16.0.15225.20278)/

C15:1 (3->)	C15:2 (3->)	C15:2 (2->)	C17:1 (3->)	C17:2 (3->)	C17:2 (2->)	C18:1 (3->)	C18:2 (3->)	C18:2 (2->)
RSD= 23,67%	RSD= 35,77%	RSD= 23,42%	RSD= 36,37%	RSD= 31,49%	RSD= 22,68%	RSD =24,36%	RSD= 27,11%	RSD= 27,13%

RSD-verdiene gav et litt tvetydig inntrykk av hvilken sammensetning som gav best presisjon. På C15 er det liten forskjell mellom C15:1 (3->) og den etablerte metoden ved C15:1(2->). På C17 fikk C17:1(3->) en ganske høy RSD sammenlignet med den etablerte metoden på C17:2(2->). Og ved C18 ble RSD litt lavere C18:1(3->) enn den etablerte metoden på C18:2 (2->).

Signalresponsen ble sterkest ved karbon C15:1(3->), uten betydelig forskjell med tanke på RSD-verdier. Det ble derfor lagd kalibreringskurver av denne for å teste om sammensetningen resulterte i lavere LOQ enn den etablerte metoden med to masseoverganger på 15:2-toppen.



Figur 4-6-3: Gir en grafisk fremstilling av kalibreringskurvene til masseovergang sammensetningen; $97\text{ m/z} \rightarrow 55\text{ m/z}$, $83\text{ m/z} \rightarrow 55\text{ m/z}$ og $69\text{ m/z} \rightarrow 41\text{ m/z}$ ved C15:1, C17:1 og C18:1. /Excel® for Microsoft 365 MSO (Version 2205 Build 16.0.15225.20278)/

Stigningstallet kan benyttes som et uttrykk på sensitiviteten. Bruk av tre masseoverganger ved 15:1-toppen gav en tydelig forbedring med $20,96\mu\text{g/mL}$, mot $13,09\mu\text{g/mL}$ ved den etablerte metoden med to masseoverganger på 15:2, 17:2 og 18:2-toppen (figur 4-10-1). Likevel ble LOQ beregnet til å være $160,5\mu\text{g/mL}$. Dette er noe dårligere enn den etablerte metoden som hadde $117,5\mu\text{g/mL}$ (tabell 4-5-1)

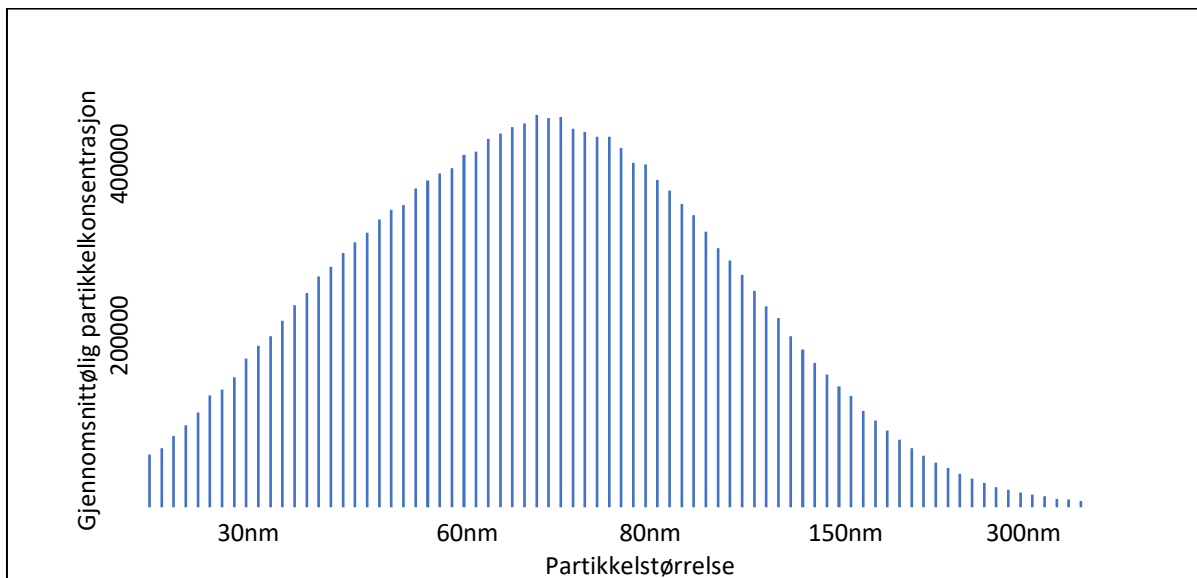
Stigningstallet på $15,7\mu\text{g/mL}$ gir 17:1 toppen og tre masseoverganger nesten dobbelt så god sensitivitet enn den etablerte metoden med et stigningstall på $8,7\mu\text{g/mL}$ (figur 4-5-1), LOQ ble likevel betydelig dårligere med $207,7\mu\text{g/mL}$ mot den etablerte metoden som fikk $121,4\mu\text{g/mL}$ (tabell 4-5-1).

På C18:1 ble sensitiviteten litt bedre med et stigningstall på $7,3\mu\text{g/mL}$ mot $5,5\mu\text{g/mL}$ (figur 4-5-1). LOQ ble beregnet til $151,3\mu\text{g/mL}$. Dette ble bedre enn den etablerte metoden som fikk $289,3\mu\text{g/mL}$ (tabell 4-5-1).

Siden de laveste LOQ-verdiene ble funnet ved den etablerte metoden med to masseoverganger på 15:2-toppen, ble denne benyttet på prøvene fra produksjonsstedet og avfallsbehandlingen.

4.7 Resultater fra SPMS, SEM og gravimetri fra produksjonssted

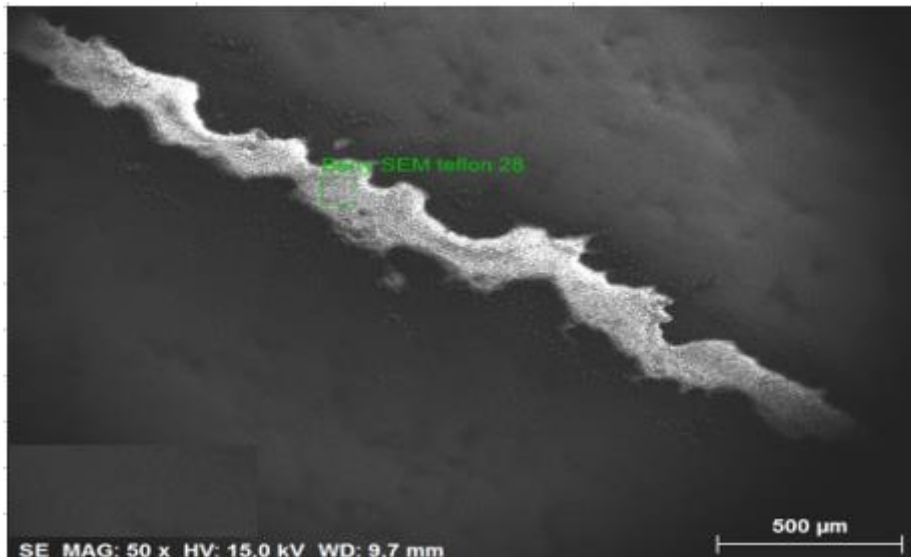
Figur 4-7-1 og figur 4-7-5 gir grafiske uttrykk for dataene SPMS-dataene samlet inn under prøvetakingen på produksjonsstedet av plast.



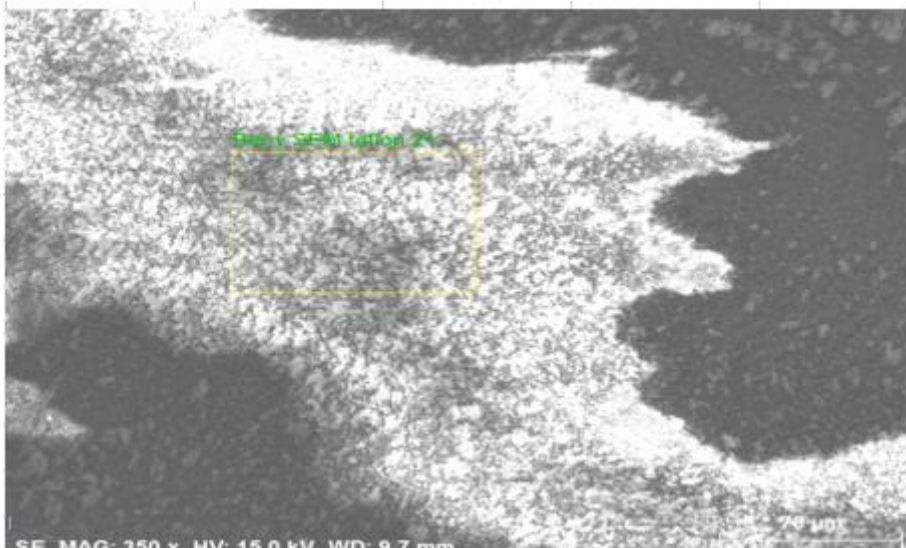
Figur 4-7-1: Grafisk fremstilling av diameteren til partiklene plottet mot gjennomsnittlig partikkelkonsentrasjon til de ulike partikkelstørrelsene./Excel® for Microsoft 365 MSO (Version 2205 Build 16.0.15225.20278).

De fleste partiklene i luften hadde en mobilitetsdiameter imellom 60-80nm, det betyr at de er ultrafine partikler (figur 4-1-1). Siden partiklene er telt ved produksjon av PE-kanner, vil kanskje plastpartikler utgjøre en betydelig andel av partiklene.

SEM-analysene ble gjennomført på et av teflonfilterene i størrelsesområdet 250-500nm fra en av kaskade impaktorene under prøvetakningen på produksjonsstedet.



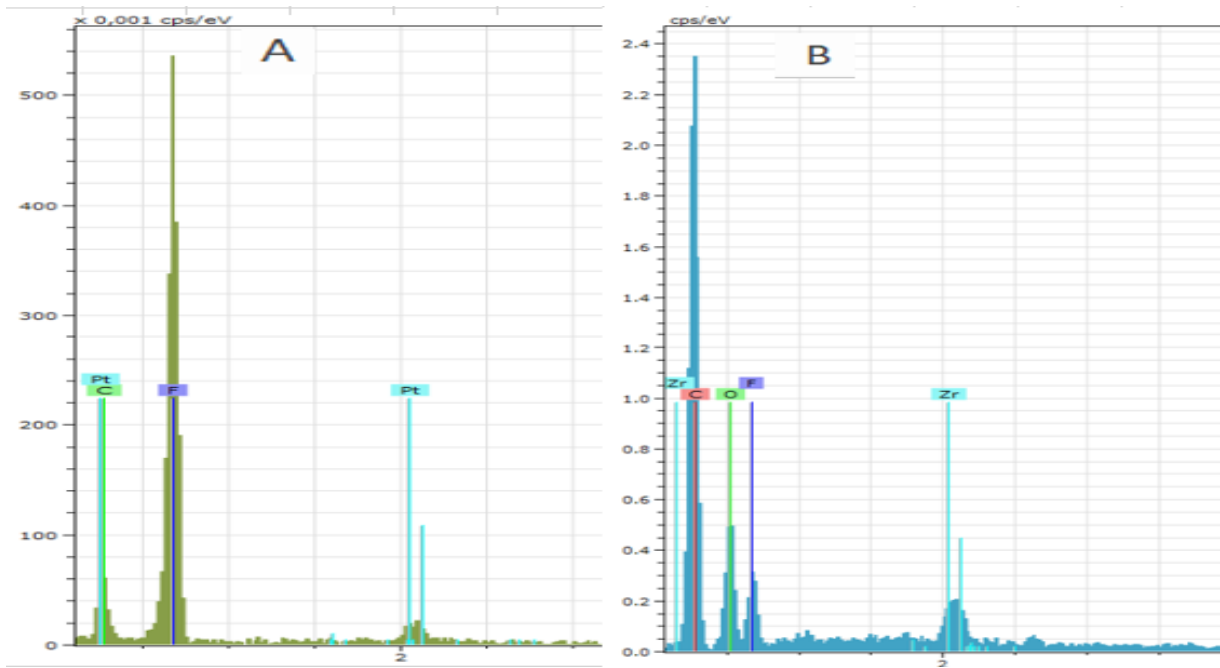
Figur 4-7-2: Viser den hvite stripen på teflonfilteret hvor det partikulære materialet samlet seg opp.



Figur 4-7-3: viser et nærbilde av stripen med det oppsamlede partikulære materialet illustrert på figur 4-7-2.

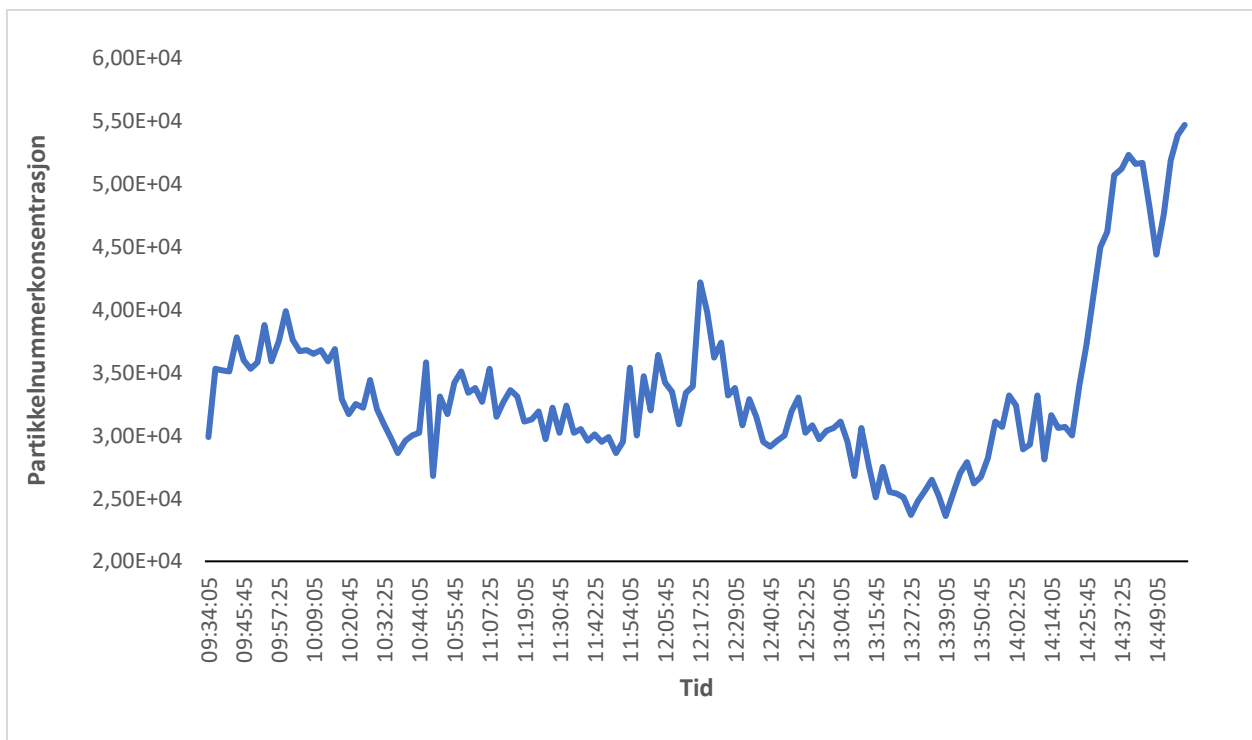
Partiklene av bildene tatt med SEM-mikroskopet teflonfilteret var veldig runde og «pene» i formen. Dette kan indikere at partiklene ble lagd gjennom en kondensasjonsprosess.

