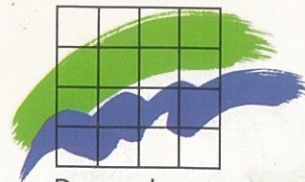


Miljøministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet
Miljøundersøgelser
Miljøministeriet
Miljøundersøgelser

Miljøministeriet



Danmarks
Miljøundersøgelser

Polychlorerede biphenyler i trykfarver og tryksager

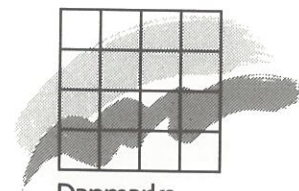
Faglig rapport fra DMU, nr. 24



Danmarks Miljøundersøgelser - BIBLIOTEKET
Grenåvej 12, Kalø, DK-8410 Rønde



3506870339



Polychlorerede biphenyler i trykfarver og tryksager

Faglig rapport fra DMU, nr. 24
Suresh Chandra Rastogi
Afdeling for Miljøkemi

TITEL: Polychlorerede biphenyler i trykfarver og tryksager.

SERIETITEL, NR: Faglig rapport fra DMU, nr. 24

FORFATTER: Suresh Chandra Rastogi.

BEDES CITERET: Rastogi, S. C.: Polychlorerede biphenyler i trykfarver og tryksager. Danmarks Miljøundersøgelser, 1991. 44 s. Faglig rapport fra DMU, nr. 24.

TEKSTBEHANDLING: Majbritt Pedersen-Ulrich.

LABORATORIEMÅLINGER: Lise-Lotte Sørensen

UDGIVELSEÅR OG OPLAG: Marts, 1991, 50 eks.

PAGINERING: 44 sider.

ISBN: 87-7772-025-3

ISSN: 0905-815X

EMNEORD: PCB, trykfarver, tryksager, GC, ECD, MS, genbrugspapir.

COPYRIGHT: Miljøministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
Gengivelse kun tilladt med tydelig kildeangivelse.

KØBES HOS: Danmarks Miljøundersøgelser, Afd. for Miljøke-
mi, Mørkhøj Bygade 26, bygn. H., 2860 Søborg.
Tlf. 31 69 70 88.

PRIS: 100 kr. (incl. moms og forsendelse).

Indholdsfortegnelse:

1. Sammenfatning 5
 2. Indledning 6
 3. Prøver 8
 4. Kemikalier og Glasvarer 11
 5. Metoder 12
 - 5.1. Ekstraktion af PCB 12
 - 5.1.1. Trykfarver 12
 - 5.1.2. Tryksager og kopieringspapir 12
 - 5.2. Oprensning af PCB 13
 - 5.3. PCB analyse 13
 - 5.3.1. GC-ECD betingelser for PCB analyse 13
 - 5.3.2. PCB analyse ved GC-MS 14
 - 5.3.3. Kalibreringskurver, genfindning og kvantisering 14
 6. Resultater 17
 7. Diskussion 21
 8. Referencer 25
 9. Figur 1 - 15 29
- Danmarks Miljøundersøgelser 44

1. Sammenfatning.

Polychlorerede biphenyler (PCB) er persistente og bioakkumulerbare miljøfremmede stoffer. Små mængder af PCB dannes ved syntese af nogle phthalocyanin-pigmenter og azo-pigmenter.

Disse pigmenter bruges blandt andet i trykfarver. PCB i trykfarver kan muligvis tilføres genbrugspapir, når disse fremstilles ved anvendelsen af tryksager. I nærværende pilotforsøg er indholdet af PCB undersøgt i 11 trykfarver, 9 tryksager, 1 genbrugskopieringspapir og 1 almindeligt kopieringspapir. Isomerspecifikt PCB er bestemt ved selektiv ionmonitoring ved gaskromatografi (GC) - massespektrometri (MS).

Detektionsgrænserne for forskellige PCB isomerer ved GC-MS var ca. 5ppb - 10ppb. Der blev påvist PCB i 7 af de 11 undersøgte trykfarver, mens der kunne ikke påvises PCB i tryksagerne. Genbrugspapiret indeholdt 21ppb (21 g/1000 ton) PCB, og trykfarverne indeholdt 5ppb - 184ppb PCB. To isomerer af dichlor-PCB, ingen trichlor-PCB isomer, en enkelt isomer af tetrachlor-PCB, 7 isomerer af pentachlor-PCB og 3 isomerer af hexachlor-PCB blev påvist i trykfarverne. Det er anbefalet, at analysemetoden til analyse af PCB i trykfarver og tryksager forbedres, således at PCB indholdet kunne undersøges rutinemæssigt. En udvidet undersøgelse af PCB i ovennævnte produkter bør udføres.

2. Indledning.

Polychlorerede biphenyler (PCB) er en gruppe neutrale organiske stoffer af empirisk formel $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ ($n = 1-10$). Teoretisk er der således 209 individuelle PCB'er (congenerer), som kan inddeles i 9 isomer grupper og dekachlorbiphenyl. Hver PCB kendetegnes ved et IUPAC nr./Balschmitter nr. (1).

PCB er et af de mest betænkelige miljøfremmede stoffer. Disse er allestedsnærværende, persistente, bioakkumulerbare og kan forårsage toksiske biologiske effekter (2-8). Anvendelsen af PCB, i både åbne og lukkede systemer, har været forbudt i en årrække i den vestlige verden, heriblandt Danmark. Selvom kommerciel produktion af PCB er indstillet, kan en vis mængde PCB, som bi-produkt, forekomme i en række syntetiske organiske stoffer: klorerede opløsningsmidler, klorerede benzener, klorerede paraffiner, allylalkohol, benzoylperoxid, glycerol, phenylchlorsilaner, propylenoxid, pigmenter, m.m. (11-15). Således, blev produktionen af PCB, som bi-produkt, skønnet til ca. 45 ton i USA, i 1982 (2, 16, 17).

Ifølge et U.S. E.P.A regulativ (18), er den højst tilladte koncentration af PCB i kemiske stoffer og produkter 25 ppm. I Tyskland er PCB indholdet i pigmenter reguleret til maximum 25 ppm (15). I Danmarks findes der ingen regulering af PCB urenhed i kemiske stoffer og produkter.

Siden forurening af miljøet med tungmetaller blev kendt, er der erstattet mange uorganiske metalholdige pigmenter med organiske syntetiske pigmenter. Dry Color Manufacturing Association har beskrevet at phthalocyanin grøn, phthalocyanin blå og diarylid gul indeholder spormængder af 3,3-diphenyl (14).

Særligt meget udbredte azopigmenter kan indeholde di-, tri-, tetra-, penta- og hexachlorede PCB (tabel 1). Organiske pigmenter anvendes i trykfarver, maling, kosmetik, o.s.v..

I en hollandsk undersøgelse blev der fundet 6ppm og 251ppm PCB i 2 ud af 8 undersøgte produkter der anvendtes i trykkerier (19). PCB i disse produkter kunne sammenlignes med Arochlor-1242 (en kommerciel blanding af PCBer). I USA, i 1984, blev det påvist at gule trykfarver indeholdt 58ppm - 4100ppm 3,3'-dichlorbiphenyl (20). Sistovaris et. al. (15) har påvist urenhed af 2,2',5,5'-tetrachlorbiphenyl i azo-pigmenterne Permanent Red FRLI og Novoperm Yellow HIOG, penta- og hexachlor biphenyler i Permanent Red FGR, 3,3'-dichlorbiphenyl i Permanent Yellow GGR og Hostaperm Violet PL (tabel 1). Wolfgang (21) har i 1989 beskrevet en metode til syntese af azo-pigmenter med lavt indhold af PCB. PCB fra pigmenter i trykfarver kan muligvis overføres til genbrugspapir og pap, når dette fremstilles ved brug af tryksager (reklamer, ugeblade, kataloger, osv.).

For at undersøge niveauer af PCB i trykfarver, der anvendes i Danmark, samt i danske tryksager, er 11 trykfarver og 9 tryksager analyseret ved den nærværende pilot undersøgelse. Arbejdet er udført som bistandsopgave til Miljøstyrelsen.

Tabel 1: Urenheder af PCB i pigmenter.

Pigment	PCB urenheder
AZO-pigmenter	
-Dichloranilin type	(di-) og tetrachlorbiphenyler
-Trichloranilin type	Penta- og hexachlorbiphenyler
-Dichlorbenzidin type	Di- og (tri)-chlorbiphenyler
-Tetrachlorbenzidin type	Tetrachlorbiphenyler
Dioxazin type pigmenter	Di- og (tetra)-chlorbiphenyler

3. Prøver.

Indeholdet af PCB er undersøgt i 11 prøver af trykfarver (tabel 2), 9 tryksager, 1 almindeligt kopieringspapir og 1 genbrugspapir (tabel 3). Trykfarve prøverne er udtaget af Miljøstyrelsen, og disse er tidligere undersøgt for indholdet af organiske opløsningsmidler (22). Anvendelses område af trykfarverne er beskrevet i tabel 4. De undersøgte tryksager er tilfældigt valgt.

Tabel 2: Identifikation af de undersøgte trykfarver.

DMU reg.nr.	Produkt betegnelse	Producent/importør
9-00695	2-komponent Signerlack SD2615	E. Friis-Mikkelsen
9-00742	Sadolin Lamilin 744-0036-1	Sadolin Trykfarver
9-00744	Sadolin Flexo Raster 744-0337-1	Sadolin Trykfarver
9-00746	Drugloss DL 100	Drubin
9-00750	TK Marafloor (68)	Erik Strøbæk A/S
9-00757	Prostar	Erik Levisen ApS
9-00758	Monoscreen mo 283	Erik Levisen ApS
9-00769	Tampoprint, B/GL	Skandinavisk Maskin Agentur ApS
9-00770	Tampoprint R	Skandinavisk Maskin Agentur ApS
9-00771	51/GL Serigrafifarve	Juhl A/S
9-00772	TP 260/65	Juhl A/S

Tabel 3: Identifikation af de undersøgte tryksager og kopieringspapir.

DMU reg.nr	Prøve identifikation
0-00545	Bosch Winther Papir, Bank Post nr. 915001 (almindeligt kopieringspapir)
0-00546	Recycling kopier papir - Recyform
0-00718	Billedbladet nr. 19, 9. maj 1990
0-00719	Ud og Se, DSB magasinet nr. 5, maj 1990
0-00720	Bil Nøglen 1990
0-00721	Sadolin reklame, Forårsgrønne ideer
0-00722	Silvan reklame, tilbudsavis, 30. april - 19. maj 1990
0-00723	Bakker Katalog, Forår 1990
0-00724	Idé Nyt, maj 1990
0-00725	Kuponhæfte, nr. 3, april 1990
0-00726	Rejse Magasinet nr. 6, 1990

Tabel 4: Farve og anvendelses område af de undersøgte trykfarver.

DMU reg.nr.	Farve	Anvendelses område
9-00695	Gul	Serigrafi i elektroindustri og andre loddemidler
9-00742	Rød	Trykkerier
9-00744	Grøn	Trykkerier
9-00746	Gul	Serigrafi i trykkerier
9-00750	Grøn	Serigrafi i trykkerier
9-00757	Gul	Serigrafi i trykkerier
9-00758	Grøn	Elektroindustri, uspecifikt (monoscreen ink)
9-00769	Sort	Serigrafi i trykkerier, metal, glas, plast
9-00770	Gul	Serigrafi i trykkerier
9-00771	Brun	Serigrafi i trykkerier og elektroindustri
9-00772	Sort	Serigrafi i trykkerier

4. Kemikalier og Glasvarer.

Standarder af PCB blandinger Arochlor-1242 og Arochlor-1254 blev skaffet fra Supelco, USA; 4,4'-dichlorbiphenyl (PCB 15) fra Aldrich, Tyskland; og 2,2',4'-trichlorbiphenyl (PCB 31), 2,2',5,5'-tetrachlorbiphenyl (PCB 52), 2,2',4,5,5'-pentachlorbiphenyl (PCB 101), 2,2',4,4',5,5'-hexachlorbiphenyl (PCB 153) samt PCB window defining mixture EC-1430 fra Cambridge Isotope Laboratory, USA. Som intern standard blev der anvendt hexachlorbenzen (HCB) fra BDH, UK; og pp'-DDE fra Aldrich, Tyskland.

