



ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ  
ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΒΙΟΜΟΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Διπλωματική Εργασία

«Μέθοδοι προσδιορισμού χλωριωμένων παραφινών σε  
περιβαλλοντικά δείγματα»

Αργυρώ-Ηρώ Γκούντα

Επιβλέπων καθηγητής: Ευάγγελος Μπακέας

Πάτρα, Ιούνιος, 2024

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του φοιτητή («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.

«Μέθοδοι προσδιορισμού χλωριωμένων παραφινών σε  
περιβαλλοντικά δείγματα»

Αργυρώ-Ηρώ Γκούντα

Επιτροπή Επίβλεψης Πτυχιακής / Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:

Μπακέας Ευάγγελος

Καθηγητής Περιβαλλοντικής Χημείας,  
Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό  
Πανεπιστήμιο Αθηνών

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:

Λαμπροπούλου Δημητρούλα

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα  
Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο  
Θεσσαλονίκης

Πάτρα, Ιούνιος, 2024

*«Ευχαριστίες ή Αφιέρωση»*

## Περίληψη

Οι χλωριωμένες παραφίνες (CPs) είναι συνθετικές χημικές ουσίες που παρασκευάζονται συχνά σε μεγάλες ποσότητες και υπάρχουν σε όλο τον κόσμο. Οι CPs ταξινομούνται συνήθως σε τρεις διακριτές ομάδες, οι οποίες καθορίζονται από το μήκος των αλυσίδων τους. Αυτές οι ομάδες περιλαμβάνουν CPs βραχείας αλυσίδας (SCCPs,  $C_{10-13}$ ), CPs μεσαίας αλυσίδας (MCCPs,  $C_{14-17}$ ) και CPs μακράς αλυσίδας (LCCP,  $C_{\geq 18}$ ). Η Σύμβαση της Στοκχόλμης για τους έμμοιους οργανικούς ρύπους (POPs) έχει συμπεριλάβει τις SCCPs στον κατάλογό της με τις ουσίες που έχουν επίσημα αναγνωριστεί ως έμμοι οργανικοί ρύποι (POPs). Αυτό οδήγησε σε αύξηση χρήσης υποκαταστατών MCCPs και LCCPs, ουσίες για τις οποίες δεν υπάρχουν ξεκάθαρα δεδομένα για τις επιπτώσεις τους στο περιβάλλον, αλλά οι επιστήμονες φαίνεται να ανησυχούν σχετικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αυτές οι δύο ουσίες μοιράζονται χαρακτηριστικά με τις SCCPs και ότι εξακολουθούν να είναι σχετικά ελάχιστα μελετημένες, με μερικές μόνο μετρήσεις στο περιβάλλον να έχουν καταγραφεί. Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται τα δεδομένα που υπάρχουν σχετικά με την παρουσία και τις επιπτώσεις των CPs στο περιβάλλον. Ακόμα, γίνεται εκτενής αναφορά στις μεθόδους που είναι διαθέσιμες σήμερα και παρουσιάζονται οι πιο πρόσφατες μελέτες ποσοτικοποίησης CPs σε περιβαλλοντικά δείγματα. Γενικά επιβεβαιώνεται το ότι οι τεχνικές ποσοτικοποίησης λειτουργούν καλύτερα για τις SCCPs, ενώ για την ποσοτικοποίηση των MCCPs και LCCPs υπάρχουν ακόμα αρκετοί περιορισμοί που δυσχεραίνουν την ανάλυση. Αυτοί οι περιορισμοί περιλαμβάνουν την απουσία κατάλληλων αναλυτικών προτύπων και την αναγκαιότητα χρήσης προηγμένων αναλυτικών διαδικασιών για τον εντοπισμό και την επίλυση των πολύπλοκων συνδυασμών που υπάρχουν σε αυτές τις ομάδες. Γενικά, τα ευρήματα αυτής της ανάλυσης υποδηλώνουν ότι απαιτείται πρόσθετη έρευνα σε διάφορους τομείς σχετικά με τις χλωριωμένες παραφίνες μέσης και μακράς αλυσίδας προκειμένου να αποκτηθεί μια βαθύτερη κατανόηση της εμφάνισης, της μεταφοράς και της μοίρας τους στο περιβάλλον.

## Λέξεις – Κλειδιά

χλωριωμένες παραφίνες, περιβάλλον, SCCP, MCCP, LCCP

## «Methods for the determination of chlorinated paraffins in environmental samples»

Gkounta Argyro-Iro

### Abstract

Chlorinated paraffins (CPs) are synthetic chemicals that are often manufactured in large quantities and are present throughout the world. CPs are usually classified into three distinct groups, which are determined by the length of their chains. These groups include short-chain CPs (SCCPs, C10–13), medium-chain CPs (MCCPs, C14–17), and long-chain CPs (LCCPs, C $\geq$ 18). The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) has included SCCPs in its list of substances officially recognized as persistent organic pollutants (POPs). This has led to an increase in the use of substitutes MCCPs and LCCPs, substances for which there are no clear data on their effects on the environment, but scientists seem to be concerned about them. This is because these two substances share characteristics with SCCPs and are still relatively poorly studied, with only a few measurements in the environment recorded. In this paper, the available data on the presence and effects of CPs in the environment are presented. Also, an extensive reference is made to the methods available today and the most recent studies of CPs quantification in environmental samples are presented. In general, it is confirmed that the quantification techniques work better for SCCPs, while for the quantification of MCCPs and LCCPs there are still several limitations that make the analysis difficult. These limitations include the absence of appropriate analytical standards and the necessity of using advanced analytical procedures to identify and resolve the complex combinations present in these groups. Overall, the findings of this analysis suggest that additional research is needed in several areas on medium- and long-chain chlorinated paraffins in order to gain a deeper understanding of their occurrence, transport, and fate in the environment.

## **Keywords**

chlorinated paraffins, environment, SCCP, MCCP, LCCP



## Περιεχόμενα

### Περιεχόμενα

Περίληψη.....	vi
Abstract .....	vii
Περιεχόμενα .....	ix
Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων .....	x
Κατάλογος Πινάκων .....	xii
1. Εισαγωγή.....	1
2. Χλωριωμένες παραφίνες .....	3
2.1. Παραγωγή, χρήση και ρύθμιση.....	3
2.2. Η πολυπλοκότητα των χλωριωμένων παραφινών.....	5
3. Οι χλωριωμένες παραφίνες στο περιβάλλον .....	12
3.1. Οι SCCPs στο περιβάλλον .....	12
3.1.1. Αέρας.....	12
3.1.2. Νερό .....	15
3.1.3 Έδαφος .....	15
3.2. Οι MCCPs στο περιβάλλον.....	16
3.2.1. Αέρας.....	16
3.2.2. Νερό .....	17
3.2.3 Έδαφος .....	18
3.3. Οι LCCPs στο περιβάλλον.....	20
4. Τεχνικές ανάλυσης των χλωριωμένων παραφινών.....	22
4.1. Ανάλυση των SCCPs .....	22
4.2. Ανάλυση των MCCPs και LCCPs .....	26
5. Σύγχρονες μελέτες ανάλυσης χλωριωμένων παραφινών.....	29
5. Συμπεράσματα .....	55
5.1. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	55
Βιβλιογραφία.....	58

## Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων

Εικόνα 1: Κατά προσέγγιση μέγιστη ποικιλία μηκών μονής αλυσίδας CP σε (α) λογαριθμική και (β) γραμμική βάση (Vetter et al., 2022).....	8
Εικόνα 2: GC/ECNI-MS χρωματογράμματα πλήρους σάρωσης μιγμάτων CPs μονής αλυσίδας με (α) C <sub>10</sub> -CPs με μεγεθυμένο ένθετο, (β) C <sub>12</sub> -CPs και (γ) C <sub>17</sub> -CPs. Όλες οι παράμετροι είναι σύμφωνα με τους Sprengel & Vetter (2019). ....	10
Εικόνα 3: Χρωματογράμματα GC-ECNI-Orbitrap-HRMS των προϊόντων Hoechst AG Δεκεμβρίου 1976 (Frankfurt am Main, Γερμανία) α) «Chlorparaffin 30 flüssig» και (β) «Chlorparaffin 40 flüssig». Η σειρά των ιχνών μάζας της ομάδας CP άλλαξε σε αυτό το σχήμα για να γίνουν ορατές οι MCCPs και οι LCCPs. Οι πειραματικές παράμετροι είναι σύμφωνα με τους Krätschmer et al. (2019).....	11
Εικόνα 4: Συγκεντρώσεις MCCP και SCCP στον αέρα. Τα μπλε ορθογώνια υποδεικνύουν το εύρος συγκέντρωσης MCCP στις συγκεκριμένες περιοχές. Τα δεδομένα από την Αρκτική είναι ημιποσοτικά (Glüge et al., 2018). ....	17
Εικόνα 5: Συγκεντρώσεις MCCPs και SCCPs σε επιφανειακά ύδατα. Τα μπλε ορθογώνια υποδεικνύουν τις περιοχές συγκέντρωσης MCCPs στις τοποθεσίες φόντου. Το διάγραμμα πλαισίου με γκρι χρώμα αντιπροσωπεύει μια τοποθεσία κοντά σε μια τοπική πηγή. Οι οριζόντιες διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τις PNEC για MCCPs και SCCPs, αντίστοιχα (Glüge et al., 2018).....	18
Εικόνα 6: Συγκέντρωση MCCPs και SCCPs στο έδαφος. Τα μπλε ορθογώνια υποδεικνύουν το εύρος συγκέντρωσης MCCPs στο έδαφος υποβάθρου στις συγκεκριμένες περιοχές. Το διάγραμμα πλαισίου με γκρι χρώμα αντιπροσωπεύει μια τοποθεσία κοντά σε μια τοπική πηγή (Glüge et al., 2018). ....	19
Εικόνα 7: Υπολογισμένα μέσα κλάσματα μάζας SCCPs με ανώτερα και κατώτερα όρια σε εμβολιασμένο διάλυμα (n = 1) (Α), εμβολιασμένα δείγματα (n = 3) (Β-Γ) και (πιστοποιημένα) υλικά αναφοράς (n = 3) (Δ-Ε) με τέσσερις διαφορετικές μεθόδους προσδιορισμού. Οι προσδιορισμένες ακραίες τιμές με τους λόγους που εξηγούνται στο κείμενο σημειώνονται με αστερίσκο.....	33
Εικόνα 8: Σχετική αφθονία των τάξεων ομοειδών ομάδων SCCPs (Α-Δ, Γ-Ι) και (C+Cl) <sub>n</sub> (Ε-Ε, Κ-Λ), που μετρήθηκε με τρεις διαφορετικές μεθόδους προσδιορισμού (καθορίζεται στο υπόμνημα). ....	35
Εικόνα 9 : Μέσες ποσοστιαίες συνθέσεις SCCPs, MCCPs και LCCPs σε συγκεντρωμένα δείγματα από την άγρια ζωή της Σκανδιναβίας. Ως μέσες τιμές δίνονται τα αποτελέσματα του ίδιου είδους και του ίδιου ιστού.....	39
Εικόνα 10: Δακτυλικά αποτυπώματα συγγενών ομάδων χλωριωμένων παραφινών στην άγρια ζωή της Σκανδιναβίας. Ο κατακόρυφος άξονας δείχνει τη σχετική αφθονία κάθε ομοειδούς ομάδας και η πιο άφθονη ομάδα ομοειδών εκφράζεται ως 100%.....	40
Εικόνα 11: Σχετική αφθονία ομολόγων CPs άνθρακα-χλωρίου σε θαλάσσια δείγματα που συλλέχθηκαν από τη Γροιλανδία (GL), την Ισλανδία (IS) και τη Σουηδία (SV), σε ένα διευρυμένο εύρος C <sub>21</sub> –C <sub>29</sub> CPs. Οι οριζόντιοι άξονες αντιπροσωπεύουν το μήκος της αλυσίδας άνθρακα, ενώ η περιεκτικότητα σε χλώριο αντιπροσωπεύεται στο χρώμα της ράβδου.....	44
Εικόνα 12: Συγκεντρώσεις ΣSCCPs, ΣMCCPs και ΣLCCPs (C <sub>18</sub> -C <sub>20</sub> ) σε δείγματα σκόνης εσωτερικού χώρου του Βελγίου που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια του χειμώνα και του καλοκαιριού. ....	46
Εικόνα 13: Αναλογική αφθονία (%) ομάδων ομολόγων CPs κατά μήκος αλυσίδας άνθρακα και αριθμό χλωρίωσης σε δείγματα σκόνης εσωτερικού χώρου του Βελγίου.....	48

Εικόνα 14: Ομολογιακή κατανομή LCCPs σε επιλεγμένα δείγματα σκόνης εσωτερικού χώρου από το Βέλγιο. Α) δείγμα S-O, Β) δείγμα S-D, Γ) δείγμα S-B και Δ) δείγμα S-C..	49
Εικόνα 15: Σχετική αφθονία προφίλ ομάδων ομοειδών SCCPs, MCCPs και LCCPs σε PM <sub>2.5</sub> το καλοκαίρι (Α) και το χειμώνα (Β) από την περιοχή του Δέλτα του Ποταμού Pearl, Κίνα.....	52
Εικόνα 16: Συγκέντρωση ΣSCCPs, ΣMCCPs και ΣLCCPs σε PM <sub>2,5</sub> μεταξύ καλοκαιριού και χειμώνα (Α) και μεταξύ πόλεων (Β). Χρησιμοποιήθηκε η δοκιμή Mann-Whitney U (με προσαρμογή Bonferroni). ....	53

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Πιθανά σχέδια υποκατάστασης σε C2 και C3 χλωριωμένων βουτανίων (Vetter et al., 2022).....	6
Πίνακας 2: Κατά προσέγγιση μέγιστη θεωρητική ποικιλία μεμονωμένων μηκών αλυσίδας από C <sub>10</sub> - έως C <sub>18</sub> -CP (Vetter et al., 2022). ....	8
Πίνακας 3: Επισκόπηση των συνηθέστερα εφαρμοζόμενων τεχνικών οργάνων και τεχνικών ποσοτικοποίησης για χλωριωμένες παραφίνες βραχείας αλυσίδας (Van Mourik et al., 2018).....	22
Πίνακας 4: Επισκόπηση των τεσσάρων μεθόδων και του τύπου των δειγμάτων που αναλύθηκαν σε αυτή τη μελέτη. ....	30
Πίνακας 5: Επισκόπηση των παραμέτρων απόδοσης των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό SCCPs σε ίζημα και ζώντες οργανισμούς. ....	30
Πίνακας 6: SCCPs απόλυτες τιμές σε εμβολιασμένα δείγματα και διάλυμα με τρεις μεθόδους.....	32
Πίνακας 7: Πληροφορίες σχετικά με τα είδη, τα δείγματα και τις συγκεντρώσεις χλωριωμένων παραφινών (CPs) που βρέθηκαν στην άγρια ζωή της Σκανδιναβίας.....	37
Πίνακας 8: Περιγραφικές στατιστικές για CPs που μετρήθηκαν στη θαλάσσια άγρια ζωή από τη Γροιλανδία, την Ισλανδία και τη Σουηδία. ....	42
Πίνακας 9: Συγκεντρώσεις και συχνότητες ανίχνευσης (DF) CPs σε PM <sub>2,5</sub> από την περιοχή του Δέλτα του ποταμού Pearl, Κίνα. ....	51

## 1. Εισαγωγή

Οι χλωριωμένες παραφίνες (chlorinated paraffins, CPs), είναι σύνθετα μείγματα πολυχλωριωμένων ν-αλκανίων που παράγονται με χλωρίωση κλασμάτων παραφίνης υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας ή/και υπεριώδους ακτινοβολίας. Σύμφωνα με τον van Mourik et al. (2020a), αυτά τα σύνθετα μείγματα CPs περιλαμβάνουν ομοειδείς ουσίες που διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, την ποσότητα χλωρίωσης, τη θέση του χλωρίου σε σχέση με την αλυσίδα και τη στερεοχημεία των ατόμων άνθρακα. Επιπλέον, προβλέπεται ότι υπάρχουν πάνω από 10.000 πιθανά ισομερή. Με βάση τα μήκη των ανθρακικών αλυσίδων τους, οι CPs ταξινομούνται συνήθως σε τρεις διακριτές ομάδες: χλωριωμένες παραφίνες βραχείας αλυσίδας (short-chain chlorinated paraffin, SCCPs, C10-13), χλωριωμένες παραφίνες μεσαίας αλυσίδας (medium-chain chlorinated paraffin, MCCPs, C14-17), και χλωριωμένες παραφίνες μακράς αλυσίδας (long-chain chlorinated paraffin, LCCPs, C $\geq$ 18). Η ποσότητα χλωρίου που υπάρχει στις CPs μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να τις ταξινομήσει σε δύο διακριτές κατηγορίες: CPs με υψηλή και CPs με χαμηλή περιεκτικότητα σε χλωρίωση. Αυτό το είδος ταξινόμησης χρησιμοποιείται συχνά στα ασιατικά έθνη. Για παράδειγμα, τα εμπορικά προϊόντα CPs στην Κίνα αναφέρονται ως CP-42, CP-52 και CP-70, τα οποία βασίζονται στο ποσοστό χλωρίου που υπάρχει στο προϊόν υπολογιζόμενο κατά βάρος. Σύμφωνα με την έρευνα των Yuan et al. (2019a) το τυπικό εύρος για την περιεκτικότητα κατά βάρος σε χλώριο είναι μεταξύ 30 και 70%.

Οι SCCPs, οι οποίες έχουν περιεκτικότητα σε χλώριο μεγαλύτερη από 48% κατά βάρος, έχουν αποτελέσει το αντικείμενο της μεγαλύτερης προσοχής σε παγκόσμια κλίμακα τα τελευταία χρόνια. Το 2017 συμπεριλήφθηκαν στον κατάλογο των έμμονων οργανικών ρύπων (persistent organic pollutants, POPs) στο Παράρτημα Α (Εξάλειψη) της Σύμβασης της Στοκχόλμης για τους POPs. Αυτό έγινε με βάση στοιχεία που αποδεικνύουν την ικανότητά τους να επιμένουν, να βιοσυσσωρεύονται και να προκαλούν δυνητικά περιβαλλοντική μεταφορά μεγάλης εμβέλειας, καθώς και δυσμενείς επιπτώσεις (UNEP, 2019a). Με εξαίρεση τη Νότια Αμερική και τη Νοτιοανατολική Ασία, όπου δεν έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες μέχρι σήμερα (Guida et al., 2022), SCCPs έχουν βρεθεί σχεδόν σε κάθε περιοχή του κόσμου, αλλά σε συγκεντρώσεις που ποικίλλουν. Παρόλα αυτά, ένας μεγάλος αριθμός ερευνητών συμφωνεί ότι εξακολουθεί να υπάρχει έλλειψη δεδομένων για

τις SCCPs και χρειάζεται ακόμη περισσότερη έρευνα για τις MCCPs και τις LCCPs (Guida et al., 2020; Niu et al. al., 2021a).

Στην παρούσα μελέτη στόχος είναι η διερεύνηση των μεθόδων προσδιορισμού των CPs σε περιβαλλοντικά δείγματα. Αρχικά γίνεται αναφορά στις ιδιότητες των CPs και στην παρουσία και τις επιδράσεις τους στο περιβάλλον και στη συνέχεια παρουσιάζονται οι διάφορες τεχνικές που προτείνονται από μελέτες για τον προσδιορισμό τους σε περιβαλλοντικά δείγματα.

## 2. Χλωριωμένες παραφίνες

Οι CPs, έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς ως πρόσθετα σε διάφορες εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων, ενδεικτικά, λιπαντικών και κοπτικών υγρών για κατεργασία μετάλλων, επιβραδυντικά φλόγας στη βιομηχανία καουτσούκ, χρώματα, υλικά στεγανοποίησης και άλλες εφαρμογές. Οι CPs ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες: χλωριωμένες παραφίνες βραχείας αλυσίδας (SCCPs, C10–13), χλωριωμένες παραφίνες μεσαίας αλυσίδας (MCCPs, C14–17) και χλωριωμένες παραφίνες μακράς αλυσίδας (LCCPs, C18–30). Αυτές οι ταξινομήσεις βασίζονται στα μήκη των αλυσίδων άνθρακα. Η περιεκτικότητα σε χλώριο των CPs κυμαίνεται από 30%-60%. Υπάρχει μεγαλύτερο επίπεδο ανησυχίας σχετικά με τις SCCPs σε σύγκριση με τις MCCPs και τις LCCPs λόγω του γεγονότος ότι διαθέτουν χαρακτηριστικά όπως η τοξικότητα, η ανθεκτικότητα, η μεταφορά σε μεγάλη απόσταση και η βιοσυσσώρευση (Wei et al., 2016). Επιπλέον, η Σύμβαση της Στοκχόλμης του 2017 έχει ταξινομήσει τις SCCPs ως POPs (UNEP, 2017).

Η τρέχουσα παγκόσμια παραγωγή SCCPs έχει εκτιμηθεί ότι είναι τουλάχιστον 165.000 τόνοι ετησίως και οι μελλοντικές εκπομπές που θα προκύψουν από προϊόντα που περιέχουν SCCPs είναι σημαντικές. Αυτό συμβαίνει παρά το γεγονός ότι έχουν επιβληθεί περιορισμοί στην παραγωγή και χρήση SCCPs σε ορισμένες χώρες και περιοχές, συμπεριλαμβανομένου του Καναδά (Canada, 2015) και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (POPRC, 2016). Λόγω της διεθνούς απαγόρευσης, οι SCCPs περιλαμβάνονται πλέον σε εργαστηριακά προγράμματα παρακολούθησης παγκοσμίως. Μια άλλη συνέπεια είναι η στροφή της παραγωγής σε MCCPs και LCCPs, που απαιτείται ακόμα καλύτερη αξιολόγηση του περιβαλλοντικού κινδύνου τους. Ήδη, τα περιβαλλοντικά επίπεδα των MCCPs συχνά υπερβαίνουν αυτά των SCCPs, με αυτά των LCCPs να αυξάνονται επίσης (Glüge et al., 2018; Bogdal et al., 2017).

### 2.1. Παραγωγή, χρήση και ρύθμιση

Οι CPs έχουν χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες εφαρμογές, όπως πρόσθετα, πλαστικοποιητές, επιβραδυντικά φλόγας σε υλικά όπως το καουτσούκ και ως υγρά κοπής μετάλλων. Επιπλέον, απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια ζωής προϊόντων που περιλαμβάνουν CPs, όπως χλωριούχο πολυβινύλιο, χρώματα, πλαστικά, σφραγιστικά και ελαστικά (van Mourik et al., 2016). Αυτά τα προϊόντα περιλαμβάνουν χρώματα, πλαστικά, στεγανωτικά και ελαστικά.

Επιπρόσθετα, οι MCCPs και οι LCCPs είναι ιδιαίτερα υπο-ρυθμισμένες και υπό παρακολούθηση, παρά το γεγονός ότι είναι ενώσεις που παράγονται σε τεράστιες ποσότητες. Ωστόσο, μέχρι πολύ πρόσφατα, οι μετρήσεις ή οι όγκοι απελευθέρωσης μόνο σπάνια ήταν διαθέσιμες στο κοινό. Αυτό συμβαίνει παρά το γεγονός ότι οι διαδρομές απελευθέρωσης και οι πηγές έμμενων ρύπων είναι ευρέως κατανοητές. Υπολογίζεται ότι η ετήσια παραγωγή CPs ήταν κοντά στους 300.000 τόνους το 1985, και ο αριθμός αυτός αυξάνεται σταδιακά από τότε. Οι Chen et al. (2022) υπολόγισαν ότι η συνολική παγκόσμια παραγωγή CPs (SCCPs, MCCPs και LCCPs) από το 1930 έως το 2020 ήταν περίπου 33 εκατομμύρια τόνοι. Ωστόσο, οι πραγματικές μετρήσεις εξακολουθούν να λείπουν σε πολλές τοποθεσίες. Αυτή η εκτίμηση προέκυψε από ένα μοντέλο ανάλυσης δυναμικής ροής ουσίας. Οι Gluge et al. (2018) παρείχαν μια σύνοψη των πληροφοριών που είναι επί του παρόντος διαθέσιμες για τις παραγωγές MCCPs και LCCPs σε όλο τον κόσμο. Ανακάλυψαν ότι μόνο ένας μικρός αριθμός εθνών δεν ανέφερε ποτέ ετήσια παραγωγή και κατανάλωση MCCPs και LCCPs, και ακόμη λιγότερα αναφέρουν τακτικά την ετήσια παραγωγή και χρήση. Μόνο η Ιαπωνία και η Σουηδία έχουν αναφέρει τακτικά τη χρήση LCCPs, ενώ η Ευρωπαϊκή Ένωση, η Ιαπωνία και η Σουηδία έχουν αναφέρει την ετήσια κατανάλωση MCCPs (Zeng et al., 2017). Γενικά, η Ευρωπαϊκή Ένωση, η Ιαπωνία και η Σουηδία έχουν αναφερθεί σχετικά με τη χρήση MCCPs. Προβλέπεται ότι θα υπάρξει αύξηση της παραγωγής MCCPs και LCCPs ως υποκατάστατων των SCCPs ως αποτέλεσμα της πρόσφατης καταχώρισης των SCCPs στη Σύμβαση της Στοκχόλμης το 2017 (UNEP, 2019b). Επιπλέον, σημαντικές ποσότητες MCCPs και LCCPs έχουν βρεθεί σε εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα CPs (όπως CP-52 και CP-42) που ονομάζονται σύμφωνα με την ποσότητα χλωρίου που περιέχουν και δεν έχουν υποβληθεί σε κανέναν κανονισμό (Du et al., 2018; Wu et al., 2019; Guida et al., 2020).

Παρά το γεγονός ότι ορισμένα έθνη, όπως η Ευρωπαϊκή Ένωση και το Ηνωμένο Βασίλειο, έχουν είτε εφαρμόσει είτε προτείνει ρυθμιστικά πλαίσια για MCCPs και/ή LCCPs, ένας σημαντικός αριθμός μεγάλων παραγωγών συνεχίζει να υστερεί (van Mourik et al., 2016). Ωστόσο, πρόσφατες ενημερώσεις έδειξαν ότι η Κίνα έχει προθέσεις να περιορίσει την παραγωγή SCCPs στο εγγύς μέλλον (Huang et al., 2017; Al Saify et al., 2021; Hammer et al., 2021a). Η Κίνα και η Ινδία, που είναι οι δύο χώρες που παράγουν τις περισσότερες CPs στον κόσμο, δεν έχουν ακόμη επιβάλει περιορισμούς στην παραγωγή ή τη χρήση ομάδων CPs. Σε αντίθεση με τις SCCPs, οι οποίες έχουν συμπεριληφθεί στον κατάλογο ουσιών της Σύμβασης της Στοκχόλμης από το 2017, οι MCCPs και LCCPs δεν έχουν ακόμη



συμπεριληφθεί. Προτάθηκε από το Ηνωμένο Βασίλειο τον Απρίλιο του 2021 οι MCCPs, οι οποίες έχουν επίπεδα χλωρίωσης μεγαλύτερα από 45% κατά βάρος, να συμπεριληφθούν ως μέρος του καταλόγου των POPs στη Σύμβαση της Στοκχόλμης. Ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων (European Chemicals Agency, ECHA) έχει επίσης συμπεριλάβει τις MCCPs στον κατάλογο υποψήφιων ενώσεων με πολύ μεγάλη ανησυχία (Substances of Very High Concern, SVHC) με σκοπό την επιβολή κριτηρίων άδειας και περιορισμού (ECHA, 2021).

## 2.2. Η πολυπλοκότητα των χλωριωμένων παραφινών

Οι CP είναι εξαιρετικά πολύπλοκα μείγματα που υπερβαίνουν την πολυπλοκότητα των κατηγοριών ουσιών όπως τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (polychlorinated biphenyl, PCB) κατά μία ή δύο τάξεις μεγέθους. Ωστόσο, συγκριτικά λίγα είναι γνωστά για την πραγματική σύνθεση των τεχνικών μειγμάτων CPs, αλλά αυτά τα προϊόντα αναφέρεται συχνά ότι αποτελούνται από χιλιάδες μεμονωμένες ενώσεις (Yuan et al., 2016). Επίσης, από θεωρητικής άποψης, ελάχιστες πληροφορίες έχουν δημοσιευτεί. Ο Tomy et al. (1997) υπολόγισε συνολικά 6304 ισομερή θέσης των SCCPs με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχουν περισσότερα από ένα άτομο Cl σε κάθε άνθρακα και ότι ο αριθμός των υποκαταστατών Cl περιορίζεται σε 5-10. Αργότερα αυτή η λίστα επεκτάθηκε σε όλους τους βαθμούς χλωρίωσης (Tomy, 2010). Ωστόσο, συνήχθη το συμπέρασμα ότι ο αναγραφόμενος συνολικός αριθμός ήταν περίπου κατά μία τάξη μεγέθους πολύ χαμηλός λόγω του αποκλεισμού των αρχικών ατόμων χλωρίου (Tomy, 2010). Ο Shonjania (1999) παρουσίασε μια θεωρητική απαρίθμηση ισομερών χλωροπαραφίνης. Ο υπολογισμός βασίστηκε στο θεώρημα του Pólya (Pólya, 1937), το οποίο είχε προηγουμένως θεωρηθεί έγκυρο για την τοξαφαίνη (Vetter, 1993). Ωστόσο, οι πραγματικοί αριθμοί ισομερών δεν παρουσιάστηκαν σε αυτήν την πολύτιμη προσέγγιση. Στη συνέχεια γίνεται μια περιγραφή της (απλοποιημένης) προσεγγιστικής μέγιστης ποικιλίας CPs σε εξάρτηση με το μήκος της αλυσίδας και συζητούνται οι συνέπειες που προκύπτουν από αυτήν.

Τα αλκάνια στις CPs ακολουθούν τον γενικό τύπο αθροίσματος  $C_nH_{2n+2}$  με  $n = 10-30$ , λαμβάνοντας υπόψη τις SCCPs, MCCPs και LCCPs. Επιπλέον, διαθέτουν δύο πρωτεύοντες άνθρακες (μονάδες " $CH_3-$ ") και  $n-2$  δευτερογενείς άνθρακες (μονάδες " $-CH_2-$ "). Θεωρητικά, οι δύο πρωτογενείς άνθρακες μπορούν να αντικατασταθούν με 0-3 άτομα

χλωρίου που οδηγεί σε τέσσερις παραλλαγές ή  $4^2 = 16$  πιθανούς συνδυασμούς. Συγκεκριμένα, τέσσερις από αυτούς τους συνδυασμούς είναι συμμετρικοί ενώ 12 όχι (βλ. παρακάτω).

