

Slutrapport
2010-06-15

Programområde *Luft*
Delprogram *Specialprojekt - En giftfri miljö*
Överenskommelse nr 211 0843
Dnr 235-7653-08Mm

Utveckling av en analysmetod för perfluorerade syror i luft

Urs Berger*, Anna-Lena Egebäck, Michael McLachlan, Ulla Sellström
Institutionen för tillämpad miljövetenskap (ITM), Stockholms universitet, 106 91 Stockholm

* Tel. 08 674 7099, e-post urs.berger@itm.su.se

Introduktion

Perfluorerade karboxylater/syror (PFCA) består av ett antal fullfluorerade ämnen som har producerats i mer än 50 år. PFCA används främst vid tillverkning av fluorplaster, men kan även bildas i atmosfären som nedbrytningsprodukter av andra, lättflyktiga högfluorerade kemikalier. PFCA har nyligen uppmärksammats som persistenta, bioackumulerande och toxiska miljöföroreningar, vilket gör att de klassas som miljögifter. De förekommer i en laddad (karboxylat) och en oladdad (karboxylsyra) form, där den laddade formen är mycket vattenlöslig och har låg flyktighet medan den oladdade löser sig dåligt i vatten och kan tänkas avdunsta till luft. PFCA har påvisats i miljöprover från skarpa bakgrundsområden där det aldrig har förekommit någon tillverkning (Verreault et al. 2005). Det finns olika teorier om hur de har kommit dit men ingen som fullt ut förklarar de höga halter, trender och mönster som påvisats. En teori är att laddade PFCA nästan enbart hamnar i vattnet när de släpps ut i miljön och att långväga transporter sker med havsströmmar (Prevedouros et al. 2006). En annan är att neutrala, lättflyktiga och högfluorerade ämnen som transporteras i luft så småningom bryts ner till PFCA (Ellis et al. 2004). Den nedbrytningen är dock inte speciellt effektiv. På senare tid har ytterligare en förklaring börjat ta form. Tills nyligen har man trott att pKa-värdena (det pH då den neutrala syran släpper sin proton och blir laddad), varit väldigt låga för PFCA (< 2) och att nästan all PFCA i miljön därför förekommer i sin vattenlösliga form. Nyligen genomförda studier indikerar dock att pKa-värdena kan vara högre vilket innebär att en större del PFCA skulle förekomma i sin neutrala form. I så fall kan de avdunsta från vattenytan och alltså finnas i luften i gasform. Detta får stöd av en färsk studie där PFCA påvisades i ungefär samma koncentrationer i gas- och partikelfas (Kim och Kannan 2007). Hittills har studier av PFCA i luft oftast inte inkluderat gasfasen eftersom man ansett att de bara varit bundna till partiklar (Barber et al. 2007, Jahnke et al. 2007). Det är dock fortfarande omstritt huruvida mätningarna som gjorts hittills kunde skilja mellan PFCA i gas- och partikelfas, eftersom gasformiga PFCA i laboratorieförsök har visats binda irreversibelt till glasfiberfilter (GFF) (Arp och Goss 2008). Det indikerar att vanliga luftprovtagningsmetoder skulle kunna underskatta den totala luftkoncentrationen av dessa ämnen och ge felaktiga mått på gas/partikelfördelningen.

Syftet med det här uppdraget var att utveckla en provtagnings- och analysmetod för luft som möjliggör separata bestämningar av partikelbundna och gasformiga PFCA. Adsorptionen av gasformiga PFCA till olika filtermaterial under naturliga utomhusförhållanden skulle studeras liksom retentionseffektiviteten av dessa till olika adsorbent.

Bakgrund till det praktiska arbetet

PFCA är allmänt förekommande ämnen i inomhus- och laboriemiljöer och kan finnas i såväl luft, damm, vatten och andra lösningsmedel, som i labutrustning och analysinstrument. Eftersom halterna i utomhusluft förmodades vara låga ägnades en del tid till att säkerställa att blanknivåerna, dvs det som oavsiktligt tillförs proverna under provtagnings-/analysförfarandet, hölls minimala. Med låga koncentrationer i utomhusluft var det viktigt att uppnå en bra återvinning av PFCA genom provupparbetningen. Pga blankproblematiken var det också viktigt att hålla lösningsmedelsanvändningen så låg som möjligt och antalet upprepningssteg till ett minimum. En stor del av projektiden ägnades åt detta.

