

# MILJØPROJEKT

## Baggrundsdokument for emissionsgrænseværdi for PCB

2002

Allan Astrup Jensen  
Ole Schleicher  
Peter Blinksbjerg  
dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ



# Indhold

<b>FORORD</b>	<b>7</b>
<b>SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER</b>	<b>9</b>
<b>SUMMARY AND CONCLUSIONS</b>	<b>11</b>
<b>1 HVAD ER PCB?</b>	<b>13</b>
1.1 PCB KEMI	13
1.1.1 <i>PCB congenere</i>	13
1.1.2 <i>PCB blandinger</i>	15
1.2 PCB ANVENDELSER OG FORURENINGSKILDER	16
1.2.1 <i>Lukkede anvendelser</i>	16
1.2.2 <i>PCB brande</i>	16
1.2.3 <i>Åbne anvendelser</i>	16
1.2.4 <i>Anvendelsesbegrænsninger</i>	16
1.2.5 <i>Forbrug</i>	17
1.3 EMISSIONER	17
1.3.1 <i>Affaldsbortskaffelse</i>	17
1.3.2 <i>Emission af co-planare PCB</i>	18
1.3.3 <i>PCB balance for Danmark</i>	19
1.4 PCB I NATUREN	19
1.4.1 <i>PCB i luft</i>	19
1.4.2 <i>PCB i fødevarer og i mennesker</i>	20
<b>2 GÆLDENDE REGLER FOR PCB EMISSIONER</b>	<b>22</b>
2.1 LUFTVEJLEDNINGEN	22
2.2 UDENLANDSKE REGLER	22
<b>3 MÅLING OG ANALYSE AF PCB I LUFTEMISSIONER</b>	<b>23</b>
3.1 PRØVETAGNING	23
3.2 KEMISKE ANALYSEMETODER	23
3.2.1 <i>Ekstraktion og oprensning</i>	23
3.2.2 <i>Analyse og bestemmelse</i>	24
3.3 DANSKE LABORATORIERS ERFARINGER OG METODER	25
3.4 UDENLANDSKE LABORATORIER	26
<b>4 FORSLAG TIL GRÆNSEVÆRDI FOR LUFTEMISSION</b>	<b>29</b>
4.1 RISIKOVURDERING	29
4.2 KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER	31



# Forord

Formålet med dette projekt er at fremskaffe oplysninger til begrundelse af en luftemissionsgrænseværdi samt en tilhørende analysemetode for polychlorerede biphenyler (PCB).

PCB hører til gruppen af meget miljøfarlige, og uønskede POP-stoffer<sup>1</sup>, hvis emission til miljøet der er international enighed om at begrænse mest muligt, som det også fremgår af UNEP's POP konvention fra december 2000, endeligt vedtaget på et ministermøde i Stockholm i maj 2001.<sup>2</sup>

Synspunkter i denne rapport og rapporten som sådan er ikke nødvendigvis dækkende for Miljøstyrelsens synspunkter.

---

<sup>1</sup> POP = Persistent Organic Pollutant = persistent organisk forurening

<sup>2</sup> Karlaganis G, Marioni R, Sieber I, Weber A. The elaboration of the "Stockholm Convention" on persistent organic pollutants (POPs): A negotiation process fraught with obstacles and opportunities. *ESPR- Environ Sci & Pollut Res* 2001;8:216-221.



# Sammenfatning og konklusioner

Polychlorerede biphenyler (PCB) er kemiske stoffer, der er et globalt forureningsproblem. PCB findes som forurening overalt i luft, vand, jord, planter, dyr og mennesker. Stoffet spredes med luft- og havstrømme, herunder til øde områder, bl.a. til det arktiske miljø.

Udsættelse for små PCB koncentrationer over længere tid indebærer en alvorlig sundhedsrisiko, bl.a. fordi nedbrydningen og udskillelsen er meget langsom, så der sker en opkoncentrering af PCB i kroppen og dermed en langvarig og med alderen stigende eksponering. Langtidsudsættelse kan give skadevirkninger som fx kræft, fosterskader, hormonvirkning eller nedsat funktion af immunsystemet.

Forureningsproblemer med PCB kan man ikke fortynde sig ud af. Selv isoleret set ubetydelige udledninger fra mange diffuse kilder vil opkoncentreres igen igennem fødekæder og i mennesker. Derfor bør alle kendte forureningskilder kontrolleres og begrænses, som det også fremgår af ”UN ECE Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs)” vedtaget i Aarhus 2. juni 1998 og UNEP’s konvention om POPs vedtaget i Stockholm 22. maj 2001.

De vigtigste forureningskilder for PCB er nu affaldssektoren, specielt sønderdelingsanlæg (”shredders”) for biler og hårde hvidevarer er vigtige punktkilder, hvor en emissionsgrænseværdi har størst relevans.

Kun Danmark og Italien har en emissionsgrænseværdi for PCB. Da emissionen af PCB skal være så lille som muligt anbefales det at fastholde den nuværende danske emissionsgrænseværdi på  $0,1 \mu\text{g PCB}/\text{Nm}^3$ , der svarer til korttids luftkvalitetsgrænseværdien i Texas. Værdien er lav, men vurderes at kunne overholdes af shredder anlæg med bedste forhåndenværende teknologi og optimal drift.

Denne emissionsgrænseværdi på  $0,1 \mu\text{g PCB}/\text{Nm}^3$  svarer til en koncentration 100-1000 gange højere end den normale baggrundskoncentration af PCB i udeluften og mere end 100 gange lavere end de højeste koncentrationer målt ved shredder anlæg i Danmark.

Grænseværdien bør kontrolleres med målinger på formodede punktkilder, hvor prøvetagningen bør foregå efter samme retningslinier (CEN-metode) som for dioxiner og PAH. Som kemisk analysemetode anbefales enten den europæiske standard til GC-ECD bestemmelse af PCB i olieprodukter og olieaffald (EN 12766-1/12766-2) eller en HRGC-HRMS metode, der giver tilsvarende resultater og bestemmer følgende syv PCB-congenerer: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153 og PCB-180.





# Summary and conclusions

Polychlorinated biphenyls (PCB) are global chemical pollutants. PCB is found as a general pollutant in air, water, soil, plants, wildlife and humans. Air masses and sea currents to remote parts of the World, e.g. the Arctic, spread PCB.

Long-term exposure to low PCB concentrations has serious health risks, because the metabolism and excretion are very slow with an accumulation in the body and thus by time an increasing exposure. Long-term exposure may cause cancer, birth defects, hormonal effects and reduced capacity of the immune system.

It is not possible to dilute the pollution with PCB. Insignificant emissions seen isolated from many diffuse sources will be bioconcentrated through the food web and ends in humans. It is the reason why all known pollution sources should be controlled and limited, as recommended in the UN ECE Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs) approved in Aarhus on 2 June 1998 and the UNEP Convention on POPs approved in Stockholm 22. May 2001.

Presently the most important PCB pollution sources are in the waste handling sector, especially shredders for used cars and other consumer goods are important point sources, where an emission limit value is highly relevant and useful.

Only Denmark and Italy have an emission limit value for PCB. Since the emission of PCB has to be as low as possible, it is recommended to keep the present Danish air emission limit value of  $0,1 \mu\text{g PCB}/\text{Nm}^3$ . This value corresponds to the short-term air quality standard applied in the state of Texas. The value is rather low but it is considered realistic for shredders with the best available technology installed at optimal function.

The emission limit value of  $0,1 \mu\text{g PCB}/\text{Nm}^3$  corresponds to a concentration 100-1000 times higher than the typical background concentrations in ambient air and more than 100 times lower than the highest concentrations measured at shredders in Denmark.

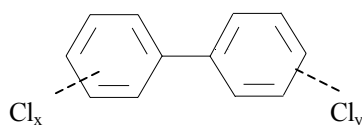
The limit value should be monitored and controlled at probable point sources, and the sampling should be performed according to the European standard method as done with dioxins and PAH. The chemical analysis should be performed according to the European GC-ECD standard method for determination of PCB in oil products and oil waste (EN 12766-1/12766-2), or a HRGC-HRMS method giving similar results and analyzing the seven PCB congeners: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153 and PCB-180.



# 1 Hvad er PCB?

## 1.1 PCB kemi

PCB er et akronym for **polychlorerede biphenyler**, der består af to sammenknyttede, seksleddede benzenringe (biphenyl) med plads til op til 10 chloratomer i stedet for hydrogenatomer. PCB har følgende generelle strukturformel, hvor x og y er antallet af chloratomer i de to ringe, der kan være et tal fra 0 til 5:



Det betyder at der teoretisk kan være 209 forskellige enten isomere (forskellig placering af samme antal chloratomer) eller homologe (forskelligt antal chloratomer) chlorbiphenyler, der kaldes PCB-congenerer (familiemedlemmer, bestanddele, komponenter).<sup>3</sup>

### 1.1.1 PCB congenerer

Disse PCB congenerer har alle hver sit IUPAC nummer, og de har forskellige fysisk-kemiske (og toksikologiske) egenskaber. For nogle congenerer, der ikke har chloratomer i *ortho*-position, ligger de to benzenringe i samme plan (co-planare), mens *ortho*-substitution betyder at benzenringene er tvistet. Et udvalg af de vigtigste congenerer med navne, identifikationsnumre og fysisk-kemiske egenskaber er medtaget i tabel 1.1:

---

<sup>3</sup> Kimbrough RD, Jensen AA, eds. Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products. Amsterdam: Elsevier, 1989.

