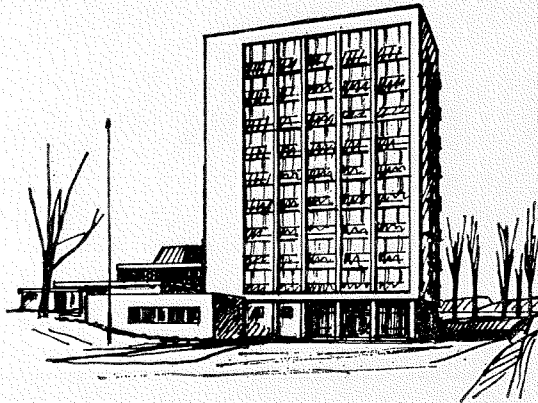


FISKERIDIREKTORATET
BIBLIOTEKET

Fisken og Havet

RAPPORTER OG MELDINGER FRA FISKERIDIREKTORATETS
HAVFORSKNINGSINSTITUTT BERGEN



SERIE B NR. 4

1973

Begrenset distribusjon
varierende etter innhold
(Restricted distribution)

UNDERSØKELSE AV POLYKLORERTE BIFENYLER (PCB) I MALINGAVFALL

Av

Karsten H. Palmork, Svein Wilhelmsen og Tore Neppelberg
Fiskeridirektoratets Havforskningsinstitutt
Boks 2906, 5011 Bergen - Nordnes

Redaktør

Erling Bratberg

SERIE B NR. 4

1973

Februar 1973

INNHOLDSFORTEGNELSE

FORORD	Side	4
INNLEDNING	"	5
PRØVETAKNING	"	6
BESKRIVELSE AV PRØVENE	"	6
METODIKK	"	7
KVANTIFISERING	"	7
APPARATUR	"	8
RESULTATER	"	8
SLUTTBEEMERKNING	"	9
REFERANSER	"	10
APPENDIX		
Gasskromatogram av standarder og de analyserte prøvene	"	11
TIDLIGERE UTKOMMET I SERIE B	"	23

FORORD

Etter anmodning fra Statens vann -og avløpskontor, Det Kgl. Miljøverndepartement, ble det den 13. januar 1973 samlet inn 20 prøver fra de lagrede tønner med malingavfall i Ranavik i Sunnhordland for analyse med hensyn på PCB. Departementet ønsket en oversikt over PCB-mengden i det lagrede avfallet da dette har betydning for destruksjonsmetoden.

INNLEDNING

PCB er en blanding av bifenyler med forskjellig kloreringsgrad.

Fig. 1 a viser et bifenylmolekyl hvor hydrogenatomet i de nummererte posisjoner kan erstattes med kloratomer. Det kan f.eks. dannes tre monoklorobifenyllisomere, tolv diklorobifenyllisomere, 21 triklorobifenyllisomere o. s. v. Fig. 1 b viser et typisk eksempel av en PCB-forbindelse. Teoretisk kan det dannes 210 forskjellige forbindelser.

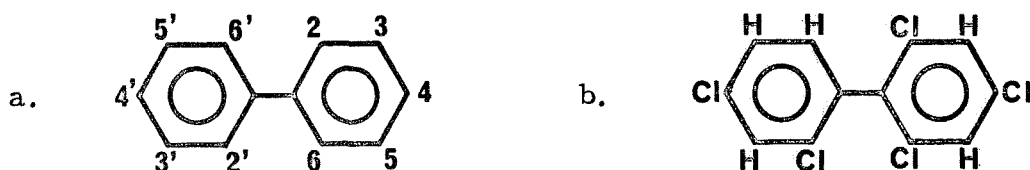


Fig. 1 a. Bifenylmolekyl b. 2,4,6,2',4' - pentaklorobifenyl

PCB er en oljelignende væske som ved høyt innhold av klor i molekylet blir harpikslignende. PCB er meget bestandig og nedbrytes ikke av konsentrert lut eller konsentrert syre og er også svært varmebestandig. Dette er grunnen til at PCB har fått et meget stort anvendelsesområde, blant annet som isolasjonsmateriale i transformatorer og annet elektrisk materiell (elektrisk isolerende, ikke brennbar). Det brukes også som tilsetning i maling for å gjøre den mere motstandsdyktig overfor oksydasjon og kjemikalier. Tilsetning av PCB i skipsmaling hindrer groing.

PCB har vært brukt industrielt siden 1929, men akkumuleringen av PCB i naturen var ukjent inntil JENSEN (1966) beskrev tilstedeværelsen av forbindelsen i en havørn som ble funnet død i Stockholms skjærgård.

Undersøkelser i Stockholmsområdet har vist at vokslaget på furunåler inneholder PCB. Dette forklares (JENSEN 1972) ved at avfallsoljer som ofte inneholder rundt 50 ppm PCB, blir brent slik at PCB passerer gjennom skorsteinene og ut i omgivelsene. JENSEN (1969) understreker at PCB i størrelsesorden 10-15 kg som på en eller annen måte kommer ut i omgivelsene, ikke må oppfattes som en liten mengde.

PRØVETAKNING

Prøvene ble innsamlet den 13. januar 1973 fra lageret i Ranavik på Halsnøy. Som prøvetaker ble benyttet et 130 cm langt glassrør med indre diameter 15 mm. Røret ble ført til bunnen av tønne og proppet. Denne prøven ble overført til en prøveflaske av glass med skrukork. Prøvene ble tatt av tønner som var lagret på begge sider av midtgangen slik som anvist av avdelingsingeniør Erik Andreassen, SVA.

BESKRIVELSE AV PRØVENE

Prøve nr.	1	Mørk brun, lettflytende væske med lyst rødt bunnfall.
"	2	Mørk brun, lettflytende væske med lyst rødt bunnfall.
"	3	Rødbrun, lettflytende fluoriserende væske med grått bunnfall.
"	4	Gulbrun, lettflytende fluoriserende væske med grått bunnfall.
"	5	Knust under transport.
"	6	Mørk brun, lettflytende væske med lettbevegelig grønnbrunt bunnfall.
"	7	Grønn, lettflytende væske med gulgrønt bunnfall.
"	8	Tyktflytende beige emulsjon.
"	9	Lys grønn væske med pigmenter.
"	10	Rosa væske med pigmenter.
"	11	Grønn, lettflytende væske med rosa bunnfall.
"	12	Brungrønn, lettflytende væske med rosa bunnfall.
"	13	Mørk brun, lettflytende væske.
"	14	Lys beige, lettflytende væske.
"	15	Mørk brun, lettflytende væske med rødt bunnfall.
"	16	Mørk brun, lettflytende væske med mørkebrunt bunnfall.
"	17	Mørk brun, lettflytende væske med grått bunnfall.
"	18	Brungrønn, lettflytende væske med rosa bunnfall.
"	19	Beige, lettflytende væske med lyst bunnfall.
"	20	Mørk brun, lettflytende væske med lyst bunnfall.

METODIKK

0,5 ml prøve ble satt på preparativ tynnskiktsplate (Kiselgel 60 F 254, 2 mm skiktstykkelse) og kjørt med hexan som drivvæske. Flekken med samme Rf-verdi som standard PCB, (Clophene A 50) ble skrapet av, finknust og ekstrahert med 2·5 ml petroleumbenzin (40-60) i ultralyd-generator i 2 min. Etter sentrifugering ble petroleumbenzinfasen vasket med konsentrert H₂SO₄, og deretter inndampet i sandbad ved hjelp av nitrogenstrøm.