HPLC-grade n-hexane fra Rathburn, UK, blev anvendt til ekstraktion og oprensning af PCBer. PCB ekstrakter blev oprenset på Florisil (F-6875, 60-100 mesh, pesticide grade) fra Sigma Co, USA. Florisil blev aktiveret natten over ved 400°C, før brug. Natriumsulfat og isooc-tane (for residue analyse) var fra E. Merck, Tyskland. Natrium Sulfat blev rensset med n-hexan før brug.

Alle glasvarer, anvendt ved nærværende forsøg, blev rensset enten med chromsvovlsyre eller med RBS (efterfølgende bagning af glasvarer ved 450°C). Soxhlet hylstre og glasuld blev rensset med n-hexan, og dramglas blev skyllet med iso-octan før brug.

5. Metoder.

5.1 Ekstraktion af PCB.

5.1.1. Trykfarver.

Ca. 10 g prøve afvejet nøjagtigt blev soxhlet ekstraheret med 300 ml n-hexan, 18-20 timer ved 80°C. Ekstraktet blev opkoncentreret på rotationsfordamper (35°C, 230 mm Hg), overført med ca. 20 ml n-hexan til et dramglas, og inddampet på nitrogenfordamper til ca. 1 ml.

5.1.2. Tryksager og kopieringspapir.

Ca. 15 g prøve afvejet nøjagtigt blev klippet i strimler, ekstraheret og opkoncentreret som trykfarverne. Der blev valgt de mest farvede sider af tryksagerne til ekstraktionen af PCB.

5.2. Oprensning af PCB.

PCB fra prøve ekstrakter (5.1.1. og 5.1.2.) blev oprenset på en florisil søjle: glasuld i bunden af søjlen, som blev pakket med 20 g aktiveret florisil, 1 cm natriumsulfat øverst på søjlen. Søjlen blev rensset (elueret) med 80 ml n-hexan, før brug. Derefter blev prøve-ekstraktet sat på søjlen, og PCB blev elueret med 200 ml n-hexan. Eluenten blev filtreret gennem natriumsulfat, opkoncentreret på rotationsfordamper, overført med ca. 20 ml n-hexan til et dramglas, inddampet på nitrogenfordamper til næsten tørhed, og opløst i 1 ml intern standard (i.s) opløsning. Som i.s. blev der anvendt 10ppb HCB opløsning i isooctan, eller 30ppb pp'-DDE opløsning i isooctan.

5.3 PCB analyse.

Indholdet af PCB i oprensede prøve ekstrakter (5.2) blev analyseret ved gaskromatografi (GC) - electron capture detektion (ECD) og/eller ved selektiv ion monitoring (SIM) ved GC-massespektrometri (MS).

5.3.1. GC-ECD betingelser for PCB analyse.

GC instrument: Hewlett Packard (HP) 5890A, integrator HP 3396A, auto-sampler HP7673A.

GC kolonne: DB-5, 50m • 0,25 mm (I.D.), 0,1 μ m (df), 5% phenylmethyl-silicone.

Temperatur-
program: 1 min ved 90°C, 25°C/min til 180°C, og 2 min ved 180°C. Derefter 1,5°C/min til 220°C, 2 min ved 220°C, 3°C/min til 280°C, 5 min ved 280°C.

Injektor: Splitless, 250°C, injektions-
tid 0,5 min.

Bæregas: He, total flow 32 ml/min,
kolonne flow 1 ml/min.

Injektions-
volumen: 1 µl.

Make-up gas: N₂, 49 ml/min.

Detektor: ECD, 280°C.

5.3.2. PCB analyse ved GC-MS.

GC instrument: Som i 5.3.1.

GC kolonne: Som i 5.3.1.

Temperatur-
program: Som i 5.3.1.

Injektor: On column.

Injektions-
volumen: 2 µl.

Bæregas: He total flow 48 ml/min,
kolonne-head pressure 75 psi
(175 KPa).

MS instrument: Finnigan INCOS 50.

Interface: 290°C, direkte til ionkilde,
ionkilde temperatur 175°C.

Scan descriptor: Se tabel 5.

Til identifikation af PCB isomerer i prøve ekstrakter blev der anvendt forholdet mellem mængden af de pågældende masser (2) som beskrevet i tabel 6. Masserne (med 100% masse intensitet) der blev anvendt til kvantisering af forskellige PCB isomerer, fremgår også af tabel 6.

5.3.3. Kalibreringskurver, genfindning og kvantisering.

GC-ECD af 100ppb, 200ppb, 300ppb, 500ppb, 750ppb og 1000ppb af både Arochlor 1242 og Arochlor 1254 blev kørt for at udføre linearitetstest på GC-respons versus Arochlor (PCB) koncentrationer. Almindeligt kopieringspapir (0-00545), genbrugspapir (0-00546) og en trykfarve (0-00746), alle spiket med Arochlor 1242 til 200ppb PCB, blev ekstraheret og analyseret ved GC-ECD, for at undersøge genfindingen af PCB ved ekstraktionsmetoden.

Ved GC-MS blev der lavet kalibreringskurve for standarder af PCB15 (dichlorbiphenyl), PCB52 (tetrachlorbiphenyl), PCB101 (pentachlorbiphenyl) og PCB153 (hexachlorbiphenyl), i koncentrationsområde 10ppb-200ppb. Forholdet mellem arealerne af GC-MS toppe af PCB isomer og i.s. blev anvendt til beregning af PCB indholdet. Standarder af PCB isomerer (25ppb) blev analyseret 8-10 gange ved GC-MS for at bestemme

relativ standard afvigelse af kvantiseringsmetoden.

Dichlorbiphenyl isomerer blev bestemt ved masse 222, tetrachlorbiphenyl ved masse 255,961, pentachlorbiphenyl ved masse 325,881 og hexachlorbiphenyl ved masse 359,842. Om nødvendigt blev prøverne fortyndet med i.s. opløsningen, for at tilpasse PCB koncentrationen i det lineære område på kalibreringskurve.

Tabel 5: Scan descriptors for PCB analyser ved GC-MS.

PCB isomer	Masser scannet	Scanningstid i sekunder
Dichlorbiphenyl	221,500 - 222,500	0,091
	223,497 - 224,497	0,091
	225,494 - 226,494	0,091
Trichlorbiphenyl	255,461 - 256,461	0,091
	257,458 - 258,458	0,091
	259,456 - 260,456	0,091
	261,453 - 262,453	0,091
Tetrachlorbiphenyl	289,422 - 290,422	0,091
	291,419 - 292,419	0,091
	293,417 - 294,417	0,091
	295,414 - 296,414	0,091
Pentachlorbiphenyl	323,383 - 324,383	0,091
	325,381 - 326,381	0,091
	327,378 - 328,378	0,091
	329,375 - 330,375	0,091
Hexachlorbiphenyl	357,344 - 358,344	0,091
	359,342 - 360,342	0,091
	361,339 - 362,339	0,091
	363,334 - 364,334	0,091

Tabel 6: Teoretisk forhold mellem mængde af masserne, til identifikation af PCB isomer (2).

PCB isomer	Masse	Relativ mængde	Kvantiseringsion
Dichlorbiphenyl	222,000	100,0	222,000
	223,997	66,0	
	225,994	11,2	
Trichlorbiphenyl	255,961	100,0	255,961
	257,958	98,7	
	259,956	32,7	
	261,953	3,7	
Tetrachlorbiphenyl	289,922	76,2	291,919
	291,919	100,0	
	293,917	49,4	
	295,914	11,0	
Pentachlorbiphenyl	323,883	61,0	325,881
	325,881	100,0	
	327,878	65,7	
	329,875	21,7	
Hexachlorbiphenyl	357,844	50,9	359,842
	359,842	100,0	
	361,839	82,0	
	363,836	36,0	

6. Resultater.

Den nærværende metode til ekstraktion og oprensning af PCB, fra kopieringspapir, tryksager og trykfarver, er den samme som anvendt før, til analyse af PCB i genbrugspapir (23). Indholdet af PCB ved GC-ECD metoden er bestemt som en blanding af flere PCB kongenerer, Arochlor 1242 (figur 1). Kalibreringskurverne for både Arochlor 1242 og Arochlor 1254 var lineære i det undersøgte koncentrationsområde (100ppb-1000ppb). Genfindingen af 6 forskellige PCB

toppe ved GC-ECD af Arochlorspikede prøver blev påvist at være 67-130%.

Detektionsgrænse af både Arochlor 1242 og Arochlor 1254 ved GC-ECD metoden var ca. 10ppb. Ved denne detektionsgrænse blev det påvist at almindeligt kopieringspapir ikke indeholdt PCB (figurerne 2 og 3), men der blev fundet 21,4ppb PCB (regnet som Arochlor 1242) i genbrugspapiret (figur 4). Analyse af oprensede PCB ekstrakter af tryksager og trykfarver viste, at disses kromatogrammer (figurerne 5-10) var meget forskellige fra kromatogrammerne af Arochlor 1242 (figur 1) og Arochlor 1254 (figur 11). En nærmere undersøgelse ved GC-MS viste, at tryksag- og trykfarve-ekstrakter indeholdt en række langkædede alifatiske kulbrinter ($> C_{20}$), og at PCB ikke kunne identificeres med sikkerhed, (ved total ion kromatogrammet). Derfor blev det valgt at analysere PCB indholdet i tryksager og trykfarver ved selektiv ion monitorering (SIM) ved MS.

Identifikation af PCB ved SIM ved GC-MS udføres på basis af forholdet mellem mængder af nogle udvalgte ioner (masser). De udvalgte masser for di-, tri-, tetra-, penta- og hexachlorbiphenyler, samt det teoretiske forhold mellem disse ioner er beskrevet i tabel 6 (2). PCB'er identificeret ved denne metode kan ikke specificeres som enkelte kongenerer, med mindre retentions-tiderne (t_R) af disse kunne sammenlignes med t_R af PCB standarder. Detektionsgrænse af forskellige PCB isomerer ved denne metode var ca. 5ppb - 10ppb. Ved brug af ovennævnte SIM ved GC-MS metode, blev det påvist, at ingen af de undersøgte tryksager indeholdt PCB. Der blev påvist

PCB i 7 af de 11 undersøgte trykfarver (tabel 7). 4 af de undersøgte trykfarver indeholdt dichlorbiphenyl, ingen prøver indeholdt trichlorbiphenyl, 4 prøver indeholdt tetrachlorbiphenyl, 3 prøver indeholdt pentachlorbiphenyl og 1 prøve indeholdt hexachlorbiphenyl. Eksempler på identifikationen af di-, tetra-, penta- og hexachlorbiphenyl ved denne metode, er vist i figurerne 12-15. Der blev fundet to forskellige isomerer af dichlorbiphenyl, kun en enkelt isomer af tetrachlorbiphenyl, 7 isomerer af pentachlorbiphenyl og 3 isomerer af hexachlorbiphenyl i de PCB indeholdne trykfarver. På basis af t_R af de anvendte PCB standarder blev det bekræftet, at den identificerede tetrachlorbiphenyl i trykfarver er 2,2',5,5'-tetrachlorbiphenyl (PCB52), en af de identificerede pentachlorbiphenyl isomerer er 2,2',4,5,5'-pentachlorbiphenyl (PCB101), og en af de identificerede hexachlorbiphenyl isomerer er 2,2',4,4',5,5'-hexachlorbiphenyl (PCB153).