Tabel 1.1: Udvalgte PCB congenere og deres egenskaber

CAS nr.	IUPAC nr.	Navn	Molvægt	Smeltepunkt (°C) <sup>4</sup>	Vandopløselighed (µg/L, 22°C) <sup>5,6</sup>	Fordelingskoefficient (Log K <sub>ow</sub> ) <sup>7</sup>
37680-65-2	18	2,2',5'-Trichlorbiphenyl	257,54	44-46	407	5,24
38444-84-7	20	2,3,3'-Trichlorbiphenyl (mono-ortho)	257,54	43-44,5		5,57
7012-37-5	28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl (mono-ortho)	257,54	58-59	266	5,67
16606-02-3	31	2,4',5'-Trichlorbiphenyl (mono-ortho)	257,54	64,5-65	90	5,67
41464-39-5	44	2,2',3,5'-Tetrachlorbiphenyl	291,99	47,5-48,5	121	5,75
35693-99-3	52	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	291,99	85,5-86,5	41	5,84
32690-93-0	74	2,4,4',5'-Tetrachlorbiphenyl (mono-ortho)	291,99	127-129		6,20
32598-13-3	77	3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl (non-ortho)	291,99	180-181	0,5-175	6,36
70362-50-4	81	3,4,4',5'-Tetrachlorbiphenyl (non-ortho)	291,99	160-163		6,36
38380-01-1	99	2,2',4,4',5'-Pentachlorbiphenyl	326,43	59-60	4-28	6,39
37680-73-2	101	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	326,43	78-79		6,38
32598-14-4	105	2,3,3',4,4'-Pentachlorbiphenyl (mono-ortho)	326,43	116,5-117,5		6,65
38380-03-9	110	2,3,3',4',6'-Pentachlorbiphenyl	326,43	53-55		6,48
74472-37-0	114	2,3,4,4',5'-Pentachlorbiphenyl (mono-ortho)	326,43	98-99		6,65
31508-00-6	118	2,3',4,4',5'-Pentachlorbiphenyl (mono-ortho)	326,43	111-113		6,74
65510-44-3	123	2',3,4,4',5'-Pentachlorbiphenyl (mono-ortho)	326,43	134-135		6,74
57465-28-8	126	3,3',4,4',5'-Pentachlorbiphenyl (non-ortho)	326,43	160-161		6,89
38380-07-3	128	2,2',3,3',4,4'-Hexachlorbiphenyl	360,88	150-152	1,32	6,74
35065-28-2	138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	360,88	79-80		6,83
51908-16-8	146	2,2',3,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	360,88	88-90		6,89
38380-04-0	149	2,2',3,4',5',6'-Hexachlorbiphenyl	360,88	78-79		6,67
35065-27-1	153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	360,88	102-103,5	2,78	6,92
38380-08-4	156	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorbiphenyl (mono-ortho)	360,88	129,5-131		7,18
69782-90-7	157	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorbiphenyl (mono-ortho)	360,88	161-162		7,18
52663-72-6	167	2,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (mono-ortho)	360,88	125-127		7,27
32774-16-6	169	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (non-ortho)	360,88	208-210		7,42
35065-30-6	170	2,2',3,3',4,4',5'-Heptachlorbiphenyl	395,32	136,5-138,5	0,08	7,27
35065-29-3	180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	395,32	112,5-114		7,36
52663-68-0	187	2,2',3,4',5,5',6'-Heptachlorbiphenyl	395,32	104-105	0,47	7,17
39635-31-9	189	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl (mono-ortho)	395,32	162-163		7,71
35694-08-7	194	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorbiphenyl	429,77	155-157	0,10	7,80
33091-17-7	197	2,2',3,3',4,4',6,6'-Octachlorbiphenyl	429,77	137-139		7,30

<sup>4</sup> Bolgar M, Cunningham J, Cooper R et al. Physical, spectral and chromatographic properties of all 209 individual PCB congeners. Chemosphere 1995;31:2687-2705.

<sup>5</sup> Opperhuizen A, Gobas FAPC, Van der Stern JMD, Hutzinger O. Aqueous solubility of polychlorinated biphenyls related to molecular structure. Environ Sci Technol 1988;22:638-646.

<sup>6</sup> Mackay D, Mascarenhas R, Shiu WY. Aqueous solubility of polychlorinated biphenyls. Chemosphere 1980;9:257-264.

<sup>7</sup> Hawker DW, Connell DW. Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. Environ Sci Technol 1988;22:382-387.

Det fremgår af smeltepunkternes variation at strukturen af de enkelte PCB kongener betyder meget for egenskaberne. PCB kongener er generelt meget lidt flygtige, og flygtigheden falder med stigende chlorindhold. Intervallet af damptryk ved 20°C går fra 0,001-1000 Pa, hvor de hexachlorede har et damptryk omkring 1 Pa (0,007 mm Hg). Den teoretiske opløselighed af PCB'er i vand ligger mellem 0,02-7000 µg/L. For PCB'er med 6-7 chloratomer dog 0,4-2,8 µg/L.

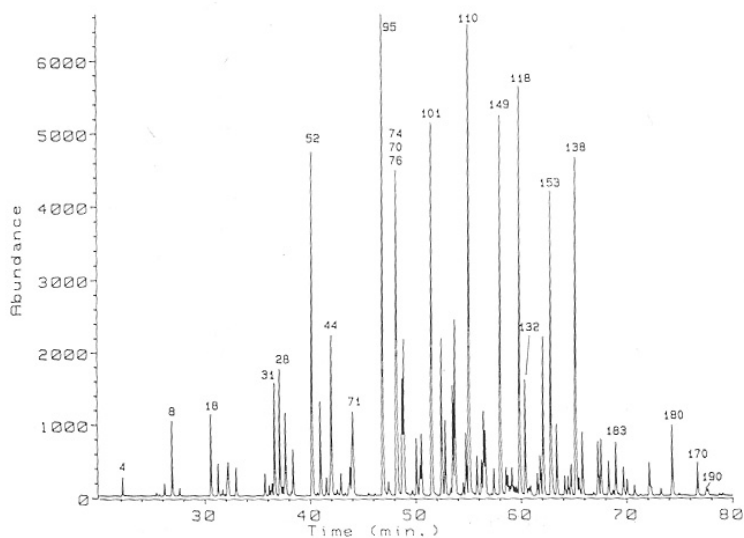
### 1.1.2 PCB blandinger

Teknisk blev PCB fremstillet ved chlorering af biphenyl. Afhængig af procesbetingelser bliver resultatet PCB-blandinger med forskelligt chlorindhold. Disse er blevet markedsført under forskellige handelsnavne suppleret med en talbetegnelse til beskrivelse af chlorindholdet. Eksempler i Tabel 1.2:

Tabel 1.2: Kommercielle PCB-præparater.

Antal Cl atomer (gen.)	2 Cl	3 Cl	4 Cl	5 Cl	6 Cl
Cl %	32-33% Cl	40-42% Cl	48% Cl	52-54% Cl	60% Cl
Aroclor	1232	1242	1248	1254	1260
Phenoclor		DP3	DP4	DP5	DP6
Clophen		A30	A40	A50	A60
Kanechlor	200	300	400	500	600

Der forekommer typisk 50-70 forskellige PCB-kongener i de enkelte tekniske produkter. De kan adskilles med gas-chromatografi og giver et for produktet typisk mønster af toppe ("peaks").



Figur 1: GC-spektrum af Clophen A30/50/60 blanding

I alt er mere end 120 af de 209 teoretisk mulige kongener påvist i handelsprodukter. Desuden vil der i PCB-handelsprodukter kunne forekomme spor af chlorerede dibenzofuraner (PCDF), polychlorede quarterphenyler (PCQ) og polychlorede naphthalener (PCN).<sup>8</sup>

<sup>8</sup> Yamashita N, Kannan K, Imagawa T, Miyazaki A, Giesy JP. Concentrations and profiles of polychlorinated naphthalene congeners in eighteen technical polychlorinated biphenyl preparations. Environ Sci Technol 2000;34:4236-4241.