Prøven ble løst i adekvat mengde petroleumbenzin (100-1000 µl), og 0,5 µl - 1,0 µl ble analysert i gasskromatograf.

KVANTIFISERING

PCB-mengden i prøvene ble beregnet i forhold til en kjent PCB-standard (Clophene A 50) på følgende måte: 6 topper (nr. 7, 8, 9, 10, 13, og 14) i kromatogrammet ble valgt ut og arealet bestemt ved triangulering.

Total mengde PCB med hensyn på topp nr. n kan da beregnes etter følgende formel:

$$m_{tn} = \frac{A_{un} \cdot m \cdot V \cdot F}{A_{kn} \cdot I \cdot S \cdot 1000} \quad \mu\text{g/ml}$$

m_{tn} = Total mengde PCB i prøven beregnet med hensyn på komponent nr. n.

A_{un} = Areal av ukjent komponent nr. n · dempning.

A_{kn} = Areal av kjent komponent nr. n · dempning.

m = Total mengde (ng) PCB i standard.

I = Mengde injesert i µl.

S = Prøvemengde i ml.

V = Volumet som den isolerte prøve er oppløst i.

n = Topp nummer.

F = Korreksjonsfaktor basert på gjenvinningsprosent ($F = 1.38$)

Middelverdien av de 6 utvalgte topper er benyttet som uttrykk for mengde PCB i prøven.

APPARATUR

Gasskromatograf: Perkin Elmer 900 utstyrt med ECD detektor (tritium)

Kolonne: 200 cm · 4 mm ID pakket med 1,5% SP-2250 + 1,95% SP - 2401 på 100 - 120 mesh Supelcon AW-DMCS.

Innstilling av apparatur: Ovntemp.: 200°C
Inj. temp.: 220°C
Man. temp.: 210°C
Detektor: 215°C
Detektor puls rate B

Recorder: Perkin Elmer 165
Papirhastighet 5 mm/min.

Sentrifuge: Martin Christ Type DS 15000

Ultralydgenerator: Son Blaster Serie 200

RESULTATER

Analyse av en blanding av like volumdeler fra de 19 enkeltprøver viser 9.0 mg PCB/l.

Resultatene av de enkelte prøvene er gjengitt i Tabell 1 med henvisning til de enkelte kromatogrammene i Appendix.

Dersom de 19 prøvene som ble tatt ut, er representative for hele avfallsmengden vil den totale mengde PCB i 1000 fat á 200 l være i størrelsesorden 2 kg.

Tabell 1.

Prøve nr.	mg PCB/l	Kromatogram nr. (se Appendix)
1	11.8	3
2	2.0	4
3	6.4	5
4	3.4	6
5	knust	-
6	32.3	7
7	17.3	8
8	2.4	9
9	1.9	10
10	spor	11
11	3.2	12
12	11.7	13
13	4.5	14
14	spor	15
15	5.7	16
16	3.3	17
17	53.9	18
18	4.2	19
19	3.4	20
20	2.3	21

SLUTTBEMERKNING

Ganske nylig ble det vist at PCB avfall i olje kan destrueres i allerede eksisterende industri ved å brenne oljen ved 1400°C med underskudd på oksygen. Denne prosessen er brukt i et resirkulerende system for produksjon av f.eks. ammoniak. Med denne metoden er det mulig å nyttiggjøre olje og andre brennbare avfallsvæsker som inneholder PCB i produksjonsprosesser, og i tillegg kan de brukes som destruksjonsanlegg for PCB ved å blande PCB med olje (JENSEN 1972).

REFERANSER

JENSEN, S. 1966. Report of a new chemical hazard. New Scientist,
32 (525) p 612.

JENSEN, S. 1969. Forskning på gott och ont. Forskning och
Framsteg 1969 (6) : 12 - 14

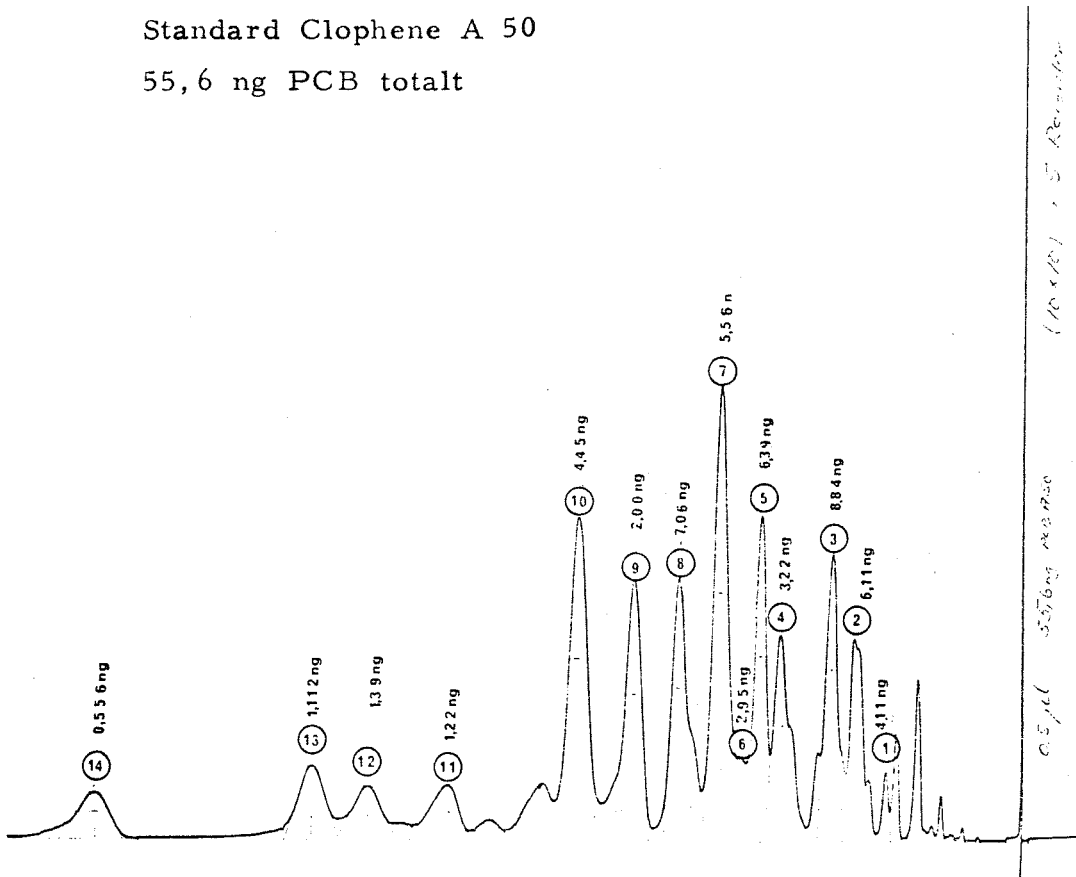
JENSEN, S. 1992. The PCB story. Ambio 1 (4) : 123-131.