Tabel 7: Kvalitativt indhold af PCB i trykfarver.

Prøve nr.	Antal isomerer af PCB				
	Dichlor-	Trichlor-	Tetrachlor-	Penta chlor-	Hexa chlor-
9-00695	1	i.d.	i.d.	1	i.d.
9-00742	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
9-00744	i.d.	i.d.	1 (PCB52)	7(PCB101)	3(PCB153)
9-00746	1	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
9-00750	i.d.	i.d.	1 (PCB52)	i.d.	i.d.
9-00757	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
9-00758	1	i.d.	1 (PCB52)	3	i.d.
9-00769	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
9-00770	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
9-00771	1	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
9-00772	i.d.	i.d.	1 (PCB52)	i.d.	i.d.

i.d. = ikke detekteret. Identificerede PCB kongenerer er beskrevet i parentes.

Tabel 8: Kvantitativt indhold af PCB i trykfarver.

Prøve nr,	PCB indhold ng/g (ppb)				
	Dichlor-	Tetra- chlor-	Penta- chlor-	Hexa- chlor-	Total
9-00695	0,75	-	4,48	-	5,23
9-00744	-	1,65	30,33	37,12	69,10
9-00746	15,50	-	-	-	15,50
9-00750	-	11,06	-	-	11,06
9-00758	0,96	180,35	2,78	-	184,09
9-00771	78,88	-	-	-	78,88
9-00772	-	i.b.	-	-	-

i.b. = ikke bestemt.

Kvantisering af PCB i trykfarver blev også udført ved SIM ved GC-MS. Koncentrationen af kun molekular ionen af alle PCB isomerer blev anvendt til kvantisering. Kalibreringskurverne for alle 4 PCB, di-, tetra-, penta- og hexachlorbiphenyl var lineære i koncentrationsområdet 10ppb - 100ppb. Relativ standard afvigelse af metoden, samt dag til dag variation i PCB målingerne var under $\pm 8\%$. Det fundne indhold af PCB isomerer i trykfarver fremgår af tabel 8. Resultaterne i tabel 8 er ikke korrigeret for genfindingen. Indholdet af PCB, tetrachlorbiphenyl, i prøve nr. 0-00772 er ikke bestemt på grund af stor usikkerhed af kvantiseringsmetoden ved meget lave koncentrationer (tæt ved detektionsgrænse). Som det fremgår af tabellerne 7 og 8, indeholdt trykfarverne fra ca. 1ppb til 180ppb af enkelte PCB isomerer. Total PCB koncentration i de 7 trykfarver var 5ppb - 184ppb.

7. Diskussion.

PCB er persistente og bioakkumulerbare miljøfremmede stoffer (2-10). På basis af oplysningerne om at PCB kan indgå som urenhed i trykfarver (2, 11, 14, 15, 20), blev det planlagt at undersøge indeholdet af PCB i trykfarver. PCB kan eventuelt overføres fra trykfarver til tryksager, derfor skal niveauet af PCB i tryksager også undersøges. På grund af, at analyser af spormængder PCB i kemiske produkter kan være meget komplicerede og tidskrævende, blev undersøgelserne af PCB i trykfarver og tryksager udført som et pilotprojekt.

Resultaterne af nærværende undersøgelse påviste at 7 af de 11 undersøgte trykfarver indeholdt 5ppb - 184 ppb (5g - 184g/1000T) di-/tetra-/penta-/hexachlorbiphenyl. Men der kunne ikke påvises PCB i tryksager, ved den anvendte metode. Årsagerne hertil kan være følgende:

- at PCB i trykfarver ikke kan overføres til tryksager. Dette vil dog være usandsynligt. Men, i så fald udledes PCB til miljøet, ved trykningsprocessen.
- at trykfarver anvendt til de undersøgte tryksager ikke indeholdt PCB rester. Eller, de udvalgte sider af tryksager var fri for PCB.
- at den anvendte analyse metode ikke er følsom nok til PCB bestemmelse i tryksager. Dette er meget sandsynligt på grund af, i) at PCB indholdet i tryksags ekstrakter forventes at være lavere end i trykfarver. (Der er anvendt ca. 15g tryk-papir (2-3 sider) til analyse. Mængden af trykfarve anvendt til disse sider kan være meget lavere end ca. 10g, der er anvendt til analyse af PCB i trykfarver. Dette samtidigt med en vis procent spild, udledning af trykfarve ved trykningsproces, kan resultere i meget lavt indhold af PCB i tryksager); ii) at metoden til ekstraktion og oprensning af PCB ikke er helt optimal for tryksager, idet der ekstraheres mange andre stoffer sammen med PCB; og iii) at den anvendte metode (GC-MS) til identifikation og kvantisering ikke er nær så følsom som GC-ECD

metoden, der anvendes rutinemæssigt til analyse af spormængder PCB.

For at undersøge indholdet af PCB i tryksager, er det derfor vigtigt, at metoden til ekstraktion og oprensning forbedres, og derefter analyseres PCB ved GC-ECD. Hvad angår trykfarver, vil det også være ønskeligt at forbedre metoden til ekstraktion og oprensning, så analyser af PCB kunne foretages rutinemæssigt ved GC-ECD.

Ved projektet her, blev der ekstraheret i alt 21 prøver af trykfarver. Men kun analyser på 11 prøver er gjort færdigt, idet ekstraherede mængder af fedtstof fra trykfarver gjorde det umuligt at opkoncentrere de oprensede ekstrakter til 1 ml.

Genbrugskopieringspapiret (0-00546) indeholdt 21ppb (21g/1000 ton) PCB, men i almindeligt kopieringspapir (0-00545) blev der ikke fundet noget PCB. Det er tidligere blevet foreslået at kilden til PCB i genbrugspapir er PCB indholdende selvkopieringspapir (24) i gamle arkiver, der er blevet anvendt til fremstilling af genbrugspapir (19, 23, 25). Det har i en årrække været forbudt at anvende PCB i selvkopieringspapir. Derfor forventes der ikke yderligere belastning af genbrugspapir og pap med PCB. Men anvendelsen af tryksager (hvortil PCB muligvis tilføres via pigmenter i trykfarver) ved fremstilling af genbrugspapir, kan medføre højere koncentrationer af PCB i disse. Samtidigt, vil udledning af en vis mængde PCB fra genbrugspapirindustrier finde sted.

Udover trykkerier, anvendes trykfarver også i mange andre industrier: emballage, tekstil, elektro, elektronik, o.s.v.. Affaldet og udledning fra disse industrier, kan derfor også indholde små mængder af PCB.

Herudover kan anvendelsen af PCB holdige pigmenter, i maling, kosmetik m.m., belaste miljøet yderligere. Mulighederne for en regulering af PCB urenhed i pigmenter bør derfor overvejes. Som nævnt før, er arbejdet her udført som et pilot projekt. Derfor kan en udvidet undersøgelse af PCB i pigmenter, trykfarver, tryksager, maling, genbrugspapir o.l., samt udledning af PCB fra pigment-industrier, trykkerier, genbrugspapirfabrikker m.m., være nødvendig, før beslutning om regulering af PCB urenhed i pigmenter og andre kemiske stoffer og produkter tages. Endvidere bør congener specifik analyse af PCB i ovennævnte produkter udføres for at undersøge om disse indeholder de mest toksiske co-planare PCB'er (4, 26).

8. Referencer.

1. Ballschmitter K. and Zell M. (1980) Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. Composition of technical Arochlor- and Clophen- PCB mixtures. Fresenius Z. Anal. Chem. 302 : 20-31.
2. Erickson M.D. (1986). Analytical Chemistry of PCBs. Butterworth Publishers, Boston.
3. Ballschmitter K., Rappe C. and Buser H.R. (1989) Chemical properties, analytical methods and environmental levels of PCBs, PCTs, PCNs and PBBs. In: Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products (Kimbrough R.D. and Jensen A.A., eds.). 2nd edition Elsevier, Amsterdam pp 47-70.
4. McFarland V.A. and Clarke J.U. (1989) Environmental occurrence, abundance, and potential toxicity of polychlorinated biphenyl congeners: Consideration for a congener specific analysis. Environ. Health Perspect. 81:225-239.
5. Walker C.H. (1990) Persistent pollutants in fish-eating sea birds - bioaccumulation, metabolism and effects. Aquat. Toxicol. 17: 293-324.
6. Jones K.C. (1988) Determination of polychlorinated biphenyls in human food-stuffs and tissues: Suggestions for a selective congener analytical approach. Sci. Total Environ. 68: 141-159.
7. Fowler S. (1990) Critical review of selected heavy metal and chlorinated hydrocarbon concentrations in the marine environment. Marine Environ. Res. 29: 1-64.

8. Safe S. (1989) Polyhalogenated aromatics: uptake, disposition and metabolism. In: Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products (Kimbrough R.D. and Jensen A.A., eds), 2nd edition. Elsevier, Amsterdam, pp 131-160.
9. Luke B.G., Johnstone G.W. and Woehler E.J. (1989) Organochlorine pesticides, PCBs and mercury in antarctic and subantarctic sea birds. *Chemosphere* 19: 2007-2021.
10. Bidleman T.F., Patton G.W., Walla M.D., Hargrave B.T., Vass W. P., Erickson P., Fowler B., Scott V. and Gregor D.J. (1989). Toxaphen and other organochlorines in arctic ocean fauna: evidence for atmospheric delivery. *Arctic* 42: 307-313.
11. Voogt P.de and Brinkman U.A.Th. (1989) Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls. In: Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products (Kimbrough R.D. and Jensen A.A., eds.), 2nd edition. Elsevier, Amsterdam pp. 3-46.
12. Hanneman L.F. (1982) The new PCB issue - Analysis of specific congeners produced by unintentional by-product chemistry. *Capillary Chromatography 1982 - An International Symposium, Tarrytown, New York, October 4-6.*
13. Hodges K.L., Robinson T.A., Hensler C.J., Kaley R.S., Caspers H., Ewald F. and Pittaway A.R. (1983). Exposure studies relating to industrial processes containing incidental PCB. In: *Advances in exposure, health and environmental effects studies of PCBs. Symposium proceedings.* (Davenport R.J. and Bernard B.K., eds.). Office of Toxic Substances, U.S. EPA, Washington, D.C., Report No. LSI-TR-507-137B, NITS No. PB84-135771, December 1983.

14. Dry Color Manufacturing Association (1982) An analytical procedure for the determination of polychlorinated biphenyls in dry phthalocyanine blue, phthalocyanine green and diarylide yellow pigments. Arlington. VA.
15. Sistovaris N., Donges U. and Dudek B. (1990) J. High Resolution Chromatogr. 13: 547-549.
16. Environmental Protection Agency (1982) 40CFR Part 761, Polychlorinated biphenyls (PCBs) manufacturing, processing, distribution and use in closed and controlled waste manufacturing processes. Fed. Reg. 47: 24976-24989.
17. Versar, Inc. (1982) Revised materials balance for inadvertently produced PCBs. Report to U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
18. Environmental Protection Agency (1984) 40 CFR Part 761, Polychlorinated biphenyls (PCBs): Manufacturing, processing, distribution in commerce and use prohibitions; response to individual and class petitions for exemptions; exclusions, exemptions and authorization, final rule. Fed. Reg. 49: 28154-28209.
19. De Kok A. (1983) GC and LC determination of polyhalogenated aromatics and phenylurea herbicides in environmental samples. Doctor's disputats, Vrije Universitet, Amsterdam.
20. Cone J.E. (1986) PCB risks in fires, accidents, and the printing industry: Part B-risk estimation and application to PCB fires and printing inks. In: Cancer Prevention, Strategies in the Workplace (Becker C.E. and Coye M.J., eds.) Hemisphere Publishing corporation, Washington pp. 43-58.