Οι δευτερογενείς άνθρακες αλκανίων μπορεί να φέρουν 0, 1 ή 2 υποκαταστάτες χλωρίου που, με την πρώτη ματιά, έχουν ως αποτέλεσμα τρεις παραλλαγές ανά άτομο άνθρακα. Ωστόσο, οι δευτερογενείς άνθρακες είναι χειρόμορφοι, πράγμα που σημαίνει ότι η αντικατάσταση ενός υδρογόνου από ένα άτομο χλωρίου στις περισσότερες περιπτώσεις θα δημιουργήσει ένα στερεόκεντρο. Ως εκ τούτου, τα δύο υδρογόνα σε ένα αλκάνιο πρέπει να υποβάλλονται σε επεξεργασία ανεξάρτητα. Έτσι, καθένα από τα δύο άτομα υδρογόνου στους δευτερογενείς άνθρακες θα εξεταστεί με δύο επιλογές. Στον γενικό τύπο των αλκανίων με  $C_nH_{2n+2}$ , η ποικιλία θα είναι  $2^{2n}$ . Για παράδειγμα, στην περίπτωση του χλωροβουτανίου, οι άνθρακες C2 και C3 ( $n = 2$ ) μπορούν να έχουν  $2^4 = 16$  δομές (Πίνακας 1).

**Πίνακας 1: Πιθανά σχέδια υποκατάστασης σε C2 και C3 χλωριωμένων βουτανίων (Vetter et al., 2022).**

#	1	2a	3a	4b	5b	6c	7d	8	9	10d	11c	12	13	14	15	16
2R	0	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0	1	1	1	0	1
2S	0	0	1	0	0	1	0	0	1	1	0	1	1	0	1	1
3R	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	1	1	0	1	1	1
3S	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	1	1	1

Οι ετικέτες a-d αναφέρονται σε ζεύγη συμμετρικών μοτίβων. Στην περίπτωση διαφορετικών σχεδίων χλωρίωσης στα C1 και C4, είναι ζεύγη εναντιομερών (12 από 16 περιπτώσεις), στην περίπτωση του ίδιου σχεδίου υποκατάστασης στα C1 και C4, είναι μεσομορφές (4 από 16 περιπτώσεις).

Σε συνδυασμό με τους 16 συνδυασμούς στους πρωτογενείς άνθρακες C1 και C4 (βλ. παραπάνω) έχει ως αποτέλεσμα  $16 \times 16 = 256$  μέγιστα δυνατά χλωριωμένα βουτάνια (σημειώστε ότι ο σωστός αριθμός θα ήταν 255, μετά την εξαίρεση του μη χλωριούχου βουτανίου). Ωστόσο, αυτός ο υπολογισμός υπερεκτιμά ελαφρώς τον πραγματικό αριθμό. Δηλαδή, η πραγματική ποικιλία εξαρτάται επιπλέον από το σχέδιο υποκατάστασης τόσο στο C1 όσο και στο C4 στο βουτάνιο. Εάν το μοτίβο στα C1 και C4 είναι διαφορετικό, καθένα από τα 16 χαρακτηριστικά στα C2 και C3 (Πίνακας 1) θα οδηγήσει σε μια νέα ένωση:  $12 \times 16 = 192$  ομοειδείς. Για τα υπόλοιπα τέσσερα μοτίβα με  $C1 = C4$ , τα συμμετρικά θα οδηγήσουν στο ίδιο μόριο και αυτό θα μειώσει τον θεωρητικό αριθμό. Αυτό συμβαίνει όταν και οι τέσσερις θέσεις με έναν υποκαταστάτη χλωρίου αντιστρέφονται: εάν και οι δύο άνθρακες (C1 και C4) αντικατασταθούν με τον ίδιο τρόπο (4 περιπτώσεις, βλέπε

παραπάνω), τα #7 (2R,3R) και #10 (2S, 3S) θα είναι πανομοιότυπα (μεσομορφή) και το #8 (2R,3S) και το #9 (2S,3R) θα παρουσιάζουν ζεύγη εναντιομερών (συγκρίνετε με το τρυγικό οξύ). Ομοίως, τα #6 και #11 είναι πανομοιότυπα και το ίδιο ισχύει για τα #2 και #3, καθώς και τα #4 και #5 (Πίνακας 1). Ωστόσο, ο πραγματικός αριθμός τέτοιων "διπλών μετρήσεων" είναι χαμηλός σε σύγκριση με τον υψηλό συνολικό αριθμό παραλλαγών και η συνάφειά του μειώνεται με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας. Ως εκ τούτου, δεν ελήφθη υπόψη στα ακόλουθα. Ωστόσο, οι περισσότερες μεμονωμένες CPs είναι χειρόμορφες και επομένως υπάρχουν ως ζεύγη εναντιομερών. Στην περίπτωση της τοξαφαίνης ~ 97% των ενώσεων είναι χειρόμορφες (Vetter, 1993).

Άρα, ξεκινώντας με C10-CPs ( $C_{10}H_{22-x}Cl_x$ ), η κατά προσέγγιση μέγιστη ποικιλία (ζεύγη εναντιομερών που υπολογίζονται ως 2) είναι το γινόμενο της ποικιλίας στους πρωτογενείς άνθρακες ( $4^2$ ) και στους δευτερογενείς άνθρακες ( $2^{2n}$ , με  $n = 8$ ):

$$4^2 \times 2^{16} (= 16 \times 65.536) = \mathbf{1.048.576} \text{ ομοειδείς C10-CPs.}$$

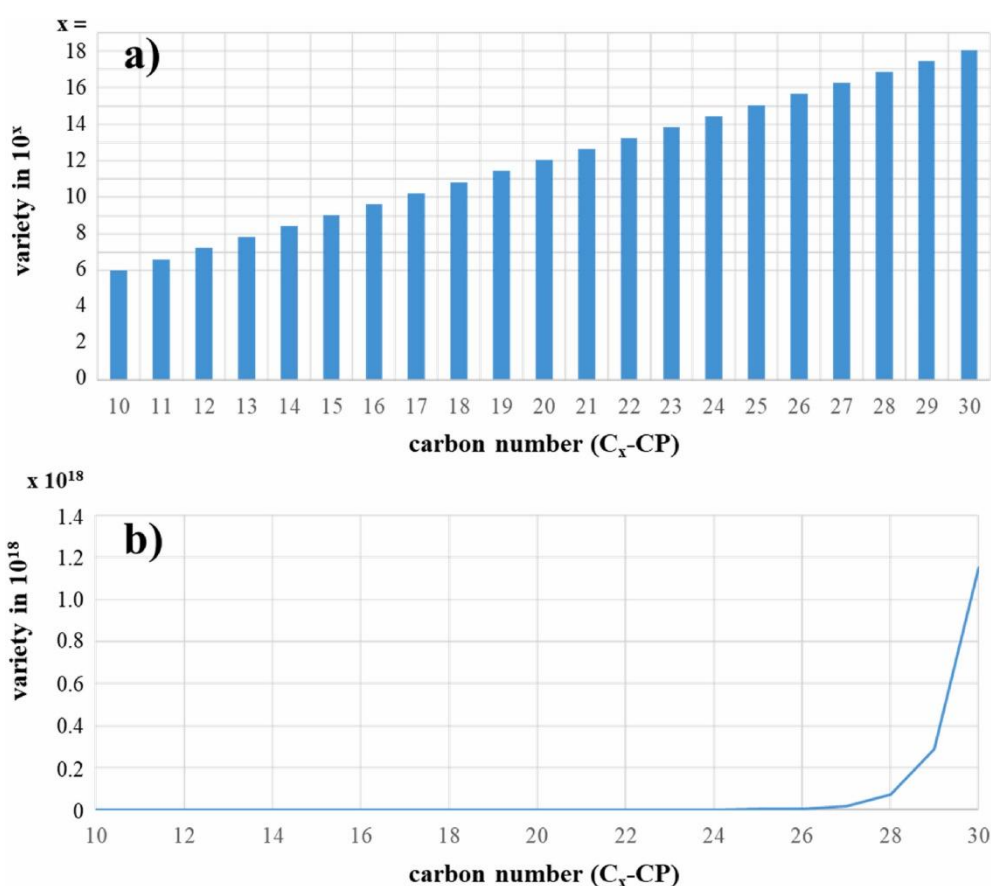
Αν και αυτός ο αριθμός ακούγεται πολύ υψηλός, το πιο σημαντικό σημείο είναι ότι η κατά προσέγγιση μέγιστη ποικιλία αυξάνεται με κάθε πρόσθετο άνθρακα κατά 4. Επομένως, υπάρχουν ήδη  $C_{11}H_{24-x}Cl_x$ :  $4^2 \times 2_{18} = 16 \times 262.144 = \mathbf{4.194.304}$  πιθανές ομοειδείς C11- CPs (Πίνακας 2). Επίσης, κάθε μήκος αλυσίδας που θεωρείται μόνο έχει μεγαλύτερη ποικιλία από όλες τις μικρότερες αλυσίδες μετρημένες μαζί (Πίνακας 2). Για παράδειγμα, η κατά προσέγγιση μέγιστη ποικιλία των SCCPs είναι **89.128.960**, ενώ η κατά προσέγγιση ποικιλία των C14-CPs είναι **268.435.456**, δηλαδή ~ τριπλάσια από όλες τις SCCPs (Πίνακας 2). Τελευταίο αλλά εξίσου σημαντικό, η κατά προσέγγιση μέγιστη ποικιλία MCCPs των **22.817.013.760** είναι ( $4^4 =$ ) 256 φορές υψηλότερη από αυτή των SCCPs (Πίνακας 2).

Σε σύγκριση με αυτό, η κατά προσέγγιση ποικιλία των LCCPs είναι ακατανόητα υψηλή. Για παράδειγμα, οι C30-CPs ανέρχονται σε μια κατά προσέγγιση μέγιστη ποικιλία **1,15292 x 10<sup>18</sup>** (~**1.150.000.000.000.000.000**) (Εικόνα 1). Φυσικά, πολλά από τα δομικά χαρακτηριστικά, π.χ. τρεις υποκαταστάτες χλωρίου στους πρωτογενείς άνθρακες, είναι απίθανο να υπάρχουν σε βιομηχανικά προϊόντα CPs. Ωστόσο, ορισμένες μεμονωμένες CPs με αυτό το δομικό χαρακτηριστικό έχουν εισαχθεί ως πρότυπα CPs μεμονωμένων ενώσεων (Fernandes et al., 2022). Στα βιομηχανικά μείγματα CPs, ο πραγματικός αριθμός των ενώσεων θα είναι πολύ μικρότερος. Ωστόσο, η τεράστια αύξηση της κατά προσέγγιση μέγιστης ποικιλίας με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας (Εικόνα 1β) θα ισχύει και για τα βιομηχανικά μείγματα CPs.

**Πίνακας 2:** Κατά προσέγγιση μέγιστη θεωρητική ποικιλία μεμονωμένων μηκών αλυσίδας από C<sub>10</sub>- έως C<sub>18</sub>-CP (Vetter et al., 2022).

Είδος CP	C <sub>10</sub> -CPs	C <sub>11</sub> -CPs	C <sub>12</sub> -CPs	C <sub>13</sub> -CPs	C <sub>14</sub> -CPs	C <sub>15</sub> -CPs	C <sub>16</sub> -CPs	C <sub>17</sub> -CPs	C <sub>18</sub> -CPs
Ποικιλία	1,04 8,57 6	4,19 4,30 4	16,77 7,216	67,10 8,864	268,4 35,45 6	1,073,7 41,824	4,294,9 67,296	17,179, 869,184	68,719, 476,736
Παράγοντας <sup>a</sup>	1	4	16	64	256	1024	4096	16,384	65,536
Άθροισμα SCCPs: 89,128,960					Άθροισμα MCCPs: 22,817,013,760				

<sup>a</sup>ποικιλία σε σχέση με C<sub>10</sub>-CPs = 1.

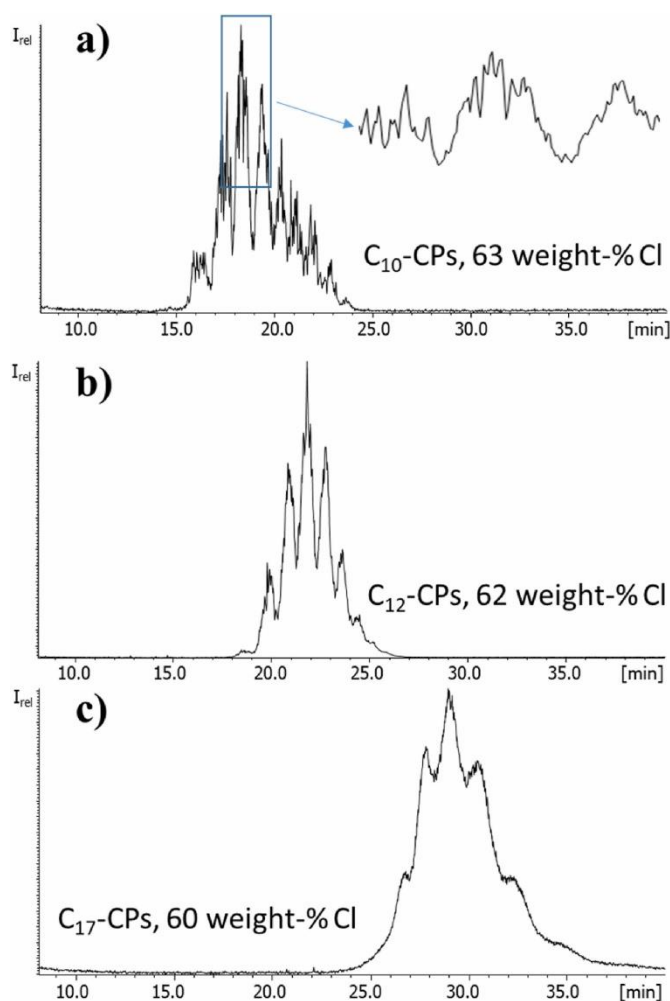


**Εικόνα 1:** Κατά προσέγγιση μέγιστη ποικιλία μηκών μονής αλυσίδας CP σε (α) λογαριθμική και (β) γραμμική βάση (Vetter et al., 2022).

Για παράδειγμα, εάν επιτρέπεται μόνο ένα άτομο Cl ανά άνθρακα, η ποικιλία των C<sub>30</sub>-CPs θα είναι ήδη  $2^{30} = 1.073.742.000$  (ένα δισεκατομμύριο) σε σύγκριση με  $2^{10} = 1024$  για C<sub>10</sub>-CPs που υπολογίζονται με την ίδια προϋπόθεση. Είναι αυτονόητο ότι οι προσπάθειες σύνθεσης ενός σημαντικού αριθμού μεμονωμένων LCCPs θα είναι αδύνατες. Ομοίως, η ποικιλία των C<sub>13</sub>-CPs θα ήταν  $2^{13} = 8192$  και το άθροισμα των SCCPs = 15.360. Ο αριθμός των SCCPs που μπορούν να διαχωριστούν σε μια μη χειρόμορφη στήλη αναφέρθηκε από

τον Tomy (2010) ότι είναι 4200 (που συμβολίζονται ως συνταγματικά ισομερή με μέγιστο 1 Cl/άτομο άνθρακα).

Όπως αναφέρθηκε ήδη, η πολυπλοκότητα μεμονωμένων βιομηχανικών μιγμάτων CPs είναι σημαντικά μικρότερη από την κατά προσέγγιση θεωρητική ποικιλία που παρατίθεται στον Πίνακα 2. Αφενός, αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ορισμένα πρότυπα υποκατάστασης δεν βρέθηκαν σχεδόν καθόλου και ότι ορισμένες θέσεις είναι κατά προτίμηση χλωριωμένες (Yuan et al., 2020). Από την άλλη πλευρά, όταν χλωριωθεί σε δεδομένο βάρος-% Cl, το αντίστοιχο μείγμα δεν έχει όλους τους βαθμούς χλωρίωσης. Στη συνέχεια περιγράφεται μια προσέγγιση που βασίζεται στη γνώση της τοξαφαίνης, όπως παρουσιάζεται από τους (Vetter et al., 2022). Η τοξαφαίνη αποτελείται από C<sub>10</sub>-υδρογονάνθρακες και τα εξελιγμένα αναλυτικά πρωτόκολλα οδήγησαν σε μια ποικιλία τουλάχιστον 670 ενώσεων στο μείγμα. Σε σύγκριση με αυτό, υπάρχουν θεωρητικά 16.640 (512 μη χειρόμορφα έναντι 16.128 ζεύγη εναντιομερών) χλωροβορνάνια που μπορούν να διαχωριστούν σε μια μη χειρόμορφη στήλη αέριας χρωματογραφίας (gas chromatography, GC). Έτσι, μόνο το ~4% του θεωρητικού αριθμού χλωροβορνανίων υπάρχει σε τεχνικά μείγματα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ένα μερίδιο χλωριωμένων βορενίων, καμφαινών και διυδροκαμφενίων βρίσκεται επίσης στην τοξαφαίνη και ότι οι βιομηχανικές CPs περιέχουν λιγότερο από 50% υποκαταστάτες χλωρίου (όπου η ποικιλία είναι μεγαλύτερη), ένας λογικός αριθμός θα μπορούσε να είναι ~0,1% της θεωρητικής ποικιλίας. Για C<sub>10</sub>-CPs (Πίνακας 2), ο συνολικός αριθμός ενώσεων που μπορούν να διαχωριστούν σε μια μη χειρόμορφη στήλη θα είναι ~500.000 (μετρώντας ζεύγη εναντιομερών ως ένα και ~3% μη χειρόμορφες ενώσεις). Ως εκ τούτου, ένας εύλογος αριθμός C<sub>10</sub>-CPs σε ένα βιομηχανικό προϊόν SCCPs θα μπορούσε να είναι ~ 500. Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω, κάθε πρόσθετος άνθρακας θα αυξήσει τον αναμενόμενο αριθμό σε ένα μείγμα κατά ένα συντελεστή τεσσάρων, δηλαδή ~2000C<sub>11</sub>-CPs, ~8000C<sub>12</sub>-CPs και ~32,000C<sub>13</sub>-CPs. Ως εκ τούτου, υπάρχει μεγάλη διαφορά στον δυνητικό αριθμό των CPs εάν οι C<sub>10</sub>-CP ή οι C<sub>13</sub>-CPs είναι κυρίαρχες στα μείγματα SCCPs, επειδή το μήκος της κυρίαρχης αλυσίδας θα έχει μεγαλύτερη ποικιλία από τα άλλα.

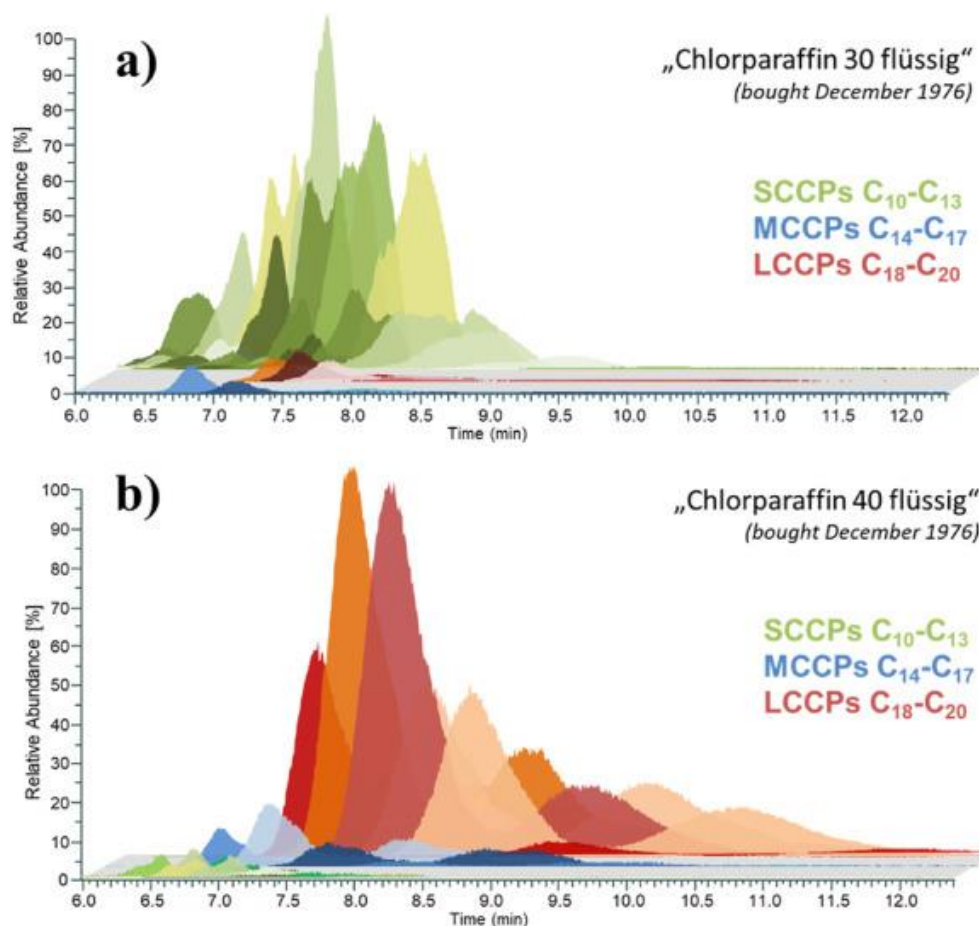


Εικόνα 2: GC/ECNI-MS χρωματογράμματα πλήρους σάρωσης μιγμάτων CPs μονής αλυσίδας με (α)  $C_{10}$ -CPs με μεγεθυμένο ένθετο, (β)  $C_{12}$ -CPs και (γ)  $C_{17}$ -CPs. Όλες οι παράμετροι είναι σύμφωνα με τους Sprengel & Vetter (2019).

Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτή η αύξηση του αριθμού ομοειδών σε τεχνικά προϊόντα μπορεί να φανεί με μια πιο προσεκτική ματιά στα μείγματα CPs μονής αλυσίδας (Εικόνα 2). Στις  $C_{10}$ -CPs, το μοτίβο ομοειδών μοιάζει αρκετά με το τοξαφαίνιο με πολλές κοιλάδες μεταξύ μεμονωμένων κορυφών που χωρίζονται σε "κορυφές" (Εικόνα 2α). Στις  $C_{12}$ -CPs, ειδικά οι «κορυφές» στις κορυφές έχουν σχεδόν εξαφανιστεί (Εικόνα 2β), και στις  $C_{17}$ -CPs, σχεδόν καμία ανάλυση «αιχμής» δεν μπορεί να παρατηρηθεί (Εικόνα 2γ). Αυτό το φαινόμενο μπορεί επίσης να φανεί στα χρωματογραφήματα GC/HRMS δύο τεχνικών προϊόντων (Εικόνα 3α και β). Αυτή η φαινομενική απώλεια στην ανάλυση κορυφής θα αυξηθεί με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας. Για παράδειγμα, ο αριθμός των CPs που υπάρχουν σε ένα μείγμα MCCPs θα μπορούσε να είναι ~1.000.000 ενώσεις και αυτός των LCCPs μπορεί να υπερβαίνει τις 10.000.000 μεμονωμένες ενώσεις. Υποθέτοντας εύρος έκλουσης 10 min = 600 s και εύρος κορυφής 6 s, 100 ενώσεις θα μπορούσαν να διαχωριστούν σε μια ιδανική



περίπτωση. Για C<sub>10</sub>-CPs, C<sub>11</sub>-CPs, C<sub>12</sub>-CPs και C<sub>13</sub>-CPs, αυτό θα σήμαινε ότι κάθε κορυφή μπορεί να αποτελείται από 5, 20, 80, 320 ενώσεις (κατά μέσο όρο), αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα διαφορετικά βιομηχανικά μείγματα CPs συμβάλλουν στη ρύπανση των περιβαλλοντικών δειγμάτων με CPs, είναι εξαιρετικά δύσκολο να εντοπιστούν αλλαγές στο πρότυπο CPs λόγω του μεταβολισμού.



Εικόνα 3: Χρωματογράμματα GC-ECNI-Orbitrap-HRMS των προϊόντων Hoechst AG Δεκεμβρίου 1976 (Frankfurt am Main, Γερμανία) α) «Chlorparaffin 30 flüssig» και (β) «Chlorparaffin 40 flüssig». Η σειρά των ιχνών μάζας της ομάδας CP άλλαξε σε αυτό το σχήμα για να γίνουν ορατές οι MCCPs και οι LCCPs. Οι πειραματικές παράμετροι είναι σύμφωνα με τους Krätschmer et al. (2019).

### 3. Οι χλωριωμένες παραφίνες στο περιβάλλον

Στην περίπτωση των PCBs (1,5 εκατομμύριο τόνοι συνολικής παραγωγής), περίπου 200.000 έως 400.000 τόνοι υπολογίζεται ότι εισήλθαν στο περιβάλλον, που είναι περίπου 10–25% της συνολικής παραγωγής (Grimm et al., 2015). Λαμβάνοντας υπόψη μια εκτιμώμενη παγκόσμια συνολική παραγωγή CPs ~ 20 εκατομμυρίων τόνων έως το 2021 (συντηρητική προέκταση από τα ελάχιστα δεδομένα του 2013 σύμφωνα με τους Glüge et al. (2016), περίπου 2–4 εκατομμύρια τόνοι CPs ενδέχεται τελικά να εισέλθουν στο περιβάλλον. Αυτή η ποσότητα είναι στο εύρος του DDT (τα χλωροπαρασιτοκτόνα εισέρχονται στη συντριπτική πλειοψηφία τους στο περιβάλλον). Τα τρέχοντα δεδομένα μόλυνσης στο μητρικό γάλα επιβεβαιώνουν ότι οι CPs κατατάσσονται ήδη στο νούμερο 2 μετά το DDT στο ανθρώπινο γάλα στις περισσότερες χώρες παγκοσμίως (Krätschmer et al., 2021), χωρίς να γνωρίζουμε πραγματικά τι συνέπειες που μπορεί να έχει αυτό για το νεογέννητο.

Προφανώς, η απαγόρευση των SCCPs έχει προκαλέσει μια στροφή προς την παραγωγή MCCPs και η εύρεση κρίσιμων δεδομένων για αυτήν την κατηγορία ουσιών (Zellmer et al., 2020) μπορεί να προκαλέσουν στροφή προς LCCPs, των οποίων η ασφάλεια αμφισβητείται επίσης (Sprengel et al., 2021). Ωστόσο, άλλοι υποψήφιοι όπως τα σουλφονωμένα CP είναι ήδη σε θέση να προσπεράσουν. Υπό το φως αυτών των εξελίξεων, παραμένει το ερώτημα εάν είναι σκόπιμο να δοθεί άδεια για τη χρήση χημικών ουσιών μεγάλου όγκου παραγωγής, εφόσον οι περιβαλλοντικές τους ιδιότητες δεν είναι ευνοϊκές και χωρίς την ύπαρξη αποδεκτών αναλυτικών μεθόδων για την παρακολούθηση της τύχης τους.

#### 3.1. Οι SCCPs στο περιβάλλον

##### 3.1.1. Αέρας

Το γεγονός ότι η ρύπανση από SCCPs ανακαλύφθηκε ότι είναι διάχυτη σε μια ποικιλία περιβαλλοντικών μητρών είχε ως αποτέλεσμα να δοθεί σημαντική προσοχή σε αυτήν. Έχει αποδειχθεί ότι οι SCCPs βρίσκονται συχνά σε δείγματα αέρα από την Κίνα. Αυτό είναι συνέπεια της ευρείας παραγωγής και χρήσης των SCCPs (Zhang et al., 2017). Σύμφωνα με την έρευνα των Cao et al. (2019) οι γεωμετρικές μέσες συγκεντρώσεις ορισμένων χημικών ενώσεων (SCCPs) σε σκόνες που συλλέγονται από πλαστικές πίστες (5429 μg/g) και γήπεδα μπάσκετ (5139 μg/g) στο Πεκίνο το 2015 βρέθηκαν να είναι πολύ υψηλότερες από τις



συγκεντρώσεις που βρέθηκαν στη σκόνη που συλλέγεται από πλαστικά γήπεδα τένις, γήπεδα μπάντμιντον και συνθετικό γρασίδι. Η συγκέντρωση SCCPs ως συστατικό των δειγμάτων PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> και PM<sub>1.0</sub> εσωτερικού χώρου που συλλέχθηκαν στο Πεκίνο, Κίνα, το 2016 κυμαινόταν από 38,3 έως 87,7 (μέσος όρος: 61,1), 16,8–49,4 (μέσος όρος: 31,4) και 6,4–32,5 (μέσος όρος: 20,7) ng/m<sup>3</sup>, αντίστοιχα. Αυτές οι συγκεντρώσεις ήταν μεγαλύτερες από αυτές που βρέθηκαν σε δείγματα εξωτερικού χώρου (Huang et al., 2017b). Οι Zhang et al. (2017) διαπίστωσαν ότι οι συγκεντρώσεις των SCCPs στη σκόνη και τον αέρα εσωτερικών χώρων που συλλέχθηκαν από το Πεκίνο της Κίνας το 2016 ήταν 82 χιλιοστόγραμμα ανά γραμμάριο και 80 νανογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τους Shi et al. (2017), οι ποσότητες θειούχων ενώσεων (SCCPs) σε μετρήσεις σκόνης από κινεζικό εμπορικό κέντρο και σε σκόνες φίλτρων κεντρικού κλιματιστικού από ένα νέο κινεζικό εμπορικό κέντρο βρέθηκαν να κυμαίνονται μεταξύ 6,0 και 361,4 μg/g και 114,7 έως 707,0 μg/g, αντίστοιχα. Και οι δύο αυτές δειγματοληψίες διεξήχθησαν στο Dalian το έτος 2015. Μεταξύ των ετών 2016 και 2017, SCCPs βρέθηκαν στον αστικό αέρα του Dalian της Κίνας, πιο συχνά στην αέρια φάση, με εξαίρεση τους χειμερινούς μήνες (Wang et al., 2019). Διαπιστώθηκε ότι η συνολική συγκέντρωση SCCPs σε δείγματα αέρα που ελήφθησαν στο Dalian της Κίνας κυμαινόταν από 15,12 έως 66,44 (μέσος όρος: 30,26) ng/m<sup>3</sup> το έτος 2010, ενώ κυμαινόταν από 65,30 έως 91,00 (μέσος όρος: 78,15) ng/m<sup>3</sup> το έτος 2016 (Zhu et al., 2017). Αυτό δείχνει ότι το επίπεδο ρύπανσης από SCCPs ήταν σημαντικά υψηλότερο το 2016 σε σύγκριση με το έτος 2010.

Οι μέσες συγκεντρώσεις SCCPs σε δείγματα σκόνης από εργαστήρια ανακύκλωσης ηλεκτρονικών απορριμμάτων, τοπικές κατοικίες, εξωτερικές επιφάνειες δρόμων και σπίτια ελέγχου, που συλλέχθηκαν μεταξύ 2016 και 2017 σε ένα μεγάλο βιομηχανικό πάρκο ανακύκλωσης ηλεκτρονικών αποβλήτων στη νότια Κίνα, ήταν εντός της περιοχής 246–19.900 (μέσος όρος: 5600) μg/g, 34,5–2030 (μέσος όρος: 580) μg/g, 32,4–982 (μέσος όρος: 501) μg/g και 27,8–173 (μέσος όρος: 59) μg/g, αντίστοιχα, με μέγιστη τιμή 19.900 μg/g, η υψηλότερη καταγεγραμμένη συγκέντρωση σκόνης SCCPs από όλα τα δημοσιευμένα δεδομένα μέχρι σήμερα (Chen et al., 2018). Οι συγκεντρώσεις SCCPs στα σωματίδια εσωτερικού χώρου που συλλέχθηκαν από το Δέλτα του ποταμού Pearl στην Κίνα το 2017 (Zhuo et al., 2019) και από το Harbin στην Κίνα το 2013 (Liu et al., 2017) κυμαίνονταν από 3,3 έως 43,2 (μέση τιμή: 13,4 ng)/m<sup>3</sup> και από 10,1 έως 173,0 (μέσος όρος: 53,6) μg/g, αντίστοιχα.