SEM ble også benyttet til å gjennomføre en elementanalyse av det partikulære materiale på filteret og på det oppsamlede partikulære materialet på filteret (figur4-7-5).



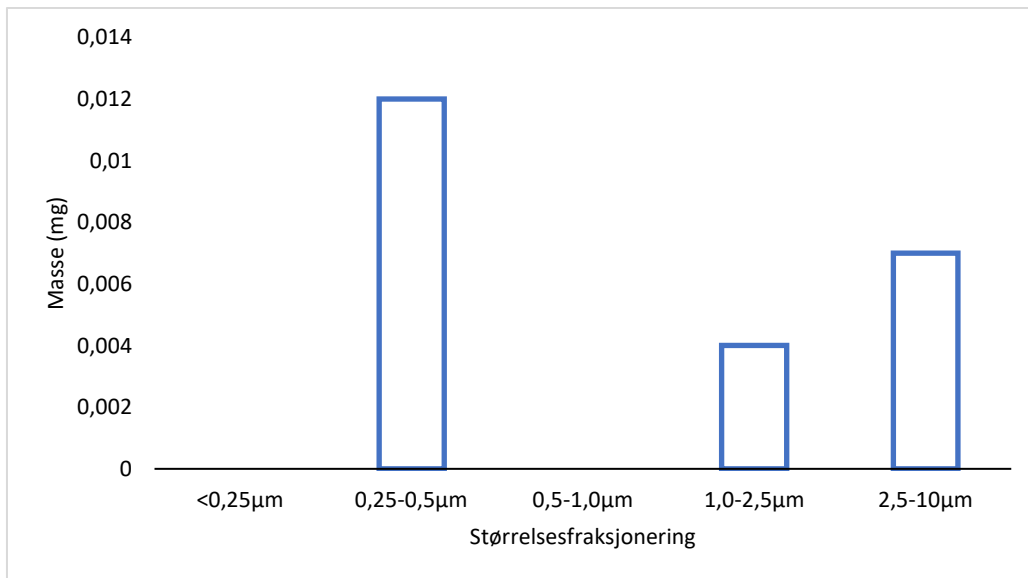
Figur 4-7-4: figur A viser elementinnholdet av det som ligger på teflonfilteret, figur B viser elementinnholdet på stripen med det oppsamlede partikulære materialet.

Både figur A som representerer filteret, og figur B som representerer det oppsamlede partikulære materialet, forventes å inneholde både karbon og oksygen. Det er derfor ikke mulig å bestemme innholdet av partiklene. Analysen tyder likevel på at det er karbonholdige partikler hvis ren relativ sammenligning mellom filteret (figur 4-7-4 A) og oppsamlet partikulært material (figur 4-7-4 B). Dette er som forventet gitt at det partikulære materialet var plastpartikler.



Figur 4-7-5: Viser partikkelnummerkonsentrasjonen over tid. Plottet ble lagd av dataene samlet inn av SPMS på prøvetakningen på produksjonsstedet av plast. /Excel® for Microsoft 365 MSO (Version 2205 Build 16.0.15225.20278)/.

Variasjonen av over måleperioden var relativt stabil fram til 12:00, her sank partikkelkonsentrasjonen før den økte betydelig rundt 14:15. Den betydelige økningen i partikkelkonsentrasjon fra 14:15 kan forklares ved at en lastebil kom og leverte plastpellets i en silo i naborommet i dette tidsrommet. På grunn av den markante økningen, kan dette tolkes som at en del av de innsamlede partiklene på kaskade impaktoren trolig kan komme fra avleveringen av pellets 0,5-1,0µm.



Figur 4-7-6: Viser den totale innsamlede mengden ved de forskjellige størrelsesfraksjonene til sioutas impaktoren etter gravimetrisk analyse. [Excel® for Microsoft 365 MSO (Version 2205 Build 16.0.15225.20278)].

Det var betydelig mest mengde i størrelsesområdet 0,5-0,25µm. I størrelsesfraksjonen 1,0-0,5 µm kom ikke det oppsamlede partikulære materialet over deteksjonsgrensen for den gravimetrisk analysen. I størrelsesfraksjon >0,25µm skjedde en «bounce off», som betyr at partikler fra de høyere størrelsesfraksjoner i impaktoren har havnet her.

4.8 Resultater og diskusjon av analysene av prøvene på avfallsbehandlingen og produksjonsstedet av plast

Tabell 4-8-1 gir en oversikt over de fem feltblankprøvene som ble analysert fra prøvetakningen på avfallsbehandlingen. På grunn av det antatte behovet for å oppkonsentrere prøvematerialet, og utfordringen med å stoppe fordampningen på et kjent volum nær volumet som skulle tilsettes før pyrolysen, ble alt løsningsmaterialet tørket bort. Håpet var at det skulle bli lett å få overført alt det tørkede prøvematerialet slik at kvantifiseringen skulle bli nøyaktig. En spatel ble benyttet til å overføre det tørkede materialet før pyrolysen.

Tabell 4-8-1: Gir en oversikt over den estimerte mengden på feltblankene, standardavvik og 95%percentilen til alle de analyserte feltblankprøvene.

Observasjon	Styrene	C15:2	C17:2	C18:2
Blank 1	210ng	13710ng	80175ng	42981ng
Blank 2	-26ng	2811ng	2994ng	21396ng
Blank 3	384ng	114520ng	179134ng	150190ng
Blank 4	588ng	28560ng	18126ng	53098ng
Blank 5	12ng	12135ng	22105ng	14802ng
Gjennomsnitt	234ng	376552ng	262474ng	56494ng

Standardavvik	105ng	44059ng	124074ng	54638ng
95%percentil	460ng	762292ng	62037ng	104390ng

Ved styren var LOQ fra kalibreringskurven 192,2ng. Blank 1, 3, 4 var litt over denne LOQ-verdien. Den estimerte mengden på blankverdiene (vist i tabell 4-8-1) var langt over LOQ fra kalibreringskurven på PE. På grunn av usikkerheten, egner LOQ-verdien fra kalibreringskurven seg dårlig til å definere mengden til å kvantifisere mengden av PE med høy grad av sikkerhet. I forsøket til Diekernes et al. (2019), ble LOQ definert som 95%percentilen av alle blankverdiene. Samme forhold ble derfor benyttet her til å skille prøvene fra feltblankkonsentrasjonene. Det ble funnet ut at kvartfiltrene var kontaminert av at de hadde vært oppbevart i en PE-boks.

Tabell 4-8-2: Viser resultatene til polystyren med pyrolyseproduktet styren fra analysen på avfallsbehandlingen. *markerer prøvene som var over 95%percentilen til feltblankprøvene. X markerer prøver der prøvematerialet gikk tapt før analysen. Tallet i [] markerer serien til prøven.

Sted	Fraksjonsstørrelse og serie []	Signal-respons (areal)	Estimert mengde (ng)	Estimert konsentrasjon i luft (ng/m ³)	Forhold: Signalrespons/ Toppunkt konfidensintervall	Forhold: Signalrespons/ LOQ
Sortering	10-2,5 µm [1]	192 6077	505ng*	165 ng/m ³ *	1,1	4,4
	2,5-1,0 µm [1]	914 0800	2649ng*	875 ng/m ³ *	5,2	21,2
	1,0-0,5 µm [1]	167 266	-14ng	-4,57 ng/m ³	0,10	0,3
	1,0-0,5 µm [1]	146 2696	268ng	87 ng/m ³	0,8	3,4
	10-2,5µm [2]	x	x	x	x	x
	2,5-1,0µm [2]	589 3428	1679ng*	552 ng/m ³ *	3,3	13,6
	1,0-0,5µm [2]	509 5564	1443ng*	474 ng/m ³ *	2,9	11,8
	0,5-0,25µm [2]	900 864	202ng	66 ng/m ³	0,5	2,1
Bånd	10-2,5µm [3]	796 66140	23510ng*	7137 ng/m ³ *	44,9	185,2
	2,5-1,0µm [3]	968 09599	28582ng*	8676 ng/m ³ *	54,6	225,0
	1,0-0,5µm [3]	827 48880	24423ng *	7414 ng/m ³ *	46,8	192,7
	0,5-0,25µm [3]	897 77813	26503ng*	8045 ng/m ³ *	50,6	208,6
	10-2,5µm [4]	115 85055	3363ng*	1021 ng/m ³ *	6,5	26,9
	2,5-1,0µm [4]	892 04599	26333ng*	7994 ng/m ³ *	50,3	207,4
	1,0-0,5µm [4]	802 62578	23687ng*	7190 ng/m ³ *	45,3	186,6
	0,5-0,25µm [4]	762 05134	22486ng*	6828 ng/m ³ *	44,0	181,2

Samtlige av prøvene fra tatt ved båndet fikk enn mengde langt over både toppunktet av konfidensintervallet til feltblankene (markert med*). Av prøvene tatt ved sorteringen kom prøve: 10-2,5 µm [1], 2,5-1,0 µm [1], 2,5µm-1,0 [2], 0,5-0,25µm [2] over 95%percentilen til feltblankverdiene. På prøve 10-2,5µm [2], falt dessverre alt prøvematerialet av. Det var krevende å få plassert alt det statiske partikulære materialet på det tynne og skjøre filamentet.

Alle prøvene tatt ved båndet gikk over det toppen av det lineare området til kalibreringskurven lagd i masterprosjektet (2000ng). De fleste av prøvene på båndet fikk nesten over 20 ganger større mengde. Utregningene av mengdene over det lineare området har derfor større usikkerhet siden de er basert på prediksjoner og ikke estimeringer.

Det er også verdt å notere den betydelige forskjellen i konsentrasjon av polystyren mellom de to prøvestedene på avfallsbehandlingen. Prøvene tatt fra sorteringen representerer stedet hvor de pakket sammen plast. Prøvene tatt ved båndet representerer der den innsendte plasten kom og hvor de største bitene ble sortert ut. Ved sorteringen var det mindre avfall enn på båndet, og vil derfor trolig inneholde mindre interfererende elementer som ikke inneholder plast.

UV-nedbrytning, mikrobiologisk dekomponering og påvirkning av mekaniske krefter årsaker til plastfragmentering. PS-produkter er ofte svært porøse. Noe som gjør at de lett brekker i mindre deler i stedet for å bli deformert. Når plast brekker blir det kanskje frigitt en del plastpartikler som har mikro- og nanopartikkelstørrelse. Ved plasthåndteringsbedriften er det mye mekanisk bearbeiding av plastprodukter. Resultatene viser at det var høyest konsentrasjon ved båndet, siden plast produktene her blir utsatt for sterke mekaniske krefter kan dette kanskje forklare den høye konsentrasjonen med båndet framfor plastsorteringen. Det ble ikke funnet noen studier som angikk ulike polymerers sensitivitet til å fragmentere til MP/NP gjennom mekaniske krefter, så dette er en utestet hypotese.

På båndet på plastavfallsbehandling havner veldig mye forskjellig skrot. Matriksen er satt sammen av mange ulike stoffer. En årsak til falske positiver med pyro-GC/MS, kan være andre molekyler enn analytt som har samme pyrolyseprodukt. En av utfordringen med å benytte styren til fins en del mer sjeldne plastpolymerer, samt kopolymerer som har styren som pyrolyseprodukt. I en undersøkelse som kvantifiserte MP fra blod, ble styren benyttet til en samlende kvantifisering for både PS og alle kopolymererene (Leslie et al., 2022). Styren er også et pyrolyseprodukt av andre molekyler enn plast. Aminosyren fenylalanin er et av eksemplene (Bouزيد et al., 2022). Styren som pyrolyseprodukt har blitt rapportert til å eksistere naturlig i en rekke miljømatriser som torv, jord, kompost, slam, sedimenter og marint partikulært materiale (Bouزيد et al., 2022). Mer forskning må gjøres om styren som pyrolyseprodukt til PS analyser i slike miljøer.

I pyro-GC/MS-analyser av miljømatriser blir det ofte benyttet et ekstraksjonstrinn for å fjerne molekyler med lignende pyrolyseprodukt (Steinmetz et al., 2020). Siden det bare finnes et forsøk som har testet selektiviteten til 1-2-4-TCB ovenfor en ganske annen matriks (jord), er

det utforsket i hvilken grad løsningsmiddelet diskriminerer ovenfor interfererende stoffer i luft fra avfallsbehandling av plast. Det må nevnes at forsøket til Steinmetz et al. (2020), gav lovende resultater av 1-2-4-TCB sin evne til å kvitte seg med mulige interfererende stoffer i jord.

Det er mulig å kvantifisere PS med pyrolyseprodukter som er mer spesifikke enn styren, men men pyrolyseproduktene (eks. styren dimeren 3-buten-1-3-diyldibenzene eller styren trimeren 5-hexen-1,2,5-triyltribenzene) har dårligere sensitivitet enn styren (Bouzid et al., 2022). I arbeidsmiljøprøvene var PS konsentrasjonen så høy at det trolig vil gi nok signalrespons for de mer spesifikke pyrolyseproduktene. Dette bør testes ut i videre arbeid.

Tabell 4-8-3 Viser resultatene til polyetylen fra analysen på avfallsbehandlingen. *markerer prøvene som var over 95%percentilen til blankprøvene. X markerer prøver der prøvematerialet gikk tapt før analysen. Tallet i [] markerer serien til prøven.