APPENDIX

Gasskromatogram av standarder og de analyserte prøvene

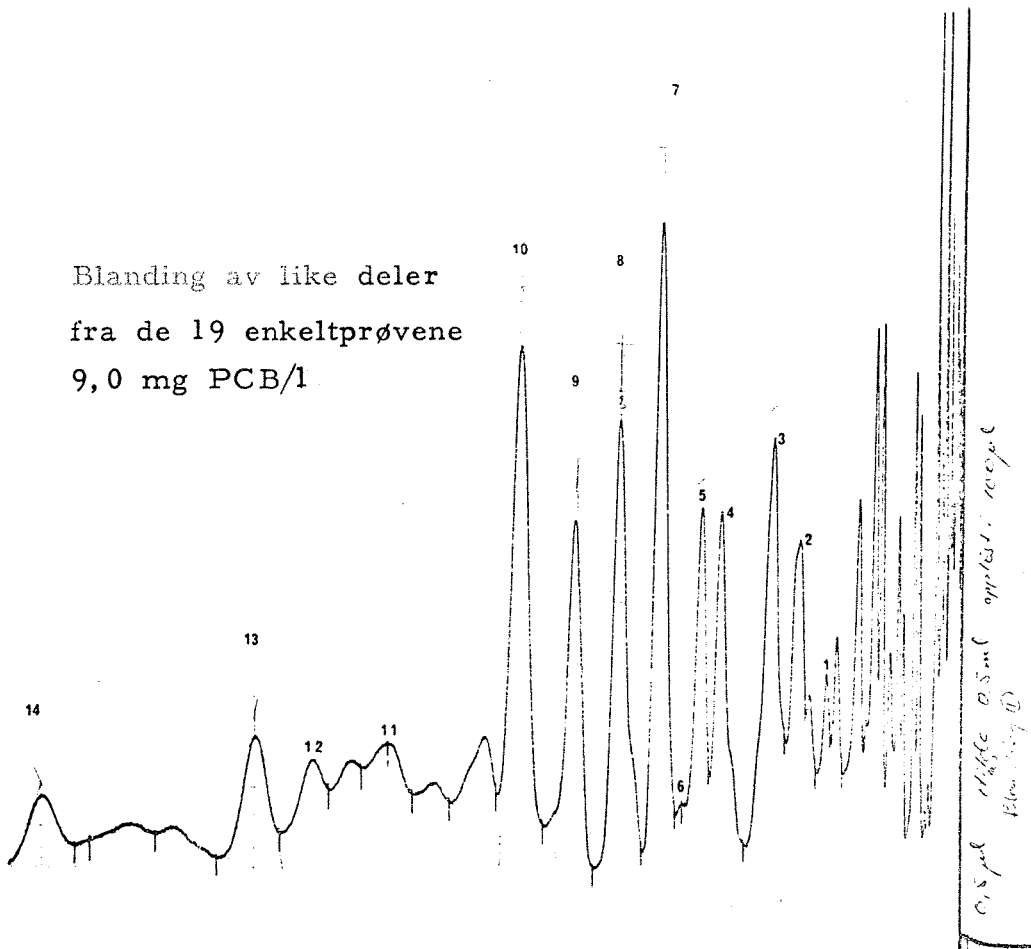
Standard Clophene A 50
55,6 ng PCB totalt