Οι συγκεντρώσεις αυτές βρέθηκαν να είναι σημαντικά υψηλότερες από τον συνολικό μέσο όρο. Οι συγκεντρώσεις SCCPs σε δείγματα αέρα που ελήφθησαν από την επαρχία Shandong της Κίνας το 2016 ήταν πολύ υψηλότερες από εκείνες που βρέθηκαν σε δείγματα αέρα που ελήφθησαν εκτός της μονάδας παραγωγής CPs, οι οποίες κυμαίνονταν από 91 έως 333 ng/m<sup>3</sup> (Wang et al., 2018b). Οι συγκεντρώσεις SCCPs στα δείγματα αέρα βρέθηκαν μεταξύ 129 και 1442 ng/m<sup>3</sup>. Βρέθηκαν SCCPs σε κάθε δείγμα PM<sub>2,5</sub> που ελήφθη από το Jinan της Κίνας το έτος 2016. Οι συνολικές συγκεντρώσεις των SCCPs κυμαίνονταν από 9,80 έως 105 (μέσος όρος: 38,7) ng/m<sup>3</sup>, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να ανιχνεύονται κατά τη χειμερινούς μήνες και τις χαμηλότερες να εντοπίζονται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες (Li et al., 2019).

Το όρος Shergyla και η Lhasa, που βρίσκονται και τα δύο στο Θιβετιανό Οροπέδιο στην Κίνα, είχαν συνολικά επίπεδα SCCPs που κυμαίνονταν από 130 έως 1300 pg/m<sup>3</sup> και 1100 έως 14.440 pg/m<sup>3</sup>, αντίστοιχα. Σημειώθηκε ότι οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις SCCPs ήταν σημαντικά υψηλότερες από το 2013 έως το 2015 σε σύγκριση με το 2012, ωστόσο η διαφορά δεν ήταν στατιστικά σημαντική (Wu et al., 2017). Μέσα στο περιβάλλον ολόκληρου του πλανήτη, έχει ανακαλυφθεί ότι οι SCCPs υπάρχουν παντού, όχι μόνο στην Κίνα. Οι μέσες συγκεντρώσεις ενώσεων που περιέχουν θείο (SCCPs) στα δείγματα αέρα που συλλέχθηκαν από νορβηγικά νοικοκυριά το 2012 (Sakhi et al., 2019), στη σκόνη που συλλέχτηκε από канаδικά σπίτια μεταξύ 2007 και 2010 (Shang et al., 2019), και στη σκόνη που συλλέχτηκε από εσωτερικούς χώρους της Αυστραλίας το 2015 (He et al., 2019) ήταν 128 νανογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο (ng/m<sup>3</sup>), 6,2 και 9,6 (μg/g), αντίστοιχα.

Το εύρος των συγκεντρώσεων SCCPs στον αέρα από τη Ζυρίχη της Ελβετίας ήταν από 1,8 έως 17 ng/m<sup>3</sup> την άνοιξη του 2011 και από 1,1 έως 42 ng/m<sup>3</sup> την άνοιξη του 2013. Οι διάμεσοι για αυτές τις συγκεντρώσεις ήταν 4,3 και 2,7 ng/m<sup>3</sup>, αντίστοιχα. Ειδικότερα, οι συγκεντρώσεις των ενώσεων που περιέχουν θείο (SCCPs) στην ατμόσφαιρα της Ιαπωνίας (μέσος όρος: 2,26 ng/m<sup>3</sup>) και της Νότιας Κορέας (μέσος όρος: 2,06 ng/m<sup>3</sup>) ήταν σημαντικά χαμηλότερες από εκείνες στην Κίνα το 2008 (μέσος όρος: 137 ng/m<sup>3</sup>), γεγονός που υποδηλώνει ότι το επίπεδο ρύπανσης από SCCPs στην Κίνα ήταν σημαντικά υψηλότερο από αυτό αυτών των γειτονικών χωρών. Οι συγκεντρώσεις SCCPs στην ατμόσφαιρα περιβάλλοντος της Μελβούρνης, Αυστραλία, το 2013–14 κυμαίνονταν από 28,4 ng/m<sup>3</sup> το καλοκαίρι έως 1,8 ng/m<sup>3</sup> τον χειμώνα. Αυτές οι συγκεντρώσεις ήταν συγκρίσιμες με εκείνες που αναφέρθηκαν σε πόλεις της Ιαπωνίας, της Νότιας Κορέας και του Ηνωμένου Βασιλείου, αν και ήταν χαμηλότερες από αυτές που παρατηρήθηκαν στην Κίνα (Gillett et

al., 2017). Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα συνολικά επίπεδα αέρα των SCCPs στην Ανταρκτική το 2012 κυμαίνονταν από 9,6 έως 20,8 (μέση τιμή: 14,9 pg/m<sup>3</sup>), γεγονός που δείχνει ότι οι SCCPs έχουν την ικανότητα να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις (Ma et al., 2014).

### 3.1.2. Νερό

Υπάρχει επίσης μια ευρεία παρουσία SCCPs σε υδάτινα συστήματα σε όλο τον κόσμο. Οι μέσες συγκεντρώσεις ημιαγώγιμων ενώσεων (SCCPs) στο νερό του ποταμού που συλλέχθηκε από τη Σαγκάη της Κίνας το έτος 2016 (Wang et al., 2018) και στις εισροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων που συλλέχθηκαν από τη Βαρκελώνη, Ισπανία, το έτος 2014 (Rubiola et al., 2018) ήταν 0,278 και 0,5 μg/L, αντίστοιχα. Αυτό υποδηλώνει ότι πρέπει να ανησυχούμε για τον αντίκτυπο που έχει ο τρόπος μεταφοράς στη συσσώρευση SCCPs. Το 2014, το συνολικό εύρος συγκέντρωσης SCCPs σε επιφανειακά ιζήματα και δίθυρα στη θάλασσα Bohai της Κίνας ήταν 97,4–1756,7 ng/g dw και 476,4–3269,5 ng/g dw, αντίστοιχα (Ma et al., 2014). Αυτό σημαίνει ότι το εύρος των συγκεντρώσεων ήταν σημαντικό. Μελέτες που σχετίζονται με το θέμα έχουν δείξει ότι στις εκβολές του ποταμού Pearl, που βρίσκεται στη Νότια Κίνα, τα εύρη συγκέντρωσης για SCCPs στο θαλασσινό νερό και τα ιζήματα το 2019 ήταν 180 έως 460 ng/L και 180 έως 620 ng/g dw, αντίστοιχα (Huang et al., 2019).

### 3.1.3 Έδαφος

Επιπλέον, τα εδάφη επηρεάζονται από τη ρύπανση που προκαλείται από SCCPs. Οι SCCPs που βρέθηκαν σε εδάφη ορυζώνων που συλλέχθηκαν από περιοχή αποξήλωσης ηλεκτρονικών αποβλήτων στην Κίνα μεταξύ 2008 και 2010 κυμαίνονταν από 30,4 έως 530 ng/g dw, με μέση τιμή 80,2 ng/g dw (Yuan et al., 2017a). Αυτή η τιμή είναι συγκρίσιμη με τις SCCPs που βρέθηκαν σε ορυζώνα από την κινεζική λεκάνη του ποταμού Liaohe το 2010 (61,5–171,1 ng/g dw). Οι συγκεντρώσεις SCCPs στα εδάφη που συλλέχθηκαν από το δέλτα του ποταμού Pearl της Νότιας Κίνας μεταξύ 2009 και 2010 κυμαίνονταν από 1,9 έως 236 ng/g dw, με μέσο όρο 18,3 ng/g dw. Και τα δύο αυτά δείγματα ελήφθησαν από την ίδια τοποθεσία. Το 2009, οι συγκεντρώσεις SCCPs σε επιφανειακά εδάφη από το Guangzhou της Κίνας κυμαίνονταν από 1,45 έως 25,5 νανογραμμάρια ανά γραμμάριο dw), με μέσο όρο 10,3 ng/g dw. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις από το Chengdu το 2010 κυμαίνονταν από 0,218

έως 3,26 νανογραμμάρια ανά γραμμάριο dw, με μέσο όρο 1,43 νανογραμμάρια ανά γραμμάριο dw (Huang et al., 2016).

Σύμφωνα με τη μελέτη των Wang et al. (2018), οι ποσότητες SCCPs σε δείγματα εδάφους που ελήφθησαν από εντός και εκτός ενός κινεζικού εργοστασίου παραγωγής CPs το 2016 κυμαίνονταν από 28 έως 554  $\mu\text{g/g}$  και 102 έως 441  $\mu\text{g/g}$ , αντίστοιχα. Σύμφωνα με τους Yuan et al. (2017), οι συγκεντρώσεις SCCPs σε επιφανειακά εδάφη από γεωργικά χωράφια σε ολόκληρη την Κίνα το 2016 κυμαίνονταν από 39 έως 1609  $\text{ng/g}$ . Το 2017, ελήφθησαν δείγματα εδάφους από την Taizhou της Κίνας και οι ποσότητες των SCCPs σε αυτά τα δείγματα κυμαίνονταν από 68,5 έως  $2,2 \cdot 10^5 \text{ ng/g dw}$ , όπως αναφέρεται από τους Xu et al. (2019).

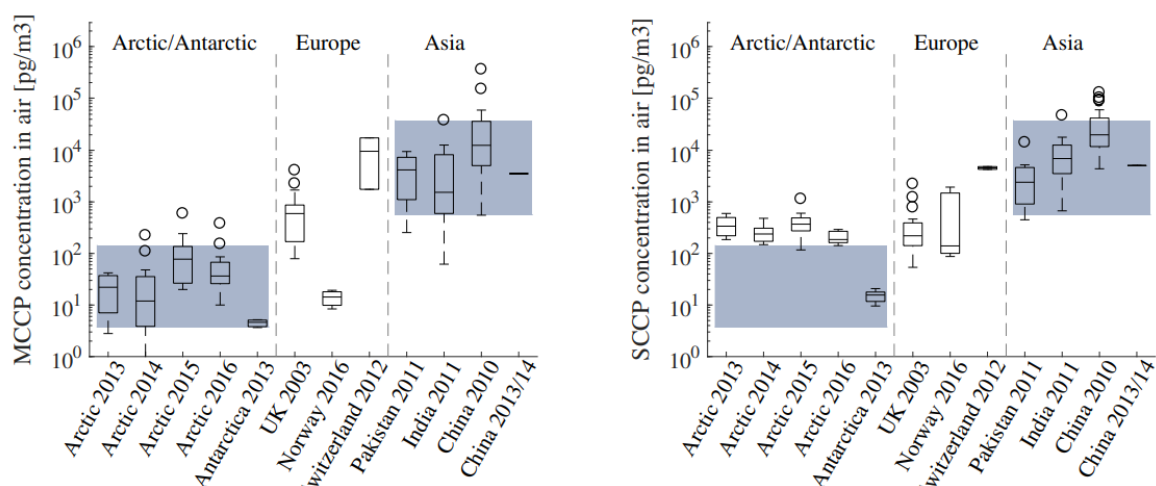
Σύμφωνα με την έρευνα του 2019 των Zhao et al., οι συγκεντρώσεις SCCPs στα παράκτια εδάφη της χερσονήσου Shandong στην Κίνα κυμαίνονταν από 50,06 έως 266,3  $\text{ng/g dw}$  το 2017. Η μέση τιμή ήταν 93,97. Βρέθηκαν επίσης SCCPs σε δείγματα εδάφους που ελήφθησαν από τη Νορβηγία και το Ηνωμένο Βασίλειο το έτος 2008, με συγκεντρώσεις  $24 \pm 72 \text{ ng/g}$  οργανικής ύλης του εδάφους (Halse et al., 2017). Σύμφωνα με τους Bogdal et al. (2017), οι συγκεντρώσεις των SCCPs στο έδαφος στην Ελβετία μειώθηκαν από το 1994 έως το 2014, παρουσιάζοντας πτώση από 3,0  $\text{ng/g}$  σε 35  $\text{ng/g}$ . Αυτή η μείωση είναι ενδεικτική των καλών επιπτώσεων που προέκυψαν από τη μείωση της παραγωγής SCCPs στην Ευρώπη και την αυξανόμενη αυστηρότητα των ρυθμίσεων. Οι ερευνητές Li et al. (2017) βρήκαν ότι SCCPs βρέθηκαν σε δείγματα εδάφους που ελήφθησαν από την περιοχή της Αρκτικής κατά τα έτη 2011 και 2012, με συγκεντρώσεις  $7,1 \pm 0,7 \text{ ng/g}$  ξηρού βάρους.

## 3.2. Οι MCCPs στο περιβάλλον

### 3.2.1. Αέρας

Οι συγκεντρώσεις MCCPs στον αέρα (στη φάση ατμού και σωματιδίων) έχουν μετρηθεί στην Αρκτική, την Ανταρκτική, την Ευρώπη και την Ασία (Εικόνα 4). Ωστόσο, απαιτούνται επίσης μετρήσεις από άλλες περιοχές του κόσμου όπως η Βόρεια ή Νότια Αμερική, η Αφρική ή η Αυστραλία για να έχουμε μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της παγκόσμιας κατανομής των MCCPs στον αέρα. Οι αναφερόμενες συγκεντρώσεις MCCPs στον αέρα είναι χαμηλότερες στην Αρκτική και την Ανταρκτική (4-140  $\text{pg/m}^3$ ), ενώ η υψηλότερη συγκέντρωση παρατηρείται στην Ασία (600-36 500  $\text{pg/m}^3$ ). Οι ανώτατες συγκεντρώσεις κορυφής μετρήθηκαν στην Κίνα (Wang et al., 2013) με έως και 360.000  $\text{pg/m}^3$ . Οι

συγκεντρώσεις MCCPs στον αέρα που μετρήθηκαν στην Ασία και την Ευρώπη είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις συγκεντρώσεις SCCPs που μετρήθηκαν στις ίδιες τοποθεσίες και χρονικά σημεία (Εικόνα 4). Οι συγκεντρώσεις MCCPs στον αέρα στην Αρκτική είναι, ωστόσο, περίπου από μία τάξη μεγέθους χαμηλότερες από τις συγκεντρώσεις SCCPs. 89-92 Αυτό δείχνει ένα ελαφρώς χαμηλότερο δυναμικό ατμοσφαιρικής μεταφοράς μεγάλης εμβέλειας των MCCPs σε σύγκριση με τις SCCPs. Ωστόσο, τα δεδομένα από την Αρκτική 89–92 πρέπει να θεωρηθούν ημιποσοτικά, καθώς η συμβολή της πιθανής μόλυνσης κατά τη δειγματοληψία και τις αναλύσεις δεν έχει επικυρωθεί πλήρως και τα επίπεδα τυφλού σε ορισμένα δείγματα ήταν αρκετά υψηλά. 92 Επίσης, έχουν μετρηθεί μόνο οι συγγενείς C14 και C15-CPs. Έτσι, τα τελικά συμπεράσματα σχετικά με το δυναμικό ατμοσφαιρικής μεταφοράς μεγάλης εμβέλειας θα είναι δυνατό να εξαχθούν μόνο εάν υπάρχουν ποιοτικά καλύτερα δεδομένα.

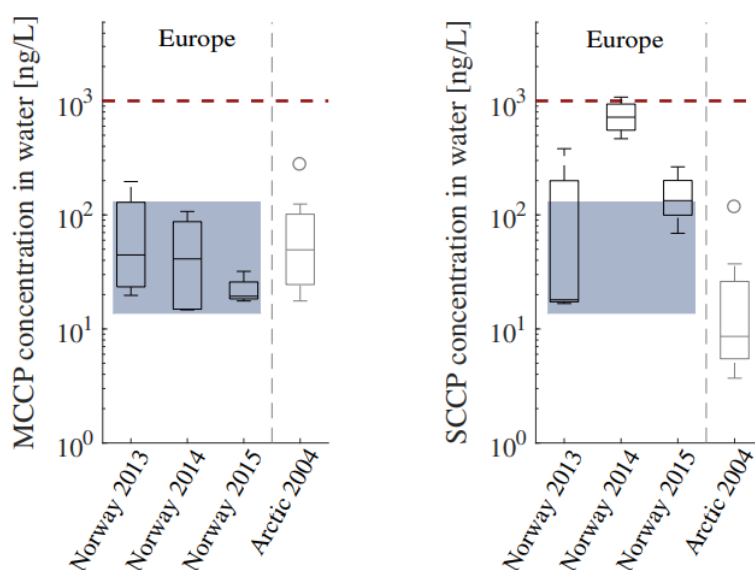


**Εικόνα 4:** Συγκεντρώσεις MCCP και SCCP στον αέρα. Τα μπλε ορθογώνια υποδεικνύουν το εύρος συκέντρωσης MCCP στις συγκεκριμένες περιοχές. Τα δεδομένα από την Αρκτική είναι ημιποσοτικά (Glüge et al., 2018).

### 3.2.2. Νερό

Οι συγκεντρώσεις MCCPs σε υδάτινα σώματα που δεν είναι άμεσα μολυσμένα από σημειακή πηγή (τοποθεσίες φόντου) είναι διαθέσιμες μόνο για τη λίμνη Οντάριο, Καναδάς (Houde et al., 2008) και για τα όμβρια ύδατα στο Όσλο της Νορβηγίας (Ruus et al., 2014; 2018; Grung et al., 2021) (Εικόνα 5). Ωστόσο, οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις MCCPs στη λίμνη Οντάριο πραγματοποιήθηκαν με φιλτραρισμένο νερό και δεν είναι αντιπροσωπευτικές καθώς οι MCCPs συνδέονται επίσης με σωματίδια. Οι συγκεντρώσεις MCCPs που μετρήθηκαν στα όμβρια ύδατα στο Όσλο ήταν στην περιοχή από 15 έως 130

ng/L νερού και, επομένως, ελαφρώς χαμηλότερες από τις συγκεντρώσεις SCCPs στις ίδιες τοποθεσίες και χρονικά σημεία (Εικόνα 5). Μια μελέτη ανέφερε επίσης συγκεντρώσεις MCCPs σε ένα υδάτινο σώμα κοντά σε μια τοπική πηγή στην καναδική Αρκτική. Οι συγκεντρώσεις MCCPs κυμαίνονταν μεταξύ 24,5 και 102 ng/L και ήταν πέντε φορές υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις SCCPs από την ίδια θέση. Οι συγκεντρώσεις και από τις δύο μελέτες ήταν κατά μία τάξη μεγέθους χαμηλότερες από την αναφερόμενη προβλεπόμενη συγκέντρωση χωρίς επίδραση (predicted no-effect concentration, PNEC) για MCCPs στο νερό (1000 ng/L). Ωστόσο, οι μελέτες δεν είναι αντιπροσωπευτικές για άλλες περιοχές και δεδομένου ότι οι MCCPs απορρίπτονται ευρέως σε υδάτινα σώματα μετά τη χρήση τους ως υγρά κοπής σε εφαρμογές επεξεργασίας μετάλλων, χρειάζονται επείγοντως άλλες μετρήσεις των συγκεντρώσεων MCCPs στο νερό. Το πιο σημαντικό θα ήταν να γίνουν μετρήσεις κοντά σε βιομηχανικές τοποθεσίες για να διαπιστωθεί εάν οι MCCPs αποτελούν κίνδυνο για τους υδρόβιους οργανισμούς κοντά σε αυτές τις τοποθεσίες (Glüge et al., 2018).



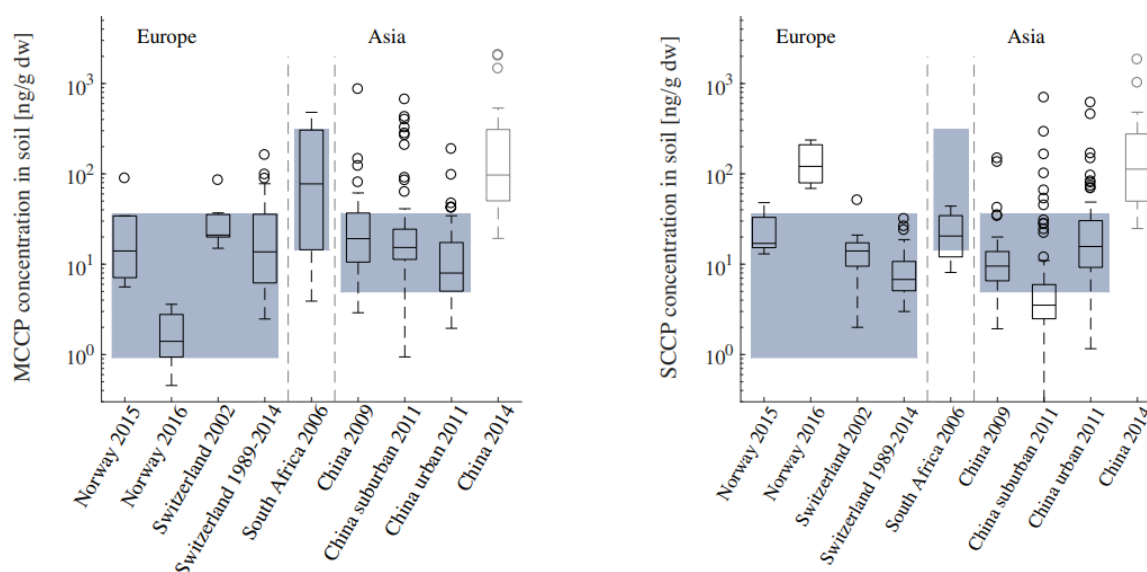
Εικόνα 5: Συγκεντρώσεις MCCPs και SCCPs σε επιφανειακά ύδατα. Τα μπλε ορθογώνια υποδεικνύουν τις περιοχές συγκέντρωσης MCCPs στις τοποθεσίες φόντου. Το διάγραμμα πλαισίου με γκρι χρώμα αντιπροσωπεύει μια τοποθεσία κοντά σε μια τοπική πηγή. Οι οριζόντιες διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τις PNEC για MCCPs και SCCPs, αντίστοιχα (Glüge et al., 2018).

### 3.2.3 Έδαφος

Οι συγκεντρώσεις MCCPs στο έδαφος είναι διαθέσιμες για την Ευρώπη, τη Νότια Αφρική και την Κίνα (Εικόνα 6). Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις δεν δείχνουν μεγάλες διαφορές



μεταξύ των περιοχών, ιδιαίτερα όταν συγκρίνονται με τα εύρη που παρατηρούνται στον αέρα. Οι μετρημένες συγκεντρώσεις MCCPs σε θέσεις φόντου κυμαίνονται μεταξύ 1 και 37 ng/g dw στην Ευρώπη και την Κίνα και μεταξύ 15 και 305 ng/g dw στη Νότια Αφρική. Οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις MCCPs που προέρχονται από τοποθεσίες κοντά σε μονάδα παραγωγής CPs στην Κίνα (Xu et al., 2019), είναι στο ίδιο εύρος με τις συγκεντρώσεις του εδάφους υποβάθρου στη Νότια Αφρική (50 έως 310 ng/g dw) (Quinn et al., 2009). Οι συγκεντρώσεις MCCPs που μετρήθηκαν από τους Bogdal et al. (2017) εμφανίζονται εδώ ως ένα διάγραμμα πλαισίου. Ωστόσο, περιλαμβάνουν αρχειοθετημένα δείγματα εδάφους από έξι τοποθεσίες δειγματοληψίας στην Ελβετία, που καλύπτουν την περίοδο από το 1989 έως το 2014. Οι συγγραφείς αναφέρουν ότι οι συγκεντρώσεις MCCPs στο έδαφος αυξήθηκαν κατά τη διάρκεια ολόκληρης της χρονικής περιόδου κατά δύο έως τρεις φορές, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται στο τελευταίο δείγμα από το 2014 (Bogdal et al., 2017).



**Εικόνα 6: Συγκέντρωση MCCPs και SCCPs στο έδαφος. Τα μπλε ορθογώνια υποδεικνύουν το εύρος συγκέντρωσης MCCPs στο έδαφος υποβάθρου στις συγκεκριμένες περιοχές. Το διάγραμμα πλαισίου με γκρι χρώμα αντιπροσωπεύει μια τοποθεσία κοντά σε μια τοπική πηγή (Glüge et al., 2018).**

Οι συγκεντρώσεις MCCPs στο έδαφος στην Ευρώπη (εκτός από τη Νορβηγία 2016) και την Κίνα βρίσκονται στο ίδιο εύρος με τις συγκεντρώσεις SCCPs που μετρήθηκαν στις ίδιες τοποθεσίες και χρονικά σημεία (Εικόνα 6). Αν και οι μετρούμενες συγκεντρώσεις MCCPs εξακολουθούν να είναι πολύ χαμηλότερες από την εκτιμώμενη PNEC για το έδαφος (28 μg/g dw), η συνεχής παρακολούθηση τοποθεσιών κοντά σε τοπικές πηγές και εδάφη

υποβάθρου θα ήταν σημαντική για να διασφαλιστεί ότι τα επίπεδα των MCCPs δεν αυξάνονται περαιτέρω.

### 3.3. Οι LCCPs στο περιβάλλον

Οι περιβαλλοντικοί κίνδυνοι των LCCPs έλαβαν πρόσφατα περισσότερη προσοχή. Παρόμοια με τις άλλες κατηγορίες CPs, οι LCCP είναι ανθεκτικές χημικές ουσίες (Yuan et al., 2017b, Zhang et al., 2019), έχουν δυνατότητα μεταφοράς μεγάλης εμβέλειας (Yuan et al., 2021), είναι βιοσυσσωρεύσιμες σε οργανισμούς από διαφορετικά οικοσυστήματα (de Wit et al., 2020, Wang et al., 2021, Yuan et al., 2019b) και βιομεγεθύνονται στις τροφικές αλυσίδες (Du et al., 2020). Οι LCCPs συσσωρεύονται στους ανθρώπους και οι συγκεντρώσεις υπερβαίνουν αυτές των πολυβρωμιωμένων διφαινυλαιθέρων (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) στο ανθρώπινο γάλα από διάφορες χώρες (Krätschmer et al., 2021, Zhou et al., 2020). Σε μια κυτταροτοξική μελέτη παρατηρήθηκε ισχυρότερη κατασταλτική δράση των LCCPs σε σχέση με τις SCCPs και τις MCCPs στη μεταφορά αμινοξέων στη μεμβράνη, η οποία προκάλεσε μείωση του μεταβολισμού των πουρινών (Ren et al., 2019). Οι LCCPs έδειξαν επίσης την υψηλότερη απόκριση σε σύγκριση με τις SCCPs και τις MCCPs στην ανάλυση TTR-TRβ CALUX, αντανakλώντας το αντίστοιχο δυναμικό διαταραχής της μεταφοράς θυρεοειδικών ορμονών (Sprengel et al., 2021). Ωστόσο, τα περιβαλλοντικά δεδομένα για τις LCCPs είναι ελάχιστα.

Στη μελέτη των Ding et al. (2021) όπου έγινε μέτρηση CPs σε δείγματα τροφίμων (551 συγκεντρωμένα δείγματα, 93 είδη) χωρισμένα σε οκτώ κατηγορίες που συλλέχθηκαν από το Jinan, στην επαρχία Shandong της Κίνας, οι LCCPs ανιχνεύθηκαν σε όλα τα συγκεντρωμένα δείγματα με γεωμετρικές μέσες συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 1,8 έως 21,9 ng/g υγρού βάρους (ng/g ww), συμβάλλοντας στο 9-28% της συνολικής μάζας CPs στις υπό μελέτη κατηγορίες τροφίμων. Οι Du et al. (2018) μέτρησαν SCCPs, MCCPs και LCCPs σε εννέα είδη άγριων ζώων από τα Paddy Fields στο δέλτα του ποταμού Yangtze, Κίνα. Οι LCCPs ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 14–10000 ng/g λιπιδίου, αντίστοιχα. Αυτή είναι και η πρώτη αναφορά έκθεσης σε LCCPs στην άγρια ζωή και υπογραμμίζει την ανάγκη για δεδομένα σχετικά με τους κινδύνους που σχετίζονται με τη χρήση CPs (Du et al., 2018). Οι Li et al. (2018) ανέπτυξαν μια μέθοδο για ταυτόχρονο προσδιορισμό 261 ομοειδών ομάδων SCCPs,



MCCPs και LCCPs. Σε περίπου 6 g δείγματα ανθρώπινου αίματος από έναν γενικό πληθυσμό εκτιμήθηκαν συγκεντρώσεις  $\Sigma$ LCCP 22–530 ng/g βάρος λιπιδίων ( $n = 50$ ), αντίστοιχα (Li et al., 2018). Οι Zhang et al. (2019) μελέτησαν τις χωρικές και χρονικές κατανομές των SCCPs, MCCPs και LCCPs σε πυρήνες ιζήματος και επιφανειακά ιζήματα από εννέα λίμνες στην Κίνα. Οι LCCPs ήταν κυρίαρχες ενώσεις σε πέντε από τις λίμνες που μελετήθηκαν. Τα ποσοστά των LCCPs αυξήθηκαν γρήγορα μετά το 1980, αντανakλώντας την αυξανόμενη παραγωγή και χρήση των LCCPs στην Κίνα. Η συνολική επιβάρυνση των  $\Sigma$ LCCPs στο ίζημα πριν από το 2006 εκτιμήθηκε ότι ήταν 0,07–4300 kg, αριθμός σημαντικά υψηλότερος από τα PBDES (Zhang et al., 2019).

Παρατηρείται, επομένως, ότι επί του παρόντος, τα δεδομένα προέρχονται κυρίως από την Κίνα (Ding et al., 2021, Du et al., 2018, Li et al., 2017, Zhang et al., 2019), η οποία είναι ο κυρίαρχος παραγωγός CPs (Glüge et al., 2018). Υπάρχει, επομένως, ένα σημαντικό κενό δεδομένων σχετικά με την παγκόσμια ρύπανση από CPs, όσον αφορά περιβαλλοντικά δεδομένα από άλλες χώρες παραγωγής CPs εκτός από την Κίνα.