Vårt selektiva och känsliga analysinstrument som är en förutsättning för analys av låga PFCA-koncentrationer (vätskekromatograf kopplad till tandemmasspektrometer, LC/MS/MS), är gammalt och har under en tid inte fungerat tillfredsställande, vilket har orsakat förseningar i projektet. Det instrumentet är nu på väg att ersättas med ett nytt.

Förseningarna medförde att jämförande provtagningar utomhus med olika filtermaterial/adsorbent kom igång först under senhösten/vintern 2009-2010. De för Stockholm osedvanligt låga temperaturer som då rådde var inte gynnsamma för att studera halvflyktiga ämnen i gasfas och var en anledning till att alla delar av projektet inte har kunnat genomföras. Det som framför allt saknas är förfining av analysmetodikerna samt fältstudier under relevanta utomhustemperaturer.

Material

De ämnen som inkluderades i studien var perfluorerade karboxylsyror (PFCA) med sex till tolv kolatomer i kolkedjan (C6-C12) och följande förkortningar har använts: perfluorhexansyra (C6, PFHxA), perfluorheptansyra (C7, PFHpA), perfluoroktansyra (C8, PFOA), perfluorononansyra (C9, PFNA), perfluordekansyra (C10, PFDcA), perfluorundekansyra (C11, PFUnA) och perfluordodekansyra (C12, PFDoA). Alla referensstandardblandningar (nativa: PFAC-MXB, ¹³C-märkta internstandarder (IS; C6, C8, C9, C10, C11 och C12): MPFAC-MXA) kom från Wellington Laboratories Inc (Guelph, Kanada) och återvinningsstandarderna (RIS; grenad PFDcA) från ABCR (Karlsruhe, Tyskland). Andra kemikalier var Supelclean ENVI-carb (120/140 mesh) och hexametyldisilazane (HDMS) från Sigma-Aldrich, tetrabutylammoniumvätesulfat (TBA, purified for synthesis) från VWR, ammoniumacetat (p.a.) från Merck, natriumkarbonat (vattenfri, > 99.8%) från Riedel-de-Haën. Använda lösningsmedel var metanol (LichroSolv) från Merck, aceton (AnalaR Normapur) och vatten (Chromanorm for HPLC) från VWR, toluen (HPLC) från Fluka och metyl-tert-butyleter (MTBE, HPLC grade) från Rathburn. Glasfiberfilter (GFF, 292 mm diameter, MG 227/1/60 med organiskt bindemedel, MG 160 utan bindemedel) köptes från Munktell och polyuretanskumpluggar (PUF, 78 x 75 mm, densitet 22-25 kg/m³) från DP Sunde, Norge.

Metoder

Silanisering av filter (dvs deaktivering av glasfiberytan) gjordes i glaskärl med lock över natt (mörkt, rumstemperatur, ca 15 timmar) och med stort överskott av reagens: 40 ml HDMS i 250 ml toluen till ca 25 gram filter. Efter att överskottet av silaniseringsvätskan tagits av, torkades filtren i renluftsdragbänk.

Jonparsextraktion är en uppreningsmetod där ett joniserbart ämne (t ex PFCA) extraheras från ett polärt lösningsmedel till ett mindre polärt genom att det bildar ett opolärt komplex med en lämplig motjon (t ex TBA). Jonparsextraktion med TBA gjordes i allt väsentligt enligt Hansen et al. (2001) med några små förändringar (R Vestergren, ITM, personlig kommunikation) och kan i korthet beskrivas enligt: Provet i metanol indunstades till nästan torrhet. Efter tillsats av 2 ml TBA-lösning (0.5 M, pH-justerad till 10) och 2 ml Na₂CO₃-buffert (0.25 M) blandades provet noga. En volym av 5 ml MTBE tillsattes, provet vortexmixades och placerades i ultraljudsbad i 15 minuter. MTBE-fasen togs efter centrifugering av och proceduren upprepades med ytterligare 2 x 5 ml MTBE. De ihopslagna MTBE-faserna indunstades till nästan torrhet och löstes upp i 0.5 ml metanol.