21. Rieper W. (1989) Manufacture of monoazo-pigments having low polychlorinated biphenyl contents. Eur. Pat. Appl., EP 319452, June 7.
22. Rastogi S.C., Sørensen L.L. and Nielsen P. (1990) Analytisk kemisk kontrol af sammensætningsoplysninger i Produktregistret: organiske opløsningsmidler i trykfarver. DMU, Afdeling for Miljøkemi, J.nr. 0-1607.
23. Storr-Hansen E. and Rastogi S.C. (1988) Polychlorinated biphenyls and heavy metal levels in recycled paper for household use. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 40: 451-456.
24. Karatsune M. and Masuda Y. (1972) PCBs in non-carbon copypaper. Environ. Health Perspect. 1: 61-62.
25. De Voogt P., Klamer J.C. and Brinkman U.A.Th. (1984) Identification of polychlorinated biphenyls in paper and paperboard using fused silica capillary gas chromatography. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 32: 45-52.
26. De Voogt P., Wells D.E., Reutergård L. and Brinkman U.A.Th. (1990) Biological activity, determination and occurrence of planar, mono- and di-ortho PCBs. Int. J. Environ. Anal. Chem. 40: 1-46.

Time in minutes

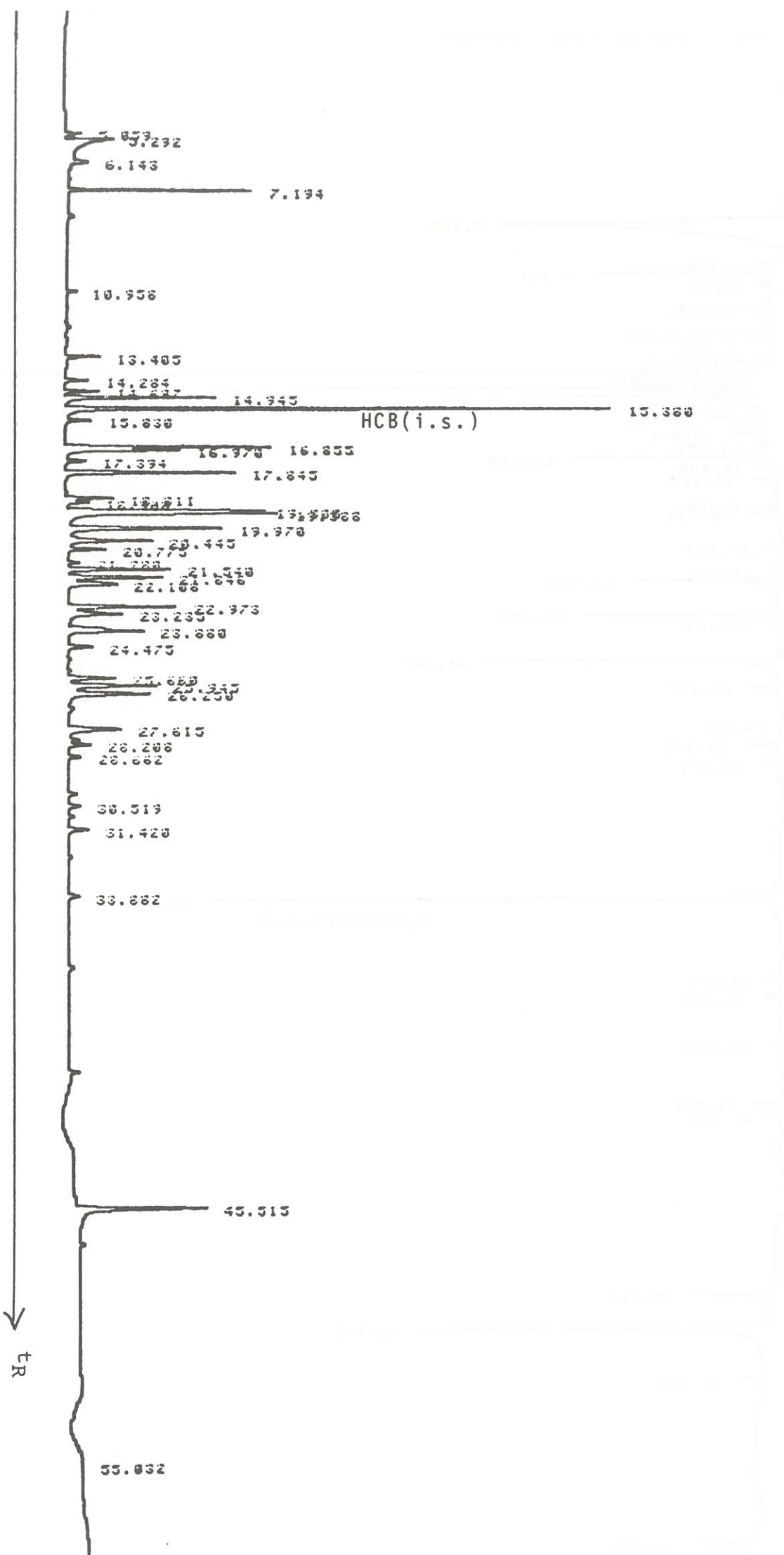


Figure 1: GC-ECD at 200ppb Arochlor 1242

30 START

Time in minutes

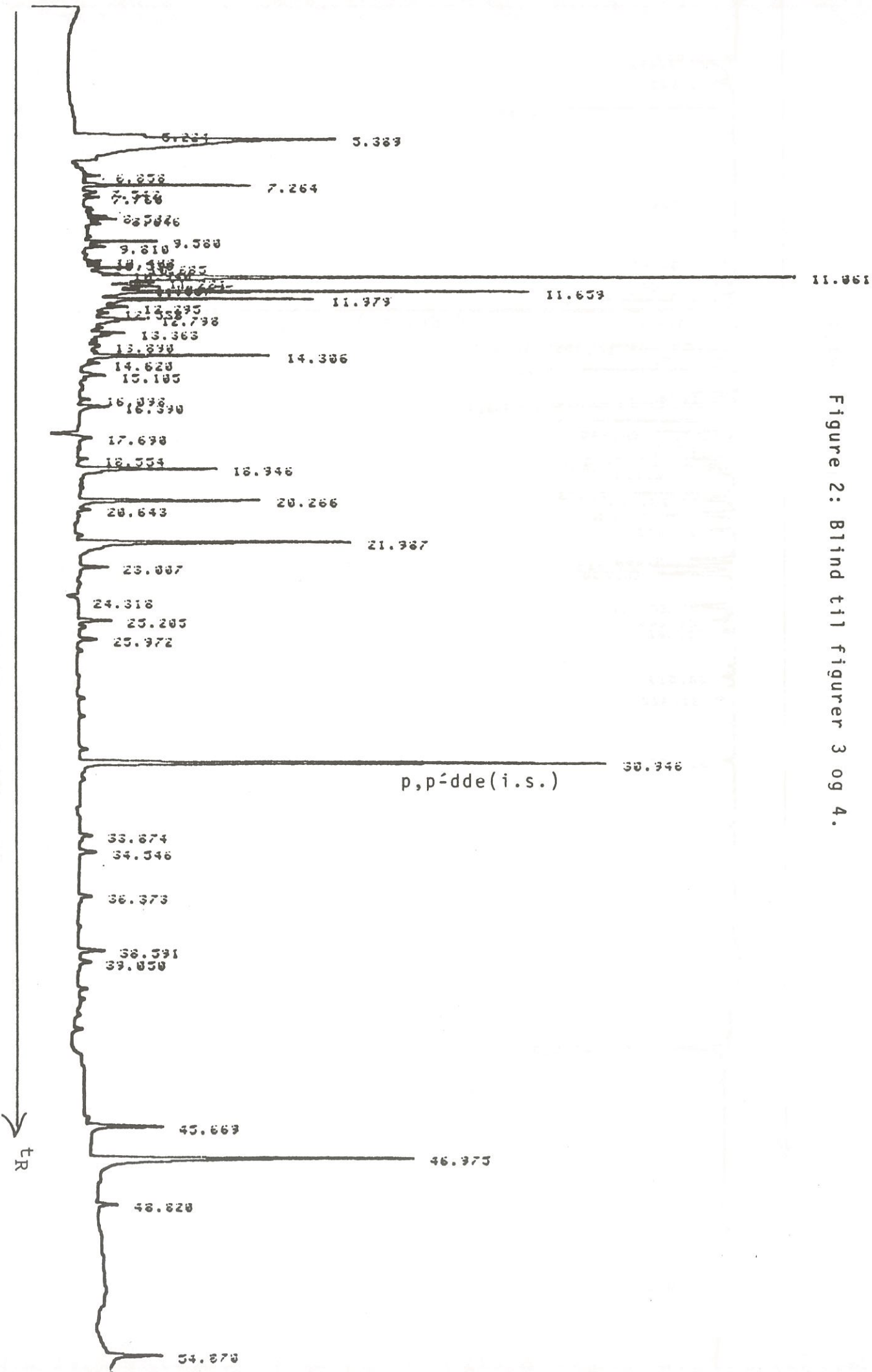


Figure 2: B1nd t11 figurer 3 og 4.

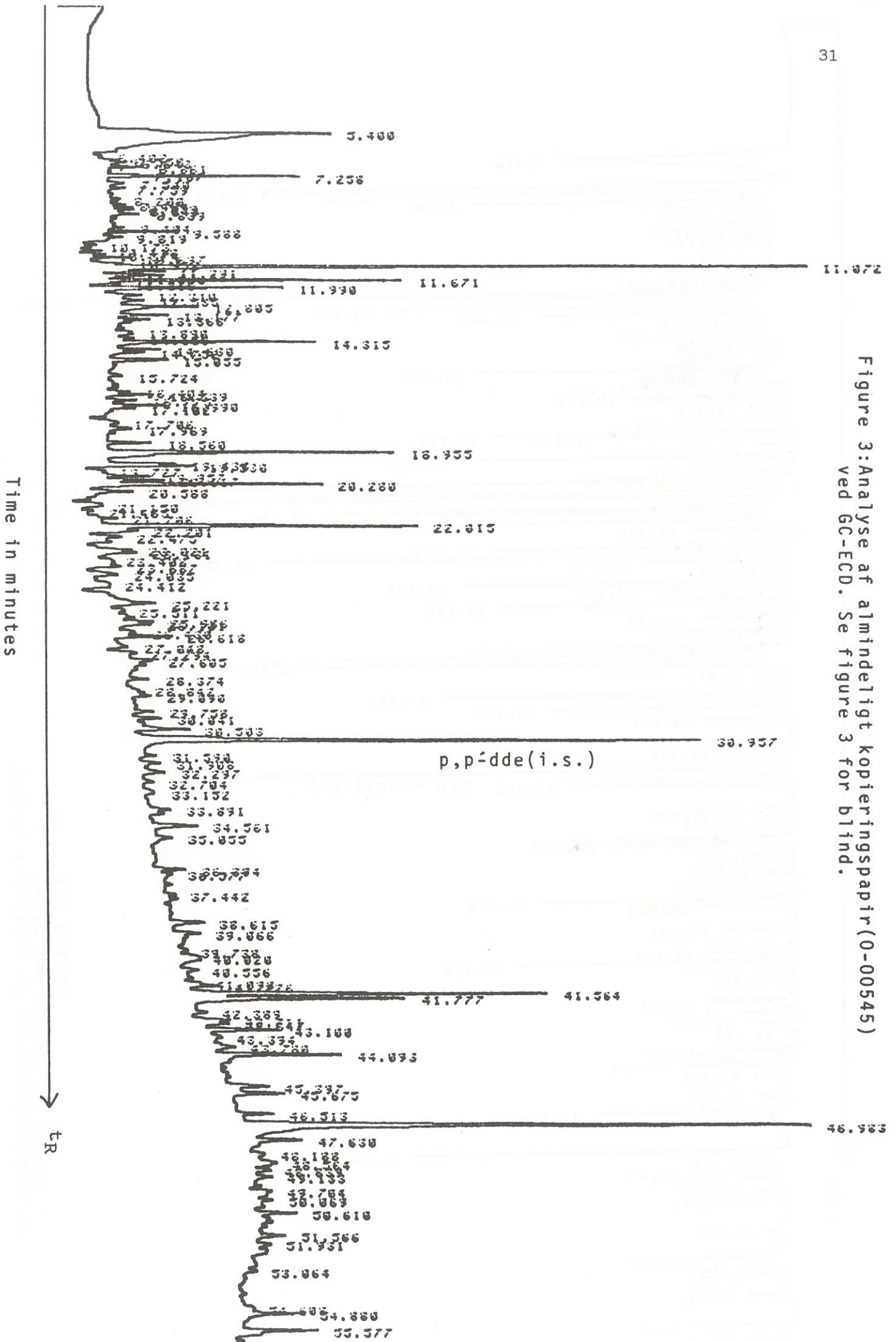


Figure 3:Analyse af almindeligt kopieringspapir(0-00545) ved GC-ECD. Se figure 3 for blnd.