Molekyl	Sted	Størrelse og serie	Signal-respons	Estimert mengde	Konsentrasjon i luft	Forhold: estimert mengde/ 95% percentil feltblank	Forhold: estimert mengde/ LOQ
C15:2	Sorteri -ng	10-2,5 µm [1]	25603	3889,3ng	1271,0 ng/m ³		
		2,5-1,0 µm [1]	339 324	51829,6 ng	16937,8 ng/m ³	0,62	201,38
		1,0-0,5 µm [1]	2995	434,6 ng	142,0 ng/m ³	0,12	1,78
		0,5-0,25µm [1]	33264	5060,0 ng	1653,6 ng/m ³	0,02	19,74
		10-2,5µm [2]	x	x	x	x	x
		2,5-1,0µm [2]	4999	740,8 ng	242,1 ng/m ³	0,01	2,97
		1,0-0,5µm [2]	12157	1834,6 ng	599,6 ng/m ³	0,03	7,21
		0,5-0,25µm [2]	108053	16488,7 ng	5388,5 ng/m ³	0,21	64,13
	Avfall	10-2,5µm [3]	1216353	185849,9 ng	60735,3 ng/m ³	2,44	721,87
		2,5-1,0µm [3]	151 910	23190,5 ng	7578,6 ng/m ³	0,31	90,15
		1,0-0,5µm [3]	592 085	90454,4 ng	29560,3 ng/m ³	1,19	351,36
		0,5-0,25µm [3]	30 408	4623,6 ng	1511,0 ng/m ³	0,06	18,05
		10-2,5µm [4]	151 356	23105,9 ng	7550,9 ng/m ³	0,33	89,83
		2,5- 1,0µm [4]	65 158	9933,8 ng	3246,3 ng/m ³	0,31	38,67
		1,0-0,5µm [4]	21 445	3254,0 ng	1063,4 ng/m ³	0,04	12,73
0,5-0,25µm [4]	59 337	9044,3 ng	2955,7 ng/m ³	0,12	35,21		
C17:2	Sorteri -ng	10-2,5 µm [1]	41270	9499,6 ng	3104,4 ng/m ³	0,08	36,78
		2,5-1,0 µm [1]	440262	101503,2 ng	33171,0 ng/m ³	0,81	392,39
		1,0-0,5 µm [1]	4865	1104,9 ng	361,1 ng/m ³	0,01	4,34
		0,5-0,25µm [1]	97494	22464,3 ng	7341,3 ng/m ³	0,18	86,89
		10-2,5µm [2]	x	x	x	x	x
		2,5-1,0µm [2]	7485	1709,1 ng	558,5 ng/m ³	0,01	6,67
		1,0-0,5µm [2]	6428	1465,4 ng	478,9 ng/m ³		5,73
		0,5-0,25µm [2]	183731	42349,7 ng	13839,8 ng/m ³	0,01	163,75
	Avfall	10-2,5µm [3]	106 625	24569,8 ng	8029,3 ng/m ³	0,20	95,0
		2,5-1,0µm [3]	131 842	30384,6 ng	9929,6 ng/m ³	0,24	117,51

		1,0-0,5 μ m [3]	468 174	107939,4 ng	35274,3 ng/m ³	0,87	417,27
		0,5-0,25 μ m [3]	58 786	13538,6 ng	4424,4 ng/m ³	0,11	52,39
		10-2,5 μ m [4]	51 342	11822,1 ng	3863,4 ng/m ³	0,10	45,76
		2,5- 1,0 μ m [4]	150 889	34776,6 ng	11364,9 ng/m ³	0,28	134,48
		1,0-0,5 μ m [4]	108 547	25013,0 ng	8174,2 ng/m ³	0,21	96,74
		0,5-0,25 μ m [4]	177 247	40854,5 ng	13351,2 ng/m ³	0,33	157,97
C18:2	Sorteri -ng	10-2,5 μ m [1]	6233	2250,0 ng	735,3 ng/m ³	0,02	5,54
		2,5-1,0 μ m [1]	137504	49713,1 ng	16246,1 ng/m ³	0,47	122,23
		1,0-0,5 μ m [1]	4865	1755,4 ng	573,7 ng/m ³	0,02	4,32
		0,5-0,25 μ m [1]	97494	35246,8 ng	11518,6 ng/m ³	0,34	442,22
		10-2,5 μ m [2]	183731	66427,2 ng	21708,2 ng/m ³	0,63	163,32
		2,5-1,0 μ m [2]	1820	654,4 ng	213,9 ng/m ³	0,01	1,62
		1,0-0,5 μ m [2]	1666	598,7 ng	195,7 ng/m ³	0,01	1,48
		0,5-0,25 μ m [2]	80666	29162,4 ng	9530,2 ng/m ³	0,27	71,70
	avfall	10-2,5 μ m [3]	106 625	38548,3 ng	12597,5 ng/m ³	0,34	94,78
		2,5-1,0 μ m [3]	131 842	47665,9 ng	15577,1 ng/m ³	0,46	117,92*
		1,0-0,5 μ m [3]	468 174	169272,0 ng*	55317,6 ng/m ³	1,62	416,15*
		0,5-0,25 μ m [3]	58 786	21251,4 ng	6944,9 ng/m ³	0,20	52,25*
		10-2,5 μ m [4]	51 342	18559,9 ng	6065,3 ng/m ³	0,18	45,64*
		2,5- 1,0 μ m [4]	150 889	54552,6 ng	17827,7 ng/m ³	0,52	134,12*
		1,0-0,5 μ m [4]	108 547	39243,2 ng	12824,6 ng/m ³	0,38	96,48*
		0,5-0,25 μ m [4]	177 247	64082,8 ng	20942,1 ng/m ³	0,61	157,55*

For PE hadde bare en av prøvene (C18:2, avfall, 1,0-0,5 μ m [3]) en mengde over 95%percentien basert på feltblankene. Prøven (C18:2, avfall 1,0-0,5 μ m [3]) er basert på det samme prøvematerialet som prøve C15:2, avfall, 1,0-0,5 μ m [3] og C17:2, avfall, 1,0-0,5 μ m. [3]. Analysen på de to andre pyrolyseproduktene indikerer derimot ikke at prøvematerialet var over 95%percentilen til blankverdiene

Siden feltblankene var kontaminert av PE-boksen de var oppbevart i, og kontamineringen på filtrene kan variere, er det også vanskelig å skulle skille det ene resultatet som gikk over 95%percentilen til feltblankene ikke kom av denne variasjonen. Det ligger en også en usikkerhet i omregningene til mengdene, siden de fleste av prøvene langt over det utforskede lineare området.

Det lå en stor utfordring å få med alt prøvematerialet på det tynne filamentet. Variasjonen i grad av vellykkethet kan ha ført til ekstra høye SD-verdier som konfidensintervallene ble basert på. 95%percentil mengden til feltblankene hadde vært lavere med bedre presisjon i dette leddet.

Under prøveinnsamlingen på plastproduksjonsstedet ble det også benyttet kvartsfiler. Det var derfor sannsynlig at også disse var kontaminert med PE. Dette var svært uheldig siden prøvene

ble samlet inn ved siden av en maskin som produserte PE-kanner. På grunn av den store variasjonen framkalt av variasjonen i hvor gunstig, og i hvilken grad prøvemateriale ble plassert på filamentet, gav dette et svært utfordrende utgangspunkt for å skulle skille resultatet fra blankprøver. På prøvene tatt på avfallsbehandlingen, ble hele kvartfilter oppløst i 1-2-4-TCB. For å sørge for størst mulig differanse til blankprøvene, ble bare stripen av det partikulære materialet på kvartfilteret klipt ut og løst opp (figur 4-7-2). Dette utgjorde omtrent en tiendedel av det totale filteret. En stripe av tilsvarende størrelse ble også klippet ut av blankfiltrene.

Tabell 4-8-4: Viser prøveresultatene av PE fra plastproduksjonsstedet. X markere de prøvene hvor det ikke ble plassert noe på filamentet.

Molekyl	Størrelse og serie.	Signal -respons	Estimert mengde	Estimert konsentrasjon i luft
C15:2	10-2,5 µm	x	x	x
	2,5-1,0 µm	x	x	x
	1,0-0,5 µm	134136	10237ng	3345ng ng/m ³
	1,0-0,5 µm	15341	1160ng	379ng ng/m ³
C17:2	10-2,5 µm	x	x	x
	2,5-1,0 µm	x	x	x
	1,0-0,5 µm	245718	28321ng	9255ng ng/m ³
	1,0-0,5 µm	24321	2795ng	913ng ng/m ³
C18:2	10-2,5 µm	x	x	x
	2,5-1,0 µm	x	x	x
	1,0-0,5 µm	69888	12632ng	4128 ng/m ³
	1,0-0,5 µm	16431	2968ng	969 ng/m ³

Under tørkingen av feltblankprøvene var det omtrent ikke noe partikulært material på nesten alle feltblankprøvene. Siden dette leddet med bruk av spatelspiss fra reagensrør er så teknisk krevende, ble det åpenbart håndteringen krever en minimums mengde prøvematerialet fra prøvene.

Tabell 4-8-5: Viser den estimerte mengden til feltblankene tatt fra prøvetakningen på produksjonsstedet av plast. X markerer prøvene hvor det ikke ble plassert noe partikulært materiale på prøvene.

Blank	C15:2	C17:2	18:2
1	x	x	x
2	552ng	1482ng	888ng
3	x	x	x
4	x	x	x
5	x	x	x
6	x	x	x

På blank 1, 3, 4, 5 og 6 var det ikke noe partikulært materiale etter tørkingen. På blank 2 var det en del. På trinn 1,0-0,5 μm (tabell 4-12-4) gikk dessverre en del av prøvematerialet tapt før det ble plassert på filamentet. Dette var leit siden dette var trinnet de gravimetrisk analysene målte størst mengdeinnhold på.

På PE-prøvene hentet fra plastproduksjonen, var det svært krevende å få plassert prøvematerialet fordi mengden var liten, prøvematerialet statisk og filamentet veldig skjørt. Den eneste gangen dette lyktes skikkelig var på trinn 1,0-0,5 μm (tabell 4-8-3). Dette gav et tydelig utslag på mengden. Prøvene var lettere å håndtere når det var mye partikulært materiale. Det var mye mer partikulært materiale på blankprøvene som ikke ble klipt opp ved feltblankene fra avfallsbehandlingen. Dette forteller at mye av det partikulære materiale var fra fibre av selve kvartfilteret. På grunn av de praktiske utfordringene med overføringen av innholdet i blankprøvene, gis oppløsning av hele filtre en forenklingseffekt gitt de utfordringene som ligger i tilnærmingen brukt under forsøket.

Det er lovende at det ble observert mer partikulært materialet på prøvene enn feltblankene. Men fordi overføringen av det partikulære materialet var veldig teknisk krevende, varierte mengden av totalmengden som ble overført fra reagensrøret til filamentet. Dette skaper usikkerhet i analysen. Når dette kombineres med utfordringene med bakgrunnsstøyen av PE, gjør alle usikkerhetsmomentene resultatene krevende å vurdere. For å utvikle metoden til

videre forsøk ble det forsøkt å gløde noen kvartsfileter før pyro-GC/MS-analysen i håp om at dette ville fjerne PE-kontamineringen. Utslaget på PE ble fremdeles veldig høyt, og lå i det samme området som blankprøvene som ikke ble glødet.

4.9 Drøfting av den utviklende metoden ovenfor arbeidsmiljø og forbedringspotensial.

4.9.1 Drøfting av den utviklede metoden og egnetheten ovenfor arbeidsmiljø

Siden pyro-GC/MS blir begrenset av massekonsentrasjon, er modifiseringer som sørger for mindre variasjon mellom standarder og som gir bedre sensitivitet, nyttige redskap på veien mot å muliggjøre kvantifisering blant de minste partiklene. Forsøket til Steinmetz et al. (2020), gav indikasjoner på at tilberedelse av standarder gjennom løsningsmiddel, gav lavere deteksjon- og kvantifiseringsgrenser enn den til nå mer brukte gravimetrisk tilnærmingen. Siden forsøket til Steinmetz et al. (2020) benyttet en tottrinnspyrolyseteknikk som kvittet seg med løsningsmiddelet før den spektrometriske og kromatografiske analysen, er ikke resultatene direkte sammenlignbare. Dette forsøket kan ikke påvise at bruk av løsningsmiddel gir lavere kvantifiseringsgrense enn lignende studier med gravimetrisk tilnærming. Kanskje er tottrinnspyrolyse nødvendig for optimal utnyttelse av gevinsten som mindre variasjon ved de laveste standardene gir. Denne metodens pyrolyseteknikk var også litt upresis med tanke på å gjennomføre den eksakt samme pyrolysetemperaturen når standardene av PP, PE og PS ble lagd. Noe som var uheldig siden pyrolysetemperatur ble funnet til å være en sensitiv innvirkningsfaktor ovenfor signalresponsen.

I hvilken grad metoden er selektiv nok, kan være polymeravhengig. Klorbenzen fra PVC er for eksempel et veldig selektivt pyrolyseprodukt ovenfor organiske matrikser (Bouزيد et al., 2022). Dette kan være gunstig, dette kan være gunstig ved håndtering av plast og matavfall, som det er sikkert å finne på plasser som driver med avfallsbehandling av plast. Mer kunnskap om interferenser i arbeidsmiljø som avfallsbehandling må skaffes.

Den største usikkerheten i metoden var under overføring av prøvematerialet til filamentet. Per dags dato var denne så høy at metoden ikke egner seg for kvantifisering. Det viste seg at det var nødvendig å løse opp hele kvartsfilter for å få en håndterlig mengde prøvematerialet til overføring på filamentet. En annen faktor som kan ha hindret metoden til nøyaktig kvantifisering er at prøvene burde ha blitt pyrolysert i de samme forholdene ved prøvene som under tillaging av standardene.

Konsentrasjonen til feltblankene kom over LOQ på kalibreringskurven til PS på prøvene fra avfallsbehandlingen. Forsøket viste at denne måten å definere LOQ ikke er tilstrekkelig til å plassere punktet hvor PS kan kvantifiseres med høy grad av sikkerhet på steder med avfallsbehandling.

Siden den laveste kvantifiseringsgrensen PE var på 234ng/filter er det samlet inn nok masse dersom analysen av PE hadde vært 100% effektiv. Analysen ble dessverre hemmet av at filtrene var kontaminert av PE, og at det var praktisk utfordrende å overføre alt prøvematerialet til filamentet før pyrolysen. Oppgaven gav allikevel flere spennende funn. SEM analysen viste at prøven inneholdt mye karbonholdige partikler. Partiklene på impaktortrinnet 250-500nm var også veldig runde og «pene» i formen, noe som kan indikere at disse er kondensasjonspartikler. Gitt at dette var PE-partikler var det også størst mengde på mengde på trinn 250-500nm, som indikerer at det er mest av partikler i denne størrelsen i arbeidsluften ved produksjon av PE-partikler. Konsentrasjonen av PE på dette trinnet var over LOQ og hadde en konsentrasjon på

4.9.2 Forbedringsmuligheter av den utviklede metoden

For å håndtere utfordringene med kvartsfiltrene burde det benyttes en pyrolysekopp. Dette vil forenkle prosessen med å overføre alt prøvematerialet før pyrolyseringen siden pyrolysekoppen er mer hardfør. Siden pyrolysekoppen har også vesentlig større kapasitet ift. mengden volum som kan tilsettes, vil det gjøre lettere å få med en større andel av det oppkonsentrerte volumet.

For en måte for å sørge for nøyaktig kvantifisering med oppkonsentrering, kan være å fordampe løsningen ned til et kjent volum. Videre kan det pipetteres ut en kjent andel. Hvorvidt og i hvilken grad dette er nødvendig, er veldig avhengig av hvor stor masse som blir samlet opp. Det er begrenset med kunnskap som skal til for å passere grenseverdiene med innsamlingsteknikken benyttet i forsøket. Dersom responsen på styren kom av PS på prøvene fra avfallsbehandlingen, kan det være nødvendig å bare analysere en andel av totalandelen for å komme innenfor det lineare området. Eventuelt kan et mindre sensitivt og mer selektivt pyrolyseprodukt benyttes. Dersom det er vanskelig å skaffe nok materialet, er en fordel med luftinnsamlinger at masse kan samles opp over lengre tid. I arbeidsmiljøprøver er det likevel noen forbehold metoden må innrettes etter. Innsamlingsprosessen må kunne tas i under 8 timer, og det er et krav til alle metoder at de skal kunne gi god nok LOD på 8 timers prøvetakning. Det kan benyttes flere prøvetakere parallelt for å samle inn mer materialet, for å

videre løse opp parallelle prøver og kvantifisere polymeren i én pyro-GC/MS-analyse. Det er også mulig å fordampe bort løsningsmiddelet i selve pyrolysekoppen. De største pyrolysekoppene tar i dag 80µL. Dermed kan 80µL pipetteres over i pyrolysekoppen. Når løsningsmiddelet i pyrolysekoppen har blitt fordampet kan samme prosedyre gjennomføres igjen til det er tomt for prøveløsning. Dette er kanskje den beste strategien dersom det skal samles opp så mye analytt som mulig før analysen på en mest mulig nøyaktig måte. Poenget er at det er utfordrende å pipettere ut små mengder, og det viktigste er å vite det nøyaktige volumet fordampningsprosessen slutter på i reagensglasset og nøyaktig hvor mye som pipetteres over i pyrolysekoppen.