Förbehandling av adsorbent, blank- och matrisproblem

Filter: Laboratiestudier har visat att PFCA i gasfas adsorberar irreversibelt till de GFF som brukar användas vid luftprovtagning för att samla in partiklar och partikelbundna ämnen (Arp och Goss 2008). Samma studie visade också att deaktivering av filterytan m h a silanisering förhindrade adsorption av PFCA i gasfas. Kommersiellt tillgängliga GFF med organiska

bindemedel skulle kunna fungera på liknande sätt (HP Arp, personlig kommunikation). Filter med organiskt bindemedel av den storlek som behövdes (292 mm diameter), fanns att tillgå från Munktell (MG 227/1/60) men dessa visade sig innehålla höga bakgrundshalter av PFCA. En vanlig uppreningsmetod för GFF är att hetta upp dem till hög temperatur så att eventuella föroreningar ångar av/bryts ner. Filter med organiska bindemedel tål inte sådana temperaturer och de kunde därför inte användas.

GFF utan bindemedel (Munktell MG 160), som vanligen används för provtagning av (andra) organiska miljöföroreningar i luft, innehöll också höga bakgrundshalter av PFCA. Efter upphettning till 450 °C under 24 timmar var i princip all bakgrund av PFCA borta. Dessa filter kunde därför användas och silaniserades enligt ovan.

PUFar: Polyuretanskum (PUF) är ett vanligt adsorbent för provtagning av gasformiga organiska ämnen i luft. Det antogs att en enkel tvätt av dessa med vatten och metanol skulle vara tillräckligt för att ta bort eventuell bakgrund av PFCA, men det visade sig otillräckligt för att ta bort oreagerat material ur PUFarna, s k PUFmaterial. När proverna efter extraktion med metanol indunstades till små volymer fällde PUFmaterialet ut som en kletig massa. Aceton extraherade mindre PUFmaterial än metanol men extraherade även PFCA betydligt sämre (se ”Extraktioner”). Ett uppreningssteg av PUFextrakten med TBA (se ”Jonparsextraktion”) reducerade mängden PUFmaterial i extrakten men inte tillräckligt och hade behövt upprepas flera gånger. Detta hade sannolikt försämrat utbytena och ökat blanknivåerna varför metoden övergavs.

Vår vanliga tvättprocedur av PUFar inför provtagning av organiska miljöföroreningar är mer omfattande och inbegriper förutom vattentvätt (i maskin utan tvättmedel, 90°C), även Soxhletextraktion med först toluen och sedan aceton. Eftersom PFCA i proverna skulle extraheras med metanol måste metanol ingå i tvättprocessen. Efter vattentvätt enligt ovan, Soxhletextraherades därför PUFarna med metanol i 2 dygn vilket reducerade mängden PUFmaterial i proverna avsevärt. Eventuellt skulle vår vanliga tvättprocedur kompletteras med ett metanolsteg, alternativt som ersättning för acetonsteget, ytterligare reducera mängden PUFmaterial i provextrakten.

Extraktioner

¹³C-märkta standarder tillsattes till PUFar och filter före extraktion. Två olika extraktionsmetoder testades för både filter och PUFar.

- 1) En enkel och snabb metod med kallt (rumstempererat) lösningsmedel i ultraljudbad som har fördelen att många prover kan extraheras samtidigt.
- 2) En Soxhletmetod som förväntades vara mer effektiv men som tar relativt lång tid och begränsar provgenomströmningen.

Filter metod 1: Vanliga 100 ml mätglas (höga, smala) var lämpliga extraktionskärl för de stora filter som användes. Filtret veks och rullades ihop och stoppades ner i mätglaset. Metanol tillsattes, 60 ml täckte hela filtret och provet placerades i ultraljudsbad i 15 minuter. Extraktet hälldes över till rundkolv och proceduren upprepades med ytterligare 60 ml metanol, som sedan slogs samman med den första omgången.

Filter metod 2: Vid Soxhletextraktion med metanol (10 timmar) kunde volymen lösningsmedel begränsas till 70 ml.

Pufar metod 1: Pufarna absorberar lösningsmedel, sväller och blir ganska skrymmande. Extraktion med kallt lösningsmedel i bägare upprepades på samma sätt som för filtren krävde därför större kärl och mer lösningsmedel (150 ml per extraktionsomgång).

Pufar metod 2: Med Soxhletextraktion, (”över natt” eller ca 10 timmar) kunde lösningsmedelsåtgången reduceras till 210 ml, samtidigt som den praktiska hanteringen är mycket enklare.