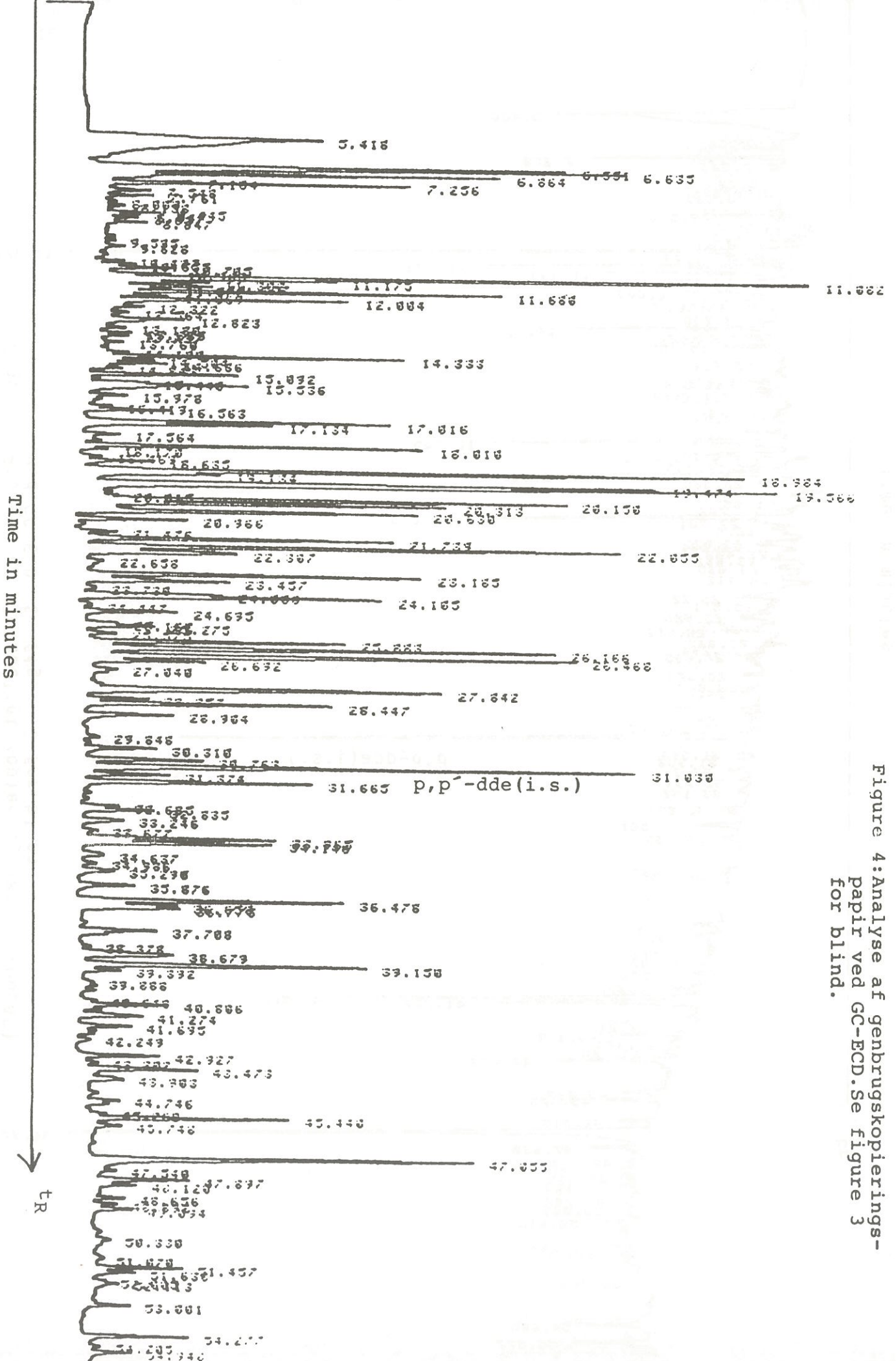


Figure 4:Analyse af genbrugskopierings-papir ved GC-ECD.Se figure 3 for blind.

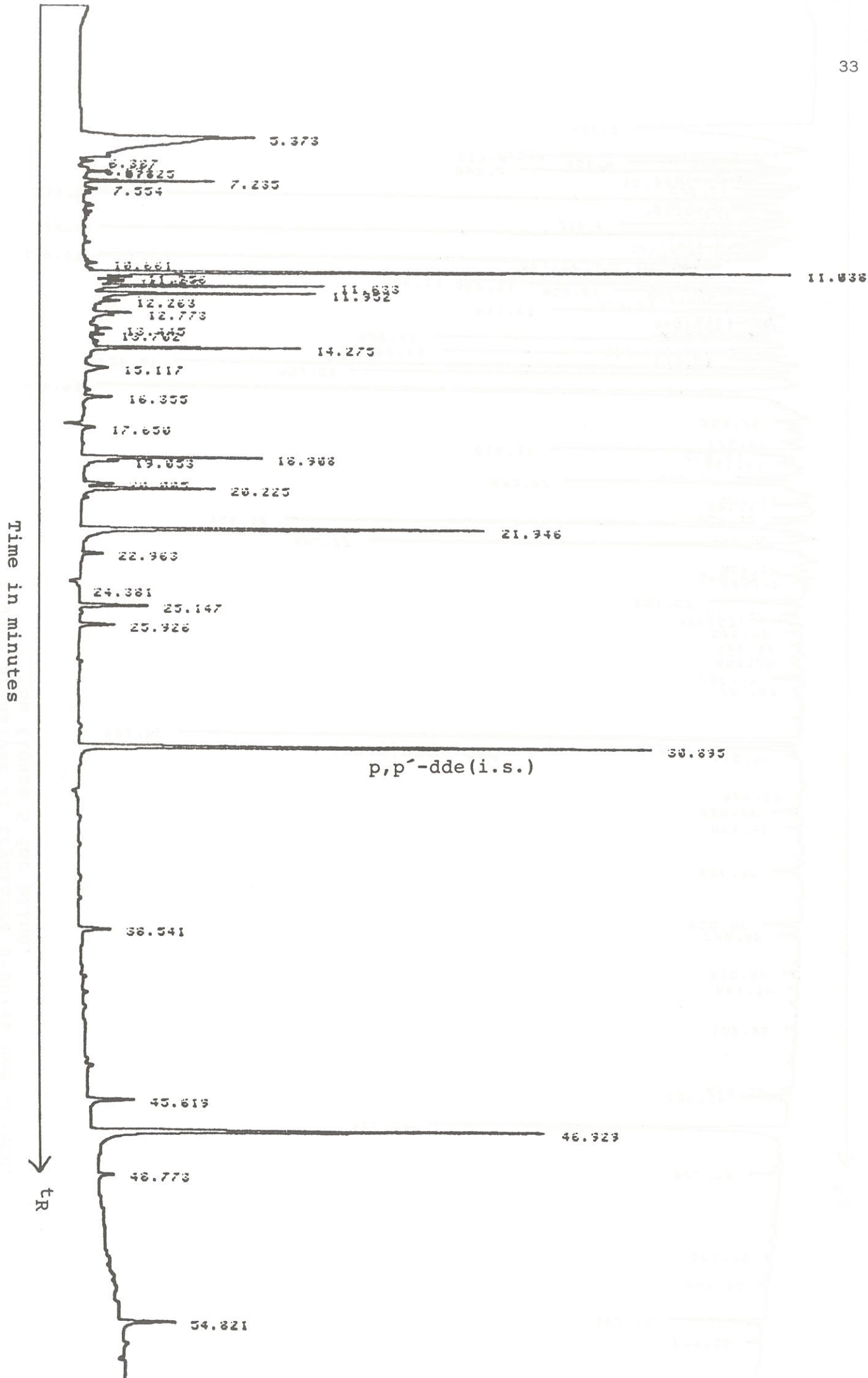


Figure 5: Blind t11 figure 6.