Dersom de innsamlende prøvene er veldig rene, og ekstraksjonstrinn er overflødig, er det mulig å benytte en oppsamlingsplate av aluminium i stedet for filter. Dette vil gjøre at prøvematerialet kan skrapes direkte over i pyrolysekoppen. Hvis man kan sikre at alt av prøven kommer over kan denne metoden fungere og ha færre prøveprepareringstrinn.

En svakhet med den utviklende metoden var at prøvene ble pyrolysert uten løsningsmiddel, mens standardene i kalibreringskurven ble pyrolysert med. Dette strir mot prinsippet om at pyrolysingen av prøvene og kalibreringskurven burde skje i en så lik matriks som mulig for nøyaktig kvantifisering. En tottrinns pyrolyse ville løst problemet, siden løsningsmiddelet uansett forsvinner før GC/MS-analysen.

En tottrinns pyrolyse vil også eliminere støyen fra løsningsmiddelet, noe som trolig vil øke signalresponsen på lavere mengder. I tillegg kan tottrinns pyrolyse fjerne interfererende stoffer med høy flyktighet.

En annen mulighet til utvikling kan være gjennom å endre typen masseanalysator eller benyttes flere i tandem for å utvikle sensitivitet og selektivitet. I denne oppgaven ble SRM-metoden valgt, mens SIM-metoden er valgt i de fleste andre py-GC/MS metodene for plast i ulike miljøer (Fisher & Scolls-Bötter., 2017; Pikin et al., 2021; David et al., 2018; Steinmetz et al., 2020). SRM-metoden egnet seg best på de laveste konsentrasjonene ved PE, med hensyn på at det ble utført en ett-trinns pyrolyse. Signalrespons ved bruk av SRM-metoden på PP sammenlignet med SIM var mye lavere, og det kan derfor se ut som at valget av metode er polymeravhengig. Ett-trinns pyrolysemetoden som er brukt her bør testes mot en to-trinns pyrolysemetode for å bestemme hvem som egner seg best til de ulike polymerene. Dersom det ikke er noen forskjell på de to metodene, med hensyn på LOQ og linearitet, burde SRM benyttes for å få best mulig selektivitet.

I dette forsøket egnet SRM seg best på de laveste konsentrasjonene ved PE, men sammenligningen kan ikke overføres til en generell konklusjon siden forsøket ble gjort med ett-trinnpyrolyse, og totrinnsanalyse er det mest brukte og åpenbart beste alternativet. Det ble også observert en spesielt sterk tap av signalrespons ved SRM på PP sammenlignet med SIM. Kanskje er det beste valget av SRM eller SIM også polymeravhengig. Siden totrinnsanalyse fjerner støy, kan dette føre til at SRM får en mindre fordel ovenfor SIM med tanke på sensitivitet. Vurderingen av hva som er best burde derfor gjøres med en totrinnsanalyse siden denne teknikken burde være en del av en ideell metode. Å vurdere hva som er best blir vanskelig uten å direkte sammenligne de to teknikkene i en bestemt instrumentsammensetning ovenfor de aktuelle, spesifikke utfordringene. SRM gir uansett økt selektivitet. Så dersom forskjellen på SRM og SIM, med hensyn på LOQ og linearitet ikke er betydelig, burde SRM benyttes for best selektivitet.

Det kan ligge en fordel i å utvikle en metode som bare fokuserer på en polymer. På produksjonssted er at det er forutsigbart hvilken polymer det er sannsynlig å finne. Her kan metodeprogrammet spesifikt innrettes etter behovene den aktuelle polymeren. I forsøket ble det for eksempel funnet at styren hadde lavere optimal pyrolysetemperatur enn PP og PE. Den massespektrometriske analysen blir også mer selektiv ved å bare fokusere på en polymer. På mer uforutsigbare steder kan disse fordelene utnyttes ved å samle inn parallelle prøver slik at analyseprogrammet som benyttes kan optimaliseres til hver komponent.

Det er mulig å sette sammen ulike typer masseanalyser for å utvikle selektiviteten og sensitiviteten. Havforskningsinstituttet i Bergen (HiB) har benyttet et tandemsystem bestående av en orbitrap, kollisjonscelle og en kvadrupol til analyser på MP/NP. Her vil orbitrapen gi analysen en ekstra dimensjon med sin veldig gode oppløsning. Konsekvensen er forbedring i massenøyaktighet. Dette vil igjen redusere bakgrunnsstøyen ytterligere på grunn av bedre selektivitet. Noe som vil gi en sterkere signalrespons på de laveste mengdene og dermed lavere LOQ. Denne selektive tilnærmingen av pyro-GC/MS/MS er verdifullt for HiB, siden de fokuserer på prøver fra komplekse biologiske matrikser. En forbedring i selektivitet vil trolig også være verdifullt ovenfor luftanalyser i komplekse matrikser på steder med avfallsbearbeiding av plast.

I denne oppgaven var det nødvendig å benytte hele filter for å få nok prøvematerialet til å gjøre overføringen enkel. Dette kom av at små fibre fra filteret fløt rundt i løsningsmiddelet. Dersom tilnærmingen med pipettering fra en bestemt mengde i pyrolysekoppen benyttes, kan

det være mulig å sette inn et strifugeringstrinn før fordampningsprosessen. Dette vil gjøre at fibre fra filtrene og andre ikke løste partikler kan fjernes før analysen med py-GC/MS.

Til fremtidige forsøk, vil det være interessant å undersøke flere masser, eller masseoverganger til ulike topper av samme polymer. Dersom noen av de forventede toppene ikke gir utslag på kromatogrammet, kan dette brukes som en indikasjon på at de andre toppene fra andre molekyler. Utfordringen med denne tilnærmingen, er at desto flere topper det fokuseres på, desto mindre selektiv blir den massespektrometriske analysen. Dette kan kanskje gjøre metoden blir for lite selektiv ved analyser av flere polymerer. I dette forsøket, hvor det bare ble høyt utslag på PS gjennom styren i prøven fra avfallshåndteringen kunne den parallelle prøven brukes med en mer spesifikk analyse ovenfor PS. Denne analysen kunne fokusert på mange ulike masser for ulike topper som er karakteristisk bare for PS for å verifisere funnene.

5.0 Konklusjon

Hovedmålet i denne oppgaven var å utvikle en metode som kvantitativt kunne bestemme mengden av MP/NP på luftfilter hentet fra arbeidsmiljø.

Det ble oppdaget at ideell pyrolysetemperatur var avhengig av pyrolysetemperatur og mengde tilsatt løsningsmiddel. De utvalgte kvantitative pyrolyseproduktene til PP og PE hadde en ideell pyrolysetemperatur på 700°C ved 2µL, mens PS hadde en ideell pyrolysetemperatur på 550°C ved 2µL.

Det ble dannet kalibreringskurver for PS, PE, og PP gjennom en stockløsning og fortyninger med 1-2-4-TCB. Alle kalibreringskurvene egnet seg til kvantifisering for relativt lav massekonsentrasjon med kvantifiseringsgrenser på 117,5µg/mL (PE, 15:2), 121,3µg/mL (PE, 17:2), 289,3µg/mL, (PE 18:2), 230µg/mL (PP, 1-dimetyl-heptene) og 96,1µg/mL (PS, styren). Det ble også dannet en kalibreringskurve med PVC oppløst i THF. Dette gav de beste resultatene med LOQ på 79,9µg/mL.

Prøvene fra avfallsbehandlingen fikk en konsentrasjon langt over kvantifiseringsgrensen til kalibreringskurven både på PS og PE. Feltblankverdiene var likehøy som prøvene for PE. Årsaken visste seg å være at kvartsfiltrene var kontaminert av boksen de hadde vært oppbevart i. Ved PS derimot, gikk styrentoppen langt over blankverdiene. Det ligger likevel en usikkerhet i resultatet siden styren er et vanlig pyrolyseprodukt.

SEM-analysene gav visuelle indikasjoner om at det innsamlede partikulære materialet inneholdt partikler lagd gjennom en fordampning- eller en kondensasjonsprosess. Innholdet var også som forventet, gitt innhold av PE, hovedsakelig av karbon. Det var også lovende ovenfor pyro-GC/MS sin relevans, med begrensninger av massemengde, at det ble samlet opp en større masse under 500nm enn over 500nm.

SEM-analysene viste at partikler samlet inn ved produksjon av plastbeholdere i PE var kondensasjonspartikler.

Pyro-GC/MS metoden som ble utviklet i masteroppgaven egner seg til identifisering av plastkomponenter, men på grunn av praktiske problemene ved overføring av prøvematerialet til det skjøre filamentet, egner ikke metoden seg for kvantifisering. Med forbedringene som er foreslått i oppgaven er resultatene et utgangspunkt til å undersøke de minste plastpartiklene i luft fra arbeidsmiljø.

Referanser

Agathokleous, E., Lavicoli, I., Barcelo, D., Calabrese, J. (2021) Micro/nanoplastics effect organisms: A review focusing on 'dose'. *Journal of hazardous Materials*.

Hentet fra <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126084> (sist sjekket 27.06.22)

Araujo, P. (2009) Key aspects of analytical method validation and linearity evaluation. *Journal of Chromatography B*. Hentet fra <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2008.09.030> (sist sjekket 7.06.22)

(Bassetti, 2020) The future of plastics is uncertain. *Foresight*. Hentet fra [The Future of Plastics is Uncertain - Foresight \(climateforesight.eu\)](https://www.climateforesight.eu/). (sist sjekket 25.05.22).

Bläsing, M., Wulf, A. (2018). Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. *Science of The Total Environment*. Hentet <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.086> (sist sjekket 04,05,22).

Broadinstitute. (u.å.). What is mass spectrometry. *BROAD INSTITUTE*. Hentet fra: [What is Mass Spectrometry? | Broad Institute](https://www.broadinstitute.org/mass-spectrometry) (sist sjekket 04.06.22)

Browne, J, S., Gordon, T., Price, O., Asgharian, B. (2013). Thoracic and respirable particle definitions for human health risk assessment. *Particle and Fibre Toxicology*. Hentet fra: [10.1186/1743-8977-10-12](https://doi.org/10.1186/1743-8977-10-12) (Sist sjekket 05.06.22)

Bouzig, N., Anquetil, C., Dris, R., Gasperri, J., Tassin, B., Derenne, S. (2022) Quantification of Microplastics by Pyrolysis Coupled with Gas Chromatography and Mass Spectrometry in Sediments: Challenges and Implications. *MDPI*. Hentet fra: [Microplastics | Free Full-Text | Quantification of Microplastics by Pyrolysis Coupled with Gas Chromatography and Mass Spectrometry in Sediments: Challenges and Implications \(mdpi.com\)](https://www.mdpi.com/2073-4447/14/6/1150) (sist sjekket 27.06.21)

Cas.manchester. (u, å). Impactors and Filters. *Centre for Atmospheric Science- The University of Manchester*. Tilgjengelig fra [Impactors and Filters \(Centre for Atmospheric Science - The University of Manchester\)](https://www.cas.manchester.ac.uk/impactors-and-filters) .(sist sjekket 10.02.22).

Cherlyn, Q, Y, Y., Valivavettill, S., Tang, B, L. (2020). Toxicity of Microplastics and Nanoplastics in Mammalian Systems. *Int J Environ Res Public Health*. Hentet fra: [10.3390/ijerph17051509](https://doi.org/10.3390/ijerph17051509). Sist sjekket (29.05. 2022)

- Chen, B, T., Berry, D, S., Cumpston, A., Cumpston, J., Friend, S., Stone, S., Keane, M. (2016). Performance of a Scanning Mobility Particle Sizer in Measuring Diverse Types of Airborne Nanoplastic: Multi-Walled Carbon Nanotubes, Welding Fumes, and Titanium Dioxide Spray (nib.gov). *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1080/15459624.2016.1148267> (Sist sjekket 05.06.22)
- Chen, G., Fu, Z., Yang, H., Wang, J. (2020) An overview of analytical methods for detecting microplastics in the atmosphere. *TrAC Trends In Analytical Chemistry*. Hentet fra <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115981> (Sist sjekket 20.06.22)
- Chojnacka, A., Janssen, H-G., Schoenmakers, P. (2014). Detailed study of polystyrene solubility using pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry and combination with size-exclusion chromatography. *Anal Bioanal Chem* Hentet fra: <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7461-5> (Sist sjekket 08.06.22).
- Costa, A., Pinheiro, M., Magalães, J., Ribeiro, R., Seabra, V., Reis, S., Sarmiento, B. (2016) The formulation of nanomedicines for treating tuberculosis. *Advanced Drug Delivery Reviews*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.012>. (Sist sjekket 06.05.22)
- Coralli, I., Giorgi, V., Vassura, I., Rombola, A, G., Fabbri, D. Secondary reactions in the analysis of microplastics by analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Hentet fra: [Secondary reactions in the analysis of microplastics by analytical pyrolysis - ScienceDirect](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.002) (Sist sjekket 13.06.22).
- Costa, J, P. (2018). Micro- and nanoplastics in the environment: Research and policymaking. *Current Opinion in Environmental Science and Health*. Hentet fra [Micro- and nanoplastics in the environment: Research and policymaking - ScienceDirect](https://doi.org/10.1016/j.coes.2018.06.002) (Sist sjekket 05.06.22)
- David, J., Steinmetz, Zacharias., Kucerik, J., Shauman, E, Gabrielle. (2018). Quantitative Analysis of Poly(ethylene terephthalate) Microplastics in Soil via Thermogravimetry–Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 2018, 90, 15, 8793–8799. Hentet fra <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00355> (Sist sjekket 13.06.22).
- Dhake, R,B., Suryavanshi, U, A, Fegade. (2019). Basic analytical chemistry. *North Maharashtra University*. Tilgjengelig fra: [Amazon.com: Basic Analytical Chemistry: 9781696146227: Suryavanshi, Dr K E, Dhake, Dr R B, Fegade, Dr U A: Books](https://www.amazon.com/Basic-Analytical-Chemistry-9781696146227/dp/9781696146227) (sist sjekket 09.06.22)

Dong, C, D., Chen, W, C., Chen, Y, C., Chen, H, H., Lee, J, S., Lin, C, H. (2020) Polystyrene microplastic particles in vitro pulmonary toxicity assessment. *Journal of Hazardous Material*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121575> (Sist sjekket 08.04.22)

Dierkes, G., Lauschenke, T., Becher, S., Schumacher, H., Foldi, C., Ternes T. (2019). Quantification of microplastics in environmental samples via pressurized liquid extraction and pyrolysis-gas chromatography. Hentet fra <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02066-9> . (sist sjekket 30.06.2022).

Dijk, F, V., Song, S., Eck, G, W, A., Bos, I, S, T., Boom, D, H, A., Kooter, I., Spierings, R., Wardenaar, M., Cole, A., Gosens, R. (2021). *Inhalable textile microplastic fibers impair airways epithelial growth*. BioRxiv. Hentet fra: <https://doi.org/10.1101/2021.01.25.428144> (Sist sjekket 18.06.22).

Dris, R., Gasperi, J., Mirande, C., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., Tassin, B. 2017 A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environmental pollution*. hentet fra <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.013> (Sist sjekket 13.06.22).

