

# **Sluttrapport for FHF - prosjektet**

## **Sjømattrygghet - Fremmedstoffer 2006**

Metodeutvikling og validering av kvantitativt bestemmelse av  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - Hexabromocyclododecane (HBCD) og tetrabromobisphenol-A (TBBP-A) ved hjelp av LC-MS/MS i fiskemuskel.

FHF - Prosjektnummer 233031

Desember 2007

Merat Behzadzadeh og Kåre Julshamn

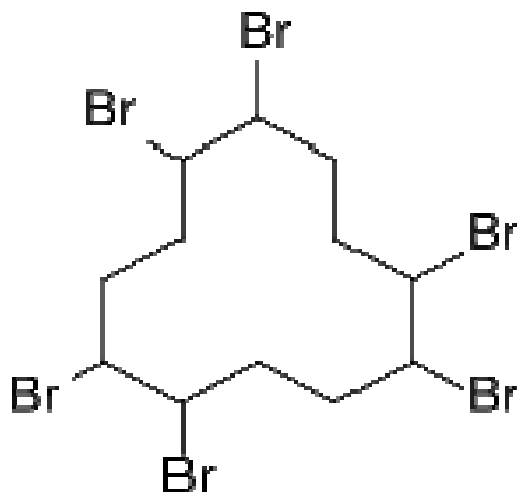
Nasjonalt institutt for ernærings- og sjømatforskning (NIFES)

Postboks 2029 Nordnes, 5817 Bergen

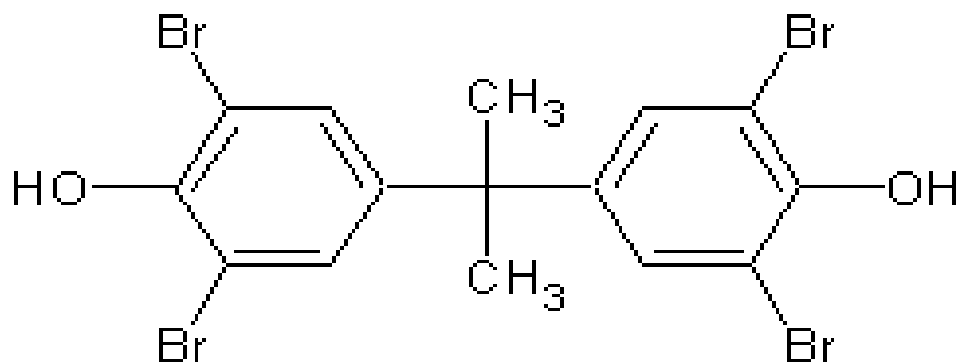
[www.NIFES.no](http://www.NIFES.no)

## Innledning

Bromerte flammehemmere (BFR) er kjemikalier som tilsettes polymere som brukes i plast, tekstiler, elektroniske artikler og andre materialer for å beskytte dem mot brann. De siste tiårene har det vært interesse i internasjonal sammenheng å bestemme bromerte flammehemmere (BFR).  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - hexabromocyclododecane (HBCD) (figur 1) og tetrabromobisphenol-A (TBBP-A) (figur 2) er av de mest brukte BFR.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - HBCD har 16 teoretiske stereoisomerer hvor  $\alpha$ ,  $\beta$  og  $\gamma$  er dominert i teknisk produksjon. Det er ca 100,000 tonn produsert verden over. Det er detektert  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - HBCD i naturen, dyr og mennesker. TBBP-A er den mest brukte BFR i verden hvor det blir brukt ca 130.000 tonn hver år. HBCD og TBBP-As toksisitet hos dyr, mennesker og i miljøet er ofte diskutert. Det er knyttet stor bekymring til deres potensielle toksisitet i naturen og alle organismer som lever i den.