Time in minutes

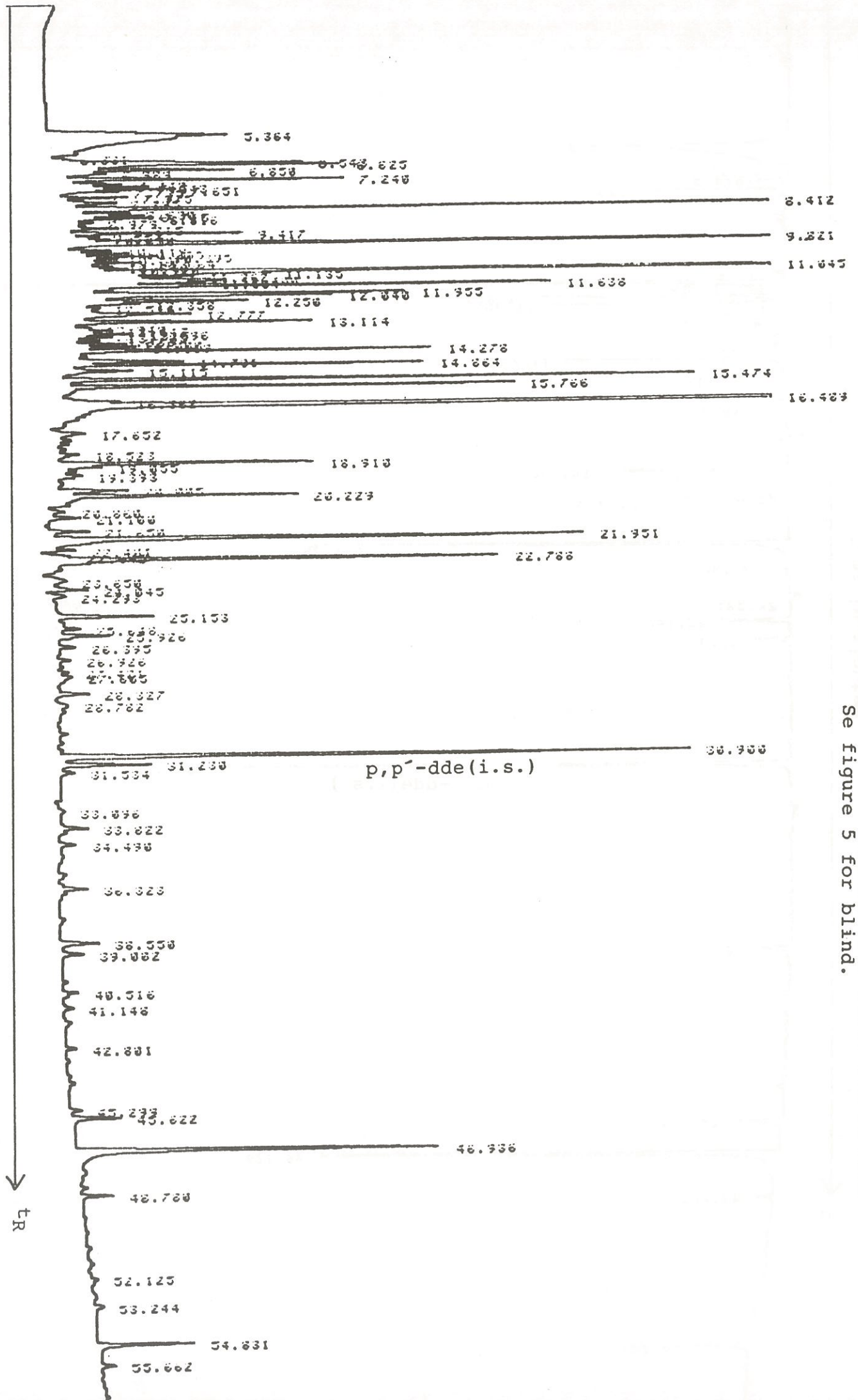


Figure 6: Analyse af trykfarve 0-00746 ved GC-ECD. Se figure 5 for blind.

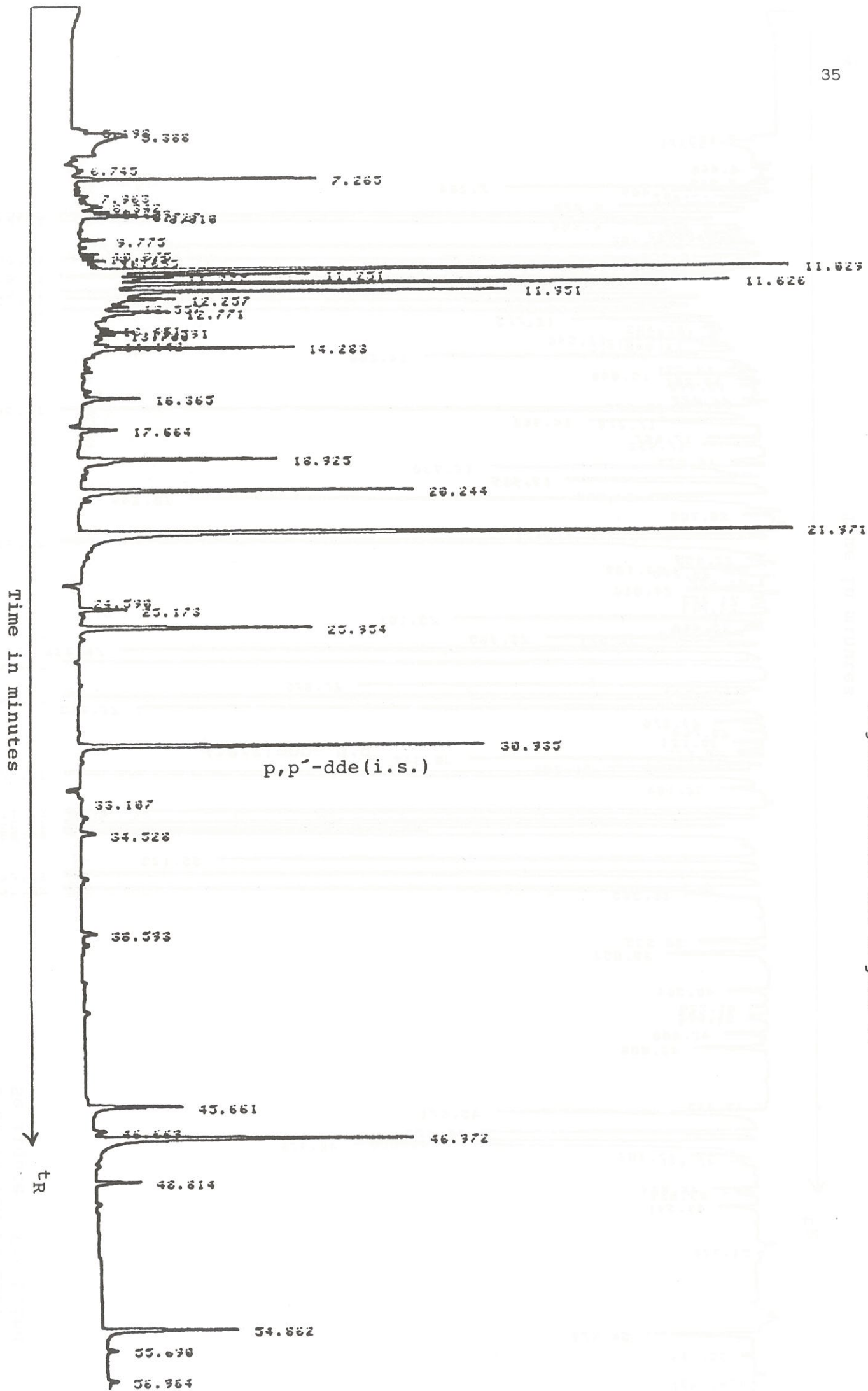


Figure 7: Blind til figure 8.

Time in minutes

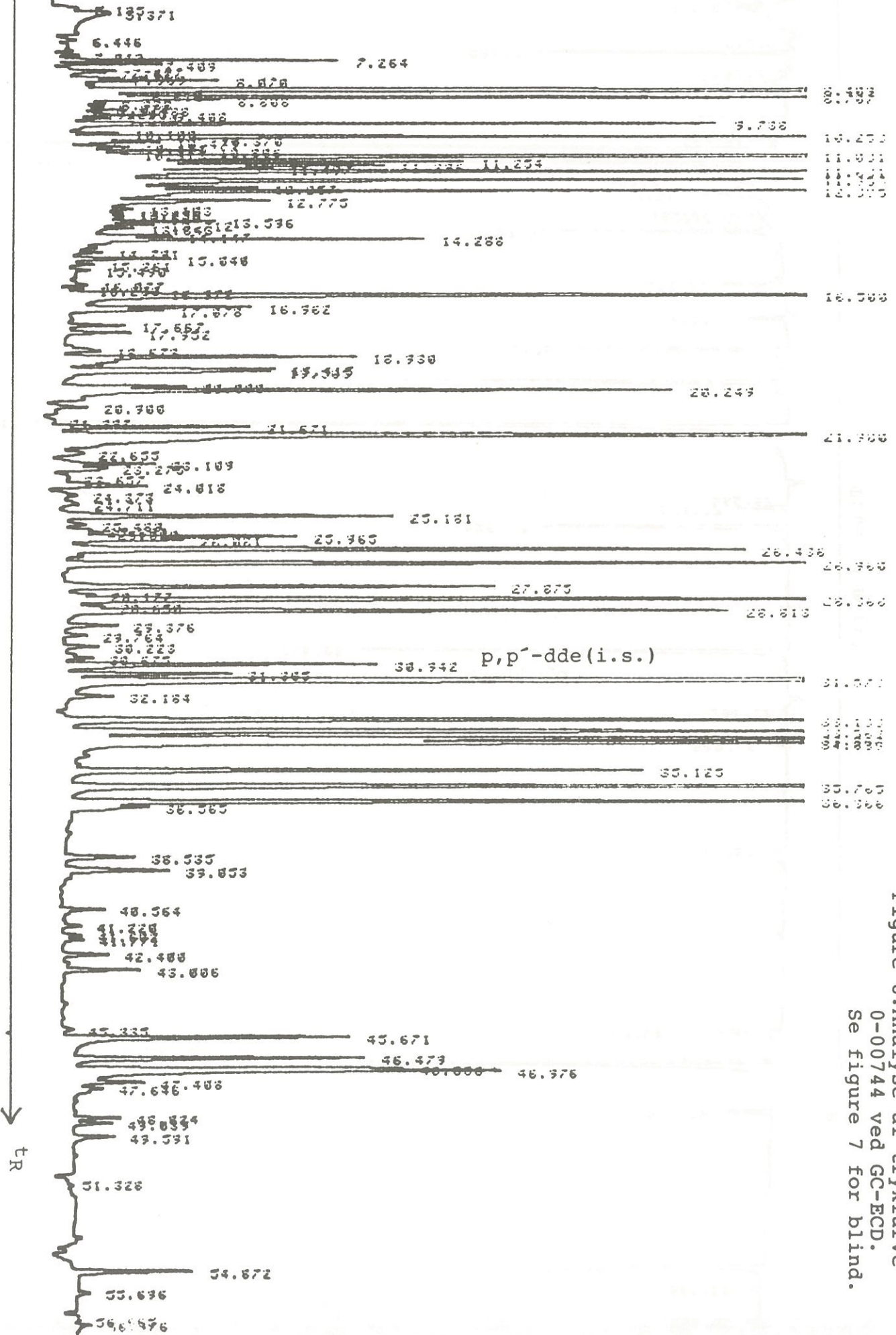


Figure 8: Analyse af trykfarve
 0-00744 ved GC-ECD.
 Se figure 7 for blind.