Düemichen, E., Barthel, A, K., Braun, U., Bannick, C, G., Brand, K., Jekel, M., Senz, R. (2015). Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. *Water Research*. Henter fra <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.002> (Sist sjekket 19.04.22)

Duemichen, E., Eisentraut, P., Celina, M., Braun, U. (2019). Automated thermal extraction-desorption gas chromatography mass spectrometry: A multifunctional tool for comprehensive characterization of polymer and their degradation products. *Journal of Chromatography A*. hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.033> (Sist sjekket 19.04.22)

Dyerlabs. (u.å.) Gas Chromatography; Gas-Liquid Chromatography (GLC); Gas-Solid Chromatography (GSC); Vapor-Phase Chromatography (VPC). *Dyer Scientific and Technical Translations*. Hentet fra: [Gas Chromatography \(dyerlabs.com\)](https://www.dyerlabs.com) (Sist sjekket 19.04.22)

Dziwiński, E, J., Gniady, J., łowska, J. (2018) Py-GC/MS analyses of poly(ethylene terephthalate) film without and with the presence of tetramethylammonium acetate reagent. Comparative study. *Polymer Testing*. Hentet fra <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.11.009>. (Sist sjekket 19.04.22)

Evers, R. (2014). Development of a Liquid Chromatography Ion Trap Mass Spectrometer Method for Clinical Drugs of Abuse Testing with Automated On-Line Extraction Using Turbulent Flow Chromatography. University of Portsmouth,

Finlayson, B, J., Pitts, J, N. (2000) CHAPTER 11- Analytical Methods and Typical Atmospheric and Concentrations for Gases and Particles. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/B978-012257060-5/50013-7> (Sist sjekket 12.04.22)

Fisher, M., Scholz-Böttcher. (2017) Simultaneous Trace Identification and Quantification of common Types of Microplastics in Environmental Samles by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectromerty. *Environmental Science and technology*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06362> 3 (Sist sjekket 16.03.22)

Fisher, M., Böttcher, B, M, S. (2019) Microplastic analysis in environmental samles- recent pyrolysis-gas chromatography- mass spectrometry method improvements to increase the reliability of mass-related data. *Analytical methods*. Hentet fra: [Microplastics analysis in environmental samples – recent pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry method improvements to increase the reliability of mass-related data - Analytical Methods \(RSC Publishing\)](https://doi.org/10.1039/C9AN00000A) (Sist sjekket 16.06.22)

Funck, M., Yildirim, A., Nickel, C., Schram, J., Schmidt, T, C., Tuerk, J. (2020) Identification of microplastics in wastewater after cascade filtration using Pyrolysis-GC-MS. *MethodsX*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.100778> (Sist sjekket 18.06.22)

Hancock, P., Dunstan, J., Wauschkuhn, C., Fuegel, D., Anastassiades, M. Comparison of SIM and MRM for the Quantitative Confirmation of Pesticide Residues in Food. *Waters Corporation, CVUA Stuttgart*. Hentet fra: [Comparison of SIM and MRM for the Quantitative Confirmation of Pesticide Residues in Food | Waters](https://doi.org/10.1016/j.chrom.2018.07.001) (Sist sjekket 18.06.22)

Kwon, S, B., Lim, K, S., Jung, J, S., Bae, G, N., Lee, K, W. (2003). Design and calibration of a 5-stage cascade impactor. (K-JIST cascade impactor). *Journal of Aerosol science*. Hentet fra: [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(02\)00177-5](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(02)00177-5) (Sist sjekket 22.06.22)

Gasperi, J., Wright, S, L., Dris, R., Collard, F., Madin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., Kelly, F, K, J., Tassin, B. (2018). Microplastics in air: Are we breathing it in? *Current Opinion in Environmental Science and Health*. Hentet fra <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2017.10.002>. (Sist sjekket 19.05.22)

Grimstad. (2021). Analyse av mikroplast i jord ved bruk av pyr-GC/MS. Ås: Norges miljø- og biovitenskaplige universitet. Tilgjengelig fra: [Brage NMBU: Analyse av mikroplast i jord ved bruk av pyr-GC/MS \(unit.no\)](#) (Sist sjekket 28.06.22).

Globecomposite. (u.å.). How plastics are made and what you need to know about them. *Composite Solutions*. Hentet fra: [Thermosets | Globe Composite. How Plastics Are Made And What You Need To Know About Them \(creativemechanisms.com\)](#) (Sist sjekket 23.06.22)

Gigault, J., Halle, A., Baudrumont, M., Pascal, P, Y., Gauffre, F., Phi, T, L., Grassi, H, B., Reynaud, S.(2018) Current opinion: What is a nanoplastic? *Science of the Total Environment*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136050> (Sist sjekket 18.06.22)

Hahladakis, J., Velis, C, A., Weber, R., Covidou, E., Purnel, P. (2018). An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials*. Hentet fra <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>

Hausinkveld, H, J., Wahle, T., Campbell, A. Westerink, R, H, S., Tran, L., Johnson, H., Stone, V., Cassee, F, R., Schins, R, P, F. (2016). Nauredegenerative and neurological disorders by small inhaled particles. *Pubmed*. Hentet fra: [10.1016/j.neuro.2016.07.007](https://doi.org/10.1016/j.neuro.2016.07.007) (Sist sjekket 22.06.22)

Hoffman, E, D., Stroobant, V. (2007) *Mass Spectrometry. Principles and Applications*. 3. utg. Brussel. WILEY. Tilgjengelig fra: [Mass Spectrometry av Edmond de Hoffmann, m.fl. som bok, hardback fra Tales.no](#). (Sist sjekket 22.06.22)

Horton, A, A. (2022). Plastic pollution: When do er know enough? *Journal of Hazardous Materials*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126885>(Sist sjekket 18.06.22)

Industrialventilation (u.å.) Impactors and Particle Size Distribution. *National Institute for Occupational Safety and Health Division of Respiratory Disease Studies Field Studies Branch*. Hentet fra: [Microsoft PowerPoint - Impactor Park \(1\).ppt \(industrialventilation.net\)](#) (Sist sjekket 18.06.22)

Ivelva, N p., Wiesheu, A, C., Niessner, R. (2016). Microplastic in Aquatic Ecosystems. *Angewandte International. Edition Cheme*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1002/anie.201606957> (Sist sjekket 18.06.22).

- Ibal, S., Xu, J., Allen, S.D., Khan, S., Nadir, Sadia., Arif, M, S., Yasmeen, T. (2020) Unraveling consequences of soil micro- and nanoplastic pollution on soil-plant system: implications for nitrogen (N) cycling and soil microbial activity. *Chemosphere*. Hentet fra <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127578> (Sist sjekket 18.06.22)
- Jackie, H. (2020). Basics & Fundamentals - Gas Chromatography. Hentet fra [Basics & Fundamentals - Gas Chromatography \(shimadzu.eu.com\)](https://www.shimadzu.eu.com) (Sist sjekket 28.06.22).
- Jacob, H., Besson, M., Swarzenski, P, W., Lecci, D., Metian, M. (2020) Effect of Virgin Micro- and Nanoplastic on Fish: Trends, Meta-Analysis, and perspectives. *Environ. Sci. Technol.* Hentet fra <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05995> (Sist sjekket 28.06.22)
- Kailasam, s. (2021). What is LC-MS, LC-MS analysis and LC-MS-MS. *Technology Networks*. Hentet fra: [LC-MS – What Is LC-MS, LC-MS Analysis and LC-MS/MS | Technology Networks](https://www.technology-networks.com) (Sist sjekket 28.06.22).
- Käppler, A., Fisher, M., Scholz-Bottcher, B, M., Oberbeckmann, S., Labrenz, M., Fisher, D, Eichorn, K, J., Voit, B. (2018). Comparison of μ -ATR-FTIR spectroscopy and py-GCMS as identification tools for microplastic particles and fibers isolated from river sediments. Hentet fra [10.1007/s00216-018-1185-5](https://doi.org/10.1007/s00216-018-1185-5). Sist sjekket (Sist sjekket 28.06.22).
- Kelly, F, J., Fussell, J, C. Toxicity of airborne particles -established evidence, knowledge gaps and emerging areas of importance. *THE ROYAL SOCIETY*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0322>. (Sist sjekket 28.06.22).
- Koelmans, A, a., Besseling, E., Foekema, E., Kooi, M., Mintenig, S., Ossendrop, B, C., Redondo-Hasselerharm, P, E., Verschoor, A., Wezel, A, P, V., Scheffer, M. (2017) Risks of Plastics Debris: Unravelling Fact, Opinion, Perception, and Belief. *Environmental Science and Technology*. Hentet fra <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02219> (Sist sjekket 28.06.22).
- Kögel, Tanja., Bjørøy, Ø., Toto, Benuarda., Bienfait, Marcel., Sanden, Monica. (2020) *Science of the total Environment* Micro- and nanoplastic toxicity on aquatic life: Determining factors. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136050> (Sist sjekket 28.06.22).
- Laboline (u.å.) IChemE's top 10 chemically engineered inventions. Tilgjengelig fra [IChemE's top 10 chemically engineered inventions \(labonline.com.au\)](https://www.labonline.com.au). (Sist sjekket 28.06.22)

Leger, J., Westerink, R., Ceffa, N. (2020). Kinetics: The boundaries of plastic in the human body. *Plastic health Colation*. Hentet fra: [Health Effects of Microplastics in Human Body- Plastic Health Coalition](#).

Lenz, R., Enders, K., Stedmon, C, A., Mackenzie, M, A., Nielsen, T, G. (2015). A critical assessment of visual identification of marine microplastics using Raman spectroscopy. *Marine Pollution Bulletin*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.026> (Sist sjekket 28.06.22).

Leslie, H, A., Velzen, M, J, J., Brandsma, S, H., Vethaak, A., Vallejo, J ,J ,G., Lamoree, M, H. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environment International*. (2022). Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107199>(Sist sjekket 28.06.22).

Lourenco, L, F, A., Gavilão, L, S., Weger, L, A., Hiemsta, P, S., Vijver, M, G., Mauad, T. (2019) An emerging class of air pollutants: Potential effects of microplastics to respiratory human health. *Science of the Total Environment*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141676> (Sist sjekket 28.06.22)

Lu, J, Xi., Tupper, C., Murray, J. (2021). Biochemistry, Dissolution and solubility. *STATPEARLS*. Hentet fra [Biochemistry, Dissolution and Solubility - StatPearls - NCBI Bookshelf \(nih.gov\)](#). (Sist sjekket 28.06.22).

Lucchini, R, G., Dorman, D, C., Elder, A., Veronesi, B. (2012). Neurological impacts from inhalation of pollutants and the nose-brain connection. *PubMed*. Hentet fra: [10.1016/j.neuro.2011.12.001](https://doi.org/10.1016/j.neuro.2011.12.001) (Sist sjekket 28.06.22).

Mahalingam, S., Abraham, T, R., Craig, D, Q, M., Edirisinghe, M. (2015). Solubility-spinnability map and model for the preparation of fibers of polyethylene (terephthalate) using gyration and pressure. *Chemical Engineering Journal*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.114>. (Sist sjekket 28.06.22).

Mahalingam, S., Abraham, T., Dunacan Q, M., Edirisinghe, M. (2015) Solubility–spinnability map and model for the preparation of fibres of polyethylene (terephthalate) using gyration and pressure. *Chemical Engineering Journal*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.114>

- Melgert, B., Dijk, F. V., Kooter, I., Venzac, B. (2020) Lungs: Do we really inhale microplastics. *Plastic Health Coalition*. Hentet fra: [Microplastics in Lungs - Inhaling Plastic Particles - Plastic Health Coalition](#)(Sist sjekket 28.06.22).
- Mellon, F. A. (2003). MASS SPECTROMETRY -Principles and Instrumentation. Second edition. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00746-X> (Sist sjekket 28.06.22).
- Miller, J. M. (2004). CHROMATOGRAPHY: Concepts & Contrasts. 2. utg. New Jersey: WILEY. Tilgjengelig fra: [Chromatography - James M. Miller - innbundet\(9780471472070\) | Adlibris Bokhandel](#)(Sist sjekket 28.06.22).
- Morena-Rios, A. L., Benitez, L. P. T., Lecompte, F. B. (2022). *Sources, characteristics, toxicity, and control of ultrafine particles: An overview*. *Geoscience Frontiers*. Hentet fra <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2021.101147> (Sist sjekket 28.06.22).
- Morena, T., Querol, X., Alastuey, A., Gibbons, W. (2009) Identification of Chemicals tracers in the characterisation and source apportionment of inhalable inorganic airborne particles: an overview. *Biomarkers volume 14*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1080/13547500902965435> Sist sjekket 28.06.22).
- Möller, W., Häußinger, K., Ziegler-Heitbrock, L., Heyder, J. (2006) Mucociliary and long-term particle clearance in airways of patients with immotile cilia. *US national Library of Medicine National Institutes of health*. Hentet fra: [Mucociliary and long-term particle clearance in airways of patients with immotile cilia \(nih.gov\)](#) Sist sjekket 28.06.22).
- Murashov, V., Geraci, C. L., Schulte, P., Howard, J. (2020) Are There Nano- and Microplastics in the workplace? *NIOSH Science Blog*. Hentet fra: [Are There Nano- and Microplastics in the Workplace? | Blogs | CDC](#) Sist sjekket 28.06.22).
- Møller, P., Danielsen, P. H., Jantzen, K., Roursgaard, M., Loft, S. (2013). Oxidatively damaged DNA in animals exposed to particles. *Critical Reviews in Toxicology: Vol 43, No2*. Hentet fra: <https://doi.org/10.3109/10408444.2012.756456> (Sist sjekket 28.06.22).
- Nichols, S. C., Mitchell, J. P., Shelton, C. M., D. L. Roberts. Good Cascade Impactor Practice (GCIP) and Considerations for «In-Use» Specifications. *Springer Link*. Hentet fra: [Good Cascade Impactor Practice \(GCIP\) and Considerations for «In-Use» Specifications | SpringerLink](#) Sist sjekket 28.06.22).

Ormstad, H., Løvik, M. (2002). Luftforurensning, astma og allergi -betydningen av ulike partikler. *Den Norske Legeforening*. Hentet fra: [Luftforurensning, astma og allergi – betydningen av ulike partikler | Tidsskrift for Den norske legeforening \(tidsskriftet.no\)](#) Sist sjekket 28.06.22).

Peakscientific. (2015) Cost-effective alternatives to helium for gas chromatography. *Peak Scientific*. Tilgjengelig fra [Cost-effective alternatives to helium for gas chromatography \(peakscientific.com\)](#) Sist sjekket 28.06.22).

Plasticsfate (2020). What are the fate and the effects of micro- and nanoplastics on human health. Hentet fra: [Home | Plasticsfate](#). (Sist sjekket 30.06.22).

Plasticindustry. (2022). History of Plastics. Hentet fra [History of Plastics | Plastics Industry Association](#)

Pikin, W., Belganeh, R., Robberson, W., Allen, H, L., Cook, A, M., Watanabe., A. (2021) Identification of Microplastics in Environmental Monitoring Using Pyrolysis–GC–MS Analysis. *Solutions for Separation scientists* Hentet fra [Identification of Microplastics in Environmental Monitoring Using Pyrolysis–GC–MS Analysis \(chromatographyonline.com\)](#). Sist sjekket 28.06.22).

Prata, J, C. (2018) Airborne microplastics: Consequense to human health? *Environmental Pollution*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.043> Sist sjekket 28.06.22).

Prüst, M., Meijer, J., Westerink, R, H, S. (2020) The plastic brain: neurotoxicity of micro and nanoplastics. *Particle and fiber toxicology*. Hentet fra: [10.1186/s12989-020-00358-y](#) Sist sjekket 28.06.22).