## 1.2 PCB anvendelser og forureningskilder

### 1.2.1 Lukkede anvendelser

PCB er elektrisk isolerende og kan ikke brænde. Derfor blev PCB tidligt brugt i stedet for mineralolie i større elektromagnetiske apparater, så som transformere og kondensatorer. Den mindre størrelse og minimale brandfare betød, at brandmyndighederne ikke dengang (ændret nu) forlangte, at transformatorerne skulle opstilles i en separat bygning. Disse PCB-holdige transformer- og kondensatorer kunne også indeholde chlorbenzener og blev forhandlet under utallige forskellige handelsnavne, som fx Askarel, Cloresil, Delorene, Prodelec, Pyralene, Pyranol, Santosol, Sovol, og Therminol.<sup>9</sup> Der har i Danmark foregået produktion af PCB-holdige kondensatorer fra 1960-1981.<sup>10</sup> PCB blev også tidligere brugt til elektromagnetisk udstyr i skibe, lokomotiver og andre køretøjer.

### 1.2.2 PCB brande

Senere er det blevet klart, at selvom en PCB transformator vanskeligt kan brænde, så kan der ske overophedning og eksplosion i en transformator. En brand i en bygning med PCB-apparatur medfører desuden, at PCB og chlorbenzener slipper ud, delvist omdannet til dioxiner. En sådan brand og kontaminering kan betyde, at en bygning ikke kan bruges i mange år. I begyndelsen af 1980'erne skete der tre eksplosioner i PCB-transformatorer på Fyn, den mest omtalte skete den 27. maj 1986 i Albanigade i Odense.

### 1.2.3 Åbne anvendelser

Mindre kendte tidligere meget udbredte anvendelser af PCB eller PCT var til plast, maling (indtil 1972), skibsmaling, trykfarver, selvkopierende papir (indtil 1970), immersionsolie til mikroskoper, kit, tætnings- og fugematerialer, beton og puds og i lim til termoruder (indtil 1976). Dette kan nu være årsag til betydelige PCB indhold i fraktioner af husholdningsaffald, papir, emballage, byggeaffald og skrot. Spor af PCB blev fx i 1988 fundet i toiletpapir og køkkenruller på det danske marked.<sup>11</sup>

I den avancerede metalindustri (fx fremstilling af turbineblade) har PCB og PCT været brugt til støbevoks.

### 1.2.4 Anvendelsesbegrænsninger

Produktion af PCB ophørte i USA allerede i 1972, men det blev fortsat produceret indtil for få år siden i Frankrig og Rusland. Brugen af PCB blev i midten af 1970'erne underkastet kraftige restriktioner i OECD-landene, og nye og gamle apparater med PCB er forbudt at anvende, men ikke nødvendigvis i alle andre lande i verden. Det første danske PCB forbud kom i 1976 på baggrund af et EF direktiv.<sup>12</sup> Den seneste Bekendtgørelse om PCB er nr. 925 fra 13. december 1998.<sup>13</sup> Den er udsendt på grundlag af et EU direktiv fra 1996. Bekendtgørelsen forbyder salg og import af PCB

---

<sup>9</sup> IPCS Environmental Health Criteria 140. Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls (Second Edition). Geneva: WHO, 1993.

<sup>10</sup> Hansen E, Grove A. PCB/PCT-forurening. En udredning om forbrug, forurening og transportveje for PCB og PCT i Danmark. Miljøstyrelsen, 1983.

<sup>11</sup> Storr-Hansen E, Rastogi SC. Polychlorinated biphenyls and heavy metal levels in recycled paper for household use. Bull Environ Contam Toxicol 1988;40:451-456.

<sup>12</sup> Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 18 af 15. januar 1976 om begrænsninger i indførslen og anvendelsen af PCB og PCT.

<sup>13</sup> Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 925 fra 13. december 1998 om PCB, PCT og erstatningsstoffer herfor.

samt apparater, der indeholder PCB (grænsen for PCB er 50 ppm). PCB-transformatorer, der vejer mere end 1 kg må ikke anvendes. De mindre må anvendes indtil udløbet af deres levetid.

Miljøstyrelsen har nyligt udsendt en rapport om PCB apparater i Danmark.<sup>14</sup> I den forbindelse blev der udsendt spørgeskemaer til 1300 indehavere af transformatorer og store kondensatorer. Svarene viste, at der ikke mere er PCB-holdigt udstyr i brug i forsyningsnettet og 23 elektricitetsbrugere, der muligvis havde sådant udstyr, har efterfølgende bortskaffet dette via Kommunekemi.

### 1.2.5 Forbrug

Det blev anslået, at der i alt i Danmark i perioden 1950-83 er forbrugt 600-1200 tons PCB i elektriske og elektroniske apparater. I begyndelsen af 1980'erne var der skønsmæssigt 50.000 PCB-holdige transformatorer, og der blev solgt over 8 millioner små PCB-holdige kondensatorer. Der er formentlig fortsat et antal større eller mindre apparater i brug med indhold af PCB, og disse vil løbende havne i affaldet. Udstyret skal mærkes, så det tydelig kan ses at det indeholder PCB, men det kan ikke udelukkes, at mærkningen kan være i uorden. Små PCB-kondensatorer i 20-30 år gamle hårde hvidevarer og lysstof armaturer vil fortsat ende i affaldet.

Der foreligger ikke mange oplysninger om de åbne anvendelser af PCB i Danmark. I Sverige og Norge vurderes anvendelsen af PCB-holdige materialer i byggeriet for betydelig, og en større undersøgelse foregår i Norge, hvor der i byggesektoren indtil 1978 blevet brugt mere end 220 tons PCB i maling, fugemasse, beton og gulvmaterialer.<sup>15</sup> I USA har man fundet loftsplader i offentlige bygninger fra før 1970 overfladebehandlet med et produkt indeholdende 3% PCB som brandhæmmer.

### 1.3 Emissioner

Under brugen af apparatet indeholdende PCB kan det blive opvarmet, så der ske en delvis fordampning, udsivning eller nedbrydning af PCB. Da de enkelte kongener har forskellig stabilitet, kan kongenermønstret hermed ændres. Sporindholdet af PCDF vil ofte også forøges med produktets alder, fordi der ved den øgede temperatur efterhånden sker en oxidation.

Ændringen af PCB mønstret vil være særlig udpræget for PCB i naturens fødekæder, hvor de enkelte PCB-kongener nedbrydes eller biokoncentreres med forskellig hastighed. Naturen vil simpelthen "frafiltrere" mange PCB-kongener, så der med tiden vil være færre tilbage.

#### 1.3.1 Affaldsbortskaffelse

Bortskaffelse af forskellige typer affald vil i dag være den mest betydende forureningskilde. Ældre affaldsdeponier kan indeholde større mængder PCB, og PCB er tilstrækkeligt flygtigt til at små mængder kan rives med, når methan og carbondioxid afgives fra lossepladser. Ved forbrænding kræves en meget høj temperatur (>1200°C) for en fuldstændig destruktion af PCB. Ved lavere temperatur vil PCB slippe unedbrudt igennem eller i nogle tilfælde omdannes til dioxinlignende forbindelser (PCDF).

Som nævnt vil de nuværende forureningskilder først og fremmest være relateret til affaldsbortskaffelse og genbrugsindustrien. Renovering eller nedrivning af

---

<sup>14</sup> Maag J, Lassen C. PCB i apparater i Danmark. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 15, 2000.

<sup>15</sup> PCB i bygningsmaterialer. SFT Rapport 98:09.

bygninger opført for 30-40 år siden kan være en betydelig forureningskilde. Det samme med skrotning af skibe og køretøjer. Specielt biler fremstillet før 1976 indeholder PCB.<sup>16</sup>

### 1.3.2 Sønderdelingsanlæg

Sønderdeling af biler, husholdningsapparater og lysstofarmaturer mv. i shredderanlæg er den vigtigste kendte luftforureningskilde for PCB i Danmark. Her er i slutningen af 1990'erne målt 3-5 µg PCB/Nm<sup>3</sup> i emissionsluften og tidligere i 1990'erne ti gange mere (med problematiske målemetoder). I de nyeste målinger var luftemissionskoncentrationerne (efter rensning) henholdsvis 0,25-9 µg PCB/Nm<sup>3</sup> og 0,02-0,5 µg PCB/Nm<sup>3</sup> på to forskellige anlæg og med emissioner på op til 350 mg PCB i timen. Med en årlig funktionstid på 2000 timer svarer dette til årlige emissioner op til 720 gram PCB per anlæg. De PCB congenere, der forekommer mest er de lavtchlorerede PCB-28 og PCB-52, som også er mest flygtige. Det kan forklares ved at temperaturen ved sønderdelingsprocesserne normalt kun når op på ca. 300 °C.

### 1.3.3 Emission af co-planare PCB

Ved forbrænding af husholdningsaffald kan små mængder PCB også emitteres. Emissionskoncentrationer på 0,01-3 µg total-PCB/m<sup>3</sup> er rapporteret fra Japan. Dette vil imidlertid normalt ikke være af stor sundhedsmæssig betydning sammenlignet med dioxinemissionen fra affaldsforbrændingen. Indholdet af coplanar PCB i husholdningsaffald var 0,1-0,3 ng WHO-TEQ/kg vådvægt. Emissionen af co-planare PCB er mindre end en tiendedel af emissionen af dioxin regnet i WHO-TEQ.<sup>17</sup> I Kapitel 4 er baggrunden for TEQ forklaret.