Time in minutes

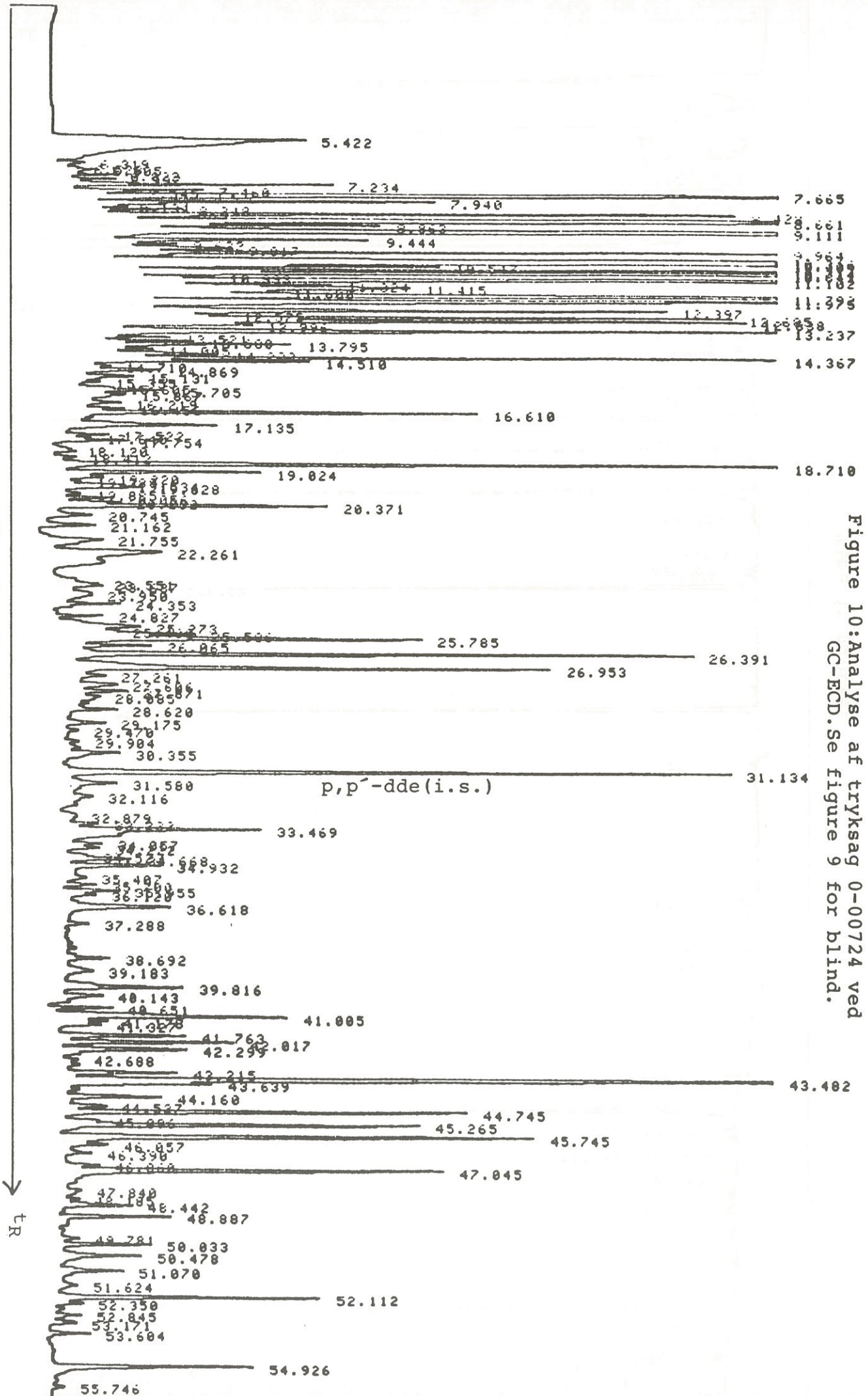


Figure 10: Analyse af tryksag 0-00724 ved GC-ECD. Se figure 9 for blind.

Figure 11: GC-ECD at 200 ppb Arochlor 1254.

Time in minutes

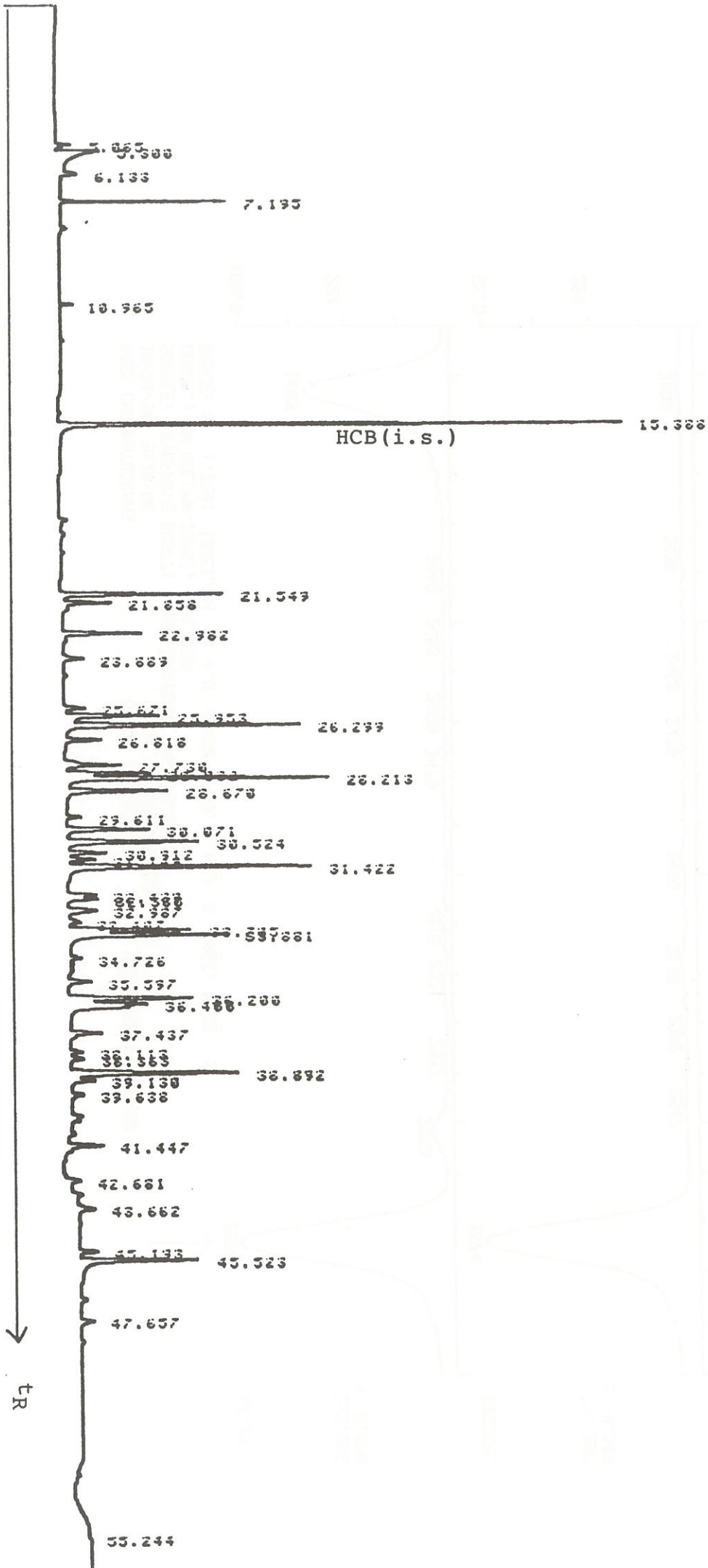


Figure 12: Selektiv ionmonitoring af dichlorbiphenyler ved GC-MS.
 Prøve nr. 0-00771.

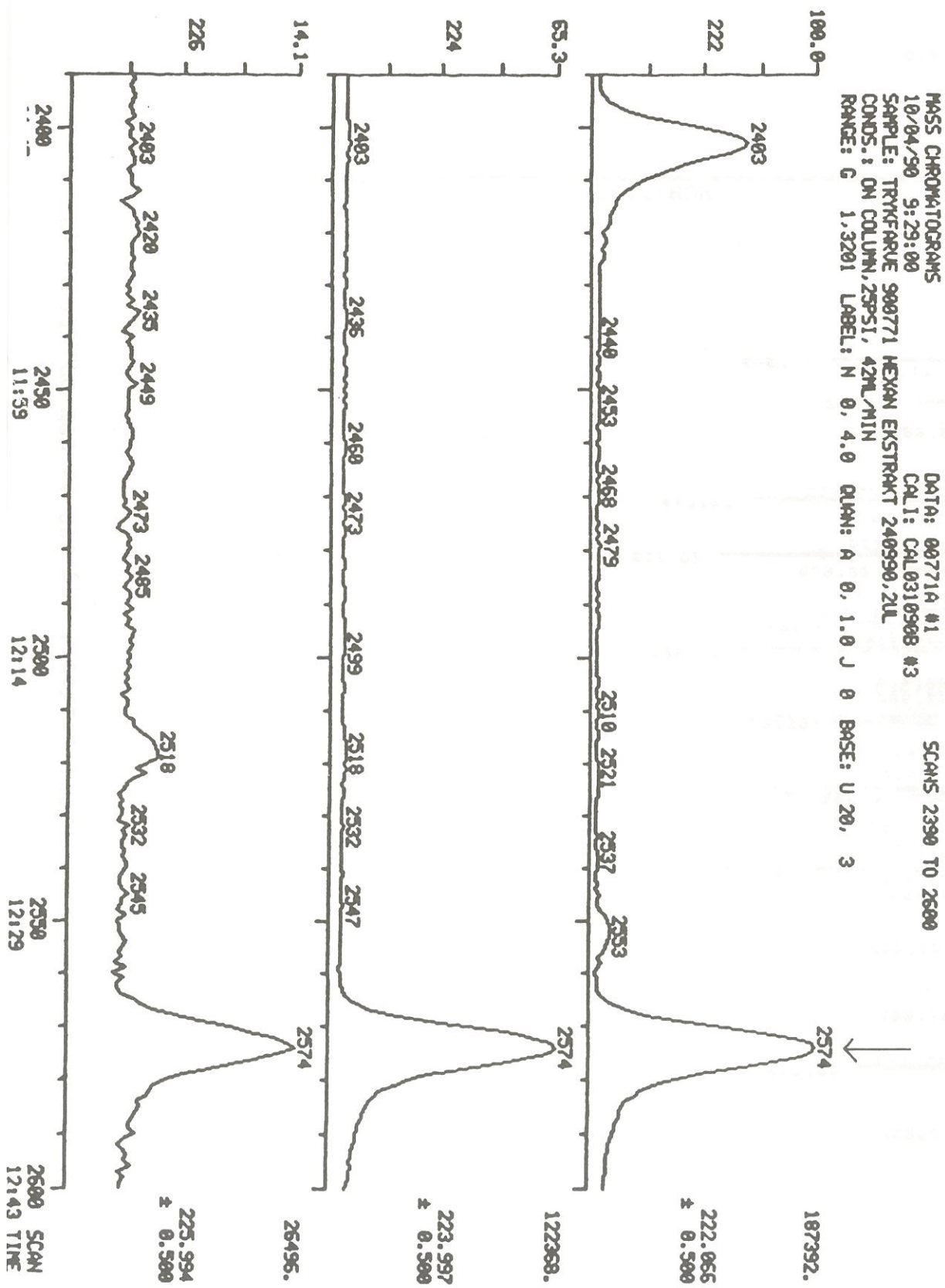


Figure 13: Selektiv ionmonitorering af tetrachlorbiphenyler ved GC-MS.
Prøve nr. 0-00750