1



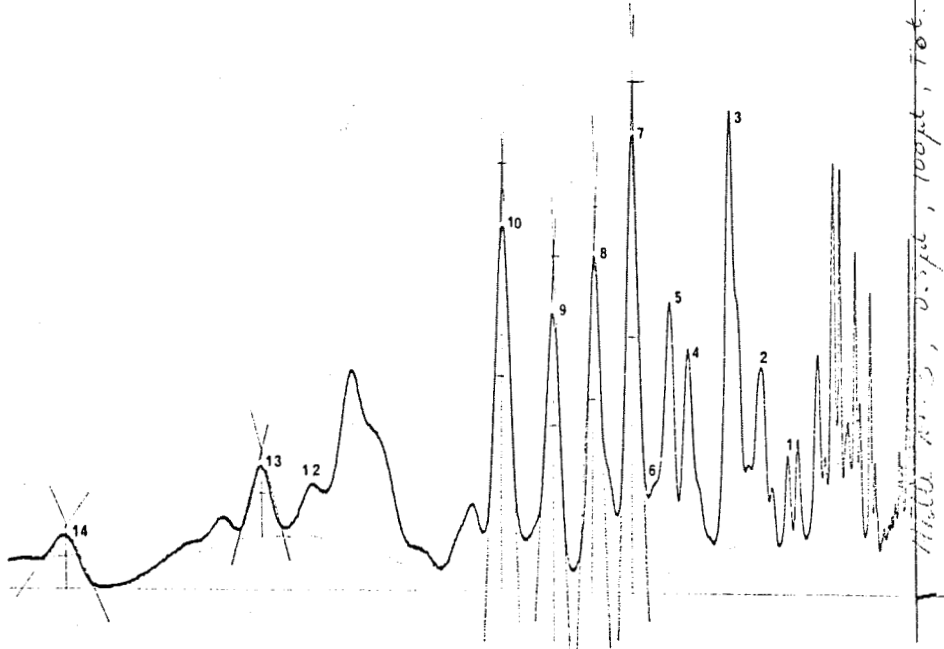
2

Blanding av like deler
fra de 19 enkeltprøvene
9,0 mg PCB/1



Prøve nr. 3
6,4 mg PCB/1

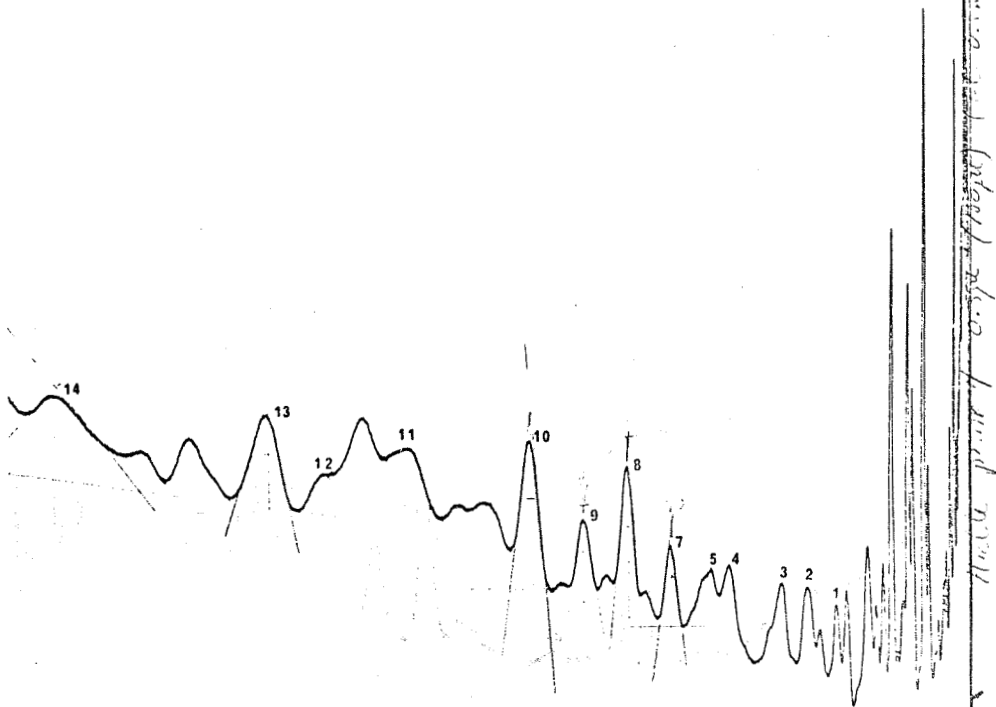
5



Hold nr. 3, v. nye, papst, Tot. vint 1987

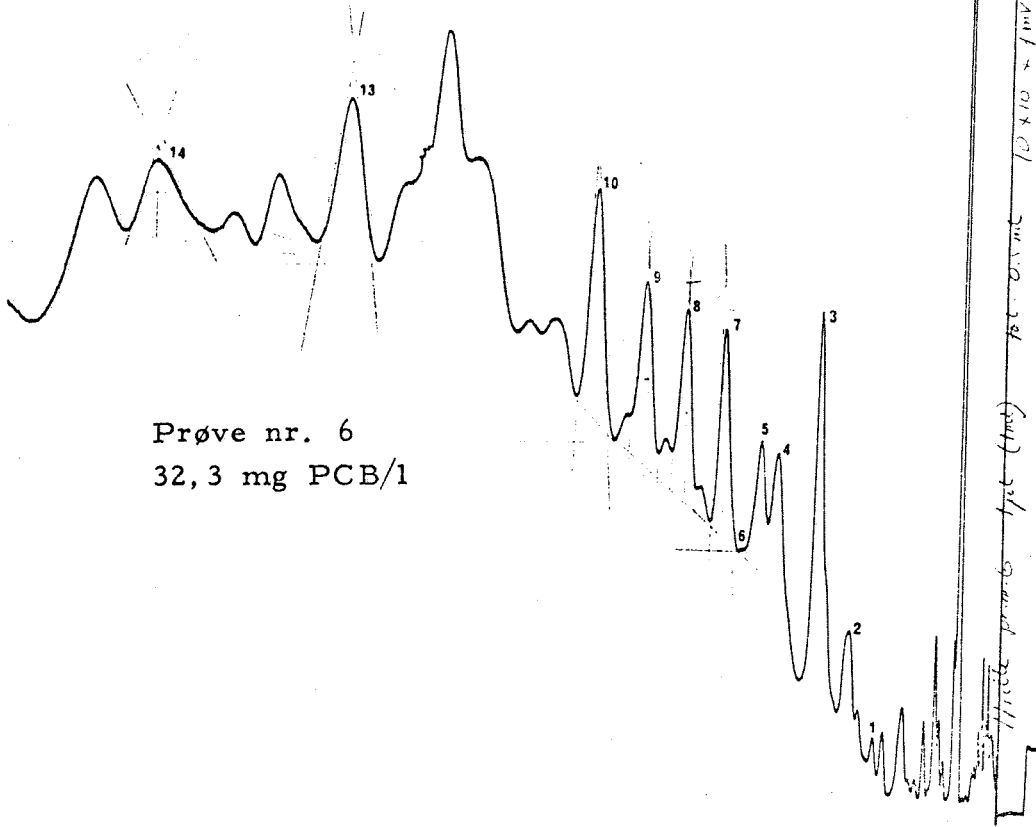
Prøve nr. 4
3,4 mg PCB/1

6



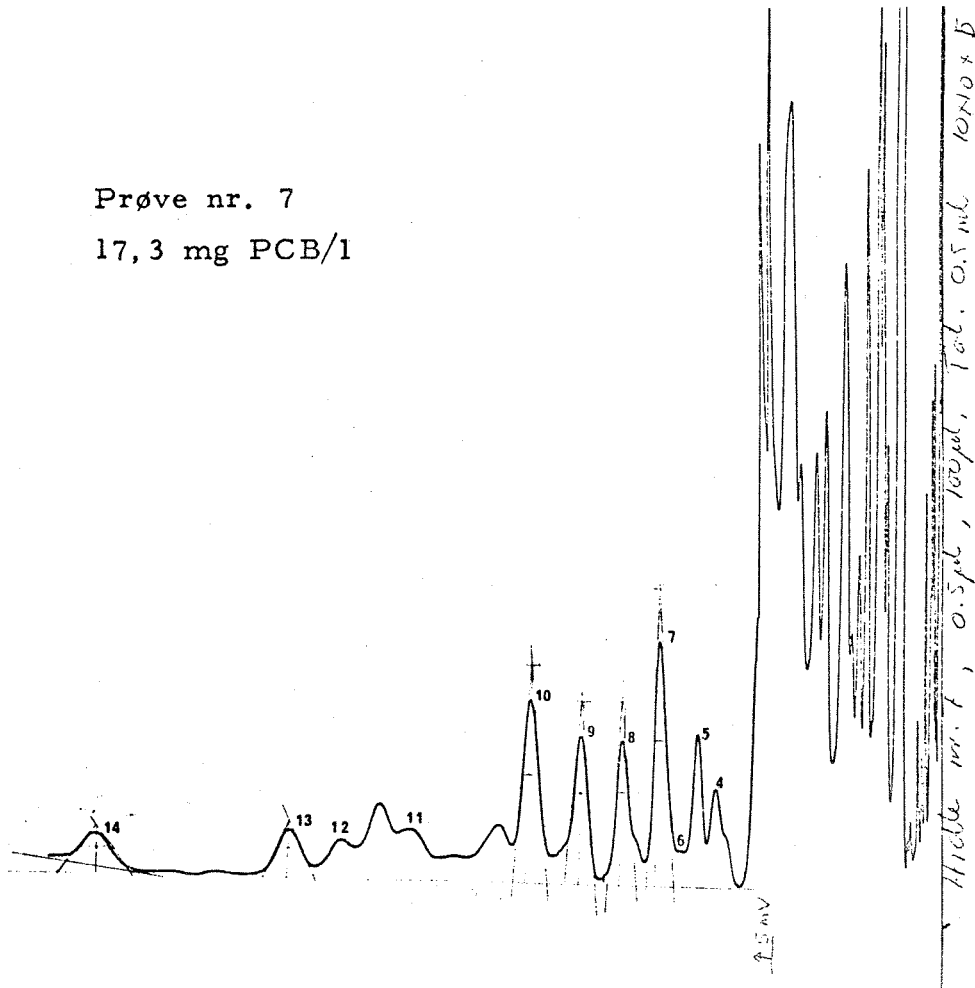
Hold nr. 7 v. nye (papst) vint

7



Prøve nr. 6
32,3 mg PCB/1

8



Prøve nr. 7
17,3 mg PCB/1

Prøve nr. 8