I røggassen fra forbrænding af husholdningsaffald i et hollandsk anlæg med elektrostatiske filter var koncentrationen af summen af co-planare PCB (PCB-77, PCB-126 og PCB-169) 4 ng PCB/Nm<sup>3</sup> ved 11%O<sub>2</sub> og efter yderligere et posefilter kun 0,9 ng/Nm<sup>3</sup>.<sup>18</sup> I det opsamlede støv fra det elektrostatiske filter var coplanar PCB indholdet omkring 1,5 µg PCB/kg tørvægt. Omregnet til TEQ svarede disse emissioner fra co-planare PCB kun til 3% af den totale I-TEQ emission, inklusive dioxiner.

Luftemissionen af co-planare PCB fra en metal "sinter" fabrik med vådskrubber var større (24 ng PCB/Nm<sup>3</sup>), og indholdet i filterstøv fra en metalgenbrugsfabrik var omkring 12 µg PCB/kg tørvægt.<sup>18</sup>

I havnesediment var indholdet omkring 2 µg PCB/kg tørvægt. I jord i et industriområde i nærheden af affaldsforbrændingsanlæg var koncentrationen omkring 0,04 µg PCB/kg tørvægt, mens den var omkring 100 µg PCB/kg tørvægt i et område med kabelafbrænding og et shredderanlæg. Dioxin niveauerne var også forhøjede, med relativt mindre end PCB. Ud fra disse undersøgelser kunne det groft anslås, at shredderanlæg kan forurene 1000 gange mere med co-planare PCB end affaldsforbrænding.<sup>18</sup>

---

<sup>16</sup> Pylypiw HM. Polychlorinated biphenyls in auto parts and auto fluff. Bull Environ Contam Toxicol 1991;46:681-685.

<sup>17</sup> Sakai S-I, Hayakawa K, Takatsuki H, Kawakami I. Dioxin-like PCBs released from waste incineration and their deposition flux. Environ Sci Technol 2001;35:3601-3607.

<sup>18</sup> Boers JP, de Leer EWB, Gramberg L, de Koning J. Levels of coplanar PCB in flue gases of high temperature processes and their occurrence in environmental samples. Fresenius J Anal Chem 1994;348:163-166.



### 1.3.3 PCB balance for Danmark

PCB balancen for det danske samfund er blevet skønnet for 1981 i Tabel 1.3.<sup>19</sup>

Tabel 1.3: Skønnet PCB balance for det danske samfund 1981.

PCB mængde	Tons
Ophobet i samfundet (i brug)	600-1200
Deponeret på lossepladser	250-450
Eksporteret som affald	45-125
Destrueret i affaldsforbrændingsanlæg og Kommunekemi	70-155
Emitteret til luft	40-110
Emitteret til vand	10-50
Emitteret til jord	10-80
Totalt	1025-2170
Forbrug op til 1981	1100-2000

### 1.4 PCB i naturen

PCB bestanddelene har forskellige egenskaber i naturen. Nogle PCB congenere er meget svært nedbrydelige og har derfor en meget lang halveringstid i naturen og i mennesker. De er alle opløselige i fedtstoffer og kan derfor opkoncentreres i mennesker og dyrs fedtvæv - samt udskilles igennem modermælken. De PCB-niveauer, man har konstateret i modermælksprøver fra Danmark, er vurderet som sundhedsmæssigt betænkelige.<sup>20</sup> Befolkningen i arktiske områder er endnu mere udsatte. Heldigvis har niveauerne i de fleste områder været for nedadgående i de senere år.

PCB er som andre "POPs" et globalt forureningsproblem, og det findes som kontaminant overalt i luft, vand, jord, planter, dyr og mennesker. Stoffet spredes over lange afstande med luft- og havstrømme, herunder til øde områder, bl.a. til det arktiske miljø. Forureningsproblemer med PCB kan man ikke fortynde sig ud af. Isoleret set ubetydelige udledninger fra mange diffuse kilder vil opkoncentreres igennem fødekæder og ende i mennesker. Når først stoffet er udledt, har vi mistet kontrollen. Stoffet er usynligt og kan ikke kaldes tilbage, men det kommer tilbage, når vi mindst venter det. Derfor bør **alle** kendte forureningskilder kontrolleres og begrænses mest muligt.

#### 1.4.1 PCB i luft

I troposfæren kan PCB langsomt nedbrydes af hydroxyl radikaler. Halveringstiden af PCB i luft ved denne proces afhænger af chlorindholdet. De lavere congenere nedbrydes lettest. Fx. er den anslåede halveringstid i laboratorieforsøg for trichlorbiphenyl mindre end en måned, mens det kan tage op til tre måneder før halvdelen af en pentachlorbiphenyl mængde er nedbrudt.

PCB har en middelopholdstid i luften på omkring 6 timer, og det vil derfor nedfalde eller blive udvasket, før det kan nå at nedbrydes. PCB kan langtransporteres med vinden i tørvejr og blive til nedfald 35-100 km fra en forureningskilde. I regnvejr vil spredningen blive mindre omfattende geografisk, men stadig betydelig.<sup>21</sup>

<sup>19</sup> Hansen E, Grove A. PCB/PCT-forurening. En udredning om forbrug, forurening og transportveje for PCB og PCT i Danmark. Miljøstyrelsen, 1983.

<sup>20</sup> Indhold af dioxiner, PCB, visse chlorholdige pesticider, kviksølv og selen i modermælk hos danske kvinder 1993-94. København: Sundhedsstyrelsen, 1999.

<sup>21</sup> McClure VE. Transport of heavy chlorinated hydrocarbons in the atmosphere. Environ Sci Technol 1976;10:1223-1228.

I Finland i 1995 var den månedlige deposition fra luften af PCB (nr. 52, 101, 118, 153, 180) på op til 20  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  med maksimum i den tidlige sommer.<sup>22</sup>

PCB niveauer i atmosfæren er normalt 0,1-10  $\text{ng}/\text{m}^3$ . Wittlinger og Ballschmiter (1987)<sup>23</sup> har bestemt baggrundskoncentrationen af PCB i luft med en meget følsom metode. I byer fandt de 0,35-2,60  $\text{ng}/\text{m}^3$  og på landet 0,125-0,232  $\text{ng}/\text{m}^3$ . Gennemsnittet var 0,83  $\text{ng}/\text{m}^3$ . Koncentrationerne var meget afhængig af meteorologiske forhold (lufttemperatur, fugtighed, vind). I øde områder var 80% på dampform, i byer og ved industrier forekom PCB i højere grad adsorberet til partikler/støv. Prøverne blev opsamlet på glasfiberfiltre (støv) + kiselgel-rør (damp) i løbet af 20-22 timer (1000  $\text{m}^3$  luft). Prøverne blev ekstraheret med methylenchlorid i 20 timer. Kvantificering på baggrund af 5 surrogat congenere (PCB-28, PCB-52, PCB-118, PCB-138, PCB-180). Congenere med mere end 7 chloratomer var under detektionsgrænsen (de har formentlig for lavt damptryk). Detektionsgrænse: 1  $\text{pg}/\text{m}^3$  luft; 1-3  $\text{pg}/\text{m}^3$  for de enkelte congenere.

I Madrid blev 14 PCB congenere bestemt i dampfasen og 10 PCB-congenere i partikelfasen. I dampfasen varierede koncentrationerne mellem 0,1 og 1,8  $\text{ng}/\text{m}^3$  med et gennemsnit på 0,5  $\text{ng}/\text{m}^3$ . I partikelfasen var koncentrationerne lavere: 0,004-0,45  $\text{ng}/\text{m}^3$  med et gennemsnit på 0,45  $\text{ng}/\text{m}^3$ .<sup>24</sup>

Indendørs PCB koncentrationer er ofte højere end udendørs koncentrationer.<sup>25</sup> I USA er der blevet målt op til 0,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i offentlige kontorbygninger eller 5-300 gange mere end udenfor. Der blev der målt 80-280  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  efter den berømte transformerverbrand i 1981 i en statslig kontorbygning i Binghamton, New York, USA.<sup>26</sup>

Baggrundskoncentrationen i luftprøver af summen af co-planar PCB'er er målt i Holland til 3-5  $\text{pg}/\text{m}^3$ . Koncentrationen af PCB-126 var specifikt 0,3  $\text{pg}/\text{m}^3$  svarende til 77% af de toksiske dioxinækvivalenter (TEQ) i prøverne.<sup>27</sup> I Kapitel 4 er baggrunden for TEQ forklaret.

Det atmosfæriske nedfald co-planare PCB er ca. en tiendedel af nedfaldet af dioxin regnet i WHO-TEQ.<sup>28</sup>

#### 1.4.2 PCB i fødevarer og i mennesker

PCB forekommer ligesom dioxin især som forurening i fede, animalske fødevarer og i fiskeprodukter. Mht. fisk er PCB en relativt større kilde end for dioxin. Årsagen er formentligt, at PCB er mere vandopløseligt, mere forekommende og bliver mere opkoncentreret i akvatiske økosystemer.