Figur 1: Strukturen av HBCD



Figur 2: Strukturen av TBBP-A

I dette prosjektet har det blitt utviklet en analysemetode for bestemmelse av  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - HBCD og TBBP-A i fiskemuskel. Metoden er validert og er søkt akkreditert ved neste besøk fra Norsk Akkreditering (NA) i mars 2008. Metoden er allerede implementert og tatt i bruk i rutineanalyse på laboratoriet i overvåknings- og forskningsprogrammene ved NIFES.

## Metodebeskrivelse

Aceton og cykloheksan brukes for å ekstrahere HBCD og TBBP-A fra prøven. Ekstraktet konsentreres ved at prøvene dampes inn med bruk av et turbovap system. Heksan tilsettes fettkonsentratet. Fettet fjernes med syrebehandling i flere omganger.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - HBCD og TBBP-A analyseres ved LC-MS/MS med elektrospray (ES) i negativ mode med Multiple Reaction Monitoring (MRM). C-13  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - HBCD brukes som internstandard for  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - HBCD og C-13 TBBP-A brukes som internstandard for TBBP-A.

## Valideringsresultater

Metoden er validert med følgende resultater:

Selektivitet: sammenlikning mellom blank og en blank spiket med  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - HBCD og TBBP-A viser ikke noe forstyrrende topper i det aktuelle området og derfor har metoden god selektivitet. Men det er lett å få bakgrunnstopper for HBCD isomerene spesielt  $\gamma$  HBCD. Grunnen til dette er at HBCD finnes i omgivelsene og derfor er det lett å få en bakgrunns topp. Følgende kritiske punkter må det tas hensyn til i metoden for å unngå kontaminering av prøven:

- Prøver skal ikke være i kontakt med plast. (Prøver skal oppbevares i aluminiumsbeger.)
- Benker og utstyr som skal brukes vaskes før bruk.
- Prøveopparbeidelsen skal foregå i rent område.

Deteksjonsgrense/kvantifiseringsgrense (LOD/LOQ): LOD ble bestemt til 0,4 ng/g og LOQ til 1,0 ng/g.

Linearitet: Lineariteten er beregnet fra 0,4 ng/g til 10,0 ng/g for både  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - HBCD og TBBP-A og med en korrelasjonskoeffisient større enn 0,995 for alle forbindelsene.

Repeterbarhet: Presisjon gitt som repeterbarhet beregnet som RSD(%) varierer opp til 15(%) for konsentrasjonsnivåene i det lineære området.

Intern reproduserbarhet: Presisjon gitt som intern reproduserbarhet ble beregnet som RSD(%) og ble funnet å være mindre enn 30% i det lineære området. Den interne reproduserbarheten

fremkom ved å analysere fem serier over fem dager. Hver serie ble behandlet uavhengig av hverandre.

Riktighet: Riktighet ble målt som gjenfinning av disse forbindelsene da det foreløpig ikke finnes standard referansematerialer for disse forbindelsene. Gjenfinningen ble beregnet ved å analysere laksemuskel tilsatt standarder på lavt og middels nivå; det vil si 0,4 ng/g og 1,0 ng/g. Resultatene var tilfredsstillende. Metodens riktighet målt som gjenfinning av tilsatte standarder varierte mellom 80 og 115%.

Resultatene fra valideringen ble brukt til å beskrive analysemetoden til bestemmelse av  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - HBCD og TBBP-A.

## **Konklusjon**

Metoden som er beskrevet i denne rapporten er ferdig validert og er søkt akkreditert ved neste besøk fra Norsk Akkreditering (NA) i mars 2008. Metoden er allerede implementert og tatt i bruk i rutineanalyser på laboratoriet i forbindelse med overvåknings- og forskningsprogrammene til NIFES. Analysering av ca 300 prøver på  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - HBCD og TBBP-A fra 2007 er i gang. Det regnes med at antall analyser i 2008 økes til ca 500 prøver. Metoden vil bli publisert i tilknytning til de overvåkningsprogrammene som NIFES utfører i 2007 og 2008.