Provupparbetning

Efter att provextrakten indunstats till liten volym (2-3 ml) med rotavapor, tillsattes 25 mg Envicarb till rundkolven och rördes om. Envicarb adsorberar co-extraherade ämnen som tex PAH (synbar effekt – provet blir mindre färgat). Envicarb och andra partiklar i extrakten filtrerades bort genom en liten Na₂SO₄-kolonn. Vidare indunstning gjordes med svag kvävgasström och värmning (ca 40-50°C), till 50 µl. Före LC/MS/MS-analysen tillsattes 50 µl återvinningsstandard (i metanol) och 100 µl vatten med 4 mM ammoniumacetat. Efter omblandning (vortexmixning) och ultraljudbad i 10 minuter, centrifugerades provet och den klara lösningen fördes över till autosamplervial.

Analys

PFCA analyserades med LC/MS/MS. Den instrumentella metoden och kvantifieringen är beskrivna i detalj i Verreault et al. (2007).

Resultat

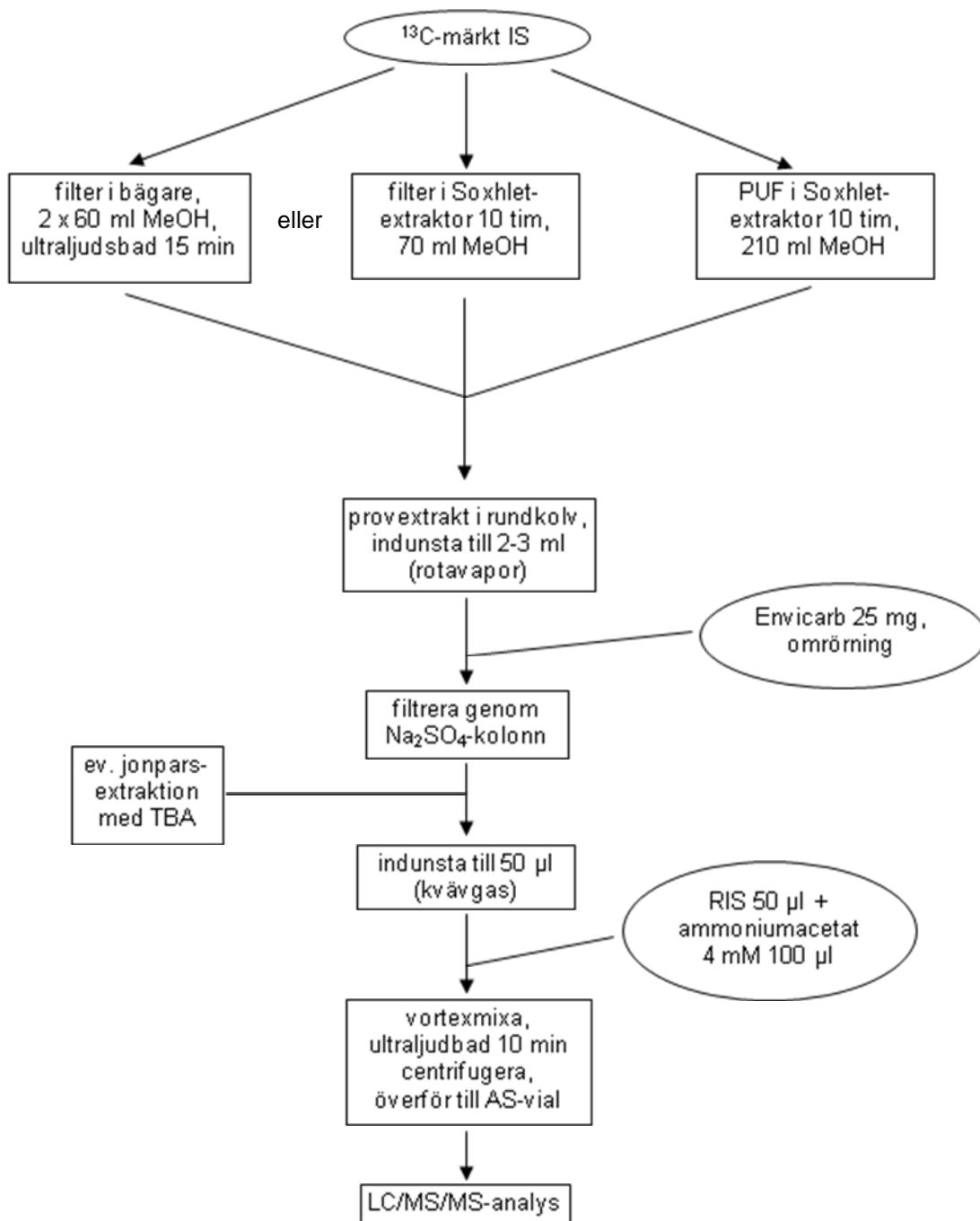
Analysmetodiken

För att erhålla låga blanknivåer och möjliggöra detektion av låga koncentrationer av PFCA i luften måste glasfiberfiltren, som innehöll PFCA, brännas innan de deaktiveras och alla lösningsmedel testas innan de används. Pufarna måste tvättas noga före användning för att minska mängden PUFmaterial som följer med vid extraktionen av prover. De blanknivåer som uppnåddes i den här studien visas i Tabell 1.

Tabell 1. Kvantifierad mängd PFCA i blankprover (pg). Kursiv stil betyder att det fanns små toppar i kromatogrammen men att de var mindre än kvantifieringsgränsen (LOQ) och att halterna skattats, n.d. att kromatografitopp helt saknades.

	<u>PFHxA</u>	<u>PFHpA</u>	<u>PFOA</u>	<u>PFNA</u>	<u>PFDCa</u>	<u>PFUnA</u>	<u>PFDoA</u>
PUF	<17	<10	15	<6	<16	<5	<10
Silaniserat GFF	12	12	25	<3	<8	<10	<11
GFF	<6	9	15	n.d.	<4	<6	<8

För kvantitativ analys tillsätts ¹³C-märkta standarder till PUFar och filter i respektive extraktionskärl före extraktionen. En sammanfattning av den rekommenderade analysmetodiken visas i Figur 1.



Figur 1. Schema över extraktions- och uppberedningsmetoder för PFCA i luftprov, filter och pufar.