<sup>22</sup> Korhonen M, Kiviranta AQ, Ketola R. Bulk deposition of PAHs, PCBs and HCHs in Finland in summer seasons 1993-1996. *Toxicol Environ Chem* 1998;66:37-45.

<sup>23</sup> Wittlinger R, Ballschmiter K. Global baseline pollution studies XI. *Chemosphere* 1987;16:2497-2513.

<sup>24</sup> Alonso SG, Pastor RP. Measurements of selected PCBs in open urban ambient air of Madrid (Spain). Poster 6th FECS Chemistry and the Environment Conference, Copenhagen, August 1998.

<sup>25</sup> McLeod KE. Sources of emissions of polychlorinated biphenyls into the ambient atmosphere and indoor air. EPA-600/4-79-022, Research Triangle Park, 1979.

<sup>26</sup> Toxicological profile for polychlorinated biphenyls. Atlanta: ATSDR, 1995/2000.

<sup>27</sup> Lopez Garcia A, den Boer AC, de Jong APJM. Determination of non- and mono-ortho-polychlorinated biphenyls in background ambient air. *Environ Sci Technol* 1996;30:1032-1037.

<sup>28</sup> Sakai S-I, Hayakawa K, Takatsuki H, Kawakami I. Dioxin-like PCBs released from waste incineration and their deposition flux. *Environ Sci Technol* 2001;35:3601-3607.

Blandt PCB congenere er de co-planare non-*ortho* og mono-*ortho* særligt interessante, fordi de har dioxin-lignende giftighed og har fået toksicitetsækvivalensfaktorer (TEF) i relation til TCDD (se Kapitel 4). Da disse congenere, fx. i fødevarer, forekommer i koncentrationer på flere størrelsesordener mere end dioxiner, har de stor betydning for befolkningens samlede dioxinbelastning.

Indholdet af PCB i dansk modermælk (fedtfasen) blev i 1970'erne og 1980'erne bestemt til i gennemsnit 0,8-2,8 mg/kg.<sup>29</sup> I den seneste undersøgelse med prøver fra 1993-94 var gennemsnittet faldet til 0,4 mg/kg.<sup>30</sup>

---

<sup>29</sup> Jensen AA, Slorach SA, eds. Chemical contaminants in human milk. Boca Raton: CRC Press, 1991.

<sup>30</sup> Indhold af dioxiner, PCB, visse chlorholdige pesticider, kviksølv og selen i modermælk hos danske kvinder 1993-94. København: Sundhedsstyrelsen, 1999.

## 2 Gældende regler for PCB emissioner

### 2.1 Luftvejledningen

Luftvejledningen af 1990 har fastsat en emissionsgrænse for PCB på  $0,0001 \text{ mg/Nm}^3 = 0,1 \text{ } \mu\text{g/m}^3 = 100 \text{ ng/m}^3 = 100.000 \text{ pg/m}^3$ . Der blev imidlertid ikke angivet hvilken analysemetode, grænsen refererede til, og heller ikke hvilke congenere, den gjaldt for. Dermed var den vanskelig at kontrollere. Grænseværdien er fastholdt i den nye luftvejledning fra 2001 og en analysemetode annonceret til et senere tidspunkt.

I en skrivelse til Vejle Amt den 23. september 1998 bestemte Miljøstyrelsen at emissionen fra Uniscrap's shredder anlæg skulle analyseres for PCB på den måde, der er foreskrevet i TA-luft, dvs. ved anvendelse af normen DIN 51 527, del 1 om analyse af PCB i olier. Her analyseres seks PCB-komponenter (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-153, PCB-138 og PCB-180), og PCB-indholdet angives som summen af disse seks komponenter.

### 2.2 Udenlandske regler

En række stater i USA har fastsat gennemsnitlige acceptable koncentrationer af PCB i udeluften.<sup>31</sup> De laveste værdier er anført i tabel 2.1

Tabel 2.1 Luftkvalitetsgrænseværdier for PCB i USA.

Varighed	$\mu\text{g/m}^3$	Stat
30 min	0,1	Texas
1 time	0,3	Arizona
8 timer	0,01	Connecticut
24 timer	0,003	Massachusetts
Årligt	0,00008	North Carolina

Gældende arbejdsmiljøgrænseværdi for PCB i mange lande er  $0,5\text{-}1 \text{ mg/m}^3$ . NIOSH i USA anbefaler en arbejdsmiljøgrænseværdi på  $1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ .<sup>32</sup>

I Norge og Holland er der PCB grænseværdier for udeluften på henholdsvis  $0,5\text{-}1 \text{ ng/m}^3$  og  $36 \text{ ng/m}^3$ .<sup>33</sup>

I Italien er der en emissionsgrænseværdi på  $0,5 \text{ mg/m}^3$  for PCB, PCT og PCN.<sup>34</sup>

TA-luft i Tyskland anbefaler DIN 51 527 analysemetoden for bestemmelse af PCB i flydende brændbare stoffer, men TA-Luft angiver mærkeligt nok ingen emissionsværdier til luft.<sup>35</sup>

<sup>31</sup> ATSDR 1995

<sup>32</sup> NIOSH Manual of Analytical Methods, 4<sup>th</sup> Ed. No. 5503, Issue 2. Polychlorobiphenyls. 15 August 1994.

<sup>33</sup> WHO/EURO. PCBs, PCDDs and PCDFs in breast milk: Assessment of health risks. Environmental Health Series 29. Copenhagen, 1988.

<sup>34</sup> M. Maspero. "Assessment of some organic pollutants from combustion processes. Preliminary results of laboratory and field test". Abstract CEM 2001.

# 3 Måling og analyse af PCB i luftemissioner

I det følgende gennemgås målemetoder for PCB i luft fra prøvetagning til kemisk analyse og kvantificering.

## 3.1 Prøvetagning

Den europæiske standardiseringsorganisation CEN har udarbejdet en metodestandard for måling af dioxin i luftemissioner fra stationære kilder, og denne standard er også implementeret som dansk standard. Prøvetagning af PCB bør foretages med samme metode.<sup>36</sup>

Det generelle princip for prøvetagning af dioxiner (og PCB) er, at en gasprøve udsuges isokinetisk fra røgkanalen, og at dioxinerne opsamles både på et filter, i en kondensatflaske afkølet til <20 °C og i en fast (fx. XAD-2 eller PUR-skum) eller flydende adsorbent (afhængigt af det valgte prøvetagningssystem). Alle dele af prøvetagningssystemet til og med adsorbenten, der er i kontakt med gassen, skal være lavet af glas (og/eller titan). Til bestemmelse af de lave koncentrationer i inde- og udeluft bruges ofte PUR-skum i stedet for XAD-rør. Før målingen skal udstyret renses med acetone og toluen.

Der stilles i standarden ingen krav til prøvetagningsgennemløbet, men gasstrøm (flow) og mængde af adsorbent skal afstemmes indbyrdes. Gasstrømmen skal være <20 l/min. Den maksimale prøvetagningstid for dioxiner er 8 timer, og mens standarden foreskriver, at korteste prøvetagningstid bestemmes af den nødvendige detektionsgrænse, så fastlægger EU-direktiver om forbrænding af affald, at prøverne skal udtages over mindst 6 timer. For bestemmelse af co-planare PCB vil en tilsvarende lang prøvetagningstid være på sin plads, mens koncentrationerne for de normale PCB congenere vil være så høje at prøvetagningstid på 1 time vil være fuld tilstrækkelig, hvis kun disse congenere skal bestemmes, og emissionsforholdene ikke ændrer sig væsentligt over tid.

EN-standarder foreskriver, hvilke oplysninger med videre der skal rapporteres, herunder også at der i rapporten skal gives oplysninger om hvorvidt:

1. Blindværdien er mindre end 10% af den aktuelle grænseværdi,
2. Den målte værdi er større end blindværdien, samt
3. Den målte værdi er større eller mindre end grænseværdien.

## 3.2 Kemiske analysemetoder

### 3.2.1 Ekstraktion og oprensning

Formålet med ekstraktion og oprensning er at overføre prøvens indhold af PCB og dioxiner til væskeform og fra denne væskeprøve at fjerne komponenter, der ville kunne forstyrre analysen.

---

<sup>35</sup> 17. BImSchV – Erläuterungen. Teil 8 Kapitel 3-17.2 Seite 7, August 1994.

<sup>36</sup> DS/EN 1948-1: Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs – Part 1: Sampling.