Pyrolab. (2005). Manual Pyrola 2000. Lund: Pyrolab

Rahman, M., Aty, A, E., Choi, J, H., Shin, H, C., Shin, S, C., Shim, J, H. (2015). Basic Overview on Gas Chromatography Columns. *Analytical seperation Science*

Hentet fra: <https://doi.org/10.1002/9783527678129.assep024>. (Sist sjekket 28.06.22).

Rai, P, K., Lee, J., Brown, J, C., Kim, K, H. (2021) Enviromental fate, ecotoxicity biomarkers, potential health of micro- and nano-scale plastic contaminations. *Journal of Hazardous Materials*. Hentet fra <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123910> sist sjekket [24.02.21](#) (Sist sjekket 28.06.22).

Raposo, F., Bianco, C. (2020). Performance parameters for analytical method validation: Controversies and discrepancies among numerous guidelines. *TrAc Trends in analytical chemistry*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115913> (Sist sjekket 28.06.22).

Rayine, D, E. (2015) Pyrolysis for the Preparation of Macromolecules and Analysis by Gas Chromatography. *Solutions for Separation Scientists*. Hentet fra: [Pyrolysis for the Preparation of Macromolecules and Analysis by Gas Chromatography \(chromatographyonline.com\)](https://www.chromatographyonline.com)

Redígolo, M, M., Amaral, P, O., Leão, C., Crepaldi, C., Russo, T., Mendonça, V., Munita, C, S., Bustillos, O, V. (2015). PY-GC-MS APPLIED TO THE IDENTIFICATION OF SYNTHETIC RESINS IN BRAZILIAN PAINTING. *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)*. Hentet fra: [Microsoft Word - Redigolo ENAN E15 revised \(iaea.org\)](https://www.iaea.org) Sist sjekket 28.06.22).

Renner, G., Schmidt, T, C., Schram, J., (2018). Analytical methodologies for monitoring micro(nano)plastics: Which are fit for purpose? Hentet fra <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2017.11.001>(Sist sjekket 28.06.22).

Riediker, M., Zink, D., Kreyling, W., Oberdörster, G., Elder, A, Graham, U., Lynch, I., Duschi, A., Ichihara, G., Ichihara, S., Kabayashi, T., Hisanaga, N., Umezeka, M., Cheng, T, J., Handy, R., Gulumian, M., Tinkle, S., Cassee, F. (2019). *Particle toxicology and health-where are we. Part Fibre Toxicol.* Hentet fra: <https://doi.org/10.1186/s12989-019-0302-8> (Sist sjekket 28.06.22).

Rissler, J., Gudmundsson, A., Nicklasson, H., Swietlicki., Wollmer, P., Löndahl, J. (2017) Deposition efficiency of inhaled particles (15-5000nm) related to breathing pattern and lung function: an experimental study in healthy children and adults. *Particle and Fibre Toxicology*. Hentet fra: [10.1186/s12989-017-0190-8](https://doi.org/10.1186/s12989-017-0190-8)'(Sist sjekket 28.06.22).

Ruzer, L, S., Harley, N, H. (2013). *Aerosols Handbook Measurements, Dosimetry, and Health effects*. 2 Utg. Hentet fra: [Aerosols Handbook: Measurement, Dosimetry, and Health Effects, Second \(routledge.com\)](https://www.routledge.com)

Røste, H. (2007) Hvor smått er egentlig 45nm. *Tek.no*. Hentet fra: [Hvor smått er egentlig 45 nm? - Tek.no](https://www.tek.no) (Sist sjekket 28.06.22).

Sabljić, A. (2009). ENVIRONMENTAL AND ECOLOGICAL CHEMISTRY. *Volume III. ENCYCLOPEDIA OF LIFE SUPPORT SYSTEM*. Tilgjengelig fra: [ENVIRONMENTAL AND ECOLOGICAL CHEMISTRY - Volume III - Google Books](#) (Sist sjekket 28.06.22).

Schraufnagel, D, R. (2020) The health effects of ultrafine particles. *Experimental and Molecular Medicine* 52, s 311-317. Hentet fra: <https://doi.org/10.1038/s12276-020-0403-3>(Sist sjekket 28.06.22).

Schymanski, D., Goldbeck., Humpf, H, U., Fürst, P. (2018). Analysis of microplastics in water by raman by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic particles from different packaging into mineral water. *Water Research*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.011>.

Sciencehistory. (.u.å.) Science of Plastics. Tilgjengelig fra: [Science of Plastics | Science History Institute](#)

Shah, A, A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S. (2008). *Biological degradation of plastics: A comprehensive review*. *Biotechnology Advances*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.12.005> (Sist sjekket 28.06.22).

Shao, L., Li, Y., Jones, T., Santosh, M., Liu, P., Zhang, M., Xu, L., Li, W. (2022). Airborne microplastics: A review of current perspectives and environmental implications. *Journal of Cleaner Production*. Hentet fra <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131048>

Steinmetz, Z., Kintzi, A., Munoz, K., Schaumann, G, E. (2020) A simple method for the selective quantification of polyethylene, polypropylene, and polystyrene plastic debris in soil by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. Hentet fra <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104803>(Sist sjekket 28.06.22).

Vessmann, J. 1996. Selectivity or specificity. Validation of analytical methods from the perspective of an analytical chemist in the pharmaceutical industry. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. Hentet fra: [https://doi.org/10.1016/0731-7085\(95\)01679-1](https://doi.org/10.1016/0731-7085(95)01679-1) (Sist sjekket 28.06.22).

Vianello, A., Jensen, R, L., Liu, L., Vollertsen, J. (2019) Simulating human exposure to indoor airborne microplastics using a Breathing Thermal Manikin. *Science reports* Hentet fra: [Simulating human exposure to indoor airborne microplastics using a Breathing Thermal Manikin | Scientific Reports \(nature.com\)](#) (Sist sjekket 19.06.22).

Won, J, S., Hong, S, H., Eoab, S, E. (2017). Identification methods in microplastic analysis.

Hentet fra [Identification methods in microplastic analysis: a review](#)

Yanagisawa, h., Kudo, Y., Nakagawa, K., Miyagawa, H., Marcyama, F., Fujimaki, S. (2018) Simultaneous Screening of Major Flame Retardants and Plasticizers in Polymer Materials Using Pyrolyzer/Thermal Desorption Gas Chromatography Mass Spectrometry (Py/TD-GC-MS). *Molecules*. Hentet fra <https://doi.org/10.3390/molecules23040728> (Sist sjekket 19.06.22).

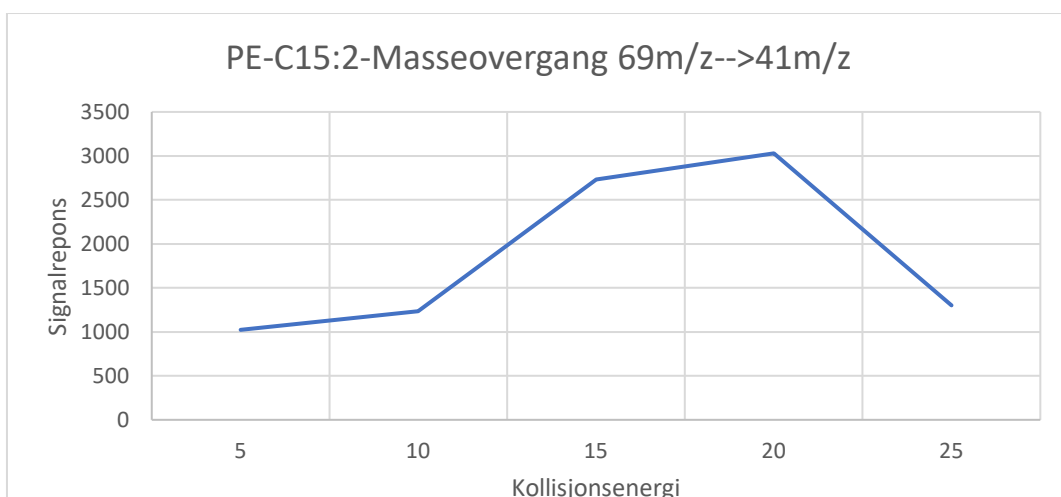
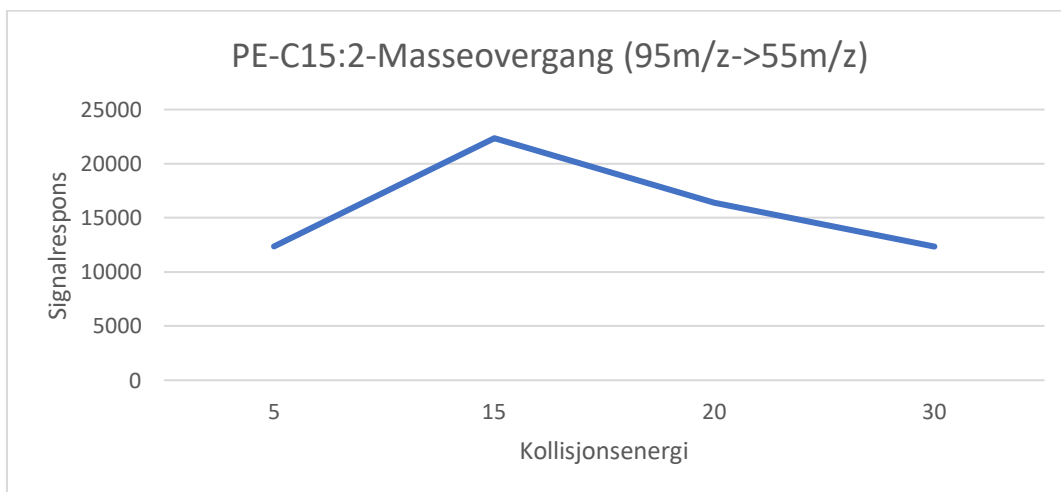
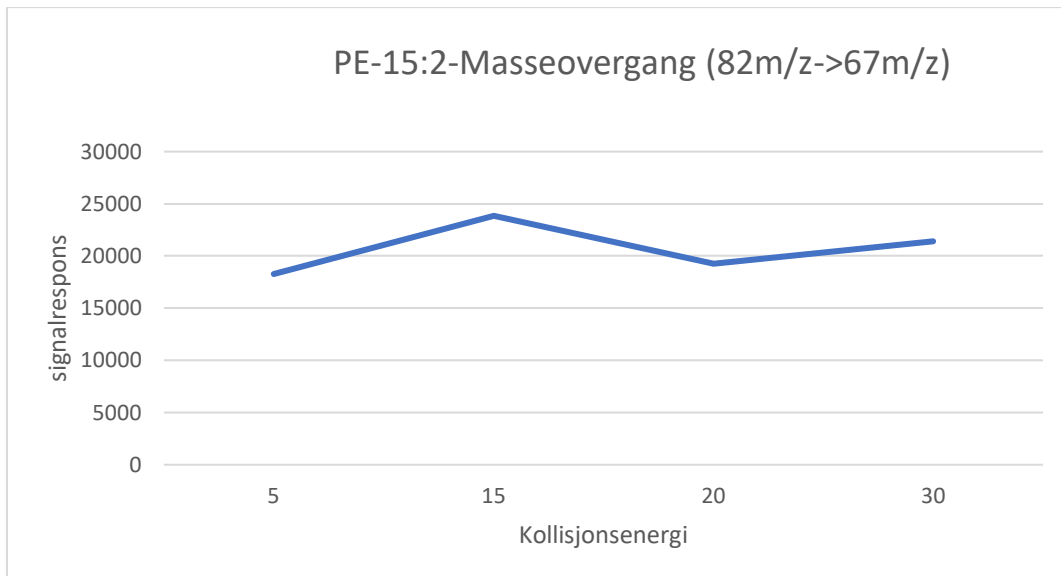
Xu, M., Halimu, G., Zhang, Q., Song, Y., Fu, X., Li, Y., Li, H, Zhang. (2019). Internalization and toxicity: a preliminary study of the effects of nanoplastics on the human lung epithelial cell. *Sci. Total Environ*. Hentet fra <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133794>

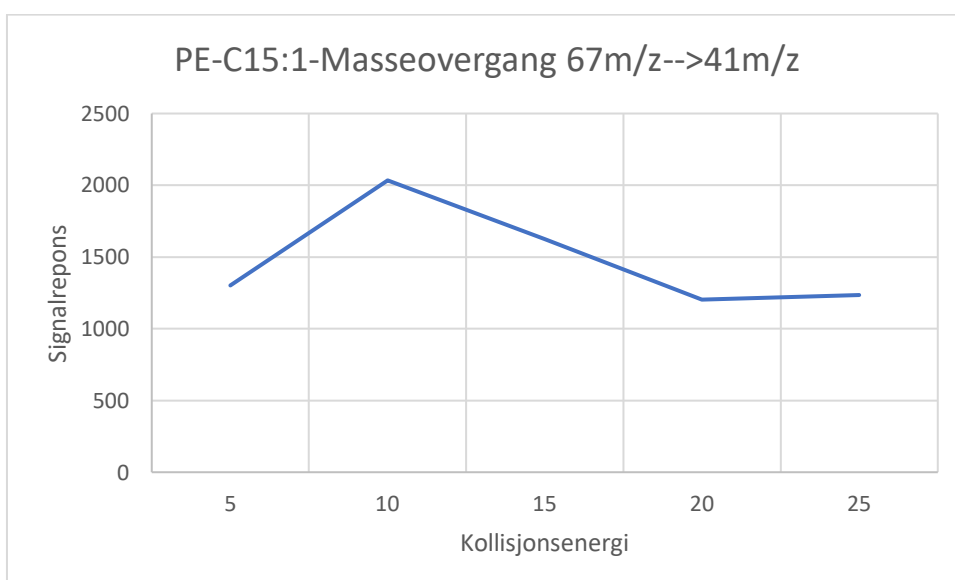
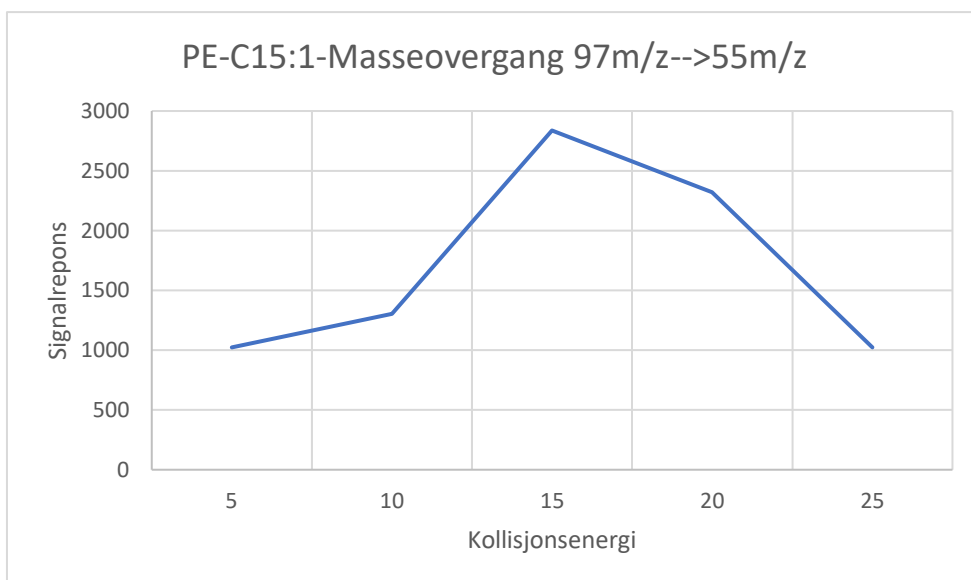
Zhou, H., Wu, Chunfei., Onwudili, J, A., Meng, A., Zhang, Y., Williams, P, T. (2016) Influence of process conditions on the formation of 2-4 ring polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of polyvinyl chloride. *Fuel Processing Technology*. Hentet fra: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.013> (Sist sjekket 19.06.22).