Extraktion av filter kan antingen göras upprepade gånger med metanol och ultraljudsbad i bågare eller i Soxhletextraktor. Den först nämnda metoden är betydligt snabbare men kräver mer lösningsmedel och ger något sämre utbyte. Återvinningen av analyterna (PFHxA-PFDoA) med metod 1 (ultraljudsbad) var 81-87%, vilket ansågs tillfredsställande (Tabell 2). Ytterligare 5-19% återvanns när filtren extraherades med 60 ml metanol en tredje gång. Den ökade återvinningen med en tredje extraktion ska dock vägas mot den ökade lösningsmedelsåtgången. När filtren extraherades enligt metod 2 (Soxhlet) blev återvinningen något högre (87-94%) samtidigt som en mindre mängd lösningsmedel behövdes. Mot dessa fördelar ska vägas ifall den något högre återvinningen är nödvändig, att antalet samtidiga extraktioner blir färre samt att de tar längre tid.

Återvinningen vid extraktion av PUFar med metanol enligt metod 1 (2 x 150 ml) var tillfredsställande, ca 90% av de mer lättflyktiga analyterna PFHxA-PFNA och ca 60% av de tyngre PFDcA-PFDoA. Rent laborativt är metoden däremot ganska arbetsintensiv och opraktisk eftersom PUFarna behöver kramas ur mellan och efter extraktionerna. Vid det arbetsmomentet riskerar dessutom laboranten att exponeras för onödigt mycket lösningsmedel. Aceton, som extraherade mindre PUFmaterial, extraherade även PFCA betydligt sämre än metanol. PUFar med PFCA tillsatt i bestämd mängd extraherades med 3 x 150 ml aceton som analyserades var för sig. Mindre än halva mängden tillsatt analyt återfanns sammanlagt, fördelat på ungefär lika mycket i vart och ett av de tre extrakten. Extraktion av PUFar med metanol enligt metod 2 (Soxhlet) resulterade i god återvinning (ca 93-115 %) med relativt liten volym lösningsmedel (210 ml). Soxhletextraktion av PUFar med aceton skulle kunna vara ett alternativ eftersom samma volym lösningsmedel extraherar provet många gånger. För PUFar rekommenderas Soxhletextraktion. Efter extraktionssteget användes samma metodik för filter och PUFar, med bra återvinningar av PFCA (Tabell 2).