Ekstraktionsproceduren består af soxhlet ekstraktion af filtre og XAD-rør. For dioxin bruges normalt toluen som ekstraktionsmiddel, mens det for PCB for at undgå tab af de lavere PCB'er bør være et lavere kogende, ikke-aromatisk opløsningsmiddel eller en blanding af opløsningsmidler. Isooctan (2,2,4-trimethylpentan), hexan og acetone er nogle af mulighederne med forskellig ekstraktionsevne for de forskellige PCB-congenerer. For analyse af PCB i maling skrabet af togvogne er det vist at ekstraktion med methylenchlorid/methanol er langt mere effektiv end hexan/acetone.<sup>37</sup>

Oprensningen foretages normalt ved søjlechromatografi med forskellige adsorbenter, så som florisil, aktivt kul og kiselgel, samt eluering med diverse ekstraktionsmidler. Biologiske prøver behandles ofte først med koncentreret svovlsyre for at nedbryde fedtstoffer med mere.

Det rensede ekstrakt opkoncentreres ved inddampning. Her vil tabet kunne være på 10-40%, hvis toluen bruges som ekstraktionsmiddel. Ved GC/MS analyser skal der inden ekstraktionen tilsættes isotopmærkede interne standarder.

### 3.2.2 Analyse og bestemmelse

#### 3.2.2.1 Analyse af co-planare PCB

Sker på samme måde som for dioxiner ved brug af høj-opløselig gaschromatografi/massespektrometri (HRGC/HRMS, high-resolution gas chromatography/mass spectrometry).<sup>38</sup> Denne metode kan også bruges for de PCB-congenerer, der forekommer i højere koncentration, men metoden er mere kostbar og normalt ikke nødvendig.

#### 3.2.2.2 Analyse af de mest forekommende PCB congenerer

Der findes ingen specifik standardopskrift for analyse af røggasekstrakter fra emissionsmålinger. Man er derfor henvist til at bruge standarder udviklet for andre prøvetyper. En GC-ECD metode med glaskapillarkolonner vil normalt være tilstrækkelig for rutineundersøgelser, evt. med GC/MS til bekræftelse. Da ingen kolonne kan adskille alle PCB-congenerer bruges normalt to forskellige kolonner.

USEPA har udsendt beskrivelser kaldet "Method 680 (GC/MS)", "Method 8082 (GC-ECD)" og "Method 1668 (HRGC/HRMS)". Sidstnævnte svarer til EN-dioxinmetoden ovenfor og bestemmer 12 PCB congenerer. En ny revision "1668A" findes i udkast. Denne kræver bestemmelse af 25 PCB congenerer.

Meget brugt i Europa er tyske DIN 51 527 fra 1987 beregnet til PCB analyse af mineralolieprodukter.<sup>39</sup> Det er en GC-ECD metode efter DIN 51 405.

Ekstraktionsmiddel er hexan. Indre standard er decachlorbiphenyl. Der er 6 referencestoffer for kalibrering (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-153, PCB-138 og PCB-180). Kvantificering ved sammenligning med toppe i Clophen A30, A40 og A60. Denne tyske metode må betegnes som nærmest forældet og ikke specielt egnet eller udviklet til røggasmålinger.

---

<sup>37</sup> Welsh MS. Extraction and gas chromatography/electron capture detection in analysis of polychlorinated biphenyls in railcar paint scrapings. Appl Occup Environ Hyg 1995;10:175-181.

<sup>38</sup> Jensen AA, Blinksbjerg P. Baggrundsdokument for fastsættelse af emissionsgrænseværdi for dioxin. RefLab, oktober 1999.

<sup>39</sup> Deutsche norm DIN 51 527. Prüfung von Mineralölerzeugnissen. Bestimmung polychlorierter Biphenyle (PCB). Mai 1987.

I den seneste danske PCB bekendtgørelse anføres som referencemetode til bestemmelse af PCB i olieprodukter og olieaffald den europæiske standard EN 12766-1 og prEN 12766-2 og efterfølgende reviderede udgaver heraf. Til bestemmelse af PCB i transformatorolie hedder standarden IEC 61619.<sup>40</sup> EN standarden udarbejdet af CEN/TC19/WG22 minder om ovennævnte tyske, men 12 PCB congenere (PCB-18, PCB-28, PCB-31, PCB-44, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153, PCB-170, PCB-180, PCB-194) bestemmes med HRGC-ECD med DB-5 kapillarkolonne. PCB-30 og PCB-209 er indre standarder. Isooctan, heptan eller hexan bruges som ekstraktionsmiddel. Oprensning med kiselgel søjler. Kvantificering med Aroclor 1242/1254/1260 blanding.<sup>41,42</sup>

En nordisk guideline findes for analyse af PCB i jord.<sup>43</sup> Den bygger på en svensk metode udviklet for sediment og spildevandsslam.<sup>44</sup> Til ekstraktion af jorden bruges hexan-acetone. Inden ekstraktionen tilsættes genfindingsstandard (PCB-53, PCB-112 eller PCB-198). Oprensning på kiselgel søjler og eluering med hexan. Bestemmelse med GC-ECD eller GC/MS med to forskellige glaskapillarkolonner (fx DB5 og DB1701). Kvantificering ved sammenligning med tilsvarende toppe i Aroclor 1242, 1254 eller 1260 standardblandinger med 50 ng/ml 1,2,3,4-tetrachlornaphthalen som injektion standard. Detektionsgrænse 1-10 µg/kg for hver congener. Denne metode er heller ikke udviklet til røggasprøver.

NIOSH metode 5503 er udviklet til PCB-bestemmelse i prøver af arbejdsluft.<sup>45</sup> Det er en GC-ECD metode og prøvetagning med glasfiberfilter og florisilrør. Ekstraktion med hexan. Kvantificering med sammenligning med Aroclor standardblanding. Detektionsgrænse 0,6 µg/m<sup>3</sup> for 50 liter prøve.

### 3.3 Danske laboratoriers erfaringer og metoder

De danske laboratorier laver generelt meget sjældent PCB analyser, så de kan kun referere til den metode de anvendte sidste gang, som kan være år tilbage.

Dansk Hydraulisk Institut (DHI) har mest analyseret PCB i vandprøver. De udryster prøven med acetone og pentan og analyserer på GC/EC med 2 forskellige kolonner.<sup>46</sup>

Miljø Kemi laver sjældent PCB målinger og analyser.<sup>47</sup> De prøveopsamler på filter og florisil-rør. De bruger nu Nordtest analysemetoden, mod tidligere DIN 51527 og NIOSH 5503. Der analyseres for 7 congenere på GC/MS. Mulighed for at bruge ECD i stedet for MS. Tjekker, at de 7 congenere udgør 1/3 til 1/2 af totalmængden. Tidligere blev analyseret for 6 congenere, og ganget med en faktor 5, for at få totalindholdet af PCB. denne faktor har vist sig ikke at passe for emissionsmålinger. Miljø Kemi påpeger, at der mangler definition og stillingtagen

---

<sup>40</sup> Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 764 af 27. august 2001 om ændring af bekendtgørelse om PCB, PCT og erstatningsstoffer herfor.

<sup>41</sup> Sauvain J-J et al. Comparison of four quantification methods for the determination of PCB in transformer oils. *Fresenius J Anal Chem* 1994;350:555-562.

<sup>42</sup> European Standard pr EN 12766-1/12766-2. September-October 1999.

<sup>43</sup> Nordic guideline for chemical analysis of contaminated soil samples. Nordtest-projekt 1143-93. SINTEF, Oslo, January 1996.

<sup>44</sup> Nylund K et al. Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage sludge. *Chemosphere* 1992;24:1721-1730.

<sup>45</sup> NIOSH Manual of Analytical Methods, 4 ed. 5503, Issue 2. Polychlorobiphenyls. 15 August 1994.

<sup>46</sup> Personlig information fra Peter Dybdal, DHI, 21/9 20000.

<sup>47</sup> Personlig information fra Niels Haunsøe, Miljø Kemi, 20/9 2000.

til PCT. Har været ude for krav fra myndigheder om målinger, uden at de tilsyneladende var klar over, hvad PCT var.

AnalyCen A/S har nogle få gange foretaget PCB analyser på vandprøver. Vist nok med udstyrning med toluen. Arbejder med udvikling af metode til PCB i vand og slam.<sup>48</sup>

Fødevedirektoratets analytiske laboratorium undersøger for PCB (også co-planare) i fødevarer med egne analyseforskrifter.<sup>49,50</sup> På Århus Laboratoriet analyseres for 10 PCB congenere: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-105, PCB-118, PCB-138, PCB-153, PCB-156, PCB-170, PCB-180 med en klassisk GC-ECD metode. De understregede svarer til 6 EU marker PCB'er, og dem med fed er mono-ortho PCB'er. PCB-170 er lidt speciel, for den er der ikke så mange, der måler. De 10 PCB'er er udvalgt dels efter koncentration og dels efter toksicitet. I Søborg analyseres 11 PCB congenere (PCB-77, PCB-105, PCB-114, PCB-118, PCB-123, PCB-126, PCB-156, PCB-157, PCB-167, PCB-169, PCB-189) sammen med dioxiner.