2,4 mg PCB/l

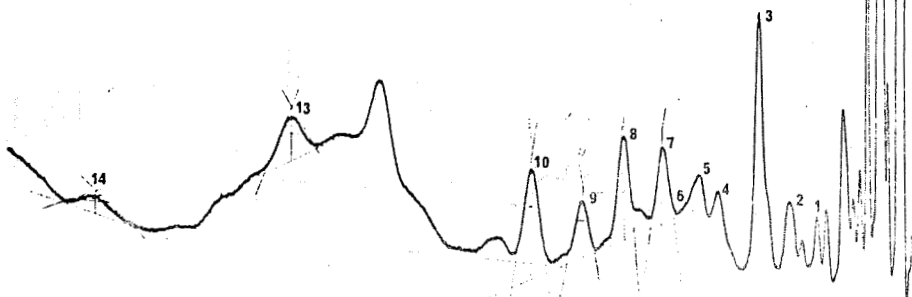
9



Prøve nr. 8, 0,5 µl, 100 µl, Tot. 0,5 µg/ml

Prøve nr. 9
1,9 mg PCB/l

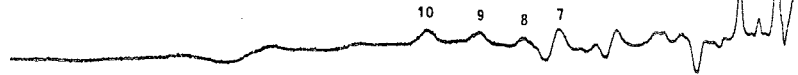
10



Prøve nr. 9, 0,5 µl, 100 µl, Tot. 0,5 µg/ml

Prøve nr. 10
spor av PCB

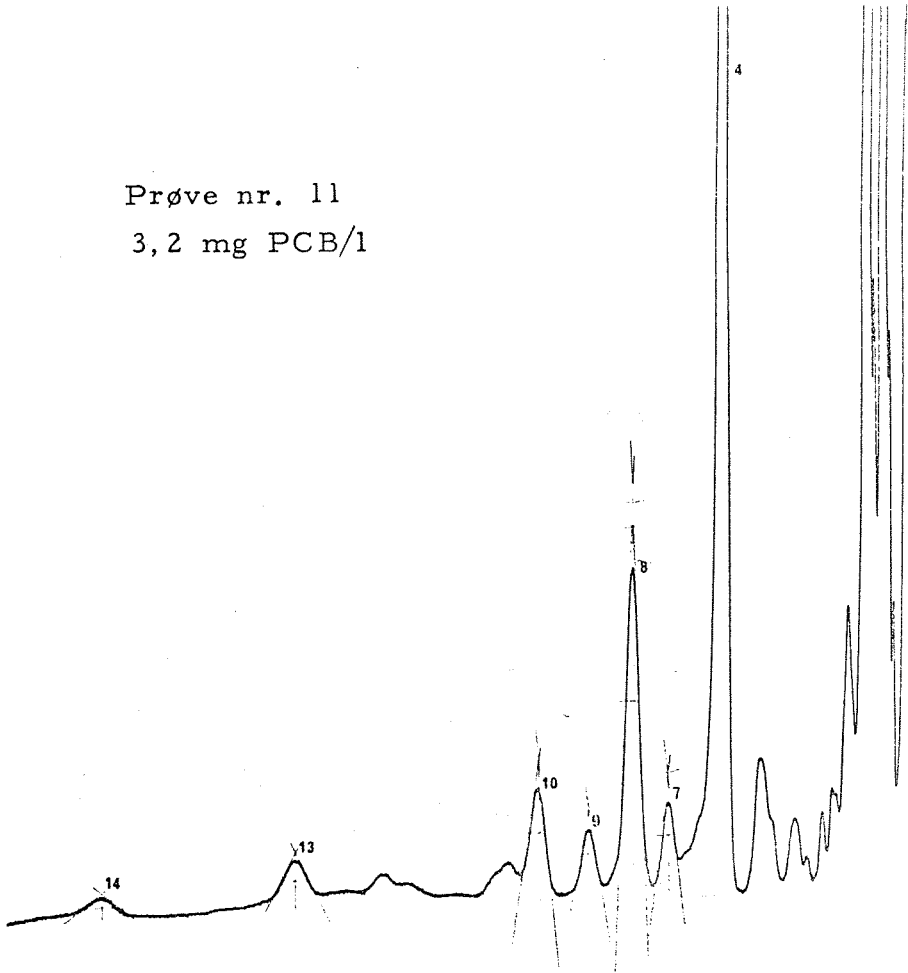
11



Prøve nr. 10, 0,5 µl, 100 µl, 1,0 µl, 0,5 ml

Prøve nr. 11
3,2 mg PCB/l

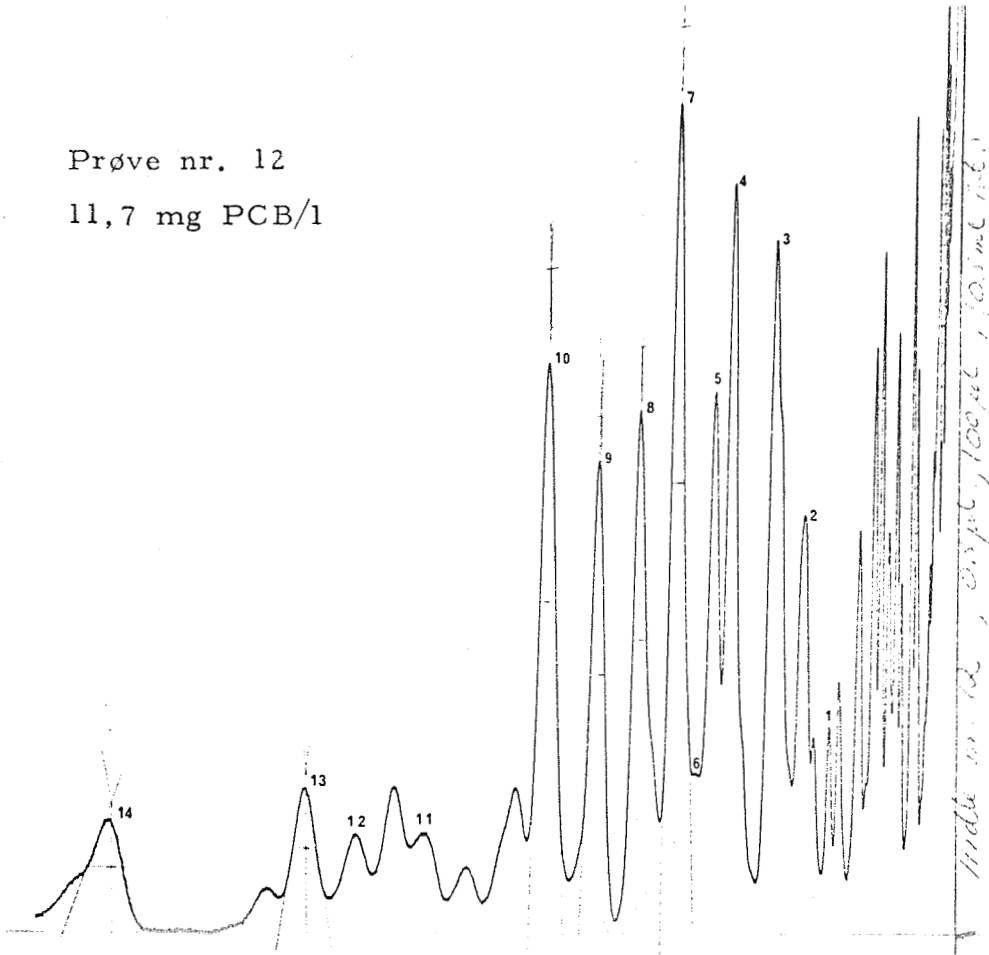
12



Prøve nr. 11, 0,5 µl, 100 µl, 0,5 ml Tot.