Tabell 2. Återvinning av PFCA (%) vid provupparbetning av PUFar och filter. PUFarna Soxhletextraherades med metanol, 210 ml i 10 timmar, filtren med 70 ml metanol i 10 timmar eller med 2 x 60 ml metanol i ultraljudsbad (15 minuter).

	<u>PFHxA</u>	<u>PFHpA*</u>	<u>PFOA</u>	<u>PFNA</u>	<u>PFDcA</u>	<u>PFUnA</u>	<u>PFDoA</u>
PUF, Soxhlet	93	113	104	108	112	114	115
Filter, Soxhlet**	87	i.u.	94	93	87	i.u.	i.u.
Filter, ultraljudsbad	83	83	87	81	84	86	86

*) ¹³C-märkt PFHpA saknas. Återvinningen av denna gjordes mot ¹³C-märkt PFNA för PUFarna och ¹³C-märkt PFOA för filtren och är därför mer osäker. **) i.u. = ingen uppgift p g a LC/MS/MS-problem.

LC/MS/MS är en känslig metod för analys av PFCA. Joniseringen av analyterna kan dock påverkas av konkurrerande ämnen som eluerar samtidigt från kolonnen (s k matriseffekter). I den här studien blev responsen för analyterna lägre när riktiga luftprover och blankprover analyserades jämfört med när referensstandardlösningar analyserades, varför ytterligare upprening av proverna bör övervägas. För blankproverna var effekten något mindre än för riktiga luftprover och utan tendenser m a p kolkedjelängd. Den absoluta responsen av ¹³C-märkta PFCA i PUF-blank var mellan 0.6 och 1 av vad den var i referensstandardlösningen. För ¹³C-märkta PFCA sjönk responsen för provtagen PUF till mellan 0.44 (C6) och 0.07 (C12) av vad den var i PUF-blanken. Responsen minskade med ökad kolkedjelängd. Matriseffekterna är desamma för ¹³C-märkta och nativa PFCA varför ¹³C-märkta IS är en förutsättning för korrekta kvantitativa resultat.

Studier med luftprovtagning

Flera försök att studera förångning av PFCA från ytor för vidare adsorption till PUF genomfördes. Bestämda mängder av PFCA i lösning tillsattes (spikades) till deaktiverade, dvs silaniserade glasfibermaterial (ull och filter). De spikade materialen placerades i vanliga luftprovtagare och mellan 900 och 3600 m³ utomhusluft drogs genom provtagarna. Alla studier efter att blank- och matrisproblematiken med adsorbenten var under kontroll skedde under perioden december 2009 – februari 2010 då det var mycket kallt. Resultaten gav inga indikationer på förångning av PFCA utan det mesta av det som tillsatts återfanns på filtren/glasullen. De för förångning ogynnsamt låga temperaturer som rådde, skulle kunna vara en förklaring till detta.

PFCA kunde inte påvisas i PUFarna i någon av studierna, dvs halterna var inte högre än halterna i blankproverna (Tabell 1). Möjliga förklaringar kan vara att PFCA inte fanns i gasfas, alternativt att de inte adsorberar till PUF. Mot det senare talar att PFCA som spikats till PUF var svåra att extrahera ut med aceton. Den försämrade responsen för PFCA p g a co-eluerande ämnen i luftproverna som diskuterades ovan, kan vara en annan orsak till att låga halter av PFCA i gasfas inte detekterades. Särskilt märkbart var detta i de studier som gjordes innan den effektivare förtvätten av PUFarna infördes (resultaten från dessa ej redovisade p g a ej relevanta).

Utomhusluften vid Stockholms universitet provtogs vid ett tillfälle med dubbla filter i luftprovtagaren. Det yttersta var silaniserat (deaktiverat) och bakom satt ett vanligt GFF. Bakom filtren satt dessutom en PUF. Med det här försöksupplägget ska, enligt Arp och Goss (2008) som gjort laboratoriestudier av PFCA i gasfas, den PFCA som finns i gasfas passera det silaniserade filtret för att fångas upp av det bakre, aktiva filtret. Därmed ska ingenting kunna detekteras i PUFen. Provtagningen skedde i februari 2010 under en sjudygnperiod som omfattade både sträng kyla och några dagar med rimfrost.