## 4. Τεχνικές ανάλυσης των χλωριωμένων παραφινών

### 4.1. Ανάλυση των SCCPs

Μια επισκόπηση των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων προσεγγίσεων για την ανάλυση SCCPs παρουσιάζεται στον Πίνακα 3. Η GC σε συνδυασμό με ένα ECNI-MS είναι η πιο συχνά εφαρμοσμένη τεχνική από τα τέλη της δεκαετίας του 1990 (Tomy et al., 1997). Σε αυτήν την τεχνική τα ιόντα  $[M-Cl]^-$  και  $[M-HCl]^-$  παρακολουθούνται για ανάλυση ειδικής ομάδας ομοειδών, επιτρέποντας πληροφορίες σχετικά με τα σχετικά πρότυπα ομάδων ομοειδών (Reth et al., 2005). Ωστόσο, απαιτούνται πολλαπλές ενέσεις για την παρακολούθηση όλων των ιόντων και τα χαμηλότερα χλωριωμένα CPs (CPs με λιγότερα από 5 άτομα χλωρίου) παραμένουν μη ανιχνεύσιμα (van Mourik et al., 2015). Η χαμηλής ανάλυσης (1000) μονής τετραπολικής MS (LRMS) χρησιμοποιείται πιο συχνά (Sverko et al., 2012), διαδικασία όμως για την οποία είναι απαραίτητες οι εκτενείς διαδικασίες καθαρισμού και κλασματοποίησης για την ελαχιστοποίηση των παρεμβολών από άλλες αλογονωμένες ενώσεις (Reth & Oehme, 2004). Οι παρεμβολές από CPs με μεγαλύτερη αλυσίδα και ταυτόχρονα σχηματισμένα θραύσματα και ιόντα προσθήκης (Tomy et al., 1997; Reth & Oehme, 2004) παραμένει σημαντικό πρόβλημα κατά την εφαρμογή LRMS. Έχουν αναπτυχθεί διαδικασίες αναγνώρισης για τη διάκριση μεταξύ MCCPs και SCCPs (Reth et al., 2005; Zeng et al., 2011) αλλά είναι χρονοβόρες και απαιτούν πολλαπλές ενέσεις. Με τις εξελίξεις στο MS όπως ο χρόνος πτήσης (ToF) και το Orbitrap, μπορεί να επιτευχθεί η απαιτούμενη ανάλυση (>20.000) και όλα τα ιόντα να παρακολουθηθούν σε μία έγχυση (Gao et al., 2016).

**Πίνακας 3:** Επισκόπηση των συνηθέστερα εφαρμοζόμενων τεχνικών οργάνων και τεχνικών ποσοτικοποίησης για χλωριωμένες παραφίνες βραχείας αλυσίδας (Van Mourik et al., 2018).

Όργανο	Ιόντα που παρακολουθούνται από το MS	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
GC-ECNI-MS (LRMS και HRMS)	$[M-Cl]^-$ και $[M-HCl]^-$	-Ανάλυση ειδικής ομάδας ομοειδών	-Η ανάλυση περιορίζεται σε SCCPs με άτομα $Cl_{5-10}$ -Η απόκριση εξαρτάται από το χλώριο -LRMS: Κίνδυνος παρεμβολών

			-HRMS: Δύσκολη λειτουργία
GC-ECNI-LRMS	$[\text{Cl}_2]^-$ και $[\text{HCl}_2]$	-Η απόκριση είναι λιγότερο εξαρτώμενη από το χλώριο από το ECNI -Παρακολουθούνται λίγα ιόντα	-Κίνδυνος παρεμβολών -Αδύνατη η ειδική ανάλυση της ομάδας ομοειδών -Αποτυχία διαφοροποίησης με MCCPs και LCCPs
GC-EI-MS/MS	Τα δύο πιο άφθονα ιόντα για κατακερματισμό των SCCP	-Απόκριση λιγότερο εξαρτώμενη από το χλώριο από το ECNI -Παρακολουθούνται λίγα ιόντα	-Αδύνατη η ειδική ανάλυση της ομάδας ομοειδών -Αποτυχία διαφοροποίησης με MCCPs και LCCPs
Csk-GC-EI-MS (MS/MS και LRMS)	Τα δύο πιο άφθονα ιόντα για κατακερματισμό n-αλκανίων ( $\text{C}_{10-13}$ )	-Απόκριση ανεξάρτητη από την περιεκτικότητα σε χλώριο -Παρακολουθούνται λίγα ιόντα	-Αποτυχία διαφοροποίησης με MCCPs και LCCPs -Κίνδυνος υπερεκτίμησης
Ενισχυμένο με χλώριο APCIQToF-MS	$[\text{M}+\text{Cl}]^-$	-Γρήγορος χρόνος απόκτησης -Απόκριση λιγότερο εξαρτώμενη από το χλώριο από το ECNI -Ανάλυση SCCP με άτομα $\text{Cl}_{3-12}$ - Ανάλυση ειδικής ομάδας ομοειδών	-Δύσκολη η ρύθμιση
GC×GC-ECNITOF-MS	$[\text{M}-\text{Cl}]^-$ και $[\text{M}-\text{HCl}]^-$	-Διαχωρισμός συγκεκριμένου ομοειδούς -Ειδική ανάλυση ομάδας ομοειδών	-Δύσκολη εγκατάσταση και λειτουργία -Η ανάλυση περιορίζεται σε SCCPs με άτομα $\text{Cl}_{5-10}$

Η απόκριση στο ECNI εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε χλώριο των SCCPs (Reth & Oehme, 2004). Επομένως, το πρότυπο SCCPs των προτύπων ποσοτικοποίησης και του δείγματος θα πρέπει να ταιριάζει όσο το δυνατόν περισσότερο (Tomy et al., 1997). Για να επιτευχθεί αυτό, πολλαπλά μείγματα SCCPs με διαφορετικούς βαθμούς χλωρίωσης εγχέονται ως πρότυπα ποσοτικοποίησης. Οι Reth et al. (2005) εφάρμοσαν μια γραμμική

σχέση μεταξύ των συνολικών συντελεστών απόκρισης και της περιεκτικότητας σε χλώριο για SCCPs, βελτιώνοντας την ακρίβεια των αποτελεσμάτων, η οποία είναι η πιο συχνά εφαρμοζόμενη διαδικασία ποσοτικοποίησης, καλύπτοντας την ποσοτικοποίηση για SCCPs με περιεκτικότητα σε χλώριο 51–70%. Μια άλλη, λιγότερο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η παρακολούθηση ιόντων θραυσμάτων τεσσάρων ιόντων και η χρήση πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης για SCCPs (περιεκτικότητα σε Cl 49–67%) σε ίζημα ή νερό (Geiß et al., 2010; 2015). Ωστόσο, αυτή η μέθοδος απαιτεί εξειδικευμένο προσωπικό. Δύο άλλες τεχνικές παρακολούθησης ιόντων απλούστερες και ταχύτερες σε σύγκριση με την ειδική ανάλυση της ομάδας ομοειδών είναι η παρακολούθηση μόνο των ιόντων  $[Cl_2]^+$  και  $[HCl_2]^+$  από το GC-ECNI-LRMS (Castells et al., 2004) και η παρακολούθηση του προδρόμου και του ιοντικού προϊόντος που είναι κοινά στα περισσότερα CPs με διαδοχικό ιονισμό ηλεκτρονίων GC MS (GC-EI MS/MS). Η τεχνική GC-EI-MS/MS επιτυγχάνει απόκριση με έγχυση 0,25-0,5 ng και εξαρτάται λιγότερο από το βαθμό χλωρίωσης σε σύγκριση με το ECNI. Τα μειονεκτήματα αυτών των δύο τεχνικών είναι ότι οι πληροφορίες προτύπων ομοειδών ομάδων χάνονται, τα ιόντα που παρακολουθούνται δεν είναι ειδικά για CPs και η διαφοροποίηση μεταξύ SCCPs και MCCPs και LCCPs αποτυγχάνει (Zencak et al., 2004). Επομένως, είναι κατάλληλα μόνο για ανάλυση SCCPs σε δείγματα στα οποία απουσιάζουν CPs με μεγαλύτερη αλυσίδα.

Μια τεχνική ταχύτερη από το ECNI που παρέχει πληροφορίες για το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας είναι η μέθοδος του σκελετού άνθρακα που βασίζεται στην αποχλωρίωση (Csk-GC-EI-MS/MS και LRMS) (Pellizzato et al., 2009). Στην τεχνική αυτή χρειάζεται να παρακολουθηθούν μόνο μερικά ιόντα, απλοποιώντας τη βαθμονόμηση και την ποσοτικοποίηση, αν και χάνονται πληροφορίες σχετικά με την περιεκτικότητα σε χλωρίωση. Με αυτή τη μέθοδο η ευαισθησία αυξάνεται με τη μείωση του χρωματογραφικού διαχωρισμού και ανιχνεύονται επίσης χαμηλότερα χλωριωμένα CPs. Η απόκριση εξαρτάται λιγότερο από το χλώριο και, ως εκ τούτου, η επιλογή του προτύπου είναι λιγότερο κρίσιμη. Ωστόσο, ορισμένοι καταλύτες Pd μπορεί να αποικοδομήσουν αλκάνια μεγαλύτερης αλυσίδας που υπάρχουν στο δείγμα, με αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση των SCCPs (Lava & Ricci, 2015).

Η ολοκληρωμένη δισδιάστατη αέρια χρωματογραφία (GC×GC) επιτρέπει βελτιωμένο διαχωρισμό στη χρωματογραφία. Το 2005, οι Korytár et al. ανέπτυξαν μια μέθοδο GC×GC για SCCPs, επιτυγχάνοντας τουλάχιστον κάποιο διαχωρισμό των ομοειδών ομάδων. Ωστόσο, εκείνη την εποχή, ακόμη και το GC×GC δεν ήταν σε θέση να προσφέρει επαρκή

ανάλυση για να διαχωρίσει όλες τις επιμέρους ομοειδείς SCCPs. Επιπλέον, δεν ήταν διαθέσιμα τα κατάλληλα πρότυπα ομοειδών που απαιτούνται για την ταυτοποίηση των ομοειδών. Πολλές μεμονωμένες ομοειδείς SCCPs που διατίθενται στο εμπόριο έχουν διαφορετικό μοτίβο χλωρίωσης από τις ομοειδείς ουσίες που υπάρχουν σε τεχνικά μείγματα SCCPs (Korytár et al., 2005). Όταν παράγονται τεχνικά μείγματα, η χλωρίωση ξεκινά από το κέντρο της αλκανικής αλυσίδας, προχωρά σε εναλλασσόμενα άτομα C, ενώ δεν πραγματοποιείται χλωρίωση των ατόμων των ακριανών C. Τα εμπορικά διαθέσιμα πρότυπα ομοειδών έχουν όλα χλωριωμένα άτομα ακριανών C (van Mourik et al., 2015). Δέκα χρόνια αργότερα, οι Muscalu et al. (2017) ανέπτυξαν μια μέθοδο με GC×GC συζευγμένη με μικρο-ECD (GC×GC-μECD), ενώ οι Xia et al. (2016) ανέπτυξαν μια μέθοδο GC×GC-ECNI-TOF-MS, στις οποίες βελτιώθηκε ο διαχωρισμός μεταξύ των ομοειδών. Το GC×GC-ECNI-TOF-MS συνδυάζει βελτιωμένο διαχωρισμό με την απαιτούμενη υψηλή ανάλυση. Ωστόσο, το GC×GC εξακολουθεί να είναι δύσκολο να λειτουργήσει τακτικά και απαιτεί λίγο χρόνο για να γίνουν σωστά όλες οι ρυθμίσεις παραμέτρων.

Η μέθοδος των Bogdal et al. (2015) εστίασε μόνο σε MS υψηλής ανάλυσης και παρέλειψε εντελώς τη χρήση του χρωματογραφικού διαχωρισμού. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα πολύ γρήγορο χρόνο ανάκτησης (2 λεπτά). Χρησιμοποίησαν άμεση εισαγωγή από έναν δειγματολήπτη LC για να εισαγάγουν τις SCCPs σε ένα φασματόμετρο μάζας TOF-MS υψηλής ανάλυσης (APCI-QToF-MS). Με τη χρήση διχλωρομεθανίου ως επικάλυψης, σχηματίζονται σχεδόν αποκλειστικά ιόντα  $[M+Cl]^+$ , τα οποία ενισχύουν την εκλεκτικότητα και την ανιχνευσιμότητα. Ανέπτυξαν επίσης μια νέα διαδικασία ποσοτικοποίησης, χρησιμοποιώντας έναν μαθηματικό αλγόριθμο για να αποσυνελίσουν τα μοτίβα ομοειδών ομάδων CPs στα δείγματα σε έναν συνδυασμό μοτίβων στα τυπικά μείγματα που εγχύθηκαν. Ακριβώς όπως το ECNI, το σύνολο των προτύπων πρέπει να είναι μεγάλο για να μιμείται το μοτίβο SCCPs στα αναλυόμενα δείγματα όσο το δυνατόν περισσότερο (Bogdal et al., 2015).

Το 2016 οι Gao et al. ανέπτυξαν μια μέθοδο για την οποία η υπολογισμένη συγκέντρωση εξαρτάται λιγότερο από το προφίλ κατανομής των ομοειδών SCCPs στα πρότυπα. Αυτή η μέθοδος επέτρεψε επίσης την ανίχνευση SCCPs με C11-4 και λαμβάνει πληροφορίες τόσο για το μήκος της αλυσίδας άνθρακα όσο και για την κατανομή του χλωρίου. Τα SCCPs μετασχηματίζονται σε δευτεριωμένα ν-αλκάνια με δευτεροαποχλωρίωση. Αυτά τα δευτεριωμένα ν-αλκάνια στη συνέχεια διαχωρίζονται πλήρως με GC και παρακολουθούνται

τα μοριακά ιόντα  $[M]^+$  των δευτεριωμένων ν-αλκανίων που αντανakλούν την κατανομή χλωρίου των SCCPs (Gao et al., 2016).

Οι νέες εξελίξεις περιλαμβάνουν το αυξανόμενο ενδιαφέρον των εμπορικών εταιρειών για την κατασκευή κατάλληλων μεμονωμένων ομοειδών προϊόντων ως αναλυτικά πρότυπα και την πιθανή παραγωγή κατάλληλων πιστοποιημένων μητρών αναφοράς. Μόλις πρόσφατα προσφέρθηκαν εμπορικά νέα παρόμοια είδη SCCPs (Chiron, Νορβηγία). Ενώ οι πιστοποιημένες μήτρες αναφοράς δεν είναι ακόμη διαθέσιμες, οι SCCPs έχουν πρόσφατα αναγνωριστεί σε πιστοποιημένες μήτρες αναφοράς που έχουν πιστοποιηθεί για άλλες ενώσεις (Pellizzato et al., 2009; Wong et al., 2017). Πρόσφατα, η European Commission Joint Research Centre (EC-JRC) Directorate F: Health, Consumers and Reference Materials (EC-JRC) (Geel, Βέλγιο) διερεύνησε την καταλληλότητα διαφόρων υποψηφίων πιστοποιημένων υλικών αναφοράς. Οι πιστοποιημένες μήτρες αναφοράς είναι απαραίτητες για την επικύρωση των τεχνικών οργάνων για την εξασφάλιση ακριβών επιπέδων και συναίνεσης μεταξύ των εργαστηρίων. Στην ιδανική περίπτωση, μια νέα πιστοποιημένη μήτρα αναφοράς θα μπορούσε να περιλαμβάνει δεδομένα για μεμονωμένες ομοειδείς SCCPs (Van Mourik et al., 2018).

## 4.2. Ανάλυση των MCCPs και LCCPs

Υπάρχουν τέσσερις διαφορετικοί τύποι προτύπων CPs που απαιτούνται για την ανάλυση MCCPs και LCCPs:

- Τύπος Α: Σύνθετα μείγματα CPs που καλύπτουν αντιπροσωπευτικές κατανομές μήκους αλυσίδας άνθρακα και διατίθενται με διαφορετικούς βαθμούς χλωρίωσης (π.χ. μείγματα LCCPs με μήκη αλυσίδας  $C_{21}$ - $C_{30}$  και 70wt%Cl)
- Τύπος Β: Μείγματα CPs μονής αλυσίδας που περιλαμβάνουν ομόλογα μόνο ενός μήκους ανθρακικής αλυσίδας και διατίθενται με διαφορετικούς βαθμούς χλωρίωσης (π.χ.  $C_{15}$ -CP με μήκη αλυσίδας  $C_{15}$  και 45wt%Cl)
- Τύπος-Γ: Συνταγματικά καθορισμένες CPs που ορίζονται από το μήκος της αλυσίδας άνθρακα, τον αριθμό χλωρίων και τη θέση χλωρίου (π.χ. 2,4,5,7,9,13,14-επταχλωροπενταδεκάνιο,  $C_{15}H_{25}Cl_7$ ). Είναι δυνατά μίγματα στερεοϊσομερών.
- Τύπος-Δ: Ισοτοπικά επισημασμένα CP με καθορισμένη σύσταση.



Επί του παρόντος, η ποσοτικοποίηση βασίζεται κυρίως στη χρήση σύνθετων μιγμάτων CPs (τύπου-A), επιτρέποντας μόνο ημιποσοτική ανάλυση των CPs, συνήθως αναφέροντας παραμέτρους αθροίσματος για SCCPs, MCCPs και πρόσφατα επίσης για LCCPs. Συμβατικά, οι SCCPs αναλύονται χρησιμοποιώντας αέρια χρωματογραφία (GC) συνδεδεμένη με φασματομετρία μάζας αρνητικού ιονισμού σύλληψης ηλεκτρονίων (ECNI-MS) (Van Mourik et al., 2018). Αυτή η μέθοδος είναι γνωστό ότι είναι πολύ ευαίσθητη για το βαθμό χλωρίωσης μιας ένωσης (van Mourik et al., 2015). Εάν τα περιβαλλοντικά μίγματα CPs διαφέρουν σε βαθμό χλωρίωσης από τα χρησιμοποιούμενα αναλυτικά μείγματα, τα αναφερόμενα επίπεδα μπορεί να διαφέρουν από την τιμή στόχο κατά τάξεις μεγέθους. Διάφορες μαθηματικές προσεγγίσεις έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για τη διόρθωση των διαφορών στους βαθμούς χλωρίωσης (Tomy et al., 1997; Reth et al., 2005; Diefenbacher et al., 2015).

Οι εφαρμογές GC δεν είναι κατάλληλες για την ανάλυση CPs μεγαλύτερης αλυσίδας λόγω της χαμηλής μεταβλητότητάς τους. Αρκετά εργαστήρια χρησιμοποιούν σήμερα εφαρμογές υγρής χρωματογραφίας (LC) MS για την ανάλυση CPs όλων των μηκών αλυσίδας. Τέτοιες μέθοδοι LC-MS εφαρμόζουν τρόπους μαλακού ιονισμού, π.χ. χημικός ιονισμός ατμοσφαιρικής πίεσης ενισχυμένος με αλογονίδιο ή οξικό άλας (APCI) ή ιονισμός ηλεκτροψεκασμού (ESI) (Cariou et al., 2016; Zencak & Oehme, 2004; Bogdal et al., 2015; Li et al., 2017; Yuan et al., 2018). Αυτές οι μέθοδοι βασίζονται στον σχηματισμό προσαγωγών και φαίνεται να εξαρτώνται λιγότερο από τον βαθμό χλωρίωσης μιας CP (Bogdal et al., 2015). Το όριο ανιχνεύσεων (LODs) ποικίλλει μεταξύ διαφορετικών μεθόδων και οργάνων. Το LOD για SCCPs στο εύρος χαμηλών pg  $\mu\text{L}^{-1}$  έχουν παρατηρηθεί με το GC-ECNI Orbitrap MS (Krätschmer et al., 2018). Για τις πιο πρόσφατες μεθόδους LC-MS, τα LOD για SCCPs βρίσκονται στο εύρος χαμηλών ng  $\mu\text{L}^{-1}$  και επομένως συγκρίνονται με τα MS χαμηλής ανάλυσης GC-ECNI (Bogdal et al., 2015). Γενικά, με μεθόδους LC-MS ενισχυμένες με αλογονίδια, τα LOD για CPs βελτιώνονται με αύξηση του μήκους της αλυσίδας άνθρακα (Bogdal et al., 2015; Li et al., 2017). Οι CPs έχουν πολύπλοκο ισοτοπικό μοτίβο που συχνά οδηγεί σε παρεμβολές στην ανάλυση. Έτσι, η ανάλυση CPs απαιτεί υψηλή ανάλυση μάζας και ακρίβεια μάζας (Schinkel et al., 2018), ή, αν δεν είναι διαθέσιμες, μαθηματικές διαδικασίες αποσυνέλιξης για την εξαγωγή μη παρεμβαλλόμενων φασμάτων (Yuan et al., 2016; Zeng et al., 2011).

Δύο βελτιωμένες μέθοδοι ποσοτικοποίησης έχουν δημοσιευτεί πρόσφατα (Bogdal et al., 2015; Yuan et al., 2017). Μία μέθοδος βασίζεται στην αποσυνέλιξη ομολόγων προτύπων

σε γραμμικούς συνδυασμούς μοτίβων διαφορετικών αναλυτικών προτύπων (τύπος-A) (Bogdal et al., 2015). Αυτό επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό των CPs όλων των μηκών αλυσίδων άνθρακα χωρίς πρόσθετη διόρθωση για τον βαθμό χλωρίωσης, εφόσον τα δείγματα και τα πρότυπα περιέχουν την ίδια κατανομή μήκους αλυσίδας. Μια άλλη μέθοδος επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό μεμονωμένων ομολόγων CPs (CPs με τον ίδιο τύπο αθροίσματος, π.χ.  $C_{12}H_{20}Cl_6$ ) αφού προκύψουν οι αντίστοιχοι συντελεστές απόκρισης από μίγματα CPs μονής αλυσίδας (τύπου-B) διαφορετικών βαθμών χλωρίωσης (Yuan et al., 2017). Η ποσοτικοποίηση με βάση τα πρότυπα τύπου B είναι πολλά υποσχόμενη. Οι πρόσφατες εξελίξεις οδήγησαν σε αυξημένες δυνατότητες σωστής ποσοτικοποίησης των SCCPs (van Mourik et al., 2018; Krätschmer et al., 2018; Yuan et al., 2017). Ωστόσο, για να χρησιμοποιηθούν αυτές οι εξελίξεις για ανάλυση MCCPs και LCCPs, χρειάζονται περισσότερα και καλύτερα πρότυπα ανάλυσης CPs.



## 5. Σύγχρονες μελέτες ανάλυσης χλωριωμένων παραφινών

### **Van Mourik et al. (2020) *The underlying challenges that arise when analysing short-chain chlorinated paraffins in environmental matrices.***

Στόχος της μελέτης των Van Mourik et al. (2020) ήταν α) να αξιολογηθούν τέσσερις διαφορετικές μέθοδοι ανάλυσης SCCPs για να επισημανθούν τα πλεονεκτήματα και οι περιορισμοί, συγκεκριμένα GC × GC, που αναπτύχθηκε για αυτήν τη μελέτη, APCI-QToF-HRMS, προσαρμοσμένη για αυτήν τη μελέτη με ανάλυση > 20.500 και οι κοινά εφαρμοζόμενες μέθοδοι GC-ECNI-LRMS και CSk-GC-LRMS, β) η διερεύνηση της συγκρισιμότητας στον προσδιορισμό SCCPs σε εμβολιασμένα δείγματα και φυσικά μολυσμένα δείγματα με αυτές τις τέσσερις μεθόδους και γ) ο προσδιορισμός των ποσοτήτων SCCPs σε υποψήφιες μήτρες αναφορές.

Οι υποψήφιες μήτρες αναφοράς που αναλύθηκαν ήταν υπάρχουσες πιστοποιημένες μήτρες για άλλες ενώσεις: ERM-CE100, ιστός γατόψαρου Wels (*Silurus glanis*) από τον ποταμό Ebro, Ισπανία, πιστοποιημένος για εξαχλωροβενζόλιο και εξαχλωροβουταδιένιο (Dosis et al., 2017), BCR 481, βιομηχανικό έδαφος από την Antwerp, Belg, πιστοποιημένο για πολυχλωροδιφαινύλια (polychlorobiphenyls, PCB) (Maier et al., 1995) και CCQMK102, μια «δοκιμαστική» παρτίδα ERM-CC537a, ίζημα γλυκού νερού από ένα μικρό ποτάμι στο Βέλγιο, πιστοποιημένο για πολυβρωμιωμένα επιβραδυντικά φλόγας (Ricci et al., 2017).

Οι τέσσερις διαφορετικές προσεγγίσεις που επιλέχθηκαν για αυτή τη μελέτη συνοψίζονται στον Πίνακα 4. Μια επισκόπηση της απόδοσης των τεσσάρων προσεγγίσεων της ανάλυσης SCCPs παρουσιάζεται στον Πίνακα 5. Η μέθοδος APCI-QToF-HRMS πέτυχε τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης (Πίνακας 5), ενώ η CSk-GC-LRMS πέτυχε τα χαμηλότερα όρια ποσοτικοποίησης, αν και το τελευταίο όριο αφορά τα ν-αλκάνια. Εκτός από την ανάλυση των SCCPs, προσδιορίστηκαν επίσης όρια ανίχνευσης για MCCPs και LCCPs για τη μέθοδο APCI-QToF-HRMS, τα οποία ήταν ακόμη χαμηλότερα από αυτά των SCCPs.

**Πίνακας 4: Επισκόπηση των τεσσάρων μεθόδων και του τύπου των δειγμάτων που αναλύθηκαν σε αυτή τη μελέτη.**

	I	II	III	IV
Μέθοδος	GC–ECNI–LRMS	GC × GC–μECD	APCI–QToF–HRMS	CSk–GC–LRMS
Ποσοτικοποίηση	Περιεκτικότητα σε χλώριο & συντελεστής απόκρισης	Περιεκτικότητα σε χλώριο & συντελεστής απόκρισης	Περιεκτικότητα σε χλώριο & συντελεστής απόκρισης	Εξωτερική βαθμονόμηση
Δείγματα που αναλύθηκαν	Διάλυμα εμβολιασμού	Διάλυμα εμβολιασμού	Διάλυμα εμβολιασμού	-
	Εμβολιασμένα δείγματα	Εμβολιασμένα δείγματα	Εμβολιασμένα δείγματα	-
	Υποψήφια CRMs	Υποψήφια CRMs	Υποψήφια CRMs	Υποψήφια CRMs

**Πίνακας 5: Επισκόπηση των παραμέτρων απόδοσης των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό SCCPs σε ίζημα και ζώντες οργανισμούς.**

Μέθοδος	LOD <sub>i</sub> ng/μL	LOQ <sub>i</sub> ng/μL	MDL ng/g dw	Ανίχνευση Cl <sub>n</sub> -SCCPs	Ανάλυση	Εμβολιασμοί (n)	Χρόνος ανάκτησης	Σφάλμα ποσοτικού προσδιορισμού (RSE)	Επαναληψιμότητα οργάνου (RSD)
GC–ECNI–LRMS	<0,7	<1,4	16	Cl5-10	1.000	4	4 × 20 λεπτά	23%	2–9%
GC × GC–μECD	<1	<3,6	48	όλα	NA	1	90 λεπτά	28%	3–6%
APCI–QToF–HRMS	<0,1	<0,1	7,1	Cl3-12	21.100	1	2 λεπτά	12%	6–7%
CSk–GC–LRMS	nd	0,04	20–30	όλα	1.000	1	36 min	4–8%	2–6%

Η μέθοδος APCI-QToF-HRMS έχει μακράν τον ταχύτερο χρόνο ανάλυσης. Επιπλέον, η επεξεργασία δεδομένων ήταν επίσης ταχύτερη σε σύγκριση με τις τρεις άλλες μεθόδους, αλλά στην περίπτωση του GC-ECNI-LRMS, αυτό θα μπορούσε επίσης να εξαρτάται από το διαφορετικό λογισμικό που χρησιμοποιείται. Το όριο αποδοχής του σχετικού τυπικού σφάλματος (relative standard errors, RSE) για το μοντέλο βαθμονόμησης <30% για τις ενώσεις ενδιαφέροντος από την EPA) τηρήθηκε για όλες τις μεθόδους (Πίνακας 5). Το RSE για τη μέθοδο APCI-QToF-HRMS και τη μέθοδο CSk-GC-LRMS ήταν ακόμη αποδεκτό για ενώσεις «καλής απόδοσης» (<20%), αν και το RSE για την τελευταία μέθοδο βασίζεται σε πρότυπα μόνο ν-αλκανίων.

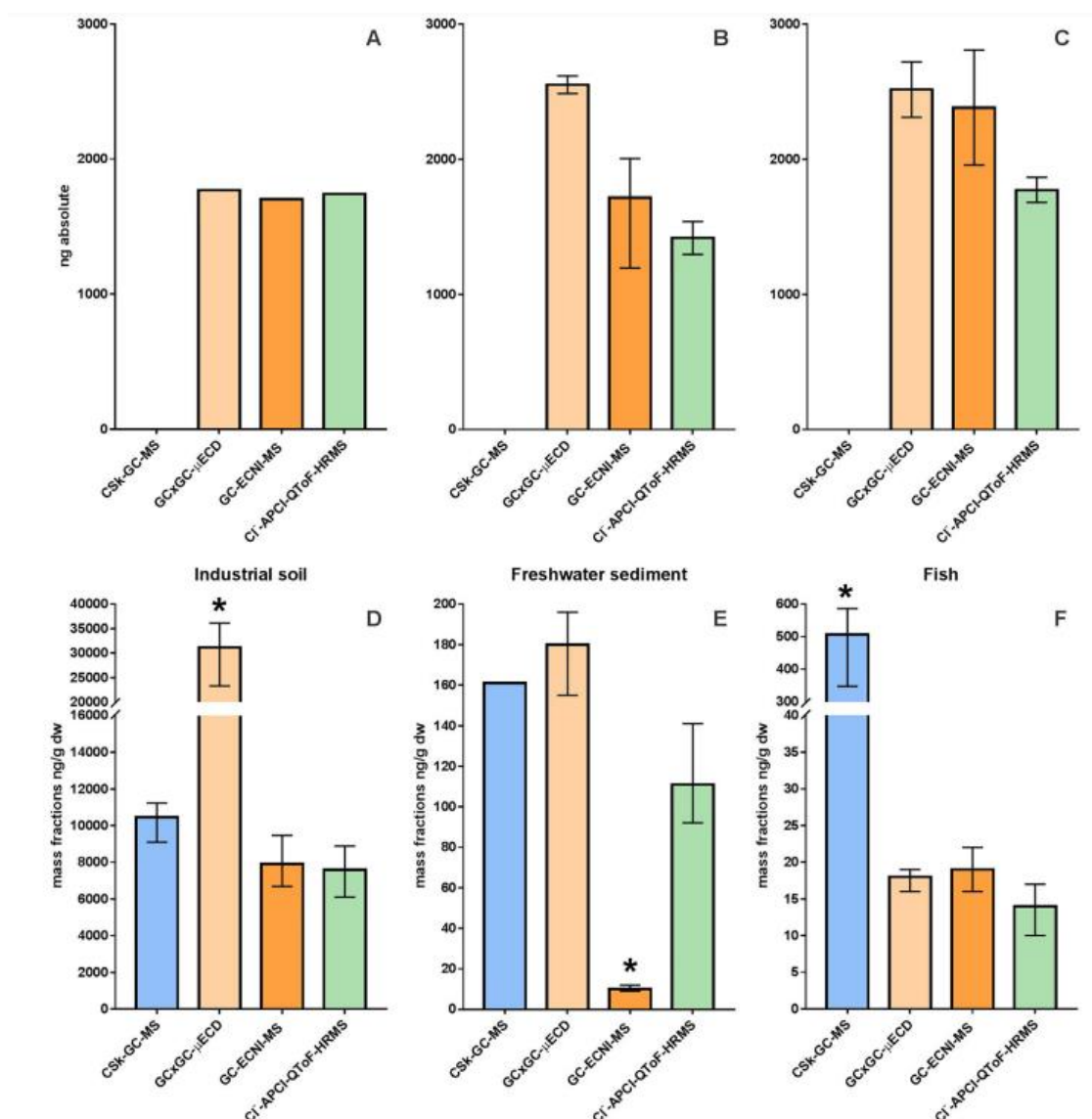
Η επαναληψιμότητα για τη μέθοδο CSk-GC-LRMS ήταν μεταξύ 2 και 6%. Η επαναληψιμότητα κατά τη διάρκεια της εκτέλεσης των GC-ECNI-LRMS, APCI-QToF-HRMS και GC × GC-μECD δοκιμάστηκε με υλικά δοκιμής τριπλών ενέσεων (διάλυμα και εκχυλίσματα) μιας δοκιμής επάρκειας (Van Mourik et al., 2018) και κατέληξε σε 2–7% RSD (Πίνακας 5).