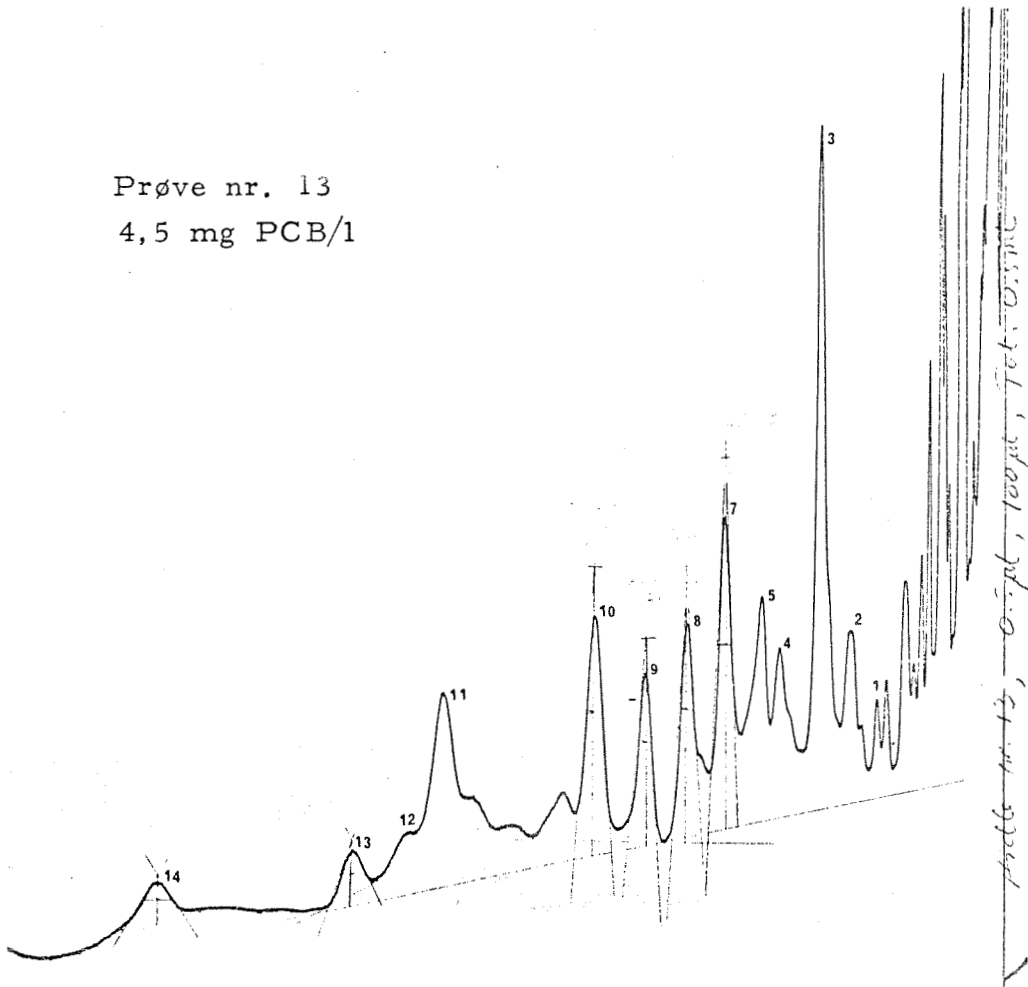
Prøve nr. 12
11,7 mg PCB/l

13



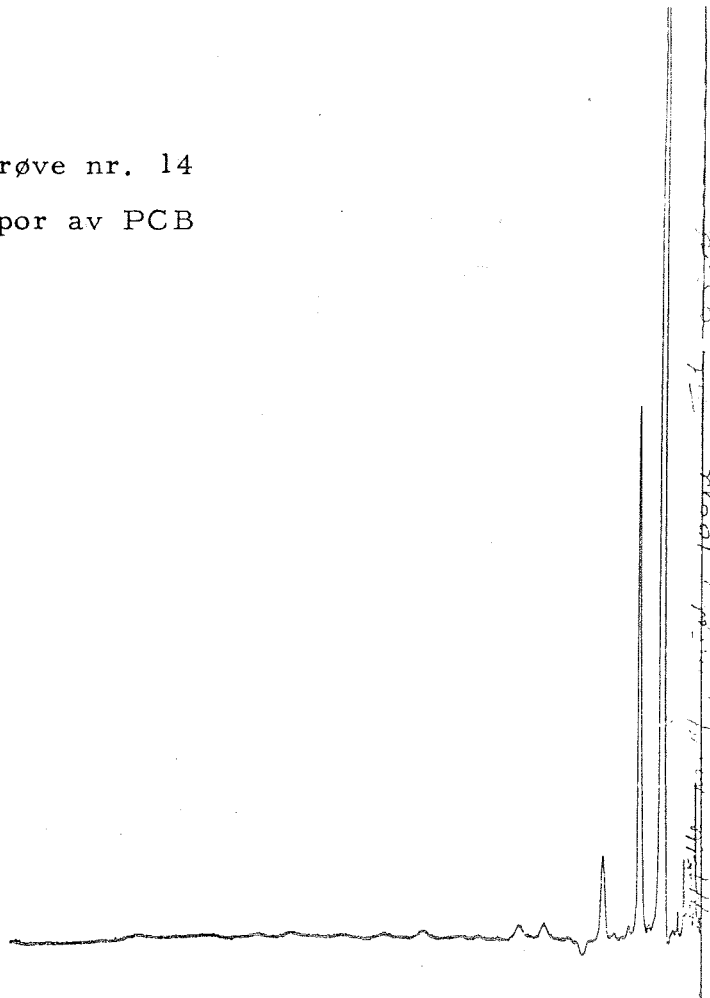
Prøve nr. 13
4,5 mg PCB/l

14



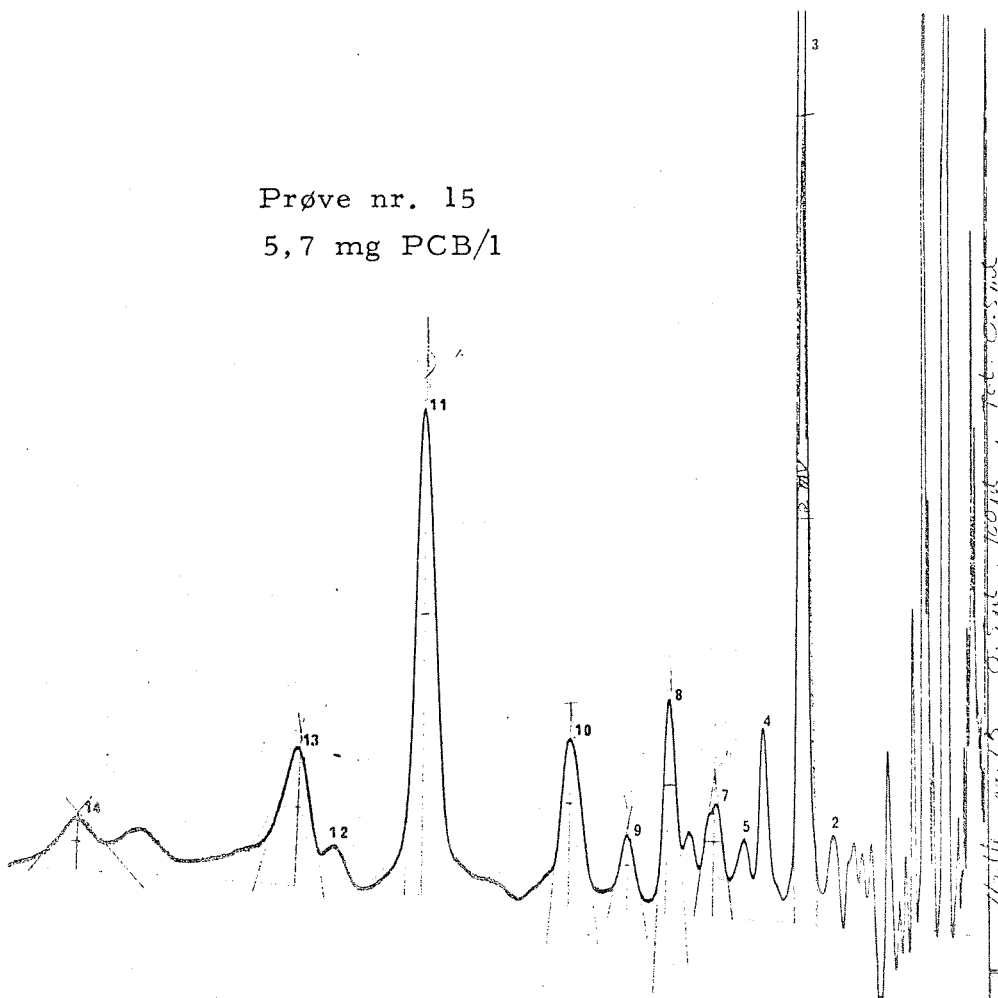
Prøve nr. 14
spor av PCB

15



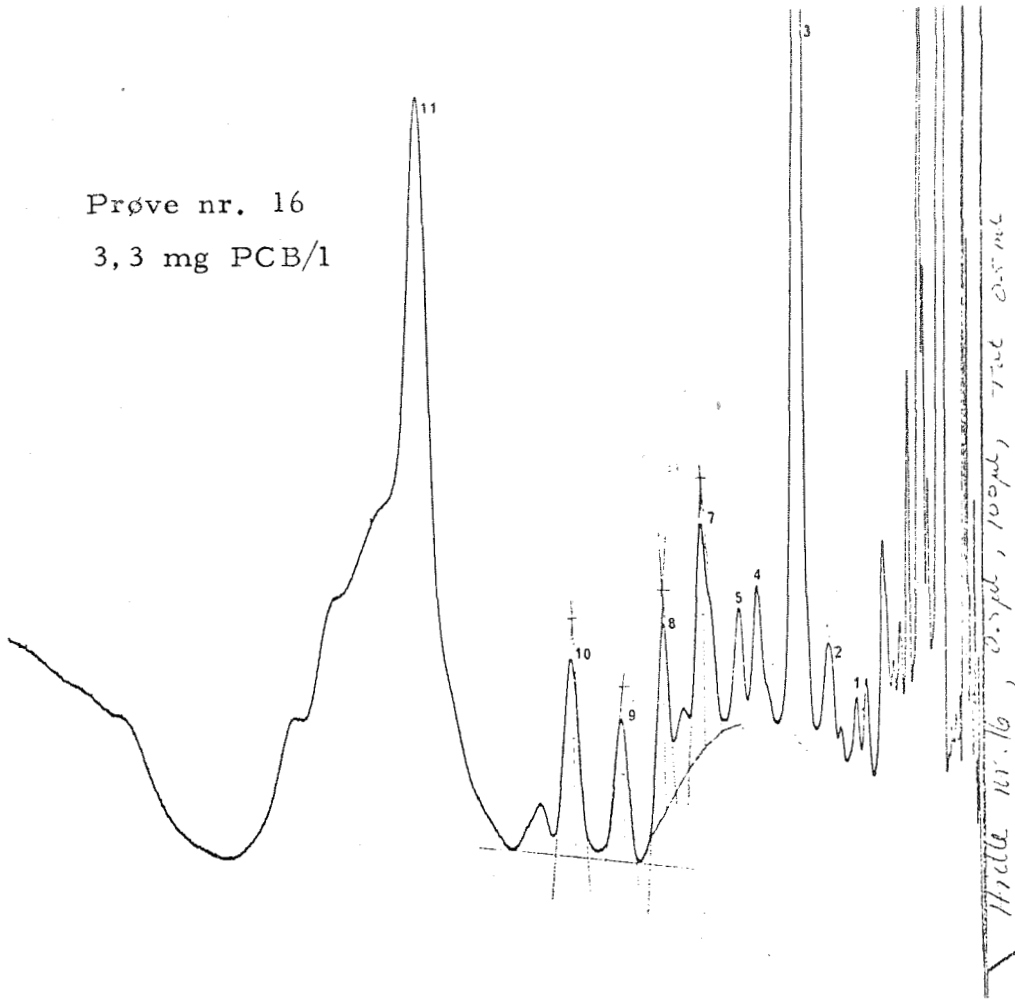
Prøve nr. 15
5,7 mg PCB/l

16



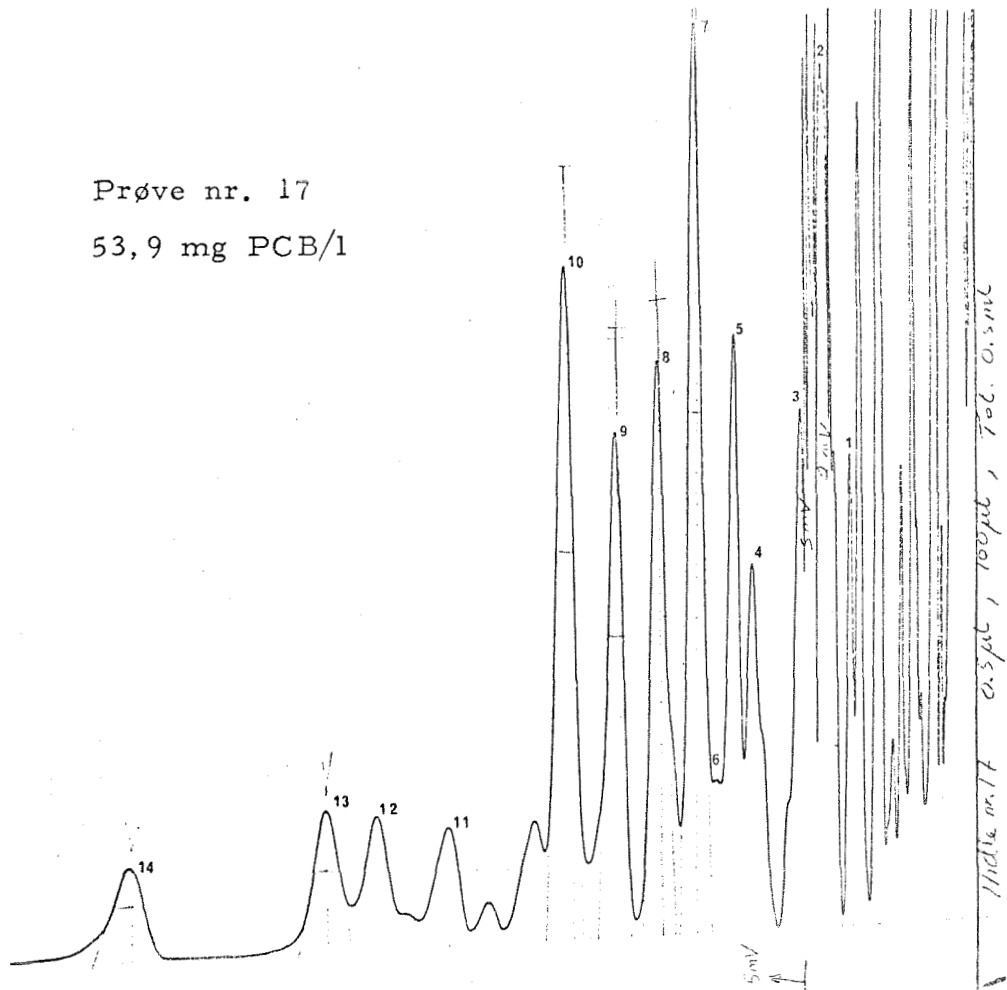