Resultatet från studien visar att PFCA-halterna i PUFen som förväntat låg under detektionsgränsen (Tabell 3). Mer svårtolkat är att de båda filtren innehöll ungefär lika höga koncentrationer av PFCA. Efter att provtagningen avslutats konstaterades några fuktfläckar på det bakre filtret, vilka skars bort (med marginal) före analys. Filtren ligger an mot varandra i provtagaren och fuktfläckarna orsakades sannolikt av det tjocka lager rimfrost som täckte det yttersta (silaniserade) filtret under en del av provtagningsperioden. Den PFCA som detekterades i det bakre filtret kan indikera förekomst av PFCA i gasfas, men det kan heller inte uteslutas att det, p g a att det främre filtret vätt det bakre, skett en transport dit av laddade PFCA i vattenlösning.

Tabell 3. PFCA i utomhusluft vid Stockholms universitet (fg/m³). Provtagningsperiod 11-18 februari 2010, provvolym 3500 m³. De verkliga koncentrationerna var högre än de angivna då delar av back-up-filtret skurits bort.

	<u>PFHxA</u>	<u>PFHpA**</u>	<u>PFOA</u>	<u>PFNA</u>	<u>PFDCa</u>	<u>PFUnA</u>	<u>PFDoA</u>
PUF	<23	<14	<20	<9	<23	<7	<14
Silaniserat GFF	13*	11	38	16	<10	<4	<9
Back-up GFF	8	7	37	21	15	<3	<14

*) mycket liten och osäker topp, **) kvantifierad m h a ¹³C-märkt PFOA, koncentrationer lägre än detektionsgränsen har angivits med kursiv stil.

Sammanfattningsvis så kan vi inte från de här studierna avgöra om PFCA förekommer i gasfas eller om PUF fungerar som adsorbent. Inga entydiga resultat tyder på det vilket kan bero på att utomhustemperaturen var ogynnsamma för den här typen av studier.

Framtidsperspektiv

I den här studien användes upphettning till 450 °C som förbehandling av PFCA-kontaminerade GFF, men laboratorietudier har visat att PFCA finns i gasfas redan vid uppvärmning till 60 °C (Arp och Goss, 2008). De uppmätta halterna av PFCA i stockholmsluften var låga och förhållandet mellan PFCA i gasfas och partikelfas är sannolikt starkt kopplat till temperatur och luftfuktighet. Ett framtida metodutvecklingsarbete för separat provtagning av partikelbunda och gasformiga PFCA bör därför genomföras under varmare utomhusförhållanden. Kontrollerade studier med spikade provtagningsmaterial kan inbegripa någon form av värmning under själva provtagningskedet.

En mer omfattande provupprening, t ex genom jonparsextraktion, skulle minska matriseffekterna i analysinstrumentet och förbättra detekteringen av PFCA, liksom en mer omfattande förbehandling av adsorbenten som skisserats ovan.

Referenser

- Arp H.P.H., Goss K.U. 2008. Atmos. Environ. 42, 6869-6872.
- Barber J.L., Berger U., Chaemfa C., Huber S., Jahnke A., Temme C., Jones K.C. 2007. J. Environ. Monit. 9, 530-541.
- Ellis D.A., Martin J.W., De Silva A.O., Mabury S.A., Hurley M.D., Sulbaek Andersen M.P., Wallington T.J. 2004. Environ. Sci. Technol. 38, 3316-3321.
- Hansen K.J., Clemen L.A., Ellefson M.E., Johnson H.O. 2001. Environ. Sci. Technol. 35, 766-770.
- Jahnke A., Berger U., Ebinghaus R., Temme C. 2007. Environ. Sci. Technol. 41, 3055-3061.
- Kim S.K., Kannan K. 2007. Environ. Sci. Technol. 41, 8328-8334.
- Prevedouros K., Cousins I.T., Buck R.C., Korzeniowski S.H. 2006. Environ. Sci. Technol. 40, 32-44.
- Verreault J., Houde M., Gabrielsen G.W., Berger U., Haukås M., Letcher R.J., Muir D.C.G. 2005. Environ. Sci. Technol. 39, 7439-7445.
- Verreault J., Berger U., Gabrielsen G.W. 2007. Environ. Sci. Technol. 41, 6671-6677.