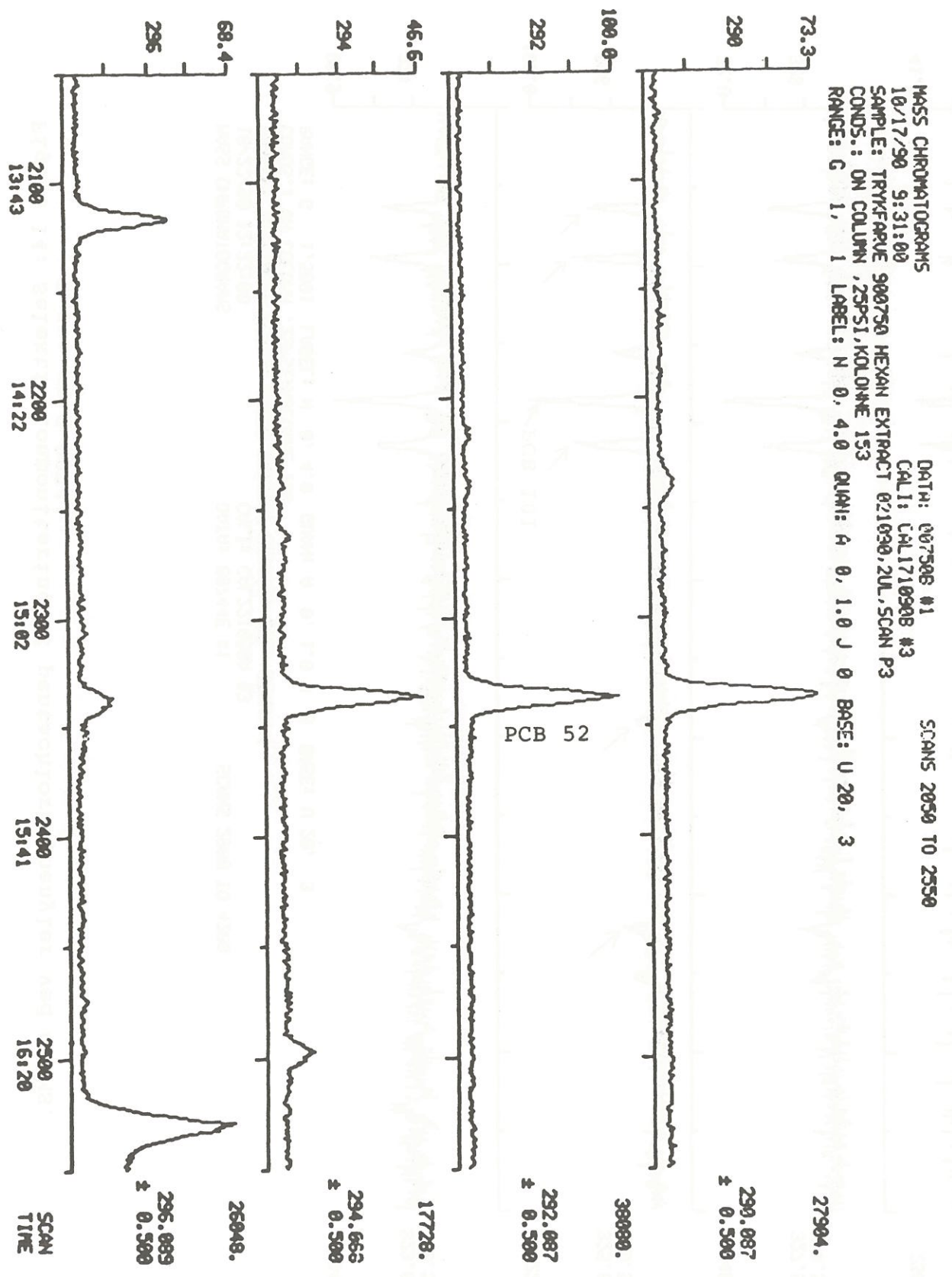


Figure 14: Selektiv ionmonitoring af pentachlorbiphenyler ved GC-MS.
 Prøve nr. 0-00744.

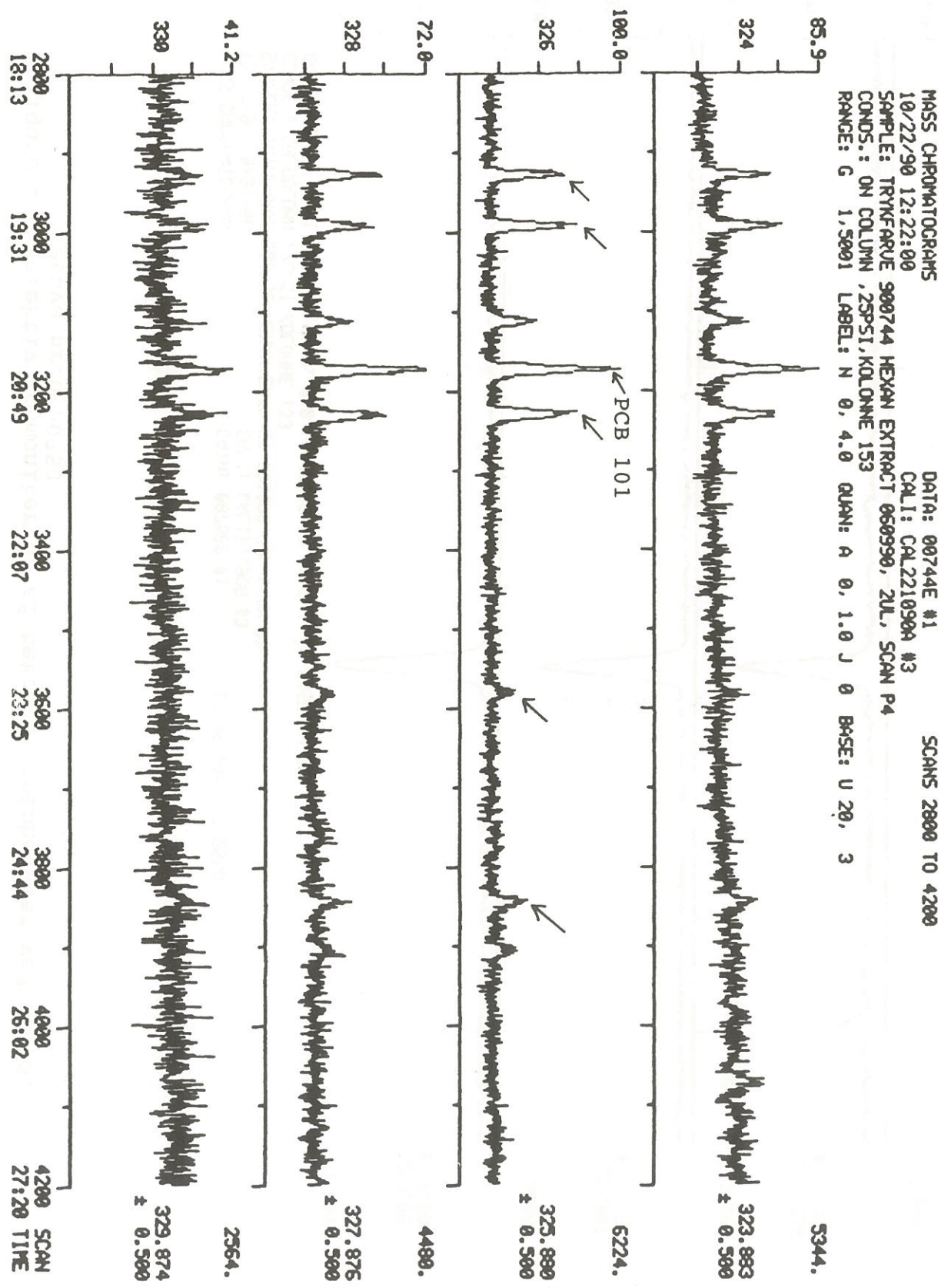
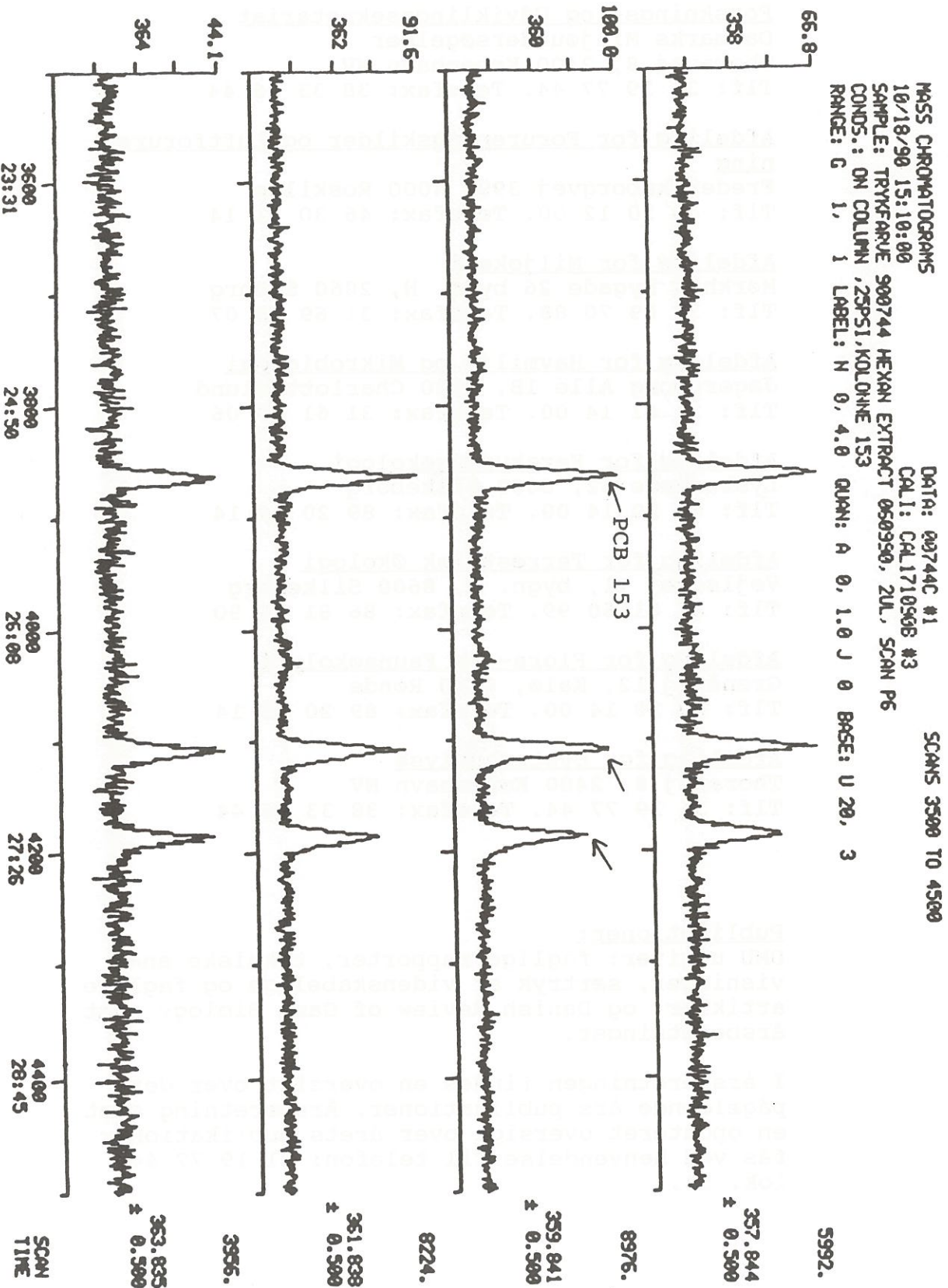


Figure 15: Selektiv ionmonitoring af hexachlorbiphenyler ved GC-MS.
 Prøve nr. 0-00744.



Danmarks Miljøundersøgelser (DMU)DirektionenSekretariat

Forsknings- og Udviklingssekretariat
Danmarks Miljøundersøgelser
Thoravej 8, 2400 København NV
Tlf: 31 19 77 44. Telefax: 38 33 26 44

Afdeling for Forureningskilder og Luftforurening
Frederiksborgvej 399, 4000 Roskilde
Tlf: 46 30 12 00. Telefax: 46 30 11 14

Afdeling for Miljøkemi
Mørkhøj Bygade 26 bygn. H, 2860 Søborg
Tlf: 31 69 70 88. Telefax: 31 69 88 07

Afdeling for Havmiljø og Mikrobiologi
Jægersborg Allé 1B, 2920 Charlottenlund
Tlf: 31 61 14 00. Telefax: 31 61 09 06

Afdeling for Ferskvandsøkologi
Lysbrogade 52, 8600 Silkeborg
Tlf: 89 20 14 00. Telefax: 89 20 14 14

Afdeling for Terrestrisk Økologi
Vejlsøvej 11, bygn. J, 8600 Silkeborg
Tlf: 86 81 60 99. Telefax: 86 81 49 90

Afdeling for Flora- og Faunaøkologi
Grenåvej 12, Kalø, 8410 Rønne
Tlf: 89 20 14 00. Telefax: 89 20 15 14

Afdeling for Systemanalyse
Thoravej 8, 2400 København NV
Tlf: 31 19 77 44. Telefax: 38 33 26 44

Publikationer:

DMU udgiver: faglige rapporter, tekniske anvisninger, særtryk af videnskabelige og faglige artikler, og Danish Review of Game Biology samt årsberetninger.

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer. Årsberetning samt en opdateret oversigt over årets publikationer fås ved henvendelse til telefon: 31 19 77 44, lok. 54.