17

Prøve nr. 16
3,3 mg PCB/1



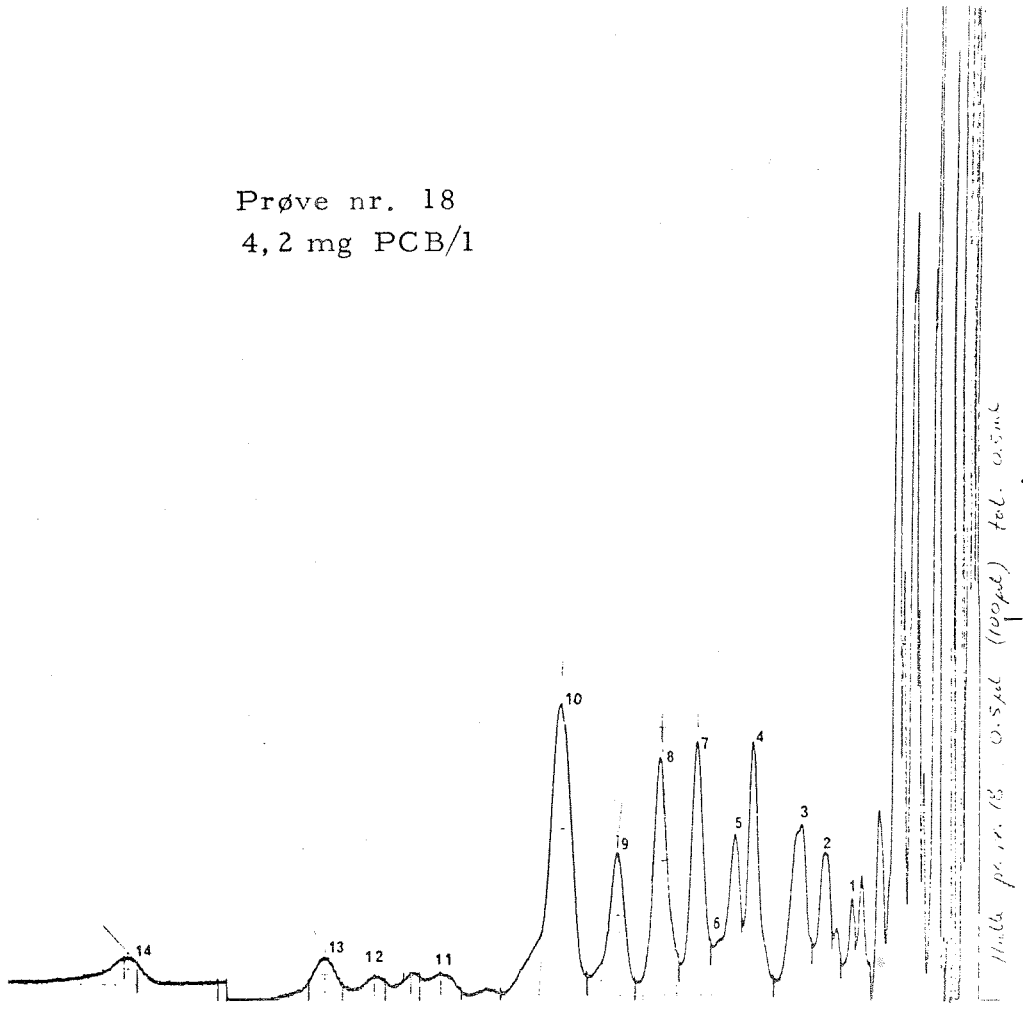
18

Prøve nr. 17
53,9 mg PCB/1



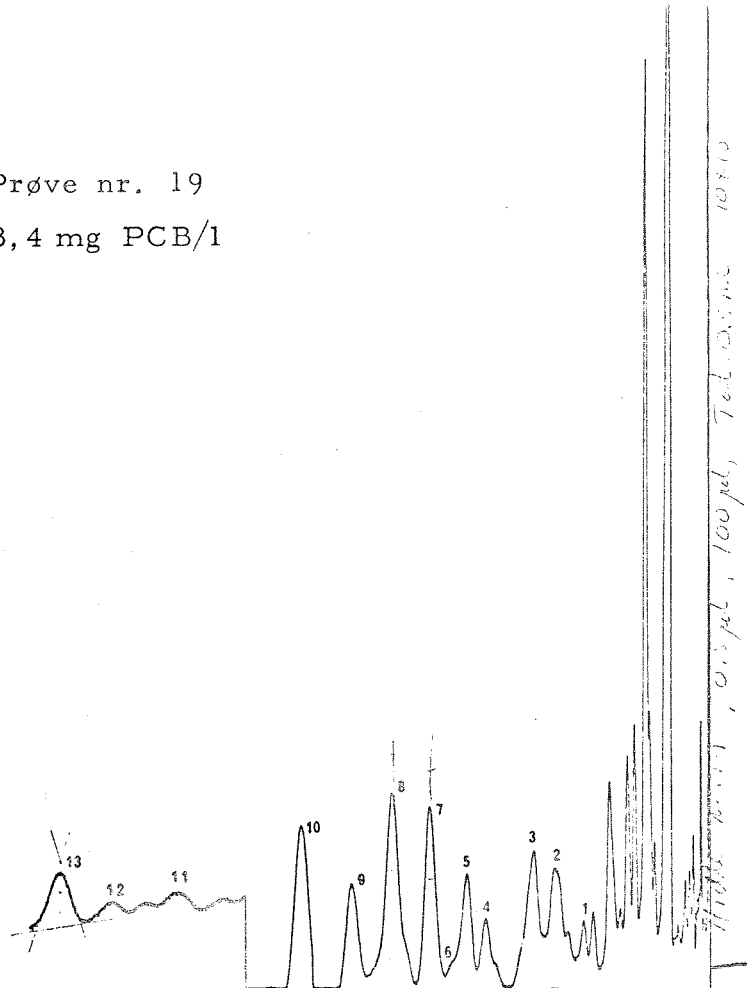
Prøve nr. 18
4,2 mg PCB/1

19



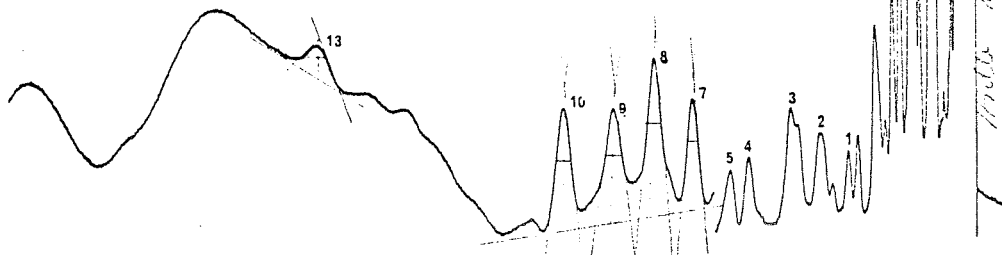
Prøve nr. 19
3,4 mg PCB/1

20



Prøve nr. 20
2,3 mg PCB/1

21



FISKEN OG HAVET, SERIE B

Oversikt over tidligere artikler finnes i tidligere nr.

1973. Nr. 1 S. Knutsson: Inspeksjon av anlegg for fiskeoppdrett
høsten 1972.
1973. Nr. 2 B. Braaten og R. Sætre: Oppdrett av laksefisk i
norske kystfarvann. Miljø og anleggstyper.
1973. Nr. 3 D. Møller og G. Nævdal: Variasjoner i yngelvekst
hos laks og regnbueaure.