Inden ekstraktion tilsættes ("spikes") prøven PCB standarder, som normalt ikke findes i prøven (PCB-3 og PCB-198) for genfindingsanalyse (genfindingen beregnes, men bruges ikke til korrektion). Isotopmærkede standarder tilsættes inden ekstraktion for de co-planare PCB'er. Ekstraktionsmiddel afhænger af prøvetype, men kan være pentan, acetone eller isoocetan. Oprensning med en florisil søjle eller svovlsyreimprægneret kiselgel (for dioxin og co-planare). Co-planare PCB og andre PCB, der forekommer i højere koncentrationer, adskilles fra hinanden ved præparativ HPLC. PCB-indholdet bestemmes normalt med HRGC-ECD på to parallelle kapillarkolonner (DB17 og CP-SIL5), som dog ikke kan detektere de laveste koncentrationer. De laveste koncentrationer og co-planare PCB måles med GC/MS. Koncentrationsbestemmelse med separat kørsel af standard med 10 PCB'er. Kalibrering med PCB-53 eller PCB-155 som intern sprøjtstandard.

DMU har udviklet en analysemetode for PCB og chlorerede pesticider i biota.<sup>51</sup> Der analyseres for PCB-28, PCB-31, PCB-52, PCB-101, PCB-105, PCB-118, PCB-138, PCB-153, PCB-156 og PCB-180 (i alt 10 congenere). I et udvidet måleprogram medtages yderligere 10 PCB'er. Prøven homogeniseres, tilsættes genfindingsstandarder (PCB-3, PCB-40 og PCB-198) og ekstraheres med hexan/acetone og oprenses på kiselgel søjle. Analyseres på GC-ECD med to parallelle glaskapillarkolonner DB-5 og DB1701. PCB-53, PCB-155 og PCB-207 benyttes som kalibrationsstandarder.

### 3.4 Udenlandske laboratorier

Det er begrænsede erfaringer, der findes med emissionsmålinger af PCB. Der er sendt forespørgsel til Tyskland, England, Holland, Frankrig og Italien. Italien har som den eneste ikke svaret, men der er fundet oplysninger i et abstrakt. De fleste er enige i, at prøvetagningsmetoden skal/bør være den samme som for dioxiner.

<sup>48</sup> Personlig information fra Jørgen Andersen, AnalyCen A/S, 21/9 2000.

<sup>49</sup> Personlig information fra Tommy Cederberg og Arvid Fromberg, Fødevedirektoratet, 20-21/3 2001.

<sup>50</sup> Analysemetode FC024.2: Bestemmelse af chlorholdige pesticider og PCB-congener i animalske produkter, fisk og foderstoffer med HRGC-ECD. Fødevedirektoratet, 1. april 2000.

<sup>51</sup> Cleemann M, Paulsen GB, Storr-Hansen E, Fromberg A. Analysis of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in biota: method and quality assurance. J AOAC Int 1999;82:1175-1184.



KEMA i Holland har arbejdet meget med dioxin og PAH, men aldrig med PCB.<sup>52</sup> Der findes ingen hollandske anvisninger eller standarder til emissionsmålinger for PCB, og heller ingen emissionsgrænseværdier. Kema kan umiddelbart tilslutte sig, at prøvetagningssystem og procedure skal være den samme for PCB som dioxin og PAH.

En Hollandsk analyse metode for PCB i mineralsk spildolie er fastsat af de hollandske myndigheder (VROM) og kaldes "RAGA-metoden".<sup>53</sup> Ifølge denne skal syv congenere: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153 og PCB-180 analyseres. Det er de samme congenere, som i 1980'erne blev udvalgt til GC/ECD analyse af miljøprøver i Holland. Dette udvalg af congenere blev senere adopteret af EU. Metoden indebærer brug af søjlechromatografi til oprensning og en dobbelt GC- ECD bestemmelse med DB1 og DB5 kolonner. Forekomst af PCB congenere er kun bekræftet, hvis deres koncentration er omtrent den samme i de to tilfælde. For analyse af transformerolie, der anses for en renere matrix, kan oprensningen i stedet foregå ved en svovlsyre behandling som beskrevet i IEC 997.

AEA Technology i England bruger samme prøvetagningsudstyr til PCB som til dioxin og PAH (ifølge EN 1948 / US EPA Method 23).<sup>54</sup> Alle bruger efterhånden <sup>13</sup>C-mærkede standarder. Der bør analyseres for mere end de 6 PCB'er med dioxinlignende effekt og WHO toksicitets ækvivalensfaktorer. Deres seneste arbejde har vist, at PCB'er uden dioxinlignende effekter kan være væsentlige miljøbelastninger.

I Tyskland anvendes prøvetagning som for dioxiner og PAH.<sup>55</sup> De analyserer som regel for de sædvanlige 6 PCB'er, men ofte også summen af Tri til Deca PCB'er. Nogle myndigheder ønsker også analyse af co-planare PCB'er. Der er ingen emissionsgrænseværdi for PCB i Tyskland.

Analyselaboratoriet ERGO i Hamburg analyserer PCB tilsvarende som dioxin, men med kortere ekstraktionstid. Før prøven ekstraheres tilsættes, afhængigt af hvad der skal analyseres for (ofte PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 og PCB-180), et antal <sup>13</sup>C-mærkede PCB congenere som indre standarder ("spiking"). Efter denne tilsætning ekstraheres prøverne med toluen, og ekstraktet oprenses ved søjlechromatografi, hvorefter måling sker med HRGC/MS og DB-5 kapillærkolonner. Kvantificering sker ved sammenligning med de tilsatte standarder.<sup>56</sup> Anvendelse af toluen som ekstraktionsmiddel er dog ikke hensigtsmæssig for PCB analyse af de mest flygtige PCB, som bl.a. emitteres fra shredder anlæg.

Ifølge italiensk lov om emissionsbegrænsning og -kontrol, skal emissionen af 54 stoffer og stofgrupper undersøges, heriblandt PCB. Emissions-grænseværdien er 0,5 mg/m<sup>3</sup> for PCB. Italien bruger prøvetagningsmetode US-EPA SW-846, Method 0010, som er sammenlignelig med den danske metode til prøvetagning for dioxin og PCB. Analysemetode er ifølge US-EPA SW-846, Method 3542 med GC/ECD og identifikation med GC/MS.<sup>57</sup>

I Frankrig har INERIS i begyndelsen af 2001 fået en kontrakt med den franske miljøstyrelse (ADEME) om en validering af prøvetagningsmetoden for PCB med

---

<sup>52</sup> E-mail fra Emile Pilage, KEMA Nederland B.V., Holland, 9/1 2001.

<sup>53</sup> Geert Krikke, KEMA Nederland B.V., Holland, 4/9 2001.

<sup>54</sup> E-mail fra Peter Coleman, AEA Technology, UK, 10/1 2001.

<sup>55</sup> E-mail fra Dieter Koerber, TÜV-Rheinland, Tyskland, 10/1 2001.

<sup>56</sup> Fax fra Olaf Pöpke og Thomas Herrmann, 7/2 2001.

<sup>57</sup> Maspero M. Assessment of some organic pollutants from combustion processes. Preliminary results of laboratory and field test". Abstrakt til CEM 2001.

adsorption på XAD-2 og vaskeflasker.<sup>58</sup> Analyser bliver lavet med GC/MS og fokus på de 6 PCB'er. Henviser til undersøgelse lavet af GfA i 1995.<sup>59</sup> Undersøgelsen går mest på dioxiner, og sammenligning mellem kort- og langtidsprøvetagning, fra 2 timer til 4 uger. PCB og PAH var under detektionsgrænsen for målingerne på en 4 ugers måling og de 4 uger målt hver for sig. Målingerne viser stor overensstemmelse, samt en kontrol XAD-2 efter prøvetagningen viste at opsamlingseffektiviteten var større end 98% for de fleste congenere, med enkelte værdier ned til 96%. Undersøgelsen konkluderer at målemetoden generelt er anvendelig til emissionsmålinger for de angivne stoffer.

---

<sup>58</sup> E-mail fra Remi Perret, INERIS, Frankrig 9/1 2001.

<sup>59</sup> W. Funcke and H. Linnemann. "Measuring of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and further organic compounds of similar volatility and polarity in flue gas combustion facilities using the "Adsorption Method". Comprehensive performance characteristics for sampling periods of 2 hours to 4 weeks." GfA. Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik mbH, 1995.

# 4 Forslag til grænseværdi for luftemission

## 4.1 Risikovurdering

Den akutte giftvirkning af kommercielle PCB præparater er lav, men nogle af enkeltkomponenterne er meget giftige, både akut og kronisk. Udsættelse for små PCB koncentrationer over længere tid indebærer en alvorlig sundhedsrisiko, bl.a. fordi nedbrydningen og udskillelsen er meget langsom, så der sker en opkoncentrering af PCB i kroppen og dermed en langvarig og med alderen stigende eksponering. Kraftig enkeltstående udsættelse for PCB blandinger kan give alvorlig hudsygdom (chloracne), mens langtidsudsættelse kan give skadevirkninger som fx kræft, fosterskader eller nedsat funktion af immun-system.<sup>60</sup> De enkelte PCB congenere kan i laboratorieforsøg have forskellige typer af skadevirkninger, evt. modsat rettede, fx kan de have forskellige typer af hormonvirkning, nogle er østrogene, andre er - antiøstrogene.