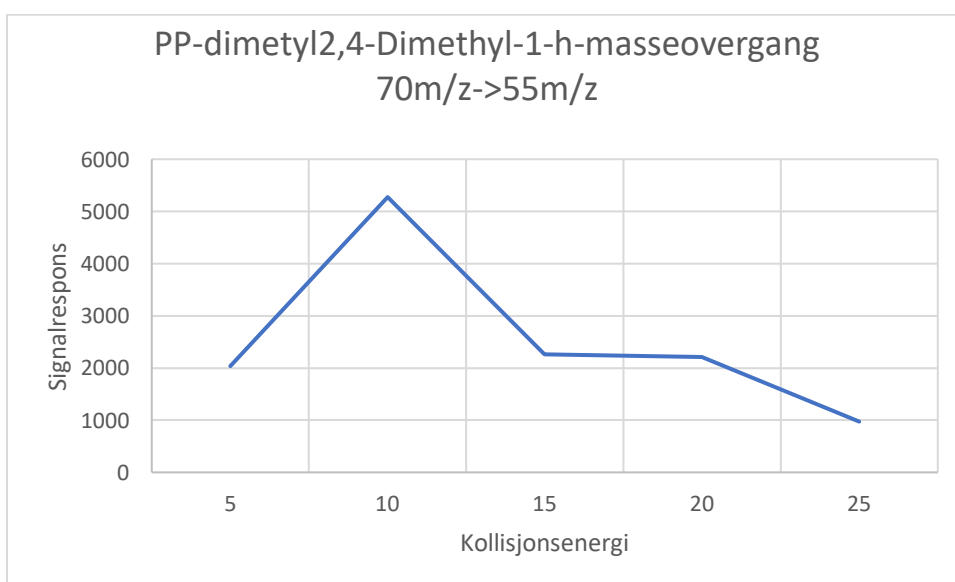
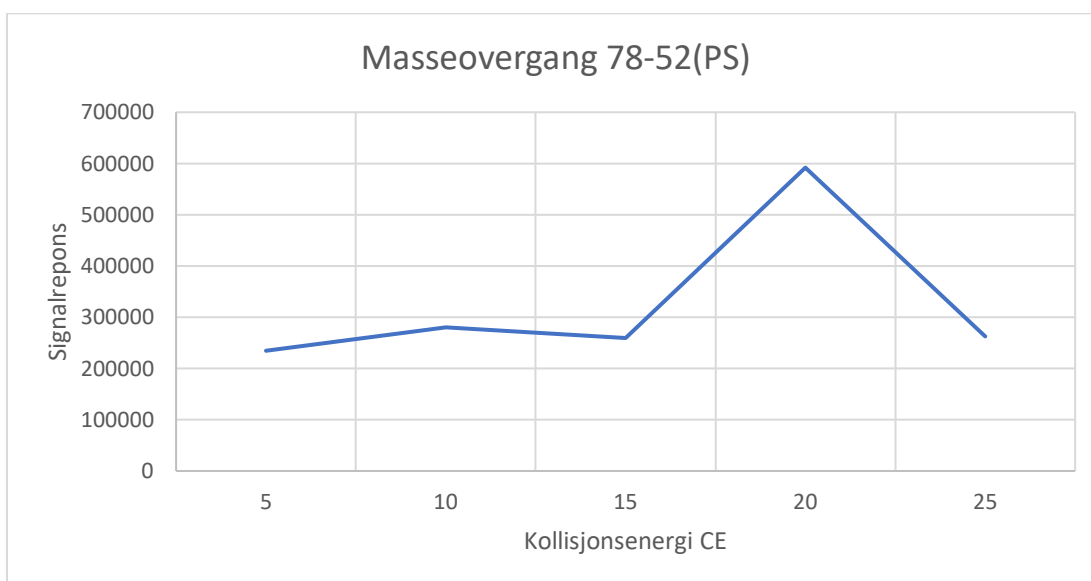
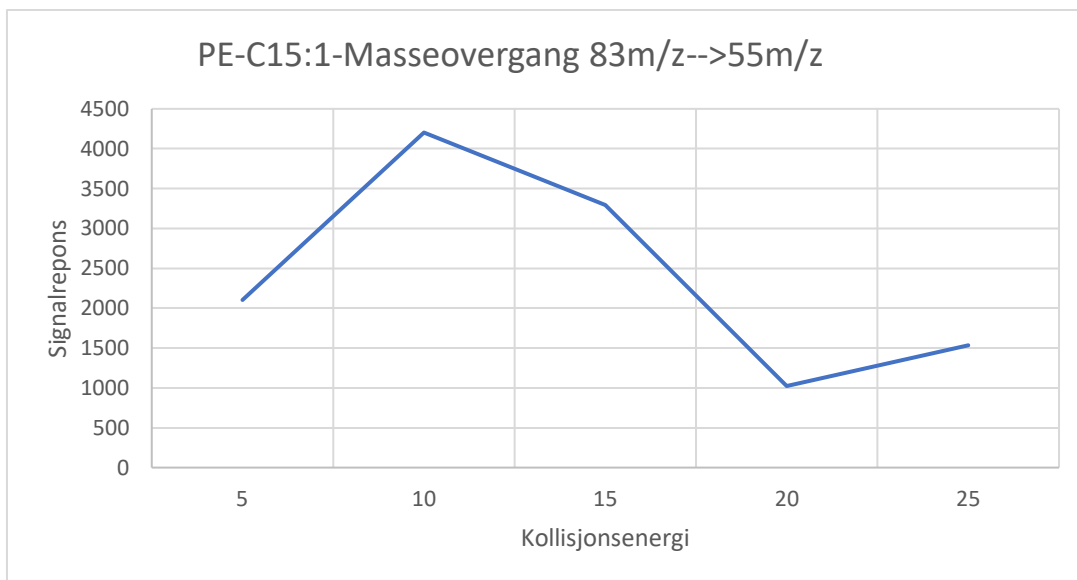
Östman, M., & Näsström, E. (2012). Construction of a Labview controlled pyrolysis unit for coupling to a Pyrola 85 pyrolysis chamber. Hentet fra: [\[PDF\] Construction of a Labview controlled pyrolysis unit for coupling to a Pyrola 85 pyrolysis chamber | Semantic Scholar](#)(Sist sjekket 19.06.22).

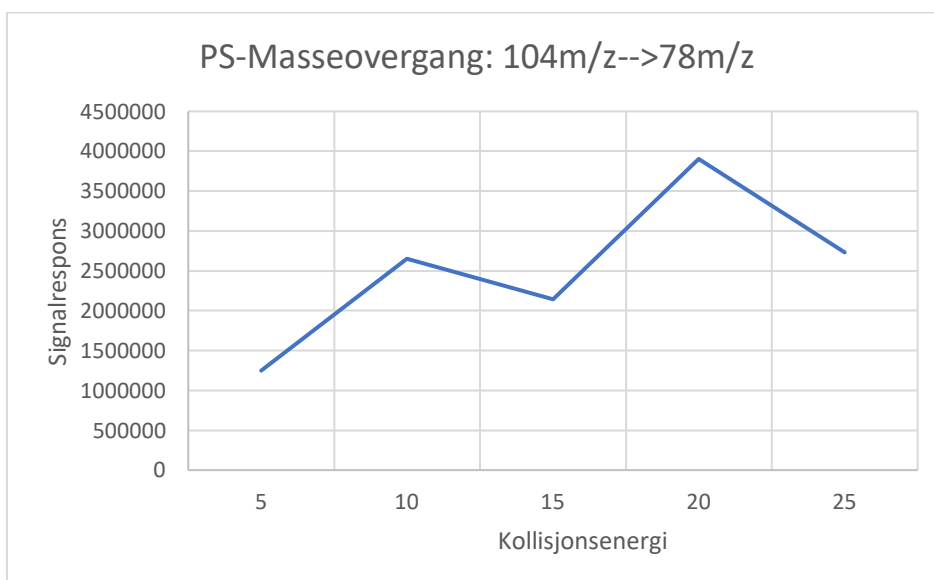
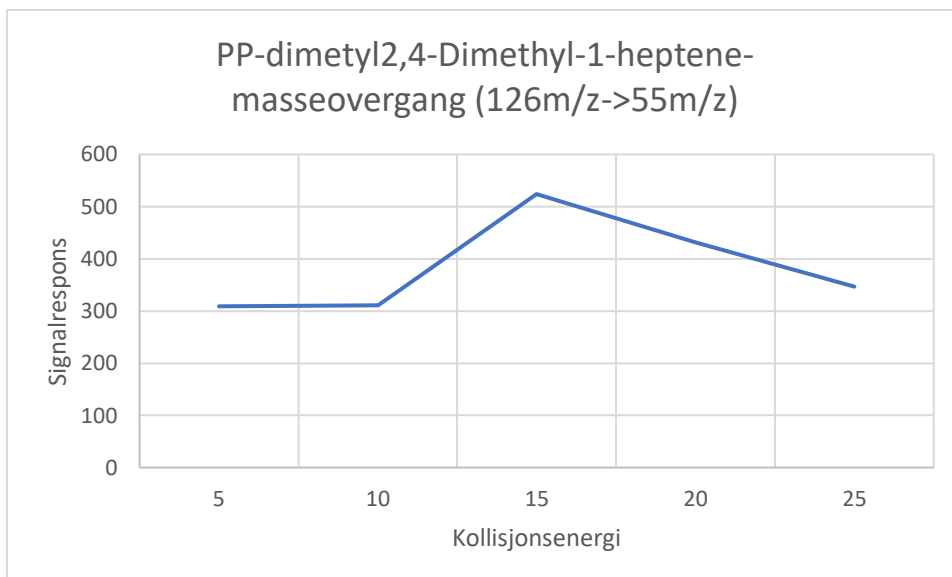
Vedlegg:

Vedlegg 1 Optimaliserte masseoverganger









Vedlegg 2 Rådata optimalisert pyrolysetemperatur

Tabell 1: Oversikt over signalresponsen (areal), fra kartlegging av ideell pyrolysetemperatur ved PE C15 med konsentrasjon 500µg/mL og 5µL.

PE-C15 (N)	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
1	2345	3546	6984	13203	31019	9342
2	3456	2635	6320	7930	23987	15004
3	2657	4352	4321	10292	35307	14533
PE-C17 (N)						

1	2344	3545	8841	16542	25280	4657
2	3123	3424	6541	6988	17299	8873
3	2435	6354	4563	9845	32101	5344
PE-C18 (N)						
1	3453	4321	8023	17283	31019	18203
2	1532	6320	6320	14234	27183	6524
3	3212	4321	4321	10292	35307	9023

Tabell 2: Oversikt over signalresponsen, fra kartlegging av ideell pyrolysetemperatur ved PE med konsentrasjon 500µg/mL og 2µL.

PE-C15 (N)	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
1	7364	12407	10234	5374	2753	1123
2	6374	10234	9234	4345	4353	938
3	5454	13482	8243	4356	2546	678
PE-C17 (N)						
1	2738	10132	8234	4345	1423	1023
2	5647	9834	12333	4573	1347	988
3	4757	11242	9523	5453	1499	1234
PE-C18 (N)						
1	7364	12407	10234	5374	2753	1123
2	6374	10234	9234	4345	4353	938
3	5454	13482	8243	4356	2546	678

Tabell 2: Oversikt over signalresponsen fra kartlegging av ideell pyrolysetemperatur ved PP konsentrasjon 500µg/mL og 2µL med bruk av SIM på massene 126m/z og 78m/z.

PP	600°C	700°C	800°C	900°C
1	162733	378704	299394	110632
2	149233	367372	273834	61203
3	173883	319232	323134	82834

Vedlegg 3 rådata kalibreringskurver

Tabell 1: Rådata C15:2, kalibrering 10-300ug/mL py750 2ul

Navn	RT	Forventet kons	Signalrespons	RSD
Blank1	27,231	0	113	
C15-10	27.232	10	307	12,2%
C15-10	27.232	10	267	
C15-10	27.193	10	241	
C15-25	27.203	25	377	12,32%
C15-25	27.243	25	483	
C15-25	27.234	25	430	
C15-50	27.235	50	788	35,3%
C15-50	27,231	50	1355	
C15-50	27.232	50	740	
Blank2	27.232	0	100	
C15-100	27.193	100	1371	4,93%
C15-100	27.203	100	1490	
C15-100	27.243	100	1500	
C15-200	27.232	200	2497	16,94%
C15-200	27.193	200	1826	
C15-200	27.203	200	2487	
C15-300	27.243	300	4249	2,12%
C15-300	27.234	300	4282	
C15-300	27.232	300	4422	
Blank2	27.193	0	78	

Tabell 2: Rådata C17:2(95->55, 82->67), kalibrering 10-300ug/mL700°C og 2u. l

Navn	RT	Forventet kons	Signalrespons	RSD
Blank1	31,651	0	54	
C17-10	31,651	10	237	10,2%
C17-10	31,657	10	225	
C17-10	31,657	10	273	
C17-25	31,654	25	263	6,58%
C17-25	31,657	25	293	
C17-25	31,653	25	261	
C17-50	31,654	50	684	31,3%
C17-50	31,657	50	398	
C17-50	31,653	50	427	

Blank 2	31,648	0	60	
C17-100	31,654	100	798	3,81%
C17-100	31,657	100	825	
C17-100	31,654	100	764	
C17-200	31,657	200	2026	25,1%
C17-200	31,653	200	2319	
C17-200	31,648	200	1382	
C17-300	31,653	300	2416	7,92%
C17-300	31,648	300	2738	
C17-300	31,648	300	2812	
Blank3	31,653	0	21	

Tabell 3: Rådata C18:2 (95->55, 82->67), kalibrering 10-300ug/mL py750 2ul

Navn	Forventet kons.	RT	Respons.	RSD
Blank1	0 µg/mL	33,734	24	
PE-C18 (10)	10 µg/mL	33,732	112	
PE-C18 (10)	10 µg/mL	33,734	90	
PE-C18 (10)	10 µg/mL	33,728	94	
PE-C18 (25)	25 µg/mL	33,726	129	
PE-C18 (25)	25 µg/mL	33,727	158	
PE-C18 (25)	25 µg/mL	33,727	114	
PE-C18 (50)	50 µg/mL	33,725	253	
PE-C18 (50)	50 µg/mL	33,726	495	
PE-C18 (50)	50 µg/mL	33,724	272	
Blank2	0 µg/mL	33,726	31	
PE-C18 (100)	100 µg/mL	33,726	539	
PE-C18 (100)	100 µg/mL	33,728	543	
PE-C18 (100)	100 µg/mL	33,729	538	
PE-C18 (200)	200 µg/mL	33,728	1203	
PE-C18 (200)	200 µg/mL	33,724	805	
PE-C18 (200)	200 µg/mL	33,728	858	
PE-C18 (300)	300 µg/mL	33,725	1887	
PE-C18 (300)	300 µg/mL	33,725	1727	
PE-C18 (300)	300 µg/mL	33,729	1676	
Blank3	0 µg/mL	33,729	62	

Tabell 4: Viser tre masseoverganger PE-C15:2. 2µL og 700°C.