Το RSD για τα επίπεδα SCCPs που μετρήθηκαν στο εμβολιασμένο διάλυμα με τις διαφορετικές μεθόδους είναι ικανοποιητικό (2%, Πίνακας 6, Εικόνα 7Α). Τα αποτελέσματα για τα εμβολιασμένα δείγματα είναι κάπως μεταβλητά, ωστόσο εξακολουθούν να έχουν αποδεκτές τιμές RSD (<28%). Το σχετικό σφάλμα (relative error, RE) του εμβολιασμένου διαλύματος και των δειγμάτων είναι επίσης αποδεκτό για όλα τα όργανα (<29%) και η υπολογιζόμενη περιεκτικότητα σε χλώριο ήταν η ίδια μεταξύ του διαλύματος και των δειγμάτων ανά όργανο (<0,6% RSD). Η υπολογιζόμενη περιεκτικότητα σε χλώριο που βρέθηκε με τις τρεις μεθόδους αποκλίνει από τις τιμές που καθορίζονται από τον παραγωγό (55,5% περιεκτικότητα σε χλώριο, Πίνακας 5) και διαφέρουν μεταξύ τους. Το GC-ECNI-LRMS υποεκτίμησε την περιεκτικότητα σε χλώριο περισσότερο (5,5%), κάτι που πιθανότατα προκαλείται από τη μη ανίχνευση των χαμηλότερων χλωριωμένων SCCP (με λιγότερα από 5 άτομα χλωρίου) (Moore et al., 2004). Το APCI-QToF-HRMS και το GC × GC-μECD υπερεκτίμησαν την περιεκτικότητα σε χλώριο και τα δύο κατά 2,3%.

Η επαναληψιμότητα μεταξύ των αντιγράφων των υποψήφιων μητρών αναφοράς, εκφραζόμενη ως RSD, για κάθε μέθοδο ήταν 11–63% (CSk-GC-LRMS), 15–44% (GC-ECNI-LRMS), 10–22% (GC × GC -μECD), και 10–27% (APCI-QToF-HRMS). Τα αναφερόμενα κλάσματα μάζας για τις υποψήφιες μήτρες αναφορές διαφέρουν ουσιαστικά μεταξύ των μεθόδων (RSD>66%, Εικόνα 7D-F).

**Πίνακας 6: SCCPs απόλυτες τιμές σε εμβολιασμένα δείγματα και διάλυμα με τρεις μεθόδους.**

Δείγματα	APCI-QToF-HRMS	GC × GC-μECD	GC-ECNI-LRMS	RSD (%)
Εμβολιασμένο διάλυμα (n = 1)				2
SCCP (μέση τιμή απόλυτη)	1,700	1,700	1,700	
Υπολογισμένη περιεκτικότητα σε χλώριο (%)	58	58	61	
RE (%)	13	13	15	
Εμβολιασμένος ιστός ψαριού (n = 3)				20
SCCP (μέση τιμή ng απόλυτη ± SD)	1,800 ± 93	2,500 ± 290	2,400 ± 600	
Υπολογισμένη περιεκτικότητα σε χλώριο (%)	58	58	61	
RE (%)	11	24	19	
Εμβολιασμένο ίζημα γλυκού νερού (n = 3)				28
SCCP (μέση τιμή ng απόλυτη ± SD)	1,400 ± 170	2,500 ± 91	1,700 ± 450	
Υπολογισμένη περιεκτικότητα σε χλώριο (%)	58	58	61	
RE (%)	29	26	14	



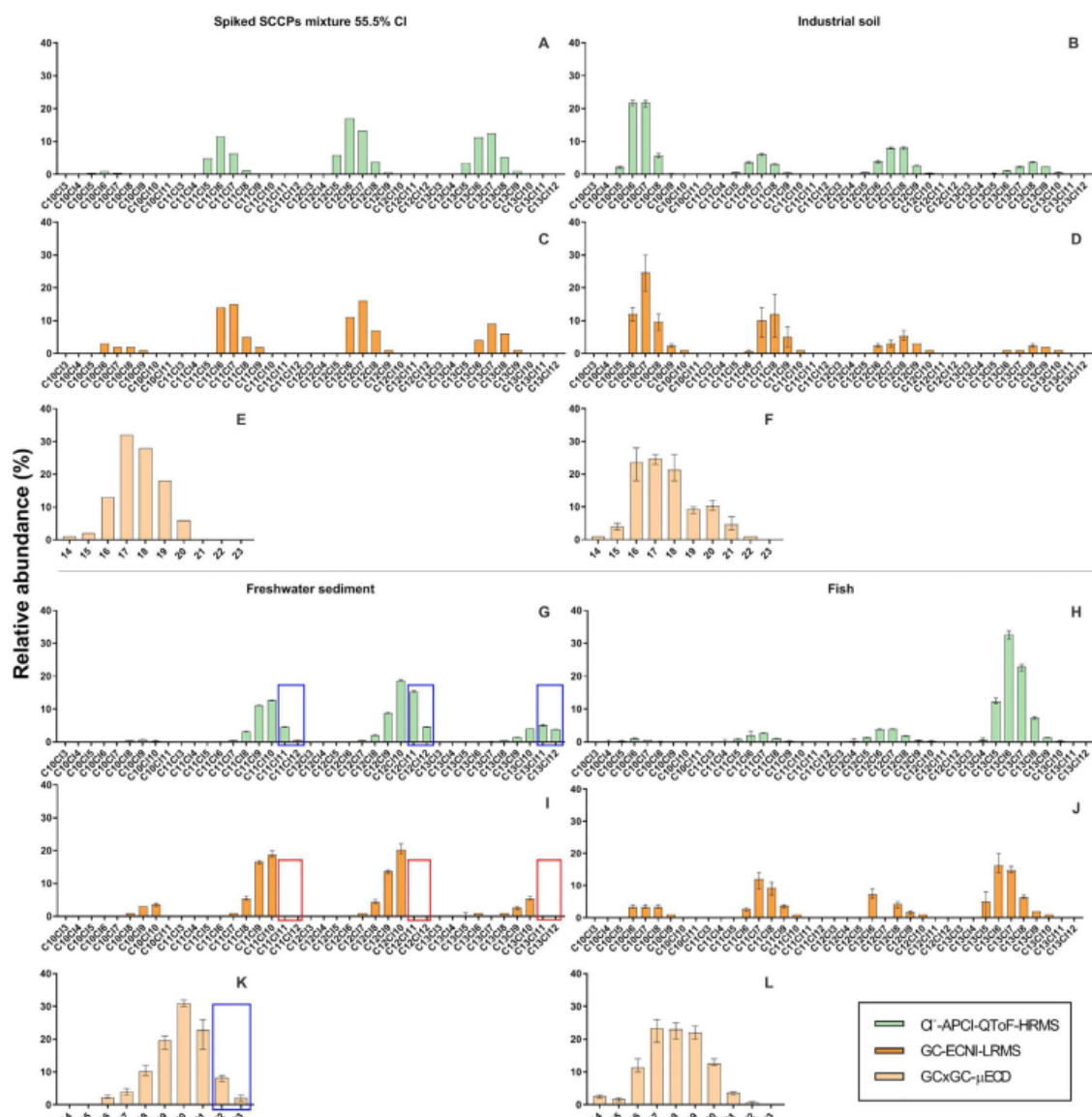
**Εικόνα 7:** Υπολογισμένα μέσα κλάσματα μάζας SCCPs με ανώτερα και κατώτερα όρια σε εμβολιασμένο διάλυμα ( $n = 1$ ) (A), εμβολιασμένα δείγματα ( $n = 3$ ) (B-C) και (πιστοποιημένα) υλικά αναφοράς ( $n = 3$ ) (D-F) με τέσσερις διαφορετικές μεθόδους προσδιορισμού. Οι προσδιορισμένες ακραίες τιμές με τους λόγους που εξηγούνται στο κείμενο σημειώνονται με αστερίσκο.

Στην περίπτωση του βιομηχανικού εδάφους BCR 481 (Εικόνα 7D), τα κλάσματα μάζας που λαμβάνονται με GC × GC-μECD είναι 3,5 φορές υψηλότερα από το μέσο επίπεδο που λαμβάνεται με τις άλλες τρεις μεθόδους και πάνω από τον άνω εσωτερικό φράκτη (27.350 ng/g dw), το οποίο μπορεί να εξηγηθεί από το φαινόμενο υπερχειλίσσης στο χρωματογράφημα όταν εγχύνονται υψηλές συγκεντρώσεις. Τα επίπεδα SCCPs σε αυτό το δείγμα είναι πολύ υψηλά (μέσο κλάσμα μάζας 8700 ng/g dw, εξαιρουμένης της ανάλυσης GC × GCμECD). Ενώ εξήχθη μόνο <1 g ιζήματος, έγινε εμβολιασμός 2%, έγινε υπερβολική υπερχειλίση της απόκρισης στο χρωματογράφημα. Η αραίωση του εκχυλίσματος ήταν

απαραίτητη αλλά δυστυχώς ανέφικτη εκείνη τη στιγμή. Για αυτόν τον τεχνικό λόγο, τα αποτελέσματα του GC × GC-μECD εξαιρέθηκαν για τη σύγκριση, με αποτέλεσμα ένα αποδεκτό RSD (21%) μεταξύ των άλλων τριών οργάνων.

Για το ίζημα γλυκού νερού CCQM-K102 (Εικόνα 7E), η GC-ECNI- LRMS ανέφερε 14 φορές χαμηλότερα κλάσματα μάζας σε σύγκριση με τον μέσο όρο των τριών άλλων μεθόδων. Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί από την παρουσία υψηλότερων χλωριωμένων ομοειδών ομάδων (Εικόνα 8G και K, SCCPs με περισσότερα από 10 άτομα χλωρίου) που δεν ανιχνεύονται από το GC-ECNI-LRMS (Εικόνα 8I). Περιεκτικότητα 69% σε χλώριο ή περισσότερο δεν εμφανίζεται στο περιβάλλον και ως εκ τούτου η μέθοδος GC-ECNI-LRMS περιορίστηκε σε SCCPs με μικρότερα από 11 άτομα χλωρίου. Ωστόσο, οι SCCP με 11 ή περισσότερα άτομα χλωρίου συνεισέφεραν στο 38% όλων των SCCP σε αυτό το δείγμα. Η παρουσία υψηλότερων χλωριωμένων SCCPs μπορεί να επαληθευτεί με το GC-ECNI-LRMS με τη μέθοδο υπολογισμένης περιεκτικότητας σε χλώριο (όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε χλώριο, τόσο μεγαλύτερη είναι η αφθονία των υψηλότερων χλωριωμένων ομοειδών ομάδων). Επομένως, όταν χρησιμοποιείτε GC-ECNI-LRMS, συνιστάται ανεπιφύλακτα να αναφέρεται η υπολογιζόμενη περιεκτικότητα σε χλώριο των δειγμάτων που αναλύθηκαν και τα πρότυπα για να διασφαλιστεί η ποιότητα των δεδομένων. Ενώ αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η περιεκτικότητα σε χλώριο 68% είναι προφανώς πολύ υψηλή για ποσοτικοποίηση, χρειάζεται μια μελέτη για τη διερεύνηση του ακριβούς ανώτατου ορίου ανίχνευσης από την περιεκτικότητα σε χλώριο για το GC-ECNI-LRMS. Χωρίς τα αποτελέσματα του GC-ECNI-LRMS, τα αναφερόμενα επίπεδα ήταν εύλογα παρόμοια μεταξύ των άλλων τριών μεθόδων (27% RSD).

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από το CSk-GC-LRMS ήταν ασυνεπή για την υποψήφια μήτρα ψαριού (ERM-CE100, 30 φορές υψηλότερο από το μέσο κλάσμα μάζας και πάνω από τον ανώτερο εσωτερικό φράκτη των 333 ng/g ww, Εικ. 7F). Πιθανή αποικοδόμηση των αλκανίων μακρύτερης αλυσίδας σε αλκάνια μικρότερης αλυσίδας και επομένως CPs μεγαλύτερης αλυσίδας σε SCCPs θα μπορούσε να συμβεί κατά τη χρήση CSk-GC-LRMS με αποτέλεσμα υπερεκτίμηση (Lava & Ricci, 2015). Σε αντίθεση με τις άλλες μήτρες αναφοράς, MCCPs (δηλαδή CP με μεγαλύτερη αλυσίδα) υπήρχαν σε αυτή τη μήτρα (περίπου 56% των συνολικών CPs, που ελήφθησαν από το APCIQToF-HRMS) που πιθανώς υποβαθμίστηκαν σε SCCPs.



Εικόνα 8: Σχετική αφθονία των τάξεων ομοειδών ομάδων SCCPs (A-D, G-J) και (C+Cl)<sub>n</sub> (E-F, K-L), που μετρήθηκε με τρεις διαφορετικές μεθόδους προσδιορισμού (καθορίζεται στο υπόμνημα).

Αυτή η μελέτη δεν λαμβάνει υπόψη τις διαφορές που προκαλούνται από τις απώλειες αναλυτών κατά τον καθαρισμό, καθώς δεν ήταν διαθέσιμα κατάλληλα ή αντιπροσωπευτικά υποκατάστατα πρότυπα. Καθώς τα αποτελέσματα των πειραμάτων της μελέτης ανάκτησης ήταν ικανοποιητικά και η μελέτη επικεντρώθηκε σε μια σχετική σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ μεθόδων που χρησιμοποιούν τα ίδια εκχυλίσματα δειγμάτων για τουλάχιστον APCI-QToF-HRMS, GC × GC-μECD και GC-ECNI-LRMS, επομένως αυτός είναι ένας αποδεκτός περιορισμός αυτής της μελέτης. Επιπλέον, είναι εξαιρετικά δύσκολο να υπολογιστεί η απώλεια αναλυόμενης ουσίας με ένα μόνο υποκατάστατο πρότυπο κατά τον καθαρισμό, καθώς οι φυσικοχημικές ιδιότητες των SCCPs και άλλων



CPs διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό. Αυτή είναι μια γενική παγίδα που καλούνται να αντιμετωπίσουν οι ερευνητές κατά την ανάλυση SCCPs.

**Yuan et al. (2019) *Accumulation of Short-, Medium-, and Long-Chain Chlorinated Paraffins in Marine and Terrestrial Animals from Scandinavia.***

Σε αυτή τη μελέτη, διερευνήθηκε η παρουσία CPs σε δείγματα άγριας ζωής τόσο από χαμηλά όσο και από υψηλά τροφικά επίπεδα χερσαίων οικοσυστημάτων από τη Σουηδία και θαλάσσια οικοσυστήματα από τη Βαλτική Θάλασσα προκειμένου να ελεγχθούν τρεις υποθέσεις: (1) Οι S/M/LCCPs είναι ευρέως διαδεδομένες στην τοπική άγρια ζωή. (2) Οι CPs με μεγάλο μοριακό μέγεθος μπορεί να συμπεριφέρονται παρόμοια με χημικές ουσίες υψηλής βρωμίωσης όπως το BDE-209 όσον αφορά τη συσσώρευση στην άγρια ζωή της γης. (3) Οι LCCPs, καθώς και οι SCCPs και οι MCCPs, βιοσυσσωρεύονται σε διάφορους τροφικούς ιστούς.

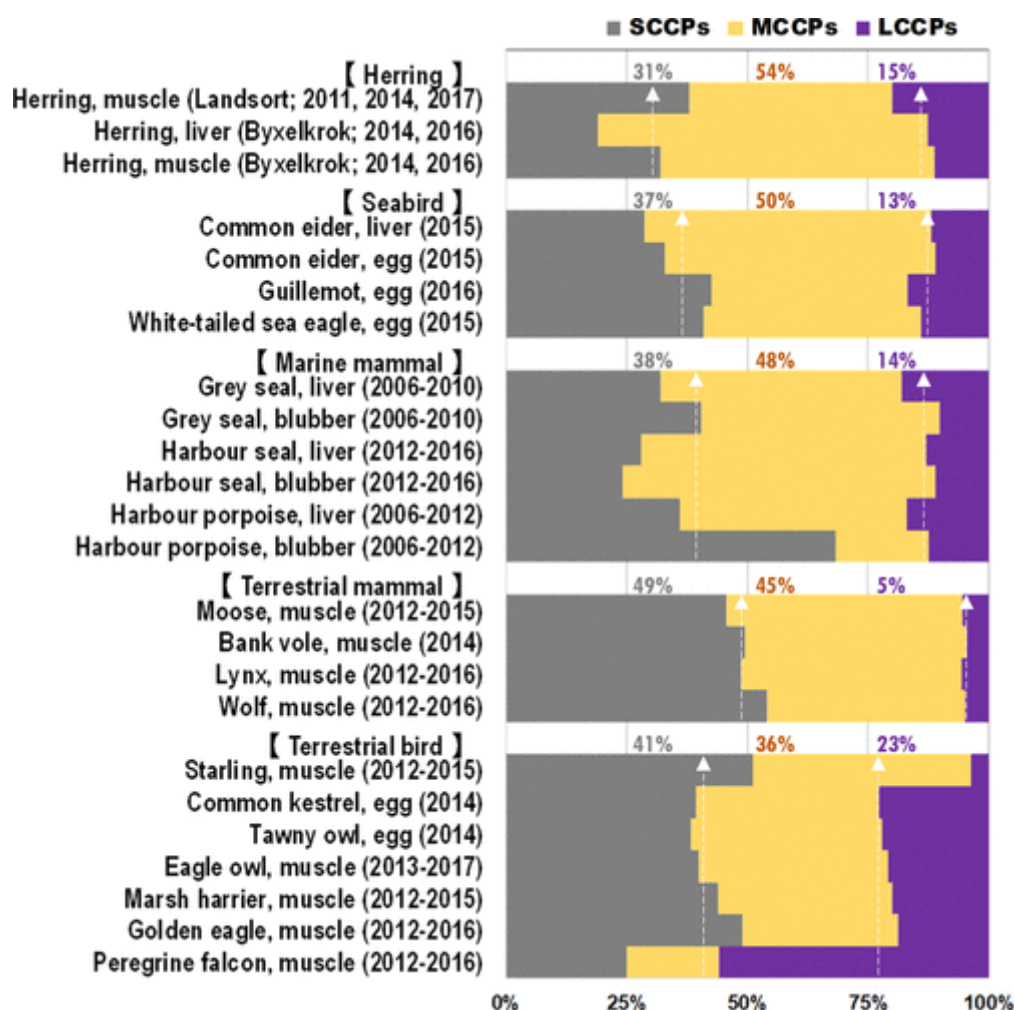
Τα ζωικά είδη που μελετήθηκαν αποτελούνταν από ψάρια, θαλασσοπούλια, θαλάσσια θηλαστικά, καθώς και χερσαία πτηνά και θηλαστικά. Συλλέχθηκαν δείγματα την περίοδο μεταξύ 2006 και 2017 από την περιοχή της Σκανδιναβίας, συμπεριλαμβανομένης της Σουηδίας, της Δανίας και της Βαλτικής Θάλασσας (Πίνακας 7, Εικόνα 9).

Εν συντομία, 2,5-3,0 g λυοφιλοποιημένου μυϊκού δείγματος χερσαίων ζώων εμβολιάστηκαν με 10 ng  $^{13}\text{C}_{10-1,5,5,6,6,10}$ -εξαχλωροδεκανίου (Cambridge Isotope Laboratories, Andover, MA U.S.A.) ως εσωτερικό πρότυπο και εκχυλίστηκαν με επιταχυνόμενη εκχύλιση με διαλύτη (ASE 300; Dionex Europe, Leeds, U.K.). Θαλάσσια δείγματα και δείγματα αυγών που είχαν σχετικά υψηλότερη περιεκτικότητα σε νερό εκχυλίστηκαν σύμφωνα με τους Jensen et al. (2009) χωρίς λυοφιλίωση. Τα εκχυλίσματα εμψυήθηκαν σχεδόν μέχρι ξηρού με άζωτο και στη συνέχεια καθαρίστηκαν σε στήλη SPE πολλαπλών στρώσεων (Yuan et al., 2018). Το υγρό έκλουσης ανασυστάθηκε σε 40  $\mu\text{L}$  ισοοκτάνιο που περιείχε 20 ng dechlorane-603 ως ογκομετρικό πρότυπο. Τα δείγματα στη συνέχεια αναλύθηκαν με ενισχυμένο με διχλωρομεθάνιο APCI-QTOF-MS (Bogdal et al., 2017) (QTOF Premier, Waters, U.K.).

Πίνακας 7: Πληροφορίες σχετικά με τα είδη, τα δείγματα και τις συγκεντρώσεις χλωριωμένων παραφινών (CPs) που βρέθηκαν στην άγρια ζωή της Σκανδιναβίας.

Πληροφορίες για το δείγμα							Συγκέντρωση (ng/g λιπιδίου)		
Είδη	Έτος συλλογής	Ηλικία και φύλο	Ιστός	N	Περιεκτικότητα σε χλώριο	SCCPs	MCCPs	LCCPs	
Ψάρια									
Ρέγγα	2011	4-6 ετών, θυληκά	μυς	12	52%	40	44	15	
	2014	4-5 ετών, θυληκά	μυς	12	52%	(<5.2–16)	(<10)	(<0.41–0.66)	
	2017	3-5 ετών, θυληκά	μυς	13	52%	40	51	17	
	2014	7-13 ετών, θυληκά και αρσενικά	ήπαρ	38	54%	48	140	44	
			μυς	40	54%	54	120	24	
	2016	6-12 ετών, θυληκά και αρσενικά	ήπαρ	38	53%	39	170	14	
			μυς	40	54%	97	140	27	
Θαλασσοπούλι	2015	ενήλικα θυληκά	ήπαρ	5	53%	200	440	120	
Κοινή σιγάρα	2015	Δ/Α	αυγό	5	53%	110	140	18	
			ήπαρ	5	55%	150	290	34	
			αυγό	5	54%	82	200	52	
Guillemot	2016	Δ/Α	αυγό	4	54%	88	67	36	
			αυγό	5	53%	48	58	18	
Θαλασσαετός με λευκή ουρά	2015	Δ/Α	αυγό	4	53%	220	250	34	
			αυγό	5	52%	130	140	76	
Θαλάσσια θηλαστικά									
Γκρι φώκια	2006-2008	νεαρά αρσενικά (0–1 ετών)	ήπαρ	4	52%	140	210	86	
			λίπος	3	52%	45	83	20	
	2009–2010	ενήλικα αρσενικά (8–11 ετών)	ήπαρ	5	52%	140	230	71	
			λίπος	4	53%	37	32	6	
	2014–2015	νεαρά άτομα	ήπαρ	5	52%	180	540	120	
			λίπος	5	54%	26	100	14	
Λιμενική φώκια	2012-2016	ενήλικες	ήπαρ	4	53%	150	230	53	
			λίπος	4	54%	34	64	14	

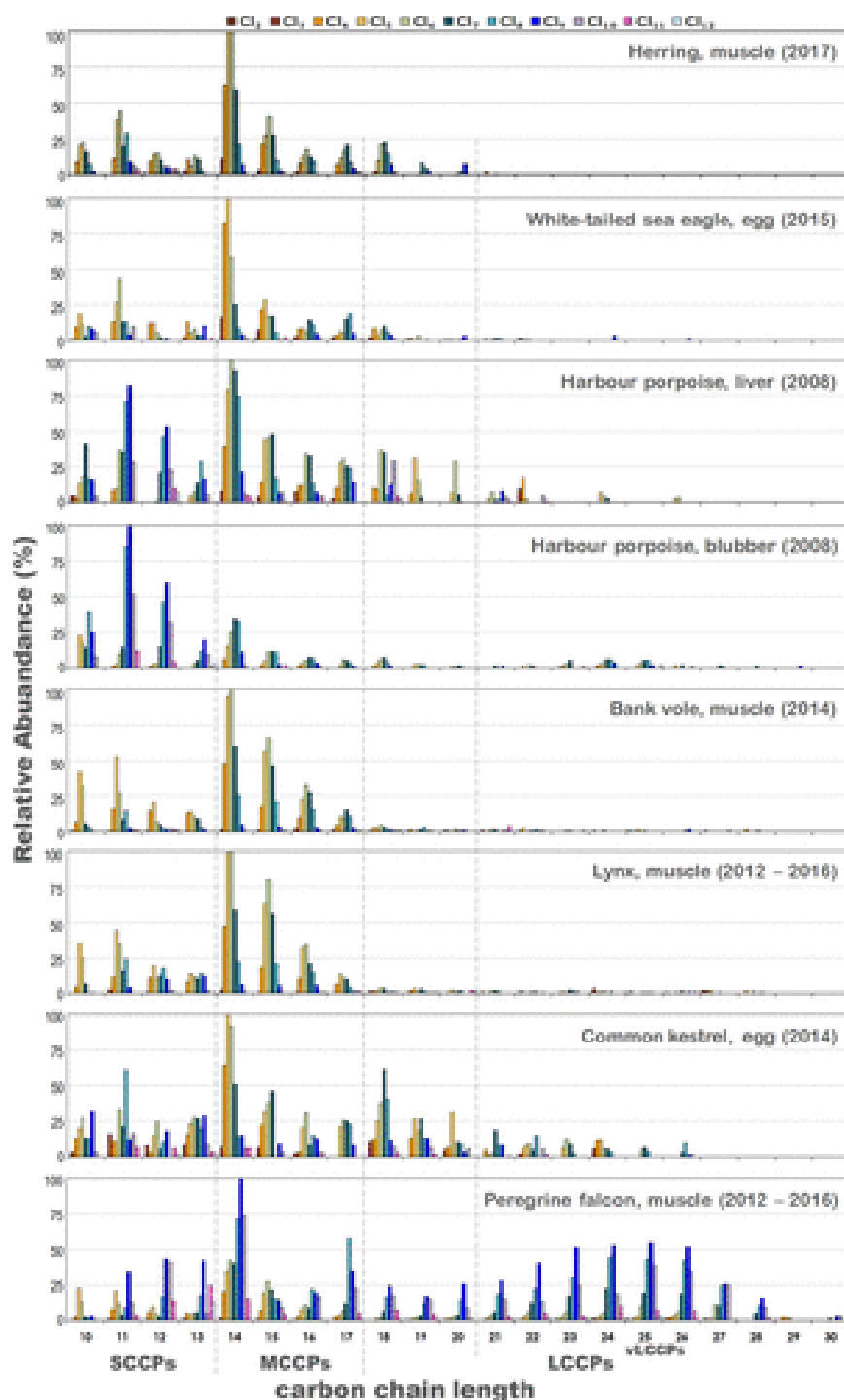
	2006–2012	ενήλικες, 3 θυληκά και 1 αρσενικό	ήπαρ	4	55%	110	140	63
			λίπος	4	59%	300	36	48
Λιμενική φώκαινα	2008	ενήλικες, 1 θυληκό και 1 αρσενικό	ήπαρ	2	55%	330	440	130
			λίπος	2	59%	120	59	25
Χερσαία θηλαστικά								
Αμερικάνικη έλαφος	2012–2015	ενήλικα και των δύο φύλων	μυς	10	51%	1500	1600	180
Αρουραίος των αγρών	2014	και τα δύο φύλα	μυς	10	52%	400	370	36
Λύγκας	2012–2016	ενήλικα και των δύο φύλων	μυς	10	52%	800	750	92
Λύκος	2012–2016	ενήλικα και των δύο φύλων	μυς	10	52%	1100	830	100
Επίγεια πτηνά								
Ψαρόνι	2012–2015	νεογέννητα και των δύο φύλων	μυς	10	51%	350	310	25
Κοινό κικινέζι	2014	Δ/Α	αυγό	3	51%	88	85	51
Καστανόξανθη κουκουβάγια	2014	Δ/Α	αυγό	4	52%	85	87	49
Μπούφος	2013–2017	ενήλικα και των δύο φύλων	μυς	10	54%	730	720	380
Καλαμόκιρκος	2012–2015	ενήλικα και των δύο φύλων	μυς	10	52%	220	180	100
Χρυσός αετός	2012–2016	ενήλικα και των δύο φύλων	μυς	10	54%	550	360	210
Πετρίτης	2012–2016	ενήλικα και των δύο φύλων	μυς	10	54%	540	410	1200



Εικόνα 9: Μέσες ποσοστιαίες συνθέσεις SCCPs, MCCPs και LCCPs σε συγκεντρωμένα δείγματα από την άγρια ζωή της Σκανδιναβίας. Ως μέσες τιμές δίνονται τα αποτελέσματα του ίδιου είδους και του ίδιου ιστού.

Οι συγκεντρώσεις SCCPs, MCCPs και LCCPs σε όλα τα δείγματα άγριας ζωής ήταν πάνω από τα LOQ σε αυτή τη μελέτη. Οι συγκεντρώσεις δίδονται στον Πίνακα 7 και οι εκατοστιαίες συνθέσεις παρουσιάζονται στην Εικόνα 9. Τα δακτυλικά αποτυπώματα των ομοειδών ομάδων  $C_nCl_m$  για αντιπροσωπευτικά δείγματα φαίνονται στην Εικόνα 10. Οι υψηλότερες ολικές συγκεντρώσεις CPs βρέθηκαν σε άλκες, γεράκι, λύκο, μπούφο και λύγκα. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις SCCPs και MCCPs βρέθηκαν σε άλκες, λύκους, λύγκα και μπούφους και υψηλότερες συγκεντρώσεις LCCPs να παρατηρούνται στον πετρίτη. Οι  $C_{14}$  CPs παρουσίασαν τη μεγαλύτερη αφθονία στα περισσότερα δείγματα (Εικόνα 10). Για τις LCCPs, οι  $C_{18}$  CPs ήταν γενικά πιο άφθονες από τις  $C_{19}$  και  $C_{20}$  CPs στα περισσότερα είδη εκτός από τους πετρίτες. Αξιοσημείωτα,  $C_{>20}$  CPs (vLCCPs) εμφανίστηκαν σε όλα τα δείγματα. Οι vLCCP επικρατούσαν από  $C_{24/25}$  CPs σε 11 από τα

38 δείγματα. Τα υψηλότερα ποσοστά SCCPs βρέθηκαν σε χερσαία θηλαστικά και πτηνά. Τα υψηλότερα ποσοστά LCCPs βρέθηκαν στα χερσαία αρπακτικά και τα χαμηλότερα ποσοστά στα χερσαία θηλαστικά (Εικόνα 9).



