Aalborg Universitet

Forsøg med metode til hurtig analyse af PCB i bygningsmaterialer

Muff, Jens; Jensen, Carina Vestergaard; Søgaard, Erik Gydesen

Published in:
Dansk Kemi

Publication date:
2014

Document Version
Også kaldet Forlagets PDF

Link to publication from Aalborg University

Citation for published version (APA):
Muff, J., Jensen, C. V., & Søgaard, E. G. (2014). Forsøg med metode til hurtig analyse af PCB i bygningsmaterialer. *Dansk Kemi*, *95*(4), 11-13.

General rights
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal -

Take down policy
If you believe that this document breaches copyright please contact us at vbn@aub.aau.dk providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from vbn.aau.dk on: April 23, 2024

Forsøg med metode til hurtig analyse af PCB i bygnings-materialer

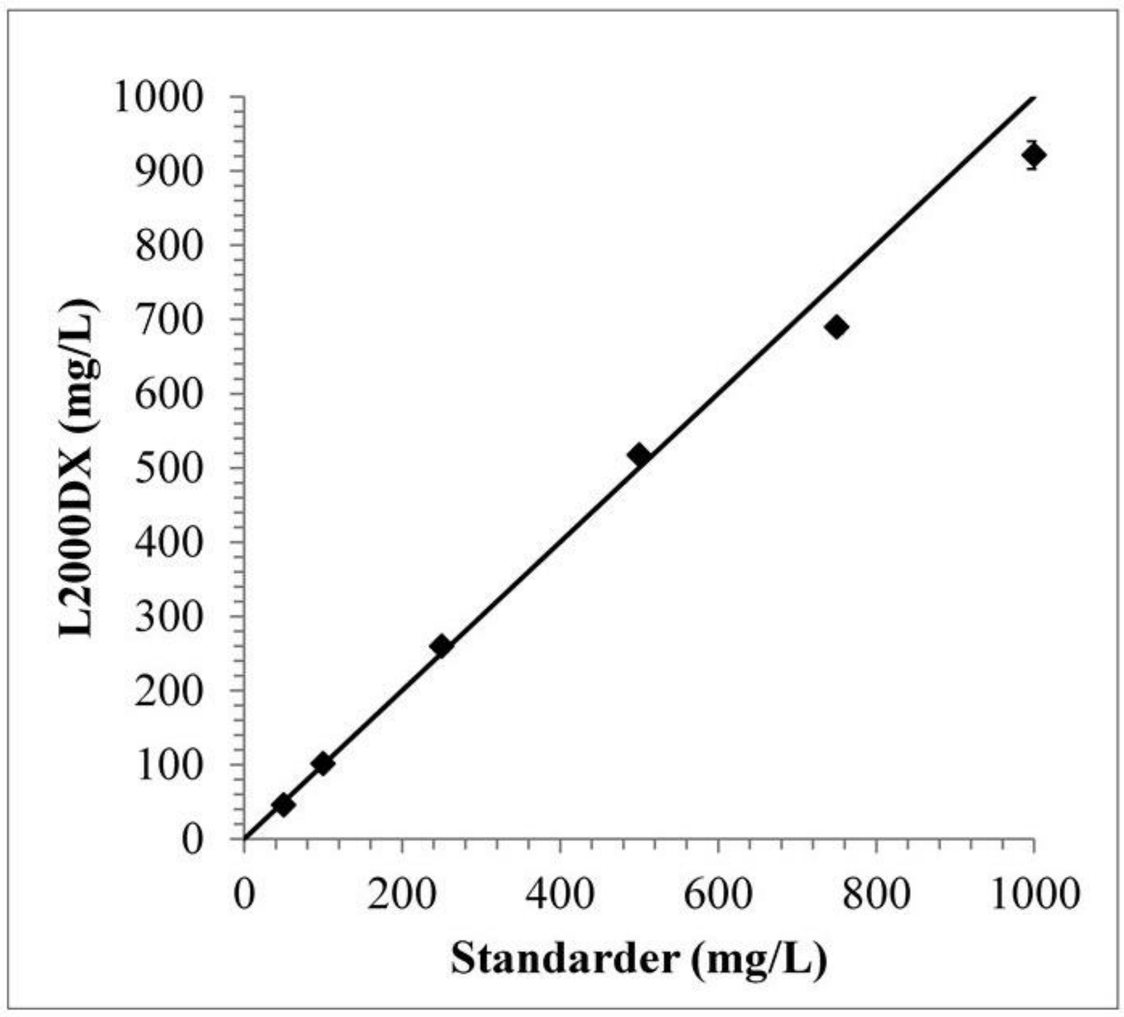
Analyse af PCB kan være en langsommelig proces i forhold til ønsket om hurtigt at kunne tage beslutninger ved renoverings- og kildesporingsprojekter. Derfor er potentialet i en on-site hurtig metode til analyse af PCB stort, og i den forbindelse er anvendeligheden af L2000DX testkittet til analyse af PCB blevet undersøgt.

Af Jens Muff, Carina Vestergaard Jensen og Erik Gydesen Søgaard, Aalborg Universitet

Polyklorerede biphenyler (PCB) er en fællesbetegnelse for en organisk stofgruppe, der omfatter 210 PCB kongenere. I dag er de lige så berygtede, som de tidligere var berømte for deres kemiske og fysiske egenskaber: kemisk og termisk stabilitet, ikke-blandbare med vand, høj viskositet, lavt damptryk og dermed lav brandbarhed. Disse egenskaber medførte, at PCB blev brugt som isolator i kapacitorer og transformere, til coatning, som flammehæmmer, som blødgører i fuger, maling m.m. Pga. stofgruppens uheldige toksikologiske og økotoksikologiske egenskaber blev brug af PCB forbudt i Danmark i 1977, og PCB er i dag på listen over POP'er (Persistente organiske forureningsforbindelser) og således omfattet af Stockholmkonventionen.

Udfordring

Ved bygninger opført inden 1977 er risikoen for, at der er blevet anvendt PCB-holdigt materiale stor. Derfor har myndighederne over hele landet stort fokus på at screene relevant bygningsmasse, så problemets omfang kan klarlægges og renoveringstiltag igangsættes, så sundhedsrisici ved længerevarende ophold i de pågældende bygninger minimeres. Som supplement til luftprø- ▶



Figur 1. Koncentrationen af PCB givet af L2000DX ift. kendte standarder. Diagonalen er indsat til sammenligning.

ver udtages prøver af forskellige bygningsmaterialer som fuger og maling, som sendes til kemisk analyse. Analyse af PCB er en længerevarende proces, og den hurtigste responstid er typisk op til to døgn. I denne periode kan renoveringsprocessen ligge stille, og derfor er potentialet i en on-site hurtig metode til bestemmelse af PCB stort. Dette fik os til i et samarbejde med Dansk Miljørådgivning (DMR) og Region Syddanmark at undersøge anvendeligheden af L2000DX testkittet fra firmaet Dexsil, der har sin anvendelse til kvantificering af klorerede organiske stoffer i jord, vand, olie og aftørringsprøver (