Navn	RT	Forventet kons	Signalrespons	RSD	Utregnet kons.
Blank1	27,231	0	417	31,42%	15,0
C15-50	27.232	50	889	18,52%	37,58
C15-50	27.232	50	1244		54,44

C15-50	27.193	50	948		40,40
C15-100	27.203	100	2092	18,32%	95,09
C15-100	27.243	100	2492		114,22
C15-100	27.234	100	1722		77,41
C15-200	27.235	200	3725	6,97%	173,17
C15-200	27.243	200	3885		180,81
C15-200	27.234	200	3385		156,91
Blank2	27.235	0	315	31,42%	10,14
C15-300	27,231	300	5286	16,00%	247,80
C15-300	27.232	300	7309		344,52
C15-300	27.232	300	6521		306,85
C15-500	27.193	500	11561	10,50%	547,81
C15-500	27.203	500	10112		478,53
C15-500	27.243	500	9430		446,02
Blank3	27.234	0	218	31,42%	5,49

Tabell 5: Viser tre masseoverganger PE-C17:1. 2 μ L 700°C.

Navn	RT	Forventet kons	Signalrespons	RSD	Utrechnet kons.
Blank1	31,451	0	273	35,06%	15,0
C17-50	31,451	50	564	10,22%	69,99
C17-50	31,457	50	673		76,94
C17-50	31,457	50	569		70,01
C175-100	31,454	100	1178	16,97%	109,13
C17-100	31,457	100	1472		127,87
C17-100	31,453	100	1065		101,93
C17-200	31,454	200	2124	5,25%	169,43
C17-200	31,457	200	2092		167,39
C17-200	31,453	200	1924		156,68
Blank2	31,448	0	162	35,06%	10,14
C17-300	31,454	300	3427	8,45%	252,29
C17-300	31,457	300	3894		282,26
C17-300	31,454	300	4039		291,50
C17-500	31,457	500	7498	6,49%	511,98
C17-500	31,453	500	8232		558,77
C17-500	31,448	500	7283		498,28
Blank3	31,453	0	342	35,06%	5,49

Tabell 6: Viser tre masseoverganger PE-C18:1. 2µL og 700°C.

Navn	RT	Forventet kons	Signalrespons	RSD
Blank1	33,734	0	118	35,06%
C18-50	33,732	50	322	7,00%
C18-50	33,734	50	338	
C18-50	33,728	50	294	
C18-100	33,726	100	625	21,76
C18-100	33,727	100	826	
C18-100	33,727	100	545	
C18-200	33,725	200	1207	35,06%
C18-200	33,726	200	998	
C18-200	33,724	200	1064	
Blank2	33,726	0	224	35,06%
C18-300	33,726	300	1697	6,49%
C18-300	33,728	300	2536	
C18-300	33,729	300	2692	
C18-500	33,728	500	2932	15,54%
C18-500	33,724	500	4013	
C18-500	33,728	500	3629	
Blank3	33,725	0	82	35,06%

ng/µL

Tabell 7: Viser rådata fra PVC standarder (2µL, 750°C og klorbenzen).

Navn	Forventet konsentrasjon	RT	Signalrespons	RSD
PVC Blank 1	0 µg/mL	8,209	216	9,4%
PVC klobenzen (25)	25 µg/mL	8,172	1185	7,49%
PVC klobenzen (25)	25 µg/mL	8,206	1282	
PVC klobenzen (25)	25 µg/mL	8,337	1377	
PVC klobenzen (50)	50 µg/mL	8,196	2356	16,47%
PVC klobenzen (50)	50 µg/mL	8,199	2031	
PVC klobenzen (50)	50 µg/mL	8,230	2818	
PVC klobenzen 100	100 µg/mL	8,240	6008	3,42%
PVC klobenzen 100	100 µg/mL	8,330	5641	
PVC klobenzen 100	100 µg/mL	8,236	5967	
PVC Blank2	0 µg/mL	8,236	183	9,4%
PVC klobenzen 250	250 µg/mL	8,303	15511	7,42%
PVC klobenzen 250	250 µg/mL	8,179	16494	
PVC klobenzen 250	250 µg/mL	8,249	14215	
PVC klobenzen 500	500 µg/mL	8,249	33071	6,07%
PVC klobenzen 500	500 µg/mL	8,246	29285	
PVC klobenzen 500	500 µg/mL	8,273	31434	

Blank 3	0 µg/mL	8,243	182	9,4%
----------------	---------	-------	-----	------

Tabell 8: Rådata C18:2 (95->55, 82->67), kalibrering 10-300ug/mL og 700°C på 2ul

Navn	Forventet kons.	RT	Respons.	RSD
Blank1	0 µg/mL	33,734	24	
PE-C18 (10)	10 µg/mL	33,732	112	
PE-C18 (10)	10 µg/mL	33,734	90	
PE-C18 (10)	10 µg/mL	33,728	94	
PE-C18 (25)	25 µg/mL	33,726	129	
PE-C18 (25)	25 µg/mL	33,727	158	
PE-C18 (25)	25 µg/mL	33,727	114	
PE-C18 (50)	50 µg/mL	33,725	253	
PE-C18 (50)	50 µg/mL	33,726	495	
PE-C18 (50)	50 µg/mL	33,724	272	
Blank2	0 µg/mL	33,726	31	
PE-C18 (100)	100 µg/mL	33,726	539	
PE-C18 (100)	100 µg/mL	33,728	543	
PE-C18 (100)	100 µg/mL	33,729	538	
PE-C18 (200)	200 µg/mL	33,728	1203	
PE-C18 (200)	200 µg/mL	33,724	805	
PE-C18 (200)	200 µg/mL	33,728	858	
PE-C18 (300)	300 µg/mL	33,725	1887	
PE-C18 (300)	300 µg/mL	33,725	1727	
PE-C18 (300)	300 µg/mL	33,729	1676	
Blank3	0 µg/mL	33,729	62	

Tabell 9: Rådata for C15:2- Toppen, SIM; 95m/z, 82m/z.

Navn	Forventet konsentrasjon	RT	Signalrespons	RSD
Blank	0 µg/mL	x	x	x
PE_25-15:2	25 µg/mL	x	x	
PE-25-15:2	25 µg/mL	x	x	
PE-25-15:2	25 µg/mL	x	x	x
PE-50-15:2	50 µg/mL	x	x	
PE-50-15:2	50 µg/mL	x	x	
PE-50-15:2	50 µg/mL	x	x	
PE-75-15:2	75 µg/mL	x	x	x
PE-75-15:2	75 µg/mL	x	x	
PE-75-15:2	75 µg/mL	27,233	1293	x
Blank2	0 µg/mL	x	x	
PE-100-15:2	100 µg/mL	27,256	6923	
PE-100-15:2	100 µg/mL	27,553	9239	14,39%
PE-100-15:2	100 µg/mL	27,254	7991	
PE-150-15:2	150 µg/mL	27,236	13733	'

PE-150-15:2	150 µg/mL	27,244	9838	16,45%
PE-150-15:2	150 µg/mL	27,373	12011	
PE-200-15:2	200 µg/mL	27,376	15813	11,49%
PE-200 -15:2	200 µg/mL	27,374	17623	
PE-200-15:2	200 µg/mL	27,227	13988	
Blank 3	0 µg/mL	x	x	x

Tabell 10: Rådata for C17:2- Toppen, SIM; 95m/z, 82m/z.

Navn	Forventet konsentrasjon	RT	Signalrespons	RSD
Blank	0 µg/mL	x	x	x
PE_25-17:2	25 µg/mL	x	x	
PE-25-17:2	25 µg/mL	x	x	
PE-25-17:2	25 µg/mL	x	x	x
PE-50-17:2	50 µg/mL	x	x	
PE-50-17:2	50 µg/mL	x	x	
PE-50-17:2	50 µg/mL	x	x	x
PE-75-17:2	75 µg/mL	x	x	
PE-75-17:2	75 µg/mL	x	x	
PE-75-17:2	75 µg/mL	29,523	1293	x
Blank2	0 µg/mL	x	x	
PE-100-17:2	100 µg/mL	29,601	5338	14,9%
PE-100-17:2	100 µg/mL	29,507	6118	
PE-100-17:2	100 µg/mL	29,587	7182	
PE-150-17:2	150 µg/mL	29,511	9134	9,0%
PE-150-17:2	150 µg/mL	29,511	8293	
PE-150-17:2	150 µg/mL	29,507	7634	
PE-200-17:2	200 µg/mL	29,504	10131	23,6%
PE-200 -17:2	200 µg/mL	29,507	11751	
PE-200-17:2	200 µg/mL	29,504	7234	
Blank 3	0 µg/mL	x	x	x

Tabell 11: Rådata for C18:2- Toppen, SIM; 95m/z, 82m/z.

Navn	Forventet konsentrasjon	RT	Signalrespons	RSD
Blank	0 µg/mL	x	x	x
PE_25-18:2	25 µg/mL	x	x	
PE-25-18:2	25 µg/mL	x	x	
PE-25-18:2	25 µg/mL	x	x	x
PE-50-18:2	50 µg/mL	x	x	
PE-50-18:2	50 µg/mL	x	x	
PE-50-18:2	50 µg/mL	x	x	x
PE-75-18:2	75 µg/mL	x	x	
PE-75-18:2	75 µg/mL	x	x	
PE-75-18:2	75 µg/mL	33,833	1293	x
Blank2	0 µg/mL	x	x	

PE-100-18:2	100 µg/mL	33,738	300	17,01%
PE-100-18:2	100 µg/mL	33,720	2648	
PE-100-18:2	100 µg/mL	33,738	3451	
PE-150-18:2	150 µg/mL	33,734	3718	13,7%
PE-150-18:2	150 µg/mL	33,741	4488	
PE-150-18:2	150 µg/mL	33,723	3814	
PE-200-18:2	200 µg/mL	33,734	5026	10,3%
PE-200 -18:2	200 µg/mL	33,738	6131	
PE-200-18:2	200 µg/mL	33,827	7513	
Blank 3	0 µg/mL	x	x	x

Tabell 12: Viser rådata fra styrene standarder (2µL, py750, styren).

Navn	Forventet konsentrasjon	RT	Signalrespons	RSD
PS Blank 1	0 µg/mL	10,209	2392	9,4%
PS Styren (50)	50 µg/mL	10,272	279401	14,46%
PS Styren (50)	50 µg/mL	10,106	386973	
PS Styren (50)	50 µg/mL	10,237	247294	
PS Styren (150)	150 µg/mL	10,296	1123123	15,93%
PS Styren (150)	150 µg/mL	10,399	920432	
PS Styren (150)	150 µg/mL	10,330	824924	
PS Styren (300)	300 µg/mL	10,240	1153723	14,46%
PS Styren (300)	300 µg/mL	10,230	1729483	
PS Styren (300)	300 µg/mL	10,236	1232453	
PS Blank2	0 µg/mL	10,236	2839	21,34%
PS Styren (600)	600 µg/mL	10,192	3421686	14,46%
PS Styren (600)	600 µg/mL	10,179	3294243	
PS Styren (600)	600 µg/mL	10,249	4768312	
PS Styren (1000)	1000 µg/mL	10,249	7129748	9,51%
PS Styren (1000)	1000 µg/mL	10,246	6875433	
PS Styren (1000)	1000 µg/mL	10,273	5930424	
Blank 3	0 µg/mL	10,243	3204	14,46%

Vedlegg 4 RSD og analyse av de mest sensitive pyrolyseproduktene.

Tabell 1: Viser alle observasjonene under kartlegging av best sensitiv respons med utregnet RSD-verdier.

C15:1(3->15)	C15:2(3->)	C15:2(2->)	C17:1(3->)	C17:2(3->)	C17:2(2->)	C18:1(3->)	C18:2(3->)	C18:2(2->)
4252	2855	1829	2499	1633	1013	806	506	506
2820	1300	1203	1276	1829	1346	728	581	581
2395	1961	1423	1501	1212	1528	1039	488	488
3383	1952	2136	2150	1061	900	569	563	563

2677	1199	1432	1027	823	1023	627	257	257
5	5	5	5	5	5	5	5	5
C15:1(3->15)	C15:2(3->)	C15:2(2->)	C17:1(3->)	C17:2(3->)	C17:2(2->)	C18:1(3->)	C18:2(3->)	C18:2(2->)
RSD=23,67%	RSD=35,77%	RSD=23,42%	RSD=36,37%	RSD=31,49%	RSD=22,68%	RSD=24,36%	RSD=27,11%	RSD=27,13%

Vedlegg 5

Data fra prøvetakingen

Tabell 1: Gir oversikt over detaljene knytt opp mot prøvetakningen på produksjonsstedet

Prøve	Filter nummer	Start	Stopp	Tid	Min	Flow start	Flow Stopp	Flow gj.snitt	L	Dm ³	Masse(mg)
SOUTAS 10_PVC	S10A	08:30	14:10	05:40	340	9.0	9.0	9.0	3060	3,06	0,007
SOUTAS 10_PVC	S10B	08:30	14:10	05:40	340	9.0	9.0	9.0	3060	3,06	0,004
SOUTAS 10_PVC	S10C	08:30	14:10	05:40	340	9.0	9.0	9.0	3060	3,06	-0,002
SOUTAS 10_PVC	S10D	08:30	14:10	05:40	340	9.0	9.0	9.0	3060	3,06	0,012
SOUTAS 10_PVC	S10E	08:30	14:10	05:40	340	9.0	9.0	9.0	3060	3,06	0,60

Vedlegg 6

Tabell 1: Viser oversikt over benyttede kjemikalier under forsøket.

Produkt	Produsent	Kommentarer	CAS-nr
Polyetylen (PE)	Merck Life Science AS	Gjn.snitt Mw \approx 4000	9002-88-4
Istotactic Polypropylen (PP)	Merck Life Science AS	Gjn.snitt Mw \approx 1200	9003-07-0
Polystyren (PS)	Merck Life Science AS		9002-84-0
1-2-4-triklorbenzen	Merck Life Science AS		120-82-1
Poly vinyl klorid (PVC)	Merck Life Science AS		9002-86-2
Butylert hydroksytoluen	Merck Life Science AS		128-37-0
THF	Merck Life Science AS		109-99-9

Tabell 2: Materialer og Instrumenter.

Produkt	Produktnavn	Produsent.	Spesifikasjoner
GC-kolonne	HP-VOC	J & W Scientific, Agilent Technologies, Santa Clara, USA	60m x 0,2 mm, 1,1 µm
Gass kromatograf	7890B GC-system	Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA	
Masse spektrometer	7000C Triple Quadrupole mass spectrometer	Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA	
Pyrola	Pyrola 2000	Pyrol AB, Lund, Sverige	
Mikrovekt			
Glass sprøyter	Microliter Syringes	Hamilton	5µL, 10µL, 50µL og 100µL
Pasteurpipetter	Disposable Glass Pasteur Pipettes	VWR International AS, Radnor, PA, USA	
Scanning Mobility Particle Sizer	SPMS model 3938	Tsi Inc., Shoreview, MN, USA.	Equipped with an Electrostatic Classifier (model 3082) with a Differential Mobility Analyzer(Long DMA Model 3081A) and an Ultrafine Condensation Particle Counter (CPC, model 3756)
Aerodynamic Particle Sizer	APS, Model 3321.	TSI Inc., Shoreview, MN, USA)	
Varmemørtel			

Kondisjoneringskolonne.			
Pærekolbe 25mL			