Εικόνα 10: Δακτυλικά αποτυπώματα συγγενών ομάδων χλωριωμένων παραφινών στην άγρια ζωή της Σκανδιναβίας. Ο κατακόρυφος άξονας δείχνει τη σχετική αφθονία κάθε ομοειδούς ομάδας και η πιο άφθονη ομάδα ομοειδών εκφράζεται ως 100%.

**Yuan et al. (2021) Chlorinated paraffins (CPs) were analyzed in marine wildlife from Greenland, Iceland, and the Swedish west coast.**

Στη μελέτη αυτή αναλύθηκε η παρουσία CPs στη θαλάσσια άγρια ζωή από τη Γροιλανδία, την Ισλανδία και τη δυτική ακτή της Σουηδίας (Πίνακας 8). Δείγματα κητωδών συλλέχθηκαν μεταξύ 2016 και 2018 από τη Γροιλανδία και τη σουηδική δυτική ακτή. Τα δίθυρα, ως οργανισμοί φρουροί στην παρακολούθηση της ρύπανσης των ακτών (Beyer et al., 2017), συλλέχθηκαν από τη Γροιλανδία το 2018 και το 2020. Δείγματα από κητώδη στη Γροιλανδία συλλέχθηκαν από τοπικούς ψαράδες. Οι καρχαρίες της Γροιλανδίας πιάστηκαν κατά λάθος σε τράτες ή μπλέχτηκαν σε μεγάλα δίχτυα γύρω από την Ισλανδία το 2001 και το 2002. Η φάλαινα δολοφόνος και οι φώκαινες του λιμανιού από τη Σουηδία είχαν προσαρρανθεί και ελήφθησαν δείγματα σύμφωνα με τη σουηδική νομοθεσία για τα θηράματα. Στη συνέχεια υγρά δείγματα ψαριών υποβλήθηκαν σε ολική εκχύλιση λιπιδίων. Τα ομόλογα CPs (που συμβολίζονται ως  $C_nCl_m$ , με  $n = 6-36$  και  $m \geq 2$ ) μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας UPLC-APCI-Orbitrap-MS (Q Exactive, Thermo Fisher Scientific, San Jose). Η ποσοτικοποίηση των vSCCPs, SCCPs, MCCPs και LCCPs βασίστηκε στην ανακατασκευή του προφίλ ομολόγου (Bogdal et al., 2015).

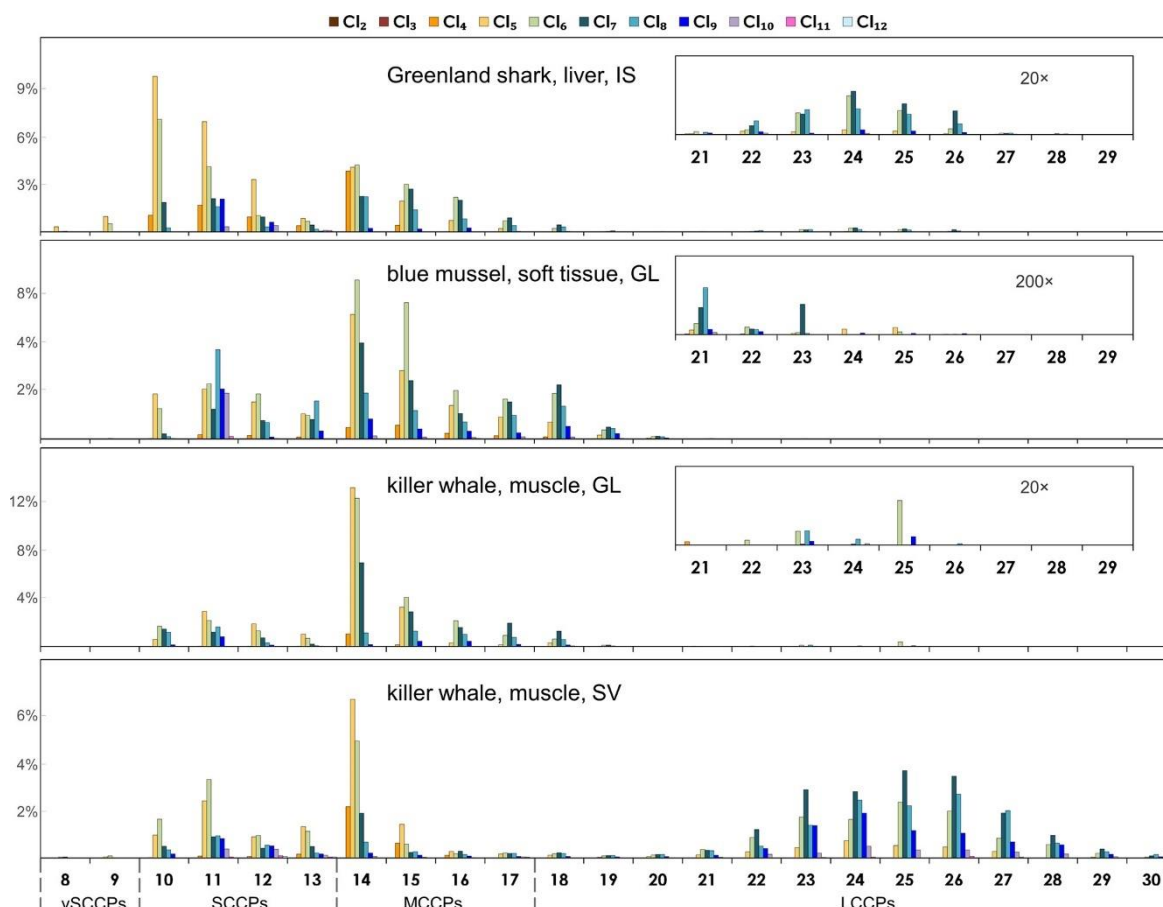
CPs από C8 έως C29 βρέθηκαν στη θαλάσσια άγρια ζωή από τη Γροιλανδία και την Ισλανδία (Εικόνα 11), με συχνότητες ανίχνευσης 79%, 79%, 54% και 54% για vSCCPs, SCCPs, MCCPs και LCCPs, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι LCCPs υπήρχαν ήδη στα δείγματα καρχαρία της Γροιλανδίας που συλλέχθηκαν πριν από 20 χρόνια. Για τις LCCPs, CPs με μεγαλύτερη αλυσίδα βρέθηκαν στα κητώδη που ελήφθησαν δειγματοληπτικά στη δυτική ακτή της Σουηδίας σε σύγκριση με τη Γροιλανδία. Στην περίπτωση των φαλαινών δολοφόνων, ανιχνεύθηκαν LCCPs έως και C32 στον μυϊκό ιστό του ατόμου που συλλέχθηκε από τη Σουηδία, ενώ το C26 ήταν το μεγαλύτερο που ανιχνεύθηκε στη φάλαινα δολοφόνο από τη Γροιλανδία. Οι LCCPs βρέθηκαν επίσης σε άλλα κητώδη, μπλε μύδια και χτένια Ισλανδίας από τη Γροιλανδία.

Πίνακας 8: Περιγραφικές στατιστικές για CPs που μετρήθηκαν στη θαλάσσια άγρια ζωή από τη Γροιλανδία, την Ισλανδία και τη Σουηδία.

Είδη	Έτος συλλογής	Ηλικία και φύλο	Αριθμός δειγμάτων	Ιστός	vSCCPs	SCCPs	MCCPs	LCCPs	Μέση περιεκτικότητα σε χλώριο
Γροιλανδία									
Ναρβάλ ( <i>Monodon monoceros</i> )	2018	ενήλικα αρσενικά	2	μυς	(0.64–1.0)	(<22–31)	(<48)	(<2.4)	51%
			2	λίπος	(0.68–1.1)	(<5.2–16)	(<10)	(<0.41–0.66)	64%
Φώκαινα λιμανιού ( <i>Phocoena phocoena</i> )	2018	νεαρά ενήλικα	5	λίπος	0.63 (<0.12–1.3)	13 (<6.1–24)	<15 (<9.8–18)	<0.76 (<0.48–1.1)	61%
Μπλε μύδι ( <i>Mytilus edulis</i> )	2020	μίξη	2	μαλακός ιστός	(0.72–2.2)	(69–300)	(87–250)	(26–67)	55%
Χτένι Ισλανδίας ( <i>Chlamys islandica</i> )	2018	μίξη	1	μαλακός ιστός	<1.4	<68	120	10	52%
Φάλαινα δολοφόνος ( <i>Orcinus orca</i> )	2016	ενήλικα θηλυκά	1	μυς	0.22	20	35	2.0	53%
			1	λίπος	0.21	9.7	<14	<0.67	57%
Φάλαινα μινκ ( <i>Balaenoptera acutorostrata</i> )	2017	θηλυκά έμβρυα	1	μυς	0.14	6.0	19	0.73	52%
		ενήλικα θηλυκά	1	μυς	0.51	20	85	2.9	51%
Φάλαινα πιλότος ( <i>Globicephala melas</i> )	2001–2003	νεαρά ενήλικα	3	μυς	<0.24 (<0.13–0.20)	26 (8–32)	37 (20–50)	1.6 (0.61–3.3)	53%
			3	λίπος	0.16 (<0.17–0.22)	8.3 (<5.4–27)	<12 (<8.6–17)	(<0.67)	58%
Ισλανδία									



Καρχαρίας της Γροιλανδίας ( <i>Somniosus microcephalus</i> )	2018	ενήλικα θηλυκά	2	ήπαρ	(0.10– 1.4)	(3.2– 15)	(5.0– 5.1)	(0.45– 0.92)	56%
<b>Σουηδία</b>									
Φάλαινα δολοφόνος ( <i>Orcinus orca</i> )	2018	ενήλικα αρσενικά	1	μυς	34	570	270	930	48%
			1	λίπος	18	280	74	32	59%
Φώκαινα λιμανιού ( <i>Phocoena phocoena</i> )	2016–2018	ενήλικα και των δύο φύλων	3	λίπος	2.8 (1.5– 3.2)	79 (25– 110)	17 (14– 18)	12 (11– 13)	63%



**Εικόνα 11:** Σχετική αφθονία ομολόγων CPs άνθρακα-χλωρίου σε θαλάσσια δείγματα που συλλέχθηκαν από τη Γροιλανδία (GL), την Ισλανδία (IS) και τη Σουηδία (SV), σε ένα διευρυμένο εύρος C21–29 CPs. Οι οριζόντιοι άξονες αντιπροσωπεύουν το μήκος της αλυσίδας άνθρακα, ενώ η περιεκτικότητα σε χλώριο αντιπροσωπεύεται στο χρώμα της ράβδου.

Οι κανονικοποιημένες ως προς τα λιπίδια συγκεντρώσεις των ολικών CPs στους μύες των κητωδών ήταν κατά μέσο όρο 2 φορές υψηλότερες από αυτές στο λίπος στο ίδιο άτομο (Πίνακας 8). Οι διάμεσοι λόγοι αυξήθηκαν με το μήκος της αλυσίδας CPs και ήταν 0,94, 2,1, 3,6 και 4,1 για vSCCPs, SCCPs, MCCPs και LCCPs, αντίστοιχα. Ένας πιθανός λόγος είναι ότι τα CPs, λόγω της γραμμικής τους δομής, έχουν μεγαλύτερη συγγένεια για τα λιπίδια της μεμβράνης από ό,τι για τα λιπίδια αποθήκευσης. Οι CPs θα μπορούσαν να συσσωρευτούν περισσότερο στους μύες από ό,τι στο λίπος, επειδή οι μύες περιέχουν μεγαλύτερο κλάσμα λιπιδίων της μεμβράνης. Η περιεκτικότητα σε χλώριο των CPs στον κότσο κητωδών (μέσος όρος 60% Cl) ήταν γενικά υψηλότερη από ό,τι στους μύς (μέση τιμή 52% Cl). Η χαμηλότερη περιεκτικότητα σε χλώριο στους μύς υποδηλώνει ότι τα πρόσθετα άτομα Cl προσαρμόζονται λιγότερο εύκολα όταν η CP εισάγεται σε μια μεμβράνη παρά όταν εισάγεται σε λιπίδια αποθήκευσης. Παρόλο που ο λιπώδης ιστός είναι ένας ιστός που

χρησιμοποιείται συνήθως για την περιβαλλοντική παρακολούθηση των λιπόφιλων POPs, (Porta et al., 2008) περιέχει πολύ χαμηλότερα επίπεδα CPs από τους μυς. Η χρήση του λίπους ως προτιμώμενης μήτρας για βιοπαρακολούθηση θα μπορούσε να έχει ως αποτέλεσμα την υποεκτίμηση της βιοσυσσωρεύσης των CPs, ιδιαίτερα εκείνων με μεγαλύτερα μήκη αλυσίδας σε σύγκριση με άλλους POP.

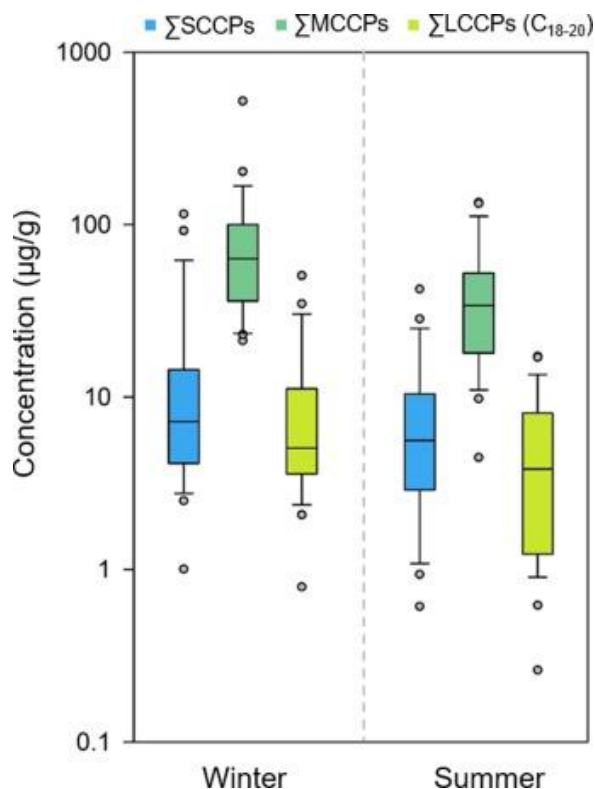
Τα δείγματα κητωδών στην τρέχουσα μελέτη περιελάμβαναν μια έγκυο θηλυκή φάλαινα μινκ και το έμβρύο της, παρέχοντας την ευκαιρία να μελετηθεί η εμβρυϊκή συσσωρεύση CPs. Για πρώτη φορά, vSCCPs, SCCPs, MCCPs και LCCPs βρέθηκαν σε έμβρυο θηλαστικού (Πίνακας 8), με αναλογίες συγκέντρωσης στον μυ του εμβρύου σε σχέση με την έγκυο μητέρα που κυμαίνονται από 0,22 έως 0,29.

### **McGrath et al. (2022) *Seasonal variation of short-, medium- and long-chain chlorinated paraffin distribution in Belgian indoor dust.***

Οι στόχοι αυτής της μελέτης ήταν να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις και η ομόλογη κατανομή των SCCPs, MCCPs και LCCPs στη σκόνη που συλλέγεται από σπίτια στη Φλάνδρα του Βελγίου. Οι εποχιακές διακυμάνσεις των επιπέδων CPs και της κατανομής της σκόνης εσωτερικών χώρων διερευνήθηκαν μέσω της εφαρμογής εκστρατειών δειγματοληψίας χειμώνα και καλοκαίρι, ενώ ελήφθησαν υπόψη πιθανές σημειακές πηγές μόλυνσης από σκόνη CPs σε σχέση με μια σειρά περιγραφικών παραγόντων στα εσωτερικά περιβάλλοντα του δείγματος. Τέλος, οι μετρήσεις CPs στα δείγματα σκόνης χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της εκτιμώμενης ημερήσιας πρόσληψης (EDI) των  $\Sigma$ SCCPs,  $\Sigma$ MCCPs και  $\Sigma$ LCCPs (C18-20) μέσω ακούσιας κατάποσης σκόνης στο σπίτι για τον πληθυσμό της Φλάνδρας, στο Βέλγιο, για την αξιολόγηση των δυνατών κινδύνων για την υγεία.

Συνολικά 50 δείγματα σκόνης εσωτερικών χώρων συλλέχθηκαν από 25 σπίτια στη Φλαμανδική περιοχή του Βελγίου το 2019 ως μέρος μιας ευρύτερης μελέτης για τους ρύπους εσωτερικών χώρων. Τα δείγματα σκόνης ζυγίστηκαν (50 mg) σε γυάλινα φιαλίδια των 15 mL και εμβολιάστηκαν με 20 ng εσωτερικού προτύπου β-1,2,5,6,9,10-εξαβρωμο[ $^{13}\text{C}_{12}$ ]κυκλοδοδεκάνιο ( $^{13}\text{C}$ -β-HBCD) πριν υποβληθούν σε 1 λεπτό στροβιλισμού (Heidolph Instruments, Schwabach, Γερμανία) και 10 λεπτά εκχύλισης με υπερήχους (Branson Ultrasonics, Ede, Ολλανδία) σε 5 mL 3:1 η-εξάνιο/διχλωρομεθάνιο.

SCCPs, MCCPs και LCCPs (C18-20) ανιχνεύθηκαν το καθένα σε όλα τα βελγικά δείγματα σκόνης εσωτερικού χώρου με συνολικές μέσες συγκεντρώσεις 6,1  $\mu\text{g/g}$  (εύρος 0,61 έως 120  $\mu\text{g/g}$ ), 45  $\mu\text{g/g}$  (εύρος 4,5 έως 520  $\mu\text{g/g}$ ) και 4,5  $\mu\text{g/g}$  (εύρος 0,3 έως 50  $\mu\text{g/g}$ ), αντίστοιχα (Εικόνα 12). Ανάλυση ζευγών t-test μεταξύ δειγμάτων που συλλέχθηκαν χειμώνα και καλοκαίρι από τις ίδιες κατοικίες αποκάλυψε ότι οι συγκεντρώσεις CPs στη σκόνη ήταν σημαντικά υψηλότερες κατά τη διάρκεια του χειμώνα για SCCPs ( $p = 0,008$ ), MCCPs ( $p < 0,001$ ) και LCCPs (C18-20) ( $p = 0,005$ ). Τα αντίστοιχα διάμεση επίπεδα που παρατηρήθηκαν χειμώνα και καλοκαίρι ήταν 7,2 και 5,6  $\mu\text{g/g}$  για  $\Sigma\text{SCCPs}$ , 63 και 34  $\mu\text{g/g}$  για  $\Sigma\text{MCCPs}$  και 5,1 και 3,8  $\mu\text{g/g}$  για  $\Sigma\text{LCCPs}$  (C18-20).



Εικόνα 12: Συγκεντρώσεις  $\Sigma\text{SCCPs}$ ,  $\Sigma\text{MCCPs}$  και  $\Sigma\text{LCCPs}$  (C18-20) σε δείγματα σκόνης εσωτερικού χώρου του Βελγίου που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια του χειμώνα και του καλοκαιριού.

Για τον εντοπισμό πιθανών πηγών CPs στη σκόνη, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις συσχέτισης ANOVA και Spearman μεταξύ των συγκεντρώσεων  $\Sigma\text{SCCPs}$ ,  $\Sigma\text{MCCPs}$  και  $\Sigma\text{LCCPs}$  (C18-20) και των ειδικών παραμέτρων θέσης εσωτερικού χώρου. Δεν προσδιορίστηκαν σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων CPs στη σκόνη και του αριθμού των καρεκλών από αφρό, των καναπέδων από αφρώδες υλικό, των υπολογιστών, των τηλεοράσεων ή άλλων ηλεκτρικών ειδών. Ούτε κανένας από τους μετρούμενους περιγραφείς συμπεριφοράς ήταν ενδεικτικός συσχέτισης με τις

συγκεντρώσεις CPs, οι οποίες περιλάμβαναν ημέρες από τον τελευταίο καθαρισμό με ηλεκτρική σκούπα, συχνότητα καθαρισμού με ηλεκτρική σκούπα και συχνότητα αφαίρεσης σκόνης από τις επάνω επιφάνειες.

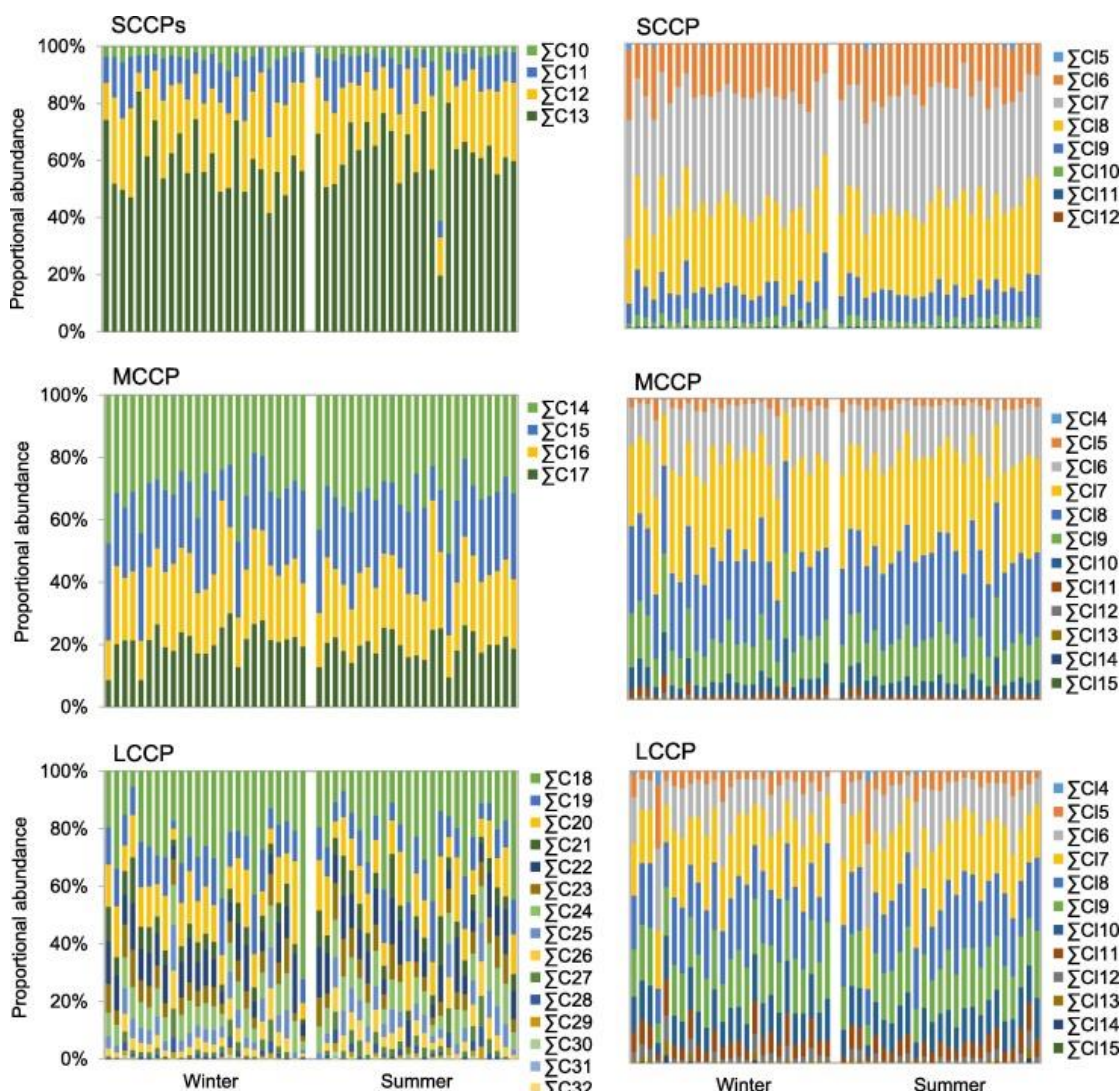
Σημαντικές συσχετίσεις ( $p < 0,05$ ) παρατηρήθηκαν μεταξύ των συγκεντρώσεων καθεμιάς από τις ομάδες  $\Sigma$ SCCPs,  $\Sigma$ MCCPs και  $\Sigma$ LCCPs στα καλοκαιρινά δείγματα και μεταξύ κάθε ομάδας εκτός από τα  $\Sigma$ MCCPs και  $\Sigma$ LCCPs στα χειμερινά δείγματα. Η συσχέτιση ήταν ισχυρότερη μεταξύ  $\Sigma$ SCCPs και  $\Sigma$ MCCPs τόσο το χειμώνα (Συντελεστής Spearman = 0,727,  $p < 0,001$ ) όσο και το καλοκαίρι (Συντελεστής Spearman = 0,707,  $p < 0,001$ ). Αυτό μπορεί να υποδηλώνει ότι τα SCCP, τα MCCP και τα LCCP μοιράζονται κοινές πηγές σκόνης στα βελγικά σπίτια και ότι η απελευθέρωση από επεξεργασμένα υλικά μπορεί να επηρεαστεί από παρόμοιους περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Οι MCCPs ήταν κυρίαρχες σε όλα εκτός από δύο από τα βελγικά δείγματα σκόνης, στα οποία οι SCCPs και LCCPs ( $C_{18-20}$ ) ήταν τα πιο άφθονα, αντίστοιχα. Οι MCCPs αντιπροσώπευαν το 42,0 έως 94,2% (διάμεσος; 80,3%) των συνολικών ποσοτικοποιημένων συγκεντρώσεων CPs κατά τη διάρκεια του χειμώνα και 54,1 έως 90,6% (διάμεσος; 78,8%) στα δείγματα του καλοκαιριού. Οι SCCPs ήταν η επόμενη πιο διαδεδομένη ομάδα, συνεισφέροντας μεταξύ 2,9 και 46,9% (διάμεσος; 7,8%) στις μετρημένες συγκεντρώσεις CPs σε δείγματα που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια του χειμώνα και 5,1 έως 35,6% (διάμεσος; 11,5%) το καλοκαίρι. Οι LCCPs ( $C_{18-20}$ ) ήταν η λιγότερο εκπροσωπούμενη ομόλογη ομάδα στη σκόνη εσωτερικών χώρων, αντιπροσωπεύοντας το 2,9 έως 50,0% (μέσος όρος 6,8%) των ποσοτικοποιημένων CPs το χειμώνα και 2,9 έως 31,4% (διάμεσος; 7,2%) το καλοκαίρι.

Για περαιτέρω διερεύνηση της κατανομής των ομολόγων με βάση το μήκος αλυσίδας άνθρακα και τον αριθμό χλωρίωσης, οι σχετικές αφθονίες υπολογίστηκαν ως η απόκριση (εμβαδόν κορυφής) του μετρούμενου ποσοτικού ισότοπου  $m/z$  για κάθε ομόλογο διορθωμένο για την κλασματική αφθονία των αντίστοιχων ισότοπο σε κάθε ιόν στόχο (Εικόνα 12). Με αυτό το μέτρο, τα ομόλογα  $\Sigma C_{13}$  ήταν οι κυρίαρχες SCCPs τόσο για τα χειμερινά όσο και για τα καλοκαιρινά δείγματα, με αντίστοιχες διαμέσους αναλογίες 56,4 και 63,7%, ακολουθούμενες από  $\Sigma C_{12}$  (24,9 και 22,6%),  $\Sigma C_{11}$  (10,6 και 12,2%) και  $\Sigma C_{10}$  (2,8 και 3,5%). Τα μήκη της αλυσίδας άνθρακα κατανεμήθηκαν πιο ομοιόμορφα μεταξύ των ομολόγων MCCPs με διαμέσους αναλογίες  $\Sigma C_{14}$ ,  $\Sigma C_{15}$ ,  $\Sigma C_{16}$  και  $\Sigma C_{17}$  30,6, 24,3, 24,0 και 21,4%, αντίστοιχα, στα χειμερινά δείγματα και 31,5, 25,6, 22,8 και 19,8%, αντίστοιχα, στα καλοκαιρινά.

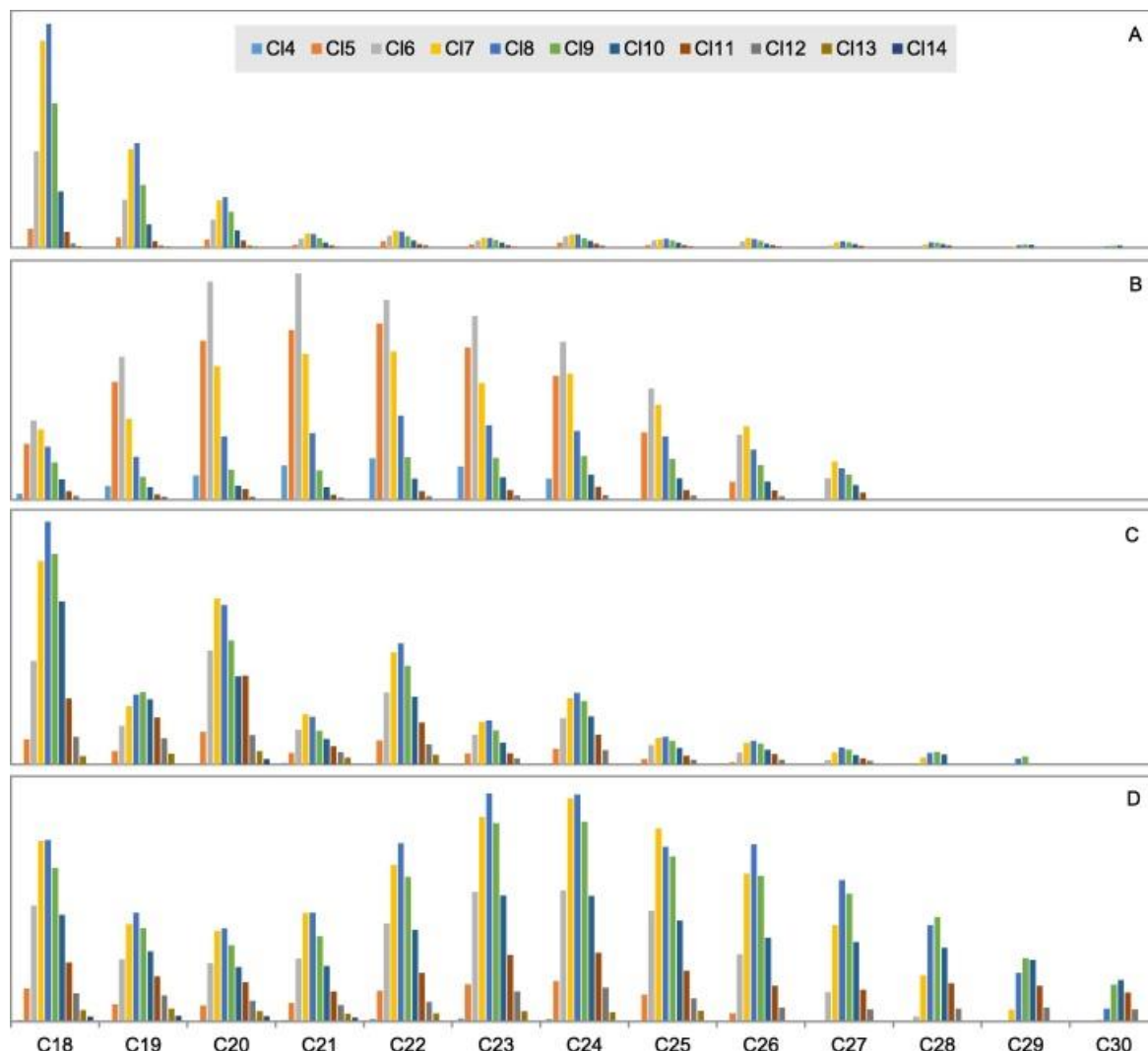


Οι ομόλογες ομάδες  $\Sigma C_{18}$ ,  $\Sigma C_{19}$  και  $\Sigma C_{20}$  που αντιπροσωπεύουν το σύνολο των ποσοτικοποιημένων LCCPs σε αυτή τη μελέτη αντιπροσώπευαν τυπικά περίπου τις μισές από τις LCCPs που ανιχνεύθηκαν, με διάμεση διορθωμένη αναλογία απόκρισης 24,5, 12,0 και 14,1% στα χειμερινά δείγματα και 19,8, και 13,1% στα καλοκαιρινά δείγματα. Οι ομόλογες ομάδες  $\Sigma C_{21}$ ,  $\Sigma C_{22}$ ,  $\Sigma C_{23}$ ,  $\Sigma C_{24}$ ,  $\Sigma C_{25}$ ,  $\Sigma C_{26}$ ,  $\Sigma C_{27}$  και  $\Sigma C_{28}$  συνεισέφεραν διάμεσες αναλογίες 5,8, 11,2, 7,2, 9,2, 4,9, 3,2, 1,5 και 0,8% στις συνολικές LCCPs στα χειμερινά δείγματα και 5,4, 11,1, 6,7, 9,4, 6,3, 5,1, 2,5 και 1,0% στα δείγματα του καλοκαιριού. Ομόλογες LCCPs των  $C_{29}$  έως  $C_{32}$  ανιχνεύθηκαν επίσης τόσο στη χειμερινή όσο και στη θερινή δειγματοληψία με χαμηλότερη συχνότητα (Εικόνα 13).