De mest sundhedsfarlige PCB congenere er de såkaldte co-planare, non-*ortho*-PCB (PCB-77, PCB-126 og PCB-169), som har tilsvarende virkning som dioxiner og har fået tildelt "toxic equivalence factors" (TEF) i relation til den giftigste dioxin congener 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (TCDD) der har TEF-værdien 1.

I Tabel 4.1 er anført numre, navne og nogle akutte toksicitetsdata for nogle PCB congenere og TEF-værdier for co-planare PCB:

---

<sup>60</sup> Ahlborg UG, Hanberg A, Kenne K. Risk Assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs). *NORD* 1992:26.

Tabel 4.1: Udvalgte PCB congenere og toksikologiske data.

CAS nr.	IUPAC nr.	Navn	TEF værdi <sup>61</sup>	Oral LD <sub>50</sub> (g/kg) <sup>11</sup>
33284-50-3	7	2,4-Dichlorbiphenyl	-	8 (mus)
37680-65-2	18	2,2',5'-Trichlorbiphenyl	-	
38444-84-7	20	2,3,3'-Trichlorbiphenyl	-	
7012-37-5	28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl	-	
16606-02-3	31	2,4',5'-Trichlorbiphenyl	-	3,1 (mus)
41464-39-5	44	2,2',3,5'-Tetrachlorbiphenyl	-	
35693-99-3	52	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	-	1,8 (mus)
32690-93-0	74	2,4,4',5-Tetrachlorbiphenyl	-	
32598-13-3	77	3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl (non-ortho)	0,0001	<0,001 (marsvin)
70362-50-4	81	3,4,4',5-Tetrachlorbiphenyl	0,0001	
38380-01-1	99	2,2',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	-	
37680-73-2	101	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	-	4,5 (mus)
32598-14-4	105	2,3,3',4,4'-Pentachlorbiphenyl (mono-ortho)	0,0001	<0,012 (rotte)
38380-03-9	110	2,3,3',4',6-Pentachlorbiphenyl	-	
74472-37-0	114	2,3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl (mono-ortho)	0,0005	
31508-00-6	118	2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl (mono-ortho)	0,0001	
65510-44-3	123	2',3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl (mono-ortho)	0,0001	
57465-28-8	126	3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl (non-ortho)	0,1	<0,005 (s.c. rotte)
38380-07-3	128	2,2',3,3',4,4'-Hexachlorbiphenyl	-	
35065-28-2	138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	-	
51908-16-8	146	2,2',3,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	-	
38380-04-0	149	2,2',3,4',5',6-Hexachlorbiphenyl	-	5,8 (mus)
35065-27-1	153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	-	1,0 (mus), >0,01 (marsvin)
38380-08-4	156	2,3,3',4,4',5-Hexachlorbiphenyl (mono-ortho)	0,0005	
69782-90-7	157	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorbiphenyl (mono-ortho)	0,0005	
52663-72-6	167	2,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (mono-ortho)	0,00001	
32774-16-6	169	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (non-ortho)	0,01	0,005 (marsvin)
35065-30-6	170	2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorbiphenyl (di-ortho)	(0,0001)	
35065-29-3	180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl (di-ortho)	(0,00001)	
	183	2,2',3,4,4',5',6-Heptachlorbiphenyl	-	2,0 (mus)
52663-68-0	187	2,2',3,4',5,5',6-Heptachlorbiphenyl	-	
39635-31-9	189	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl (mono-ortho)	0,0001	>0,003 (marsvin)
35694-08-7	194	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorbiphenyl	-	
33091-17-7	197	2,2',3,3',4,4',6,6'-Octachlorbiphenyl	-	

Som for alle andre kemiske stoffer øges risikoen med stigende udsættelse/-indtagelse/belastning.

Codex Alimentarius Commissionen under FAO/WHO har i marts 1990 diskuteret et forslag fra Holland om en vejledende maksimal daglig indtagelse af PCB målt som

<sup>61</sup> Ahlborg UG, Becking GC, Birnbaum LS et al. Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs. Chemosphere 1994;28:1049-1067; Berg MV den, Birnbaum L, Bosveld ATC et al. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. Environ Health Perspec 1998;106:775-792.

"total-PCB" på 0,4 µg/kg legemsvægt. "Total-PCB" skal i den forbindelse forstås som 10 gange koncentrationen af PCB-153, en af de mest forekommende congenere, der tit bruges som indikator for PCB. Tidligere anbefalinger fra forskellig side af tolerabelt daglig indtagelse (TDI) har været fra 1 µg PCB/kg legemsvægt per dag uden henvisning til speciel analysemetode. PCB mønsteret i fødevarer er imidlertid formentligt forskelligt fra mønsteret i luftforureningen fra fx et shredder anlæg. Indtagelsen af PCB (analysemetode ikke specificeret) hos voksne danskere er for 20 år siden blevet anslået til 0,09-0,51 µg PCB/kg legemsvægt/dag.<sup>62</sup> Indtagelsen er formentligt mindre nu, men der er formodentligt fortsat en daglig indtagelse tæt på det tolerable, specielt for fiskespisere.

#### 4.2 Konklusioner og anbefalinger

Internationale aftaler som "UN ECE Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs)" vedtaget i Aarhus 2. juni 1998 og "UNEP Convention on Persistent Organic Pollutants" vedtaget i Stockholm den 22. maj 2001 stiller krav om at forhindre eller mest muligt begrænse emissioner af blandt andet PCB ved hjælp af "Best available technology (BAT)", "Best environmental practice" og myndigheds aktionsplaner og indgreb, herunder fastsættelse af grænseværdier for emissioner.

Som tidligere nævnt er PCB koncentrationen i atmosfærisk luft normalt meget lille. For normalbefolkningen vil PCB indtagelsen via indåndingsluftens derfor være nærmest ubetydelig (omkring 0,002 µg PCB/kg legemsvægt per dag).

Anderledes stiller sagen sig, hvis luften er forurenede med PCB fra en punktkilde. Der vil ske en opblanding og en kraftig fortynding af emissionsluften, men luftkvaliteten over en større område vil blive forringet. Naboer og ansatte vil kunne indånde langt større PCB mængder (op til 1000 gange større) end gennemsnitsbefolkningen og dermed få et væsentligt bidrag til den daglige indtagelse og måske en overskridelse af tolerabel daglig indtagelse. Desuden vil punktkildernes forårsage et nedfald af PCB på tilstødende arealer, og denne forurening af jordmiljøet vil bidrage til en højere miljøbelastning med PCB i fødekæderne. Derfor er det nødvendigt med en lav emissionsgrænseværdi.

Den nye viden om dioxinlignende effekter af de co-planare PCB, understøtter dette. En begrænsning af PCB emissionen vil dermed også nedsætte befolkningens "dioxin" belastning.

Den nuværende emissionsgrænseværdi på 0,1 µg PCB/Nm<sup>3</sup> svarer til en koncentration 100-1000 gange højere end den normale baggrundskoncentration af PCB i udeluften og 100 gange lavere end de højeste koncentrationer målt ved shredder anlæg.

Da emissionen af PCB ifølge POP konventionen skal begrænses mest muligt, anbefales det at fastholde den skrappe grænseværdi på 0,1 µg PCB/Nm<sup>3</sup>, der svarer til korttids luftkvalitetsgrænseværdien i Texas (se side 22). Værdien vurderes at kunne overholdes rutinemæssigt af shredder anlæg og andre forureningskilder med brug af "Best Available Technology" og ved optimal drift.

Denne grænseværdi bør kontrolleres med målinger, hvor prøvetagning foregår efter samme retningslinier (CEN-metode) som for dioxiner og PAH. Som kemisk reference analysemetode anbefales - indtil et metodeblad er udarbejdet - den europæiske

---

<sup>62</sup> Sundhedsstyrelsen. Forurening af modermælk med visse chlorerede pesticider og PCB. Hygiejnemeddelelser:3. København, 1983.

standard til GC-ECD bestemmelse af PCB i olieprodukter og olieaffald (EN 12766-1/2), selvom den ikke er helt velegnet til luftprøver og ikke er isomer specifik, men giver et samlet PCB-indhold. Hvis en mere moderne GC-MS metode anvendes i stedet for, skal der analyseres følgende syv PCB-congenerer: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153 og PCB-180. Det er vigtigt at ekstraktionsmidlet er lavtkogende, dvs. isooctan, heptan, hexan, methylenchlorid og/eller acetone. Toluen, der bruges til dioxiner, er ikke velegnet.

Hvis resultaterne ved de to metoder ikke er overensstemmende gælder resultatet fra referencemetoden (EN 12766-1/2), og der kan evt. i resultater fra MS metoden korrigeres for forskellen med den bestemte faktor.

###