Εικόνα 13: Αναλογική αφθονία (%) ομάδων ομολόγων CPs κατά μήκος αλυσίδας άνθρακα και αριθμό χλωρίωσης σε δείγματα σκόνης εσωτερικού χώρου του Βελγίου.

Η κατανομή των ομάδων CI μεταξύ των SCCPs ήταν γενικά συνεπής μεταξύ των χειμερινών και καλοκαιρινών δειγμάτων, με κυριαρχία των ομολόγων  $\Sigma\text{CI}_{17}$  (διάμεση αναλογία 39,3% και στις δύο εποχές) και  $\Sigma\text{CI}_{18}$  (διάμεσοι 28,4 και 29,7%, αντίστοιχα) (Εικ. 2). Οι MCCPs κυριαρχούν επίσης από  $\Sigma\text{CI}_{17}$  και  $\Sigma\text{CI}_{18}$  με αντίστοιχες μέσες σχετικές αναλογίες 32,1 και 27,6% το χειμώνα και 31,8 και 28,2% το καλοκαίρι. Για τις LCCPs, τα ομόλογα  $\Sigma\text{CI}_{17}$ ,  $\Sigma\text{CI}_{18}$  και  $\Sigma\text{CI}_{19}$  αντιπροσώπευαν διάμεσες αναλογίες 21,0, 21,9 και 17,5%, αντίστοιχα, στα χειμερινά δείγματα και 21,0, 21,9 και 18,1%, αντίστοιχα, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, ενώ συνολικά ανιχνεύθηκαν αριθμοί CI που κυμαίνονταν από 4 έως 15 (Εικόνες 13 και 14).



Εικόνα 14: Ομολογιακή κατανομή LCCPs σε επιλεγμένα δείγματα σκόνης εσωτερικού χώρου από το Βέλγιο. Α) δείγμα S-O, Β) δείγμα S-D, Γ) δείγμα S-B και Δ) δείγμα S-C.



**Huang et al. (2023) Characterization of short-, medium- and long-chain chlorinated paraffins in ambient PM<sub>2.5</sub> from the Pearl River Delta, China.**

Σε αυτή τη μελέτη συλλέχθηκαν δείγματα ατμοσφαιρικών PM<sub>2.5</sub> από έξι πόλεις σε όλο το Pearl River Delta. Οι SCCPs, MCCPs και LCCPs μετρήθηκαν ταυτόχρονα με υγρή χρωματογραφία υπερ-απόδοσης σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας τετραπολικού χρόνου πτήσης ιονισμού ψεκασμού ηλεκτρονίων (UPLC-ESI-QTOF-MS). Συγκεκριμένοι στόχοι της μελέτης ήταν: 1) ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των ΣSCCPs, ΣMCCPs και ΣLCCPs στα ατμοσφαιρικά PM<sub>2.5</sub>, 2) ο χαρακτηρισμός της εποχής και των χωρικών παραλλαγών των CPs και 3) η αξιολόγηση της ημερήσιας πρόσληψης και των πιθανών κινδύνων των SCCPs, MCCPs και LCCPs μέσω εισπνοής για διαφορετικές ηλικιακές ομάδες.

Δείγματα PM<sub>2.5</sub> συλλέχθηκαν από 96 σχολεία πρωτοβάθμιας ή δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης που βρίσκονται σε απόσταση 1 χιλιομέτρου από δημοτικούς σταθμούς παρακολούθησης σε 6 πόλεις (Guangzhou, Foshan, Shenzhen, Zhuhai, Zhongshan και Maoming) από το Pearl River Delta. Η δειγματοληψία διενεργήθηκε από τον Μάιο έως τον Ιούλιο του 2018 το καλοκαίρι και από τον Οκτώβριο έως τον Δεκέμβριο του 2018 τον χειμώνα.

Εν συντομία, το ένα τέταρτο ενός φίλτρου από τον δειγματολήπτη Med-vol ή το ένα όγδοο ενός φίλτρου από τον δειγματολήπτη Hi-vol εμβολιάστηκαν με υποκατάστατο πρότυπο 5 ng <sup>13</sup>C<sub>10</sub>-trans-χλωρδάνιο και εκχυλίστηκαν με λουτρό υπερήχων με ένα μίγμα 3 mL διχλωρομεθανίου και η-εξάνιο (1:1, v:v) για 20 λεπτά. Η εκχύλιση επαναλήφθηκε δύο φορές και το συνδυασμένο εκχύλισμα συμπυκνώθηκε σε 2 mL υπό ήπιο άζωτο. Το εκχύλισμα στη συνέχεια καθαρίστηκε σε 1,5 cm i.d. Πολυστρωματική στήλη συσκευασμένη με Florisil (14 g, απενεργοποιημένο με 1,5% νερό), ουδέτερο silica gel (2 g), όξινο silica gel (10 g, 44%) και 4 g άνυδρο θειικό νάτριο από κάτω προς τα πάνω. Το προκύπτον προϊόν συμπυκνώθηκε σχεδόν μέχρι ξηρού και στη συνέχεια επαναδιαλύθηκε με 100 μl μεθανόλης με <sup>13</sup>C<sub>6</sub>-trilocarban ως εσωτερικό πρότυπο πριν από την ανάλυση UPLC-QTOF-MS σε μηχανήμα X500R, AB Sciex, Canada, εξοπλισμένο με πηγή ESI.

Εφόσον το υποκατάστατο πρότυπο <sup>13</sup>C<sub>10</sub>-trans-χλωρδάνιο δεν μπορούσε να προσδιοριστεί με UPLC-QTOF-MS αρνητικό ως προς το ESI, χρησιμοποιήθηκε αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με τριπλή τετραπολική φασματομετρία μάζας (GC-MS/MS, 7890B-7000D,

Agilent, USA) για τον  $^{13}\text{C}_{10}$ -trans-χλωρδάνιου. Αφού αναλύθηκε σε UPLC-QTOF-MS, ο διαλύτης στα δείγματα αντικαταστάθηκε με 100  $\mu\text{l}$  εξανίου και εμβολιάστηκε με ε-εξαχλωροκυκλοεξάνιο ως εσωτερικό πρότυπο πριν από την ανάλυση GC-MS/MS.

Οι συγκεντρώσεις των CPs στα PM<sub>2,5</sub> περιβάλλοντος σε δύο εποχές και σε έξι πόλεις από το PRD συνοψίζονται στον Πίνακα 9. Οι συχνότητες ανίχνευσης των SCCPs, MCCPs και LCCPs ήταν όλες υψηλότερες από 90%, υποδεικνύοντας ευρεία κατανομή των CPs στο περιβάλλον που μελετήθηκε. Οι συνολικές συγκεντρώσεις των CPs (ΣCPs) στα PM<sub>2,5</sub> κυμαίνονταν από 2,12 έως 193  $\text{ng}/\text{m}^3$  με διάμεσο 24,8  $\text{ng}/\text{m}^3$ . Οι διάμεσες συγκεντρώσεις των ΣSCCPs, ΣMCCPs και ΣLCCPs ήταν 9,83  $\text{ng}/\text{m}^3$  (εύρος: 0,832–109  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), 11,2  $\text{ng}/\text{m}^3$  (εύρος: 1,02–110  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) και 1,06  $\text{ng}/\text{m}^3$  (εύρος: 7 –17,4  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), αντίστοιχα. Δεν υπήρχε σημαντική διαφορά μεταξύ των συγκεντρώσεων των SCCPs και των MCCPs, αλλά ήταν στατιστικά υψηλότερες από αυτές των LCCPs. Οι μέσες συνεισφορές των SCCPs, MCCPs και LCCPs στα ΣCPs ήταν 45,6%, 47,0% και 7,4% αντίστοιχα.

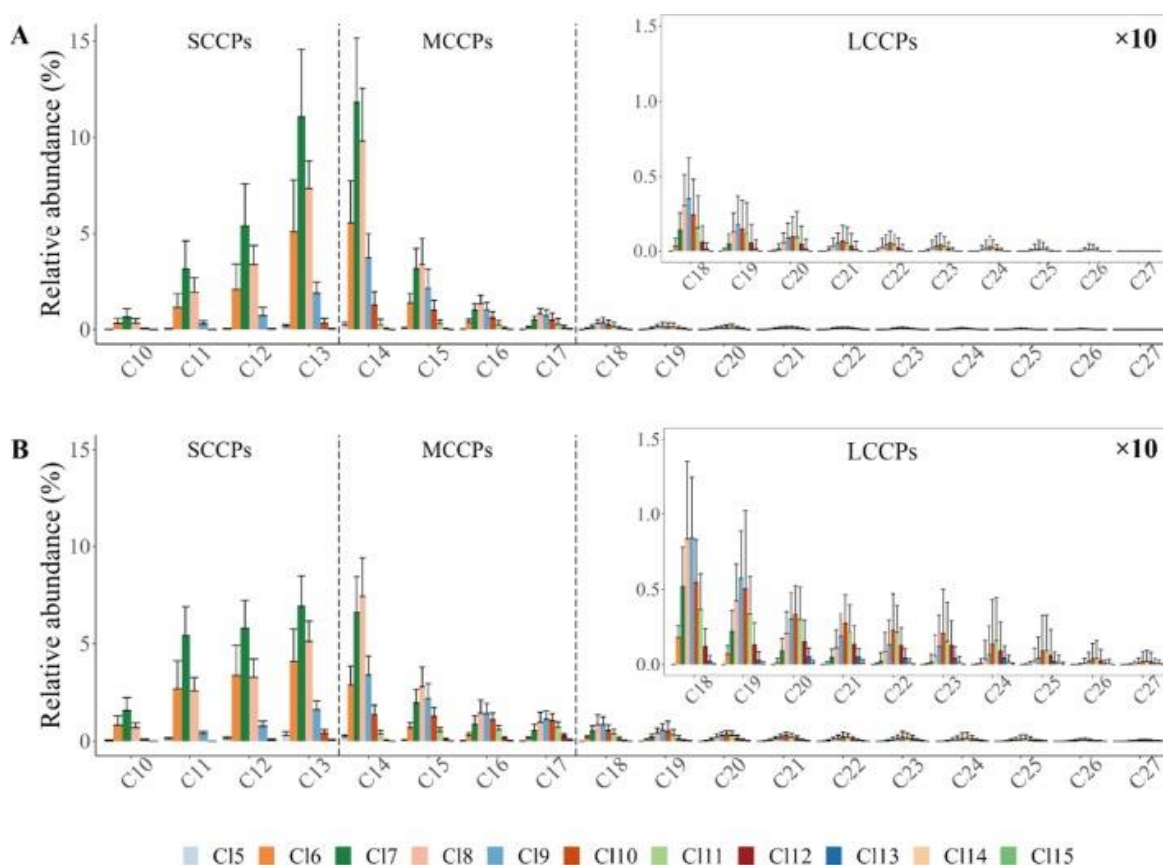
**Πίνακας 9: Συγκεντρώσεις και συχνότητες ανίχνευσης (DF) CPs σε PM<sub>2,5</sub> από την περιοχή του Δέλτα του ποταμού Pearl, Κίνα.**

	DF (%)	Συγκεντρώσεις ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )			CI (%)
		διάμεσος	γεωμετρικός μέσος	εύρος	
<b>ΣSCCPs</b>	91.9	9.83	11.1	0.832–109	60.3
<b>ΣMCCPs</b>	100	11.2	11.5	1.02–110	57.9
<b>ΣLCCPs</b>	92.6	1.06	1.15	0.173–17.4	55.9

Η ανάλυση συσχέτισης Spearman δείχνει ότι οι συγκεντρώσεις των SCCPs στο PM<sub>2.5</sub> συσχετίστηκαν σημαντικά με αυτές των MCCPs (συντελεστής συσχέτισης  $r_s = 0,84$ ,  $p < 0,01$ ), υποδηλώνοντας ότι έχουν κοινές πηγές. Οι ισχυροί συσχετισμοί μπορεί να οφείλονται στο ότι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα εμπορικά μείγματα SCCPs και MCCPs στην Κίνα (π.χ. CP-42, CP-52) ταξινομήθηκαν όχι από το μήκος της αλυσίδας των αλκανίων αλλά από το βαθμό χλωρίωσης. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις των LCCPs δεν συσχετίστηκαν σημαντικά με αυτές των SCCPs και MCCPs. Οι ασθενείς συσχετίσεις υποδεικνύουν ότι οι LCCPs μπορεί να έχουν διαφορετικές πηγές και συμπεριφορά κατάτμησης στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον από εκείνες των SCCPs και MCCPs.

Τα προφίλ αφθονίας των ομοειδών ομάδων και τα μοτίβα άνθρακα και χλωρίου των SCCPs, MCCPs και LCCPs στο PM<sub>2.5</sub> παρουσιάζονται στην Εικόνα 15. Η κυρίαρχη ομάδα μήκους

αλυσίδας αλκανίων στις SCCPs ήταν C<sub>13</sub> (κυμαινόμενη από 25,5% έως 77,5%, κατά μέσο όρο 48,6%) και ακολουθούν οι C<sub>12</sub> (μέσος όρος 27,1%), C<sub>11</sub> (μέσος όρος 19,3%) και C<sub>10</sub> (μέσος όρος 4,9%). Για τις MCCPs, η C<sub>14</sub> (που κυμαίνεται από 16,1% έως 83,5%, μέσος όρος 57,4%) ήταν η πιο άφθονη ομάδα μήκους αλκανικής αλυσίδας, ακολουθούμενη από C<sub>15</sub> (μέσος όρος 22,0%), C<sub>16</sub> (μέσος όρος 11,6%) και C<sub>17</sub> (μέσος όρος 9,0%). Στα πρότυπα της ομάδας ομοειδών LCCPs κυριαρχούσε η C<sub>18</sub> με μέσο όρο 44,1%, ακολουθούμενο από την C<sub>19</sub> (μέσος όρος 22,5%) και τη C<sub>20</sub> (μέσος όρος 11,8%). Σε μερικά δείγματα, οι C<sub>23</sub>-LCCPs ήταν η κυρίαρχη ομάδα συγγενών. Δεδομένου ότι η επικράτηση των C<sub>23</sub>-LCCPs βρέθηκε κυρίως στα εμπορικά μείγματα CP-70, η χρήση και η παραγωγή του CP-70 μπορεί να συμβάλει στα προφίλ LCCPs σε αυτά τα δείγματα. Αξιοσημείωτα, ανιχνεύθηκαν επίσης CPs πολύ μεγάλης αλυσίδας (νLCCPs, C > 20) στα περισσότερα δείγματα με μήκος αλυσίδας άνθρακα έως 27.

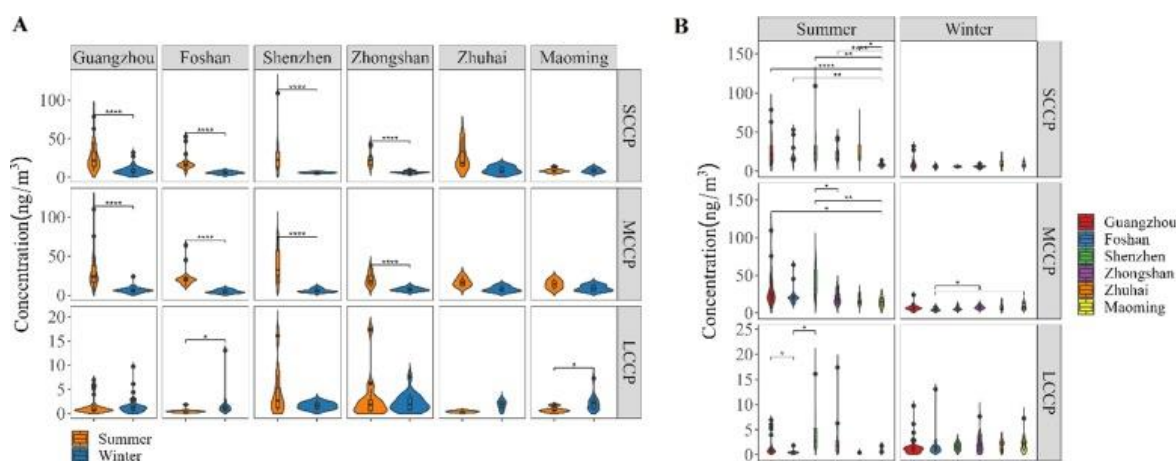


Εικόνα 15: Σχετική αφθονία προφίλ ομάδων ομοειδών SCCPs, MCCPs και LCCPs σε PM<sub>2.5</sub> το καλοκαίρι (A) και το χειμώνα (B) από την περιοχή του Δέλτα του Ποταμού Pearl, Κίνα.

Όσον αφορά το πρότυπο χλωρίωσης, το C<sub>17</sub> (μέσος όρος 43,6%) ήταν το κυρίαρχο συστατικό χλωρίου στις SCCPs, ακολουθούμενο από το C<sub>18</sub> (μέσος όρος 27,4%) και το C<sub>16</sub>

(μέσος όρος 20,9%). Όσον αφορά τις MCCPs, το Cl<sub>8</sub> (μέσος όρος 29,5%) ήταν η κυρίαρχη ομάδα ομοειδών, ακολουθούμενο από το Cl<sub>7</sub> (μέσος όρος 27,5%) και το Cl<sub>9</sub> (μέσος όρος 16,9%). Το Cl<sub>9</sub> ήταν το πιο άφθονο στα LCCPs (24,4% συνολικά), ακολουθούμενο από το Cl<sub>10</sub> (22,7% συνολικά) και το Cl<sub>11</sub> (18,0% στο σύνολο). Ο βαθμός χλωρίωσης στα PM<sub>2,5</sub> κυμαινόταν από 58,7% έως 62,7% για τις SCCPs, 55,9% έως 60,2% για τις MCCPs και 52,6% έως 58,2% για τις LCCPs αντίστοιχα. Ο βαθμός χλωρίωσης κατατάχθηκε ως SCCPs > MCCPs > LCCPs ( $p < 0,05$ )

Οι διάμεσες συγκεντρώσεις των ΣSCCPs, ΣMCCPs και ΣLCCPs ήταν 17,6, 20,8 και 0,739 ng/m<sup>3</sup> το καλοκαίρι και 6,53, 6,26, 1,41 ng/m<sup>3</sup> το χειμώνα, αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις SCCPs και MCCPs στα PM<sub>2,5</sub> ήταν σημαντικά υψηλότερες το καλοκαίρι από ό,τι το χειμώνα (Εικόνα 16). Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις των LCCPs στα PM<sub>2,5</sub> παρουσίασαν αντίθετη εποχιακή τάση με υψηλότερες το χειμώνα από ό,τι το καλοκαίρι ( $p < 0,05$ ). Επιπλέον, δεν υπήρχε σημαντική συσχέτιση μεταξύ της θερμοκρασίας και των συγκεντρώσεων LCCPs ( $p > 0,05$ ). Η διαφορετική εποχιακή τάση των LCCPs υποδηλώνει ότι οι πηγές, οι κατατιμήσεις, οι μετασχηματισμοί και οι τύχες των LCCPs στον αέρα μπορεί να είναι αρκετά διαφορετικές από εκείνες των SCCPs και MCCPs, κάτι που αξίζει να ερευνηθεί στο μέλλον.



Εικόνα 16: Συγκέντρωση ΣSCCPs, ΣMCCPs και ΣLCCPs σε PM<sub>2,5</sub> μεταξύ καλοκαιριού και χειμώνα (A) και μεταξύ πόλεων (B). Χρησιμοποιήθηκε η δοκιμή Mann-Whitney U (με προσαρμογή Bonferroni).

Όσον αφορά τα πρότυπα ομάδων ομοειδών, ήταν γενικά παρόμοια μεταξύ καλοκαιριού και χειμώνα και κυριαρχούσαν τα C<sub>13</sub>Cl<sub>6-8</sub>, C<sub>14</sub>Cl<sub>7-8</sub> και C<sub>18</sub>Cl<sub>7-9</sub> για SCCPs, MCCPs και LCCPs, αντίστοιχα (Εικόνα 15). Ωστόσο, υπάρχει μια μετατόπιση για τη σχετική αφθονία των ομοειδών ομάδων MCCPs και LCCPs με τις αναλογίες μακρύτερων αλυσίδων άνθρακα

και περισσότερων ομοειδών ατόμων χλωρίου να αυξάνονται το χειμώνα. Οι πιθανοί παράγοντες για αυτό μπορεί να είναι παρόμοιοι με εκείνους για υψηλότερα επίπεδα LCCPs τον χειμώνα.

## 5. Συμπεράσματα

Η διαθεσιμότητα υψηλών ποσοτήτων χλωρίου, η φθηνή παραγωγή CPs και, τελευταίο αλλά όχι λιγότερο σημαντικό, τα διάφορα πεδία εφαρμογών χωρίς περιορισμούς στη χρήση τουλάχιστον των MCCPs και LCCPs έχουν οδηγήσει σε μια απaráμιλλη παραγωγή αυτών των βιομηχανικών χημικών σε πολλές χώρες σε όλο τον κόσμο. Διάφορα βιομηχανικά προϊόντα CPs διαφορετικής σύνθεσης, το καθένα με τεράστια ποικιλία, και σημαντικές δυσκολίες στην ποσοτική ανάλυση των CPs και στην κατανόηση των μεταβολισμών και της τοξικολογίας έχουν παρεμποδίσει την ακριβή εκτίμηση της περιβαλλοντικής διάστασης αυτής της κατηγορίας σύνθετων ουσιών. Ο υψηλός όγκος παραγωγής οδηγεί σε σημαντική απόρριψη στο περιβάλλον, η οποία θα ξεπεράσει όλους τους άλλους έμμενους οργανικούς ρύπους – εάν η παραγωγή CPs συνεχιστεί στο τρέχον υψηλό επίπεδο.

Από τα παραπάνω προκύπτει η υψηλή σημασία που έχει η ανάπτυξη κατάλληλων για μεθόδων για την ποσοτικοποίηση των CPs από περιβαλλοντικά δείγματα, ώστε να μπορεί να γίνει αξιόπιστη μέτρηση αυτών για την κατανόηση της τύχης τους στο περιβάλλον. Οι τελευταίες μελέτες δείχνουν ότι πλέον υπάρχει ένα εύρος τεχνικών με αποδεκτή απόδοση για την ποσοτικοποίηση όλων των ειδών CPs. Το βασικό πρόβλημα που προκύπτει είναι η μεγάλη ποικιλομορφία των ουσιών αυτών, που δημιουργεί την ανάγκη για χρήση πολλών διαφορετικών προτύπων και αναλύσεων.

Από τις τέσσερις μεθόδους προσδιορισμού που εφαρμόζονται, η μέθοδος APCI-QToFHRMS είναι η πιο πολλά υποσχόμενη μέθοδος όσον αφορά τη χρονική απόδοση, την ανάλυση, την επαναληψιμότητα και την ακρίβεια. Επιπλέον, επιτρέπει επίσης τον προσδιορισμό MCCPs και LCCPs. Αυτό είναι ιδιαίτερα πλεονέκτημα καθώς οι MCCPs ανιχνεύονται πλέον γενικά σε υψηλότερα επίπεδα από τις SCCPs και ενδέχεται να γίνουν μεγαλύτερο πρόβλημα από τις SCCPs καθώς χρησιμοποιούνται ως εναλλακτικές λύσεις έναντι της χρήσης SCCPs. Ακόμα, η τεχνική GC × GC-μECD παρουσιάζει μεγάλες δυνατότητες στον διαχωρισμό ομοειδών και όταν διατεθούν στο εμπόριο κατάλληλα πρότυπα ομοειδών, θα μπορούσε να είναι ένα πολλά υποσχόμενο εργαλείο.

### 5.1. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η ανάλυση των CPs εξακολουθεί να αποτελεί πρόκληση. Ακόμα και για τις SCCPs, παρότι μελετώνται και αναλύονται εδώ και πολλά χρόνια, υπάρχουν ακόμα αρκετά πεδία προς



βελτίωση. Η ανάλυση αυτών γίνεται σε σχετικά μικρό αριθμό εργαστηρίων, χρησιμοποιούνται πολλές διαφορετικές τεχνικές και οι διαφορές μεταξύ των εργαστηρίων ήταν σημαντικές. Ωστόσο, αυτές οι διαφορές μειώνονται με την πάροδο του χρόνου, υποδηλώνοντας βελτιωμένη αναλυτική απόδοση, με τα τελευταία χρόνια να παρατηρείται μια αποδεκτή CV (25%) για το διάλυμα δοκιμής.

Αναμφίβολα, ο αριθμός των εργαστηρίων που θα αναλύουν SCCPs, και πιθανότατα επίσης MCCPs, θα αυξηθεί σύντομα. Καθώς οι MCCPs αναφέρονται σε υψηλότερα επίπεδα από τις SCCPs σήμερα (Anliker et al., 2013), οι μέθοδοι που διαφοροποιούν τις SCCPs από τις MCCPs είναι απαραίτητες για την αποτροπή ψευδών δεδομένων. Η ταξινόμηση των SCCPs ως POP από τη Σύμβαση της Στοκχόλμης και η συνεχιζόμενη πολύ υψηλή παραγωγή αυτών των χημικών ουσιών είναι λόγοι για να ξεπεραστούν τελικά οι αναλυτικές δυσκολίες που εμπόδιζαν τους αναλυτές για μεγάλο χρονικό διάστημα να αναλύσουν σωστά αυτές τις ενώσεις. Το έτος 2017 παρουσιάστηκαν τα πρώτα αναλυτικά πρότυπα ομοειδών υλικών χωρίς τελική χλωρίωση, και αναμένεται η ανάπτυξη ακόμα περισσότερων με την πάροδο του χρόνου. Είτε πρόκειται για μια ανάλογη ανάλυση είτε για μια πιο μαθηματική προσέγγιση όπως αυτή που παρουσιάζεται στο άρθρο του Kraetschmer (2018), αξιόπιστες μέθοδοι αναμένεται να είναι διαθέσιμες την επόμενη πενταετία. Και αυτά είναι εξαιρετικά απαραίτητα για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων και των επιπτώσεων αυτών των ενώσεων για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Η έρευνα μελλοντικά θα πρέπει να εστιάσει όχι μόνο στην επιλογή των τεχνικών οργάνων αλλά και στις διαδικασίες ποσοτικοποίησης, συμπεριλαμβανομένης της επιλογής προτύπων, καθώς και στην ικανότητα διαχωρισμού των SCCPs από άλλες CPs και άλλες ενώσεις. Συνιστάται επίσης η ανατροφοδότηση από τους ερευνητές για τη βελτίωση της ποιότητας της ανάλυσης και στα υπόλοιπα εργαστήρια.

Υπάρχουν πολλές προκλήσεις που εμπλέκονται στην ανάλυση MCCPs και LCCPs. Αυτές περιλαμβάνουν την αντιμετώπιση παρεμβολών από άλλες ομάδες CPs, από φαινόμενα μήτρας και από άλλα οργανοχλωρίδια που καθιστούν δύσκολη την ποσοτικοποίηση των CPs, καθώς και την ανάγκη για εξοπλισμό υψηλής ανάλυσης (Yuan et al., 2019). Κατά συνέπεια, οι μελέτες που κάνουν αναλυτικό προσδιορισμό και αναφορά μεμονωμένων ομοειδών CPs είναι μέχρι στιγμής ελάχιστες. Οι MCCPs και οι LCCPs απαιτούν περίπλοκες αναλυτικές μεθόδους που δεν έχουν ακόμη αναπτυχθεί ή εφαρμοστεί με συνέπεια, κάτι που είναι πιθανό να αποτελέσει πρόκληση στην αξιολόγησή τους για την καταχώριση ως POP στη Σύμβαση της Στοκχόλμης. Ιδιαίτερα, η ανάλυση και η ακρίβεια υψηλής μάζας μπορεί



να είναι επωφελής για την ανάλυση CPs, χωρίς την οποία δεν είναι δυνατός ο επαρκής διαχωρισμός των ομάδων CPs (όπως στο επίπεδο της ομοειδούς ομάδας) (Schinkel et al., 2018).

Η αναλυτική ταυτοποίηση μεμονωμένων ισομερών και ομοειδών MCCPs και LCCPs είναι ελάχιστη, λόγω έλλειψης κατάλληλων αναλυτικών προτύπων. Τα μείγματα CPs μονής αλυσίδας με ποικίλους βαθμούς χλωρίωσης και ένα κοινό μήκος αλυσίδας άνθρακα αντιπροσωπεύουν την καλύτερη επιλογή για αναλυτικά πρότυπα, αλλά αυτά τα μείγματα δεν έχουν αναπτυχθεί ευρέως για MCCPs ή LCCPs. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα καθώς σημειώνονται αναλυτικές πρόοδοι, που απαιτούν βελτιωμένα αναλυτικά πρότυπα (Schinkel et al., 2018).

Τέλος, υπάρχει έλλειψη πειραματικών μελετών για τις φυσικοχημικές ιδιότητες των MCCPs και LCCPs. Ορισμένες μελέτες παρέχουν πειραματικές ιδιότητες για συγκεκριμένες ομοειδείς ουσίες, αλλά συνολικά τα δεδομένα είναι ελάχιστα (Muir, 2010).

## Βιβλιογραφία

- Al Saify, I., Cioni, L., van Mourik, L. M., Brandsma, S. H., & Warner, N. A. (2021). Optimization of a low flow sampler for improved assessment of gas and particle bound exposure to chlorinated paraffins. *Chemosphere*, 275, 130066.
- Anliker, R., Butler, G. C., Clarke, E. A., Förstner, U., Funke, W., Hyslop, C., ... & Zitko, V. (2013). *Anthropogenic compounds* (Vol. 3). Springer.
- Beyer, J., Green, N. W., Brooks, S., Allan, I. J., Ruus, A., Gomes, T., ... & Schøyen, M. (2017). Blue mussels (*Mytilus edulis* spp.) as sentinel organisms in coastal pollution monitoring: a review. *Marine environmental research*, 130, 338-365.
- Bogdal, C., Alsberg, T., Diefenbacher, P. S., MacLeod, M., & Berger, U. (2015). Fast quantification of chlorinated paraffins in environmental samples by direct injection high-resolution mass spectrometry with pattern deconvolution. *Analytical chemistry*, 87(5), 2852-2860.
- Bogdal, C., Niggeler, N., Glüge, J., Diefenbacher, P. S., Wächter, D., & Hungerbühler, K. (2017). Temporal trends of chlorinated paraffins and polychlorinated biphenyls in Swiss soils. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 220(Pt B), 891-899.
- Bogdal, C., Niggeler, N., Glüge, J., Diefenbacher, P. S., Wächter, D., & Hungerbühler, K. (2017). Temporal trends of chlorinated paraffins and polychlorinated biphenyls in Swiss soils. *Environmental Pollution*, 220, 891-899.
- Canada (2015). Submission of Information for Canada Specified in Annex F of the Stockholm Convention. Tech. rep. UR. Retrieved from <https://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC11/POPRC11Followup/SCC%20PInfoRequest/tabid/4794/Default.aspx>
- Cao, D., Gao, W., Wu, J., Lv, K., Xin, S., Wang, Y., & Jiang, G. (2018). Occurrence and human exposure assessment of short-and medium-chain chlorinated paraffins in dusts from plastic sports courts and synthetic turf in Beijing, China. *Environmental science & technology*, 53(1), 443-451.
- Cariou, R., Omer, E., Léon, A., Dervilly-Pinel, G., & Le Bizec, B. (2016). Screening halogenated environmental contaminants in biota based on isotopic pattern and mass defect provided by high resolution mass spectrometry profiling. *Analytica chimica acta*, 936, 130-138.
- Castells, P., Santos, F. J., & Galceran, M. T. (2004). Evaluation of three ionisation modes for the analysis of chlorinated paraffins by gas chromatography/ion-trap mass spectrometry. *Rapid communications in mass spectrometry*, 18(5), 529-536.
- Chen, C., Chen, A., Zhan, F., Wania, F., Zhang, S., Li, L., & Liu, J. (2022). Global historical production, use, in-use stocks, and emissions of short-, medium-, and long-chain chlorinated paraffins. *Environmental Science & Technology*, 56(12), 7895-7904.
- De Wit, C. A., Bossi, R., Dietz, R., Dreyer, A., Faxneld, S., Garbus, S. E., ... & Eulaers, I. (2020). Organohalogen compounds of emerging concern in Baltic Sea biota: Levels, biomagnification potential and comparisons with legacy contaminants. *Environment International*, 144, 106037.

- Diefenbacher, P. S., Bogdal, C., Gerecke, A. C., Glüge, J., Schmid, P., Scheringer, M., & Hungerbühler, K. (2015). Short-Chain Chlorinated Paraffins in Zurich, Switzerland □ Atmospheric Concentrations and Emissions. *Environmental science & technology*, 49(16), 9778-9786.
- Ding, L., Zhang, S., Zhu, Y., Zhao, N., Yan, W., & Li, Y. (2021). Overlooked long-chain chlorinated paraffin (LCCP) contamination in foodstuff from China. *Science of The Total Environment*, 801, 149775.
- Dosis, I., Ricci, M., Majoros, L., Lava, R., Emteborg, H., Held, A., & Emons, H. (2017). Addressing analytical challenges of the environmental monitoring for the Water Framework Directive: ERM-CE100, a new biota certified reference material. *Analytical chemistry*, 89(4), 2514-2521.
- Du, X., Yuan, B., Zhou, Y., Benskin, J. P., Qiu, Y., Yin, G., & Zhao, J. (2018). Short-, medium-, and long-chain chlorinated paraffins in wildlife from paddy fields in the Yangtze River Delta. *Environmental science & technology*, 52(3), 1072-1080.
- Du, X., Yuan, B., Zhou, Y., de Wit, C. A., Zheng, Z., & Yin, G. (2020). Chlorinated paraffins in two snake species from the Yangtze River Delta: Tissue distribution and biomagnification. *Environmental Science & Technology*, 54(5), 2753-2762.
- ECHA. (2021). European Chemical Agency- Candidate List of substances of very high concern for Authorisation.
- Gao, W., Wu, J., Wang, Y., & Jiang, G. (2016). Quantification of short-and medium-chain chlorinated paraffins in environmental samples by gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1452, 98-106.
- Gao, Y., Zhang, H., Zou, L., Wu, P., Yu, Z., Lu, X., & Chen, J. (2016). Quantification of short-chain chlorinated paraffins by deuterodechlorination combined with gas chromatography–mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 50(7), 3746-3753.
- Geiß, S., Einax, J. W., & Scott, S. P. (2010). Determination of the sum of short chain polychlorinated n-alkanes with a chlorine content of between 49 and 67% in water by GC-ECNI-MS and quantification by multiple linear regression. *Clean–Soil, Air, Water*, 38(1), 57-76.
- Geiß, S., Löffler, D., Körner, B., Engelke, M., Sawal, G., & Bachhausen, P. (2015). Determination of the sum of short chain chlorinated n-alkanes with a chlorine content between 50% and 67% in sediment samples by GC–ECNI-MS and quantification by multiple linear regression. *Microchemical Journal*, 119, 30-39.
- Gillett, R. W., Galbally, I. E., Keywood, M. D., Powell, J. C., Stevenson, G., Yates, A., & Borgen, A. R. (2016). Atmospheric short-chain-chlorinated paraffins in Melbourne, Australia—first extensive Southern Hemisphere observations. *Environmental Chemistry*, 14(2), 106-114.
- Glüge, J., Schinkel, L., Hungerbühler, K., Cariou, R., & Bogdal, C. (2018). Environmental risks of medium-chain chlorinated paraffins (MCCPs): a review. *Environmental science & technology*, 52(12), 6743-6760.

- Glüge, J., Wang, Z., Bogdal, C., Scheringer, M., & Hungerbühler, K. (2016). Global production, use, and emission volumes of short-chain chlorinated paraffins—A minimum scenario. *Science of the Total Environment*, 573, 1132-1146.
- Grimm, F. A., Hu, D., Kania-Korwel, I., Lehmler, H. J., Ludewig, G., Hornbuckle, K. C., ... & Robertson, L. W. (2015). Metabolism and metabolites of polychlorinated biphenyls. *Critical reviews in toxicology*, 45(3), 245-272.
- Grung, M., Jartun, M., Bæk, K., Ruus, A., Rundberget, T., Allan, I., ... & Helberg, M. (2021). Environmental Contaminants in an Urban Fjord, 2020. *NIVA-rapport*.
- Guida, Y., Capella, R., & Weber, R. (2020). Chlorinated paraffins in the technosphere: A review of available information and data gaps demonstrating the need to support the Stockholm Convention implementation. *Emerging Contaminants*, 6, 143-154.
- Guida, Y., Capella, R., Kajiwar, N., Babayemi, J. O., Torres, J. P. M., & Weber, R. (2022). Inventory approach for short-chain chlorinated paraffins for the Stockholm Convention implementation in Brazil. *Chemosphere*, 287, 132344.
- Halse, A. K., Schlabach, M., Schuster, J. K., Jones, K. C., Steinnes, E., & Breivik, K. (2017). Corrigendum to "Endosulfan, pentachlorobenzene and short-chain chlorinated paraffins in background soils from Western Europe"[*environ. Pollut.* 196 (2015), 21-28]. *Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)*, 220(Pt B), 1477-1479.
- Hammer, J., Matsukami, H., & Endo, S. (2021). Congener-specific partition properties of chlorinated paraffins evaluated with COSMO therm and gas chromatographic retention indices. *Scientific Reports*, 11(1), 4426.
- He, C., Brandsma, S. H., Jiang, H., O'Brien, J. W., van Mourik, L. M., Banks, A. P., ... & Mueller, J. F. (2019). Chlorinated paraffins in indoor dust from Australia: levels, congener patterns and preliminary assessment of human exposure. *Science of the Total Environment*, 682, 318-323.
- Houde, M., Muir, D. C., Tomy, G. T., Whittle, D. M., Teixeira, C., & Moore, S. (2008). Bioaccumulation and trophic magnification of short- and medium-chain chlorinated paraffins in food webs from Lake Ontario and Lake Michigan. *Environmental science & technology*, 42(10), 3893-3899. <https://doi.org/10.1021/es703184s>
- Huang, H., Gao, L., Xia, D., Qiao, L., Wang, R., Su, G., ... & Zheng, M. (2017). Characterization of short-and medium-chain chlorinated paraffins in outdoor/indoor PM10/PM2. 5/PM1. 0 in Beijing, China. *Environmental Pollution*, 225, 674-680.
- Huang, J., Zhao, L., Shi, Y., Zeng, X., Sun, W., Zhao, X., ... & Liu, X. (2023). Characterization of short-, medium-and long-chain chlorinated paraffins in ambient PM2. 5 from the Pearl River Delta, China. *Environment International*, 175, 107932.
- Huang, Y., Chen, L., Feng, Y., Ye, Z., He, Q., Feng, Q., ... & Gao, B. (2016). Short-chain chlorinated paraffins in the soils of two different Chinese cities: occurrence, homologue patterns and vertical migration. *Science of the Total Environment*, 557, 644-651.
- Huang, Y., Chen, L., Jiang, G., He, Q., Ren, L., Gao, B., & Cai, L. (2019). Bioaccumulation and biomagnification of short-chain chlorinated paraffins in marine organisms from the Pearl River Estuary, South China. *Science of the Total Environment*, 671, 262-269.

- Jensen, S., Lindqvist, D., & Asplund, L. (2009). Lipid extraction and determination of halogenated phenols and alkylphenols as their pentafluorobenzoyl derivatives in marine organisms. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(13), 5872-5877.
- Korytár, P., Parera, J., Leonards, P. E. G., Santos, F. J., De Boer, J., & Brinkman, U. T. (2005). Characterization of polychlorinated n-alkanes using comprehensive two-dimensional gas chromatography–electron-capture negative ionisation time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1086(1-2), 71-82.
- Kraetschmer, K. (2018). *EU-RL Interlaboratory Study on Determination of Chlorinated Paraffins in Coconut Fat 2017*. EURL-PT-CP\_1703-CF. Final Version 06 March 2018. European Union Reference Laboratory for Dioxins and PCBs in Feed and Food.
- Krätschmer, K., Cojocariu, C., Schächtele, A., Malisch, R., & Vetter, W. (2018). Chlorinated paraffin analysis by gas chromatography Orbitrap high-resolution mass spectrometry: Method performance, investigation of possible interferences and analysis of fish samples. *Journal of Chromatography A*, 1539, 53-61.
- Krätschmer, K., Malisch, R., & Vetter, W. (2021). Chlorinated paraffin levels in relation to other persistent organic pollutants found in pooled human milk samples from primiparous mothers in 53 countries. *Environmental Health Perspectives*, 129(8), 087004.
- Krätschmer, K., Schächtele, A., Malisch, R., & Vetter, W. (2019). Chlorinated paraffins (CPs) in salmon sold in southern Germany: concentrations, homologue patterns and relation to other persistent organic pollutants. *Chemosphere*, 227, 630-637.
- Lava, R., & Ricci, M. (2015). Determination of short-chain chlorinated paraffins with the carbon skeleton method: investigation of the efficiency of the pd catalyst liner. In *15th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment, Leipzig, Germany*.
- Li, H., Li, J., Li, H., Yu, H., Yang, L., Chen, X., & Cai, Z. (2019). Seasonal variations and inhalation risk assessment of short-chain chlorinated paraffins in PM<sub>2.5</sub> of Jinan, China. *Environmental Pollution*, 245, 325-330.
- Li, T., Wan, Y., Gao, S., Wang, B., & Hu, J. (2017). High-throughput determination and characterization of short-, medium-, and long-chain chlorinated paraffins in human blood. *Environmental Science & Technology*, 51(6), 3346-3354.
- Liu, L. H., Ma, W. L., Liu, L. Y., Huo, C. Y., Li, W. L., Gao, C. J., ... & Chan, H. M. (2017). Occurrence, sources and human exposure assessment of SCCPs in indoor dust of northeast China. *Environmental Pollution*, 225, 232-243.
- Ma, X., Zhang, H., Zhou, H., Na, G., Wang, Z., Chen, C., ... & Chen, J. (2014). Occurrence and gas/particle partitioning of short-and medium-chain chlorinated paraffins in the atmosphere of Fildes Peninsula of Antarctica. *Atmospheric Environment*, 90, 10-15.
- Maier, E. A., Chollot, A., & Wells, D. E. (1995). *The Certification of the Contents (mass Fractions) of Eight Chlorobiphenyls, IUPAC Nos 101, 118, 128, 149, 153, 156, 170 and 180 in Industrial Soil: CRM 481*. European Commission.
- McGrath, T. J., Christia, C., Poma, G., & Covaci, A. (2022). Seasonal variation of short-, medium-and long-chain chlorinated paraffin distribution in Belgian indoor dust. *Environment International*, 170, 107616.



- Moore, S., Vromet, L., & Rondeau, B. (2004). Comparison of metastable atom bombardment and electron capture negative ionization for the analysis of polychloroalkanes. *Chemosphere*, 54(4), 453-459.
- Muir, D. (2010). Environmental levels and fate. *Chlorinated paraffins*, 107-133.
- Muscalu, A. M., Morse, D., Reiner, E. J., & Górecki, T. (2017). The quantification of short-chain chlorinated paraffins in sediment samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography with  $\mu$ ECD detection. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 409, 2065-2074.
- Niu, S., Chen, R., Hageman, K. J., Zou, Y., Dong, L., Zheng, R., ... & Hai, R. (2021a). Disentangling the contributions of urban and production sources in short-and medium-chain chlorinated paraffin concentrations in a complex source region. *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124117.
- Pellizzato, F., Ricci, M., Held, A., & Emons, H. (2009). Validation of a method for the determination of short-chain chlorinated paraffins in soil and sediments. *Accreditation and quality assurance*, 14, 529-540.
- Pellizzato, F., Ricci, M., Held, A., Emons, H., Böhmer, W., Geiss, S., ... & Lepom, P. (2009). Laboratory intercomparison study on the analysis of short-chain chlorinated paraffins in an extract of industrial soil. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28(8), 1029-1035.
- Pólya, G. (1937). Kombinatorische anzahlbestimmungen für gruppen, graphen und chemische verbindungen.
- POPRC (Persistent Organic Pollutants Review Committee) (2016). Short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) - draft risk management evaluation. Tech. Rep., Prepared by the Intersessional Working Group on Short-Chain Chlorinated Paraffins, POPRC.
- Porta, M., Puigdomènech, E., Ballester, F., Selva, J., Ribas-Fitó, N., Llop, S., & López, T. (2008). Monitoring concentrations of persistent organic pollutants in the general population: the international experience. *Environment international*, 34(4), 546-561.
- Quinn, L., Pieters, R., Nieuwoudt, C., Borgen, A. R., Kylin, H., & Bouwman, H. (2009). Distribution profiles of selected organic pollutants in soils and sediments of industrial, residential and agricultural areas of South Africa. *Journal of Environmental Monitoring*, 11(9), 1647-1657.
- Ren, X., Geng, N., Zhang, H., Wang, F., Gong, Y., Song, X., ... & Chen, J. (2019). Comparing the disrupting effects of short-, medium-and long-chain chlorinated Paraffins on cell viability and metabolism. *Science of the Total Environment*, 685, 297-307.
- Reth, M., & Oehme, M. (2004). Limitations of low resolution mass spectrometry in the electron capture negative ionization mode for the analysis of short-and medium-chain chlorinated paraffins. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 378, 1741-1747.
- Reth, M., Zencak, Z., & Oehme, M. (2005). New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, 1081(2), 225-231.
- Ricci, M., Shegunova, P., Conneely, P., Becker, R., Torres, M. M., Osuna, M. A., ... & Mikheeva, A. (2017). CCQM-K102: polybrominated diphenyl ethers in sediment. *Metrologia*, 54(1A), 08026.

- Rubirola, A., Santos, F. J., Boleda, M. R., & Galceran, M. T. (2018). Routine method for the analysis of short-chain chlorinated paraffins in surface water and wastewater. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 46(2), 1600151.
- Ruus, A., Allan, I., Beylich, B., Bæk, K., Schlabach, M., & Helberg, M. (2014). Environmental contaminants in an urban fjord.
- Ruus, A., Bæk, K., Petersen, K., Allan, I., Beylich, B., Schlabach, M., ... & Helberg, M. (2018). Environmental contaminants in an Urban Fjord, 2017. *NIVA-rapport*.
- Sakhi, A. K., Cequier, E., Becher, R., Bølling, A. K., Borgen, A. R., Schlabach, M., ... & Thomsen, C. (2019). Concentrations of selected chemicals in indoor air from Norwegian homes and schools. *Science of the Total Environment*, 674, 1-8.
- Schinkel, L., Bogdal, C., Canonica, E., Cariou, R., Bleiner, D., McNeill, K., & Heeb, N. V. (2018). Analysis of medium-chain and long-chain chlorinated paraffins: the urgent need for more specific analytical standards. *Environmental Science & Technology Letters*, 5(12), 708-717.
- Schinkel, L., Lehner, S., Heeb, N. V., Marchand, P., Cariou, R., McNeill, K., & Bogdal, C. (2018). Dealing with strong mass interferences of chlorinated paraffins and their transformation products: An analytical guide. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 106, 116-124.
- Shang, H., Fan, X., Kubwabo, C., & Rasmussen, P. E. (2019). Short-chain and medium-chain chlorinated paraffins in Canadian house dust and NIST SRM 2585. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 7453-7462.
- Shi, L., Gao, Y., Zhang, H., Geng, N., Xu, J., Zhan, F., ... & Chen, J. (2017). Concentrations of short-and medium-chain chlorinated paraffins in indoor dusts from malls in China: implications for human exposure. *Chemosphere*, 172, 103-110.
- Shojania, S. (1999). The enumeration of isomeric structures for polychlorinated n-alkanes. *Chemosphere*, 38(9), 2125-2141.
- Sprengel, J., & Vetter, W. (2019). Synthesis and characterization of eight single chain length chlorinated paraffin standards and their use for quantification. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 33(1), 49-56.
- Sprengel, J., Behnisch, P. A., Besselink, H., Brouwer, A., & Vetter, W. (2021). In vitro human cell-based TTR-TR $\beta$  CALUX assay indicates thyroid hormone transport disruption of short-chain, medium-chain, and long-chain chlorinated paraffins. *Archives of Toxicology*, 95, 1391-1396.
- Sverko, E., Tomy, G. T., Märvin, C. H., & Muir, D. C. (2012). Improving the quality of environmental measurements on short chain chlorinated paraffins to support global regulatory efforts.
- Tomy, G. T. (2010). Analysis of chlorinated paraffins in environmental matrices: the ultimate challenge for the analytical chemist. *Chlorinated paraffins*, 83-106.
- Tomy, G. T., Stern, G. A., Muir, D. C., Fisk, A. T., Cymbalisty, C. D., & Westmore, J. B. (1997). Quantifying C10– C13 polychloroalkanes in environmental samples by high-resolution gas chromatography/electron capture negative ion high-resolution mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 69(14), 2762-2771.



- Tomy, G. T., Stern, G. A., Muir, D. C., Fisk, A. T., Cymbalisty, C. D., & Westmore, J. B. (1997). Quantifying C10– C13 polychloroalkanes in environmental samples by high-resolution gas chromatography/electron capture negative ion high-resolution mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 69(14), 2762-2771.
- UNEP, U. (2019a). Report of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants on the work of its ninth meeting.
- UNEP. (2017). The new POPs under the Stockholm Convention. In *The eighth meeting of the Conference of the Parties*.
- UNEP. (2019b). Eighth Meeting of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention: Decision SC-8/11 Διαθέσιμο στο:  
<http://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/Meetings/COP8/tabid/5309/Default.aspx>
- van Mourik, L. M., Gaus, C., Leonards, P. E., & de Boer, J. (2016). Chlorinated paraffins in the environment: a review on their production, fate, levels and trends between 2010 and 2015. *Chemosphere*, 155, 415-428.
- Van Mourik, L. M., Lava, R., O'brien, J., Leonards, P. E. G., De Boer, J., & Ricci, M. (2020). The underlying challenges that arise when analysing short-chain chlorinated paraffins in environmental matrices. *Journal of Chromatography A*, 1610, 460550.
- van Mourik, L. M., Leonards, P. E., Gaus, C., & de Boer, J. (2015). Recent developments in capabilities for analysing chlorinated paraffins in environmental matrices: A review. *Chemosphere*, 136, 259-272.
- van Mourik, L. M., Toms, L. M. L., He, C., Banks, A., Hobson, P., Leonards, P. E., ... & Mueller, J. F. (2020). Evaluating age and temporal trends of chlorinated paraffins in pooled serum collected from males in Australia between 2004 and 2015. *Chemosphere*, 244, 125574.
- Van Mourik, L. M., Van Der Veen, I., Crum, S., & De Boer, J. (2018). Developments and interlaboratory study of the analysis of short-chain chlorinated paraffins. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 102, 32-40.
- Vetter, W. (1993). Toxaphene. Theoretical aspects of the distribution of chlorinated bornanes including symmetrical aspects. *Chemosphere*, 26(6), 1079-1084.
- Vetter, W., Sprengel, J., & Krätschmer, K. (2022). Chlorinated paraffins - A historical consideration including remarks on their complexity. *Chemosphere*, 287(Pt 1), 132032.
- Wang, H., Chang, H., Zhang, C., Feng, C., & Wu, F. (2021). Occurrence of chlorinated paraffins in a wetland ecosystem: removal and distribution in plants and sediments. *Environmental Science & Technology*, 55(2), 994-1003.
- Wang, P., Zhao, N., Cui, Y., Jiang, W., Wang, L., Wang, Z., ... & Ding, L. (2018). Short-chain chlorinated paraffin (SCCP) pollution from a CP production plant in China: Dispersion, congener patterns and health risk assessment. *Chemosphere*, 211, 456-464.
- Wang, Y., Li, J., Cheng, Z., Li, Q., Pan, X., Zhang, R., Liu, D., Luo, C., Liu, X., Katsoyiannis, A., & Zhang, G. (2013). Short- and medium-chain chlorinated paraffins in air and soil of subtropical terrestrial environment in the pearl river delta, South China: distribution, composition, atmospheric deposition fluxes, and environmental fate. *Environmental science & technology*, 47(6), 2679–2687.

- Wang, Y., Zhu, X., Gao, Y., Bai, H., Wang, P., Chen, J., ... & Wang, W. (2019). Monitoring gas- and particulate-phase short-chain polychlorinated paraffins in the urban air of Dalian by a self-developed passive sampler. *Journal of Environmental Sciences*, 80, 287-295.
- Wei, G. L., Liang, X. L., Li, D. Q., Zhuo, M. N., Zhang, S. Y., Huang, Q. X., ... & Yuan, Z. J. (2016). Occurrence, fate and ecological risk of chlorinated paraffins in Asia: A review. *Environment international*, 92, 373-387.
- Wong, F., Suzuki, G., Michinaka, C., Yuan, B., Takigami, H., & de Wit, C. A. (2017). Dioxin-like activities, halogenated flame retardants, organophosphate esters and chlorinated paraffins in dust from Australia, the United Kingdom, Canada, Sweden and China. *Chemosphere*, 168, 1248-1256.
- Wu, J., Cao, D., Gao, W., Lv, K., Liang, Y., Fu, J., ... & Jiang, G. (2019). The atmospheric transport and pattern of medium chain chlorinated paraffins at Shergyla Mountain on the Tibetan Plateau of China. *Environmental Pollution*, 245, 46-52.
- Wu, J., Gao, W., Liang, Y., Fu, J., Gao, Y., Wang, Y., & Jiang, G. (2017). Spatiotemporal distribution and alpine behavior of short chain chlorinated paraffins in air at Shergyla Mountain and Lhasa on the Tibetan Plateau of China. *Environmental Science & Technology*, 51(19), 11136-11144.
- Xia, D., Gao, L., Zheng, M., Tian, Q., Huang, H., & Qiao, L. (2016). A novel method for profiling and quantifying short-and medium-chain chlorinated paraffins in environmental samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography–electron capture negative ionization high-resolution time-of-flight mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 50(14), 7601-7609.
- Xu, C., Zhang, Q., Gao, L., Zheng, M., Qiao, L., Cui, L., ... & Cheng, J. (2019). Spatial distributions and transport implications of short-and medium-chain chlorinated paraffins in soils and sediments from an e-waste dismantling area in China. *Science of the Total Environment*, 649, 821-828.
- Yuan, B., Alsberg, T., Bogdal, C., MacLeod, M., Berger, U., Gao, W., ... & de Wit, C. A. (2016). Deconvolution of soft ionization mass spectra of chlorinated paraffins to resolve congener groups. *Analytical chemistry*, 88(18), 8980-8988.
- Yuan, B., Alsberg, T., Bogdal, C., MacLeod, M., Berger, U., Gao, W., ... & de Wit, C. A. (2016). Deconvolution of soft ionization mass spectra of chlorinated paraffins to resolve congener groups. *Analytical chemistry*, 88(18), 8980-8988.
- Yuan, B., Benskin, J. P., Chen, C. E. L., & Bergman, Å. (2018). Determination of chlorinated paraffins by bromide-anion attachment atmospheric-pressure chemical ionization mass spectrometry. *Environmental Science & Technology Letters*, 5(6), 348-353.
- Yuan, B., Bogdal, C., Berger, U., MacLeod, M., Gebbink, W. A., Alsberg, T., & de Wit, C. A. (2017). Quantifying short-chain chlorinated paraffin congener groups. *Environmental science & technology*, 51(18), 10633-10641.
- Yuan, B., Brüchert, V., Sobek, A., & de Wit, C. A. (2017b). Temporal trends of C8–C36 chlorinated paraffins in Swedish coastal sediment cores over the past 80 years. *Environmental science & technology*, 51(24), 14199-14208.

- Yuan, B., Fu, J., Wang, Y., & Jiang, G. (2017a). Short-chain chlorinated paraffins in soil, paddy seeds (*Oryza sativa*) and snails (*Ampullariidae*) in an e-waste dismantling area in China: Homologue group pattern, spatial distribution and risk assessment. *Environmental Pollution*, 220, 608-615.
- Yuan, B., Lysak, D. H., Soong, R., Haddad, A., Hisatsune, A., Moser, A., ... & Muir, D. C. (2020). Chlorines are not evenly substituted in chlorinated paraffins: a predicted NMR pattern matching framework for isomeric discrimination in complex contaminant mixtures. *Environmental Science & Technology Letters*, 7(7), 496-503.
- Yuan, B., McLachlan, M. S., Roos, A. M., Simon, M., Strid, A., & de Wit, C. A. (2021). Long-chain chlorinated paraffins have reached the arctic. *Environmental Science & Technology Letters*, 8(9), 753-759.
- Yuan, B., Muir, D., & MacLeod, M. (2019a). Methods for trace analysis of short-, medium-, and long-chain chlorinated paraffins: Critical review and recommendations. *Analytica Chimica Acta*, 1074, 16-32.
- Yuan, B., Vorkamp, K., Roos, A. M., Faxneld, S., Sonne, C., Garbus, S. E., ... & de Wit, C. A. (2019). Accumulation of short-, medium-, and long-chain chlorinated paraffins in marine and terrestrial animals from Scandinavia. *Environmental science & technology*, 53(7), 3526-3537.
- Zellmer, S., Heiserich, L., Kappenstein, O., Merkel, S., Schulte, A., & Luch, A. (2020). MCCP: are medium-chain chlorinated paraffins of concern for humans?. *Archives of Toxicology*, 94, 955-957.
- Zencak, Z., & Oehme, M. (2004). Chloride-enhanced atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry of polychlorinated n-alkanes. *Rapid communications in mass spectrometry*, 18(19), 2235-2240.
- Zencak, Z., Reth, M., & Oehme, M. (2004). Determination of total polychlorinated n-alkane concentration in biota by electron ionization-MS/MS. *Analytical Chemistry*, 76(7), 1957-1962.
- Zeng, L., Lam, J. C., Horii, Y., Li, X., Chen, W., Qiu, J. W., ... & Lam, P. K. (2017). Spatial and temporal trends of short-and medium-chain chlorinated paraffins in sediments off the urbanized coastal zones in China and Japan: A comparison study. *Environmental Pollution*, 224, 357-367.
- Zeng, L., Wang, T., Han, W., Yuan, B., Liu, Q., Wang, Y., & Jiang, G. (2011). Spatial and vertical distribution of short chain chlorinated paraffins in soils from wastewater irrigated farmlands. *Environmental science & technology*, 45(6), 2100-2106.
- Zhang, B., Zhao, B., Xu, C., & Zhang, J. (2017). Emission inventory and provincial distribution of short-chain chlorinated paraffins in China. *Science of the Total Environment*, 581, 582-588.
- Zhang, C., Chang, H., Wang, H., Zhu, Y., Zhao, X., He, Y., ... & Wu, F. (2019). Spatial and temporal distributions of short-, medium-, and long-chain chlorinated paraffins in sediment cores from nine lakes in China. *Environmental Science & Technology*, 53(16), 9462-9471.

- Zhao, N., Cui, Y., Wang, P., Li, S., Jiang, W., Luo, N., ... & Ding, L. (2019). Short-chain chlorinated paraffins in soil, sediment, and seawater in the intertidal zone of Shandong Peninsula, China: Distribution and composition. *Chemosphere*, 220, 452-458.
- Zhou, Y., Yuan, B., Nyberg, E., Yin, G., Bignert, A., Glynn, A., ... & Bergman, Å. (2020). Chlorinated paraffins in human milk from urban sites in China, Sweden, and Norway. *Environmental Science & Technology*, 54(7), 4356-4366.
- Zhu, X., Bai, H., Gao, Y., Chen, J., Yuan, H., Wang, L., ... & Li, X. (2017). Concentrations and inhalation risk assessment of short-chain polychlorinated paraffins in the urban air of Dalian, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 21203-21212.
- Zhuo, M., Ma, S., Li, G., Yu, Y., & An, T. (2019). Chlorinated paraffins in the indoor and outdoor atmospheric particles from the Pearl River Delta: Characteristics, sources, and human exposure risks. *Science of the Total Environment*, 650, 1041-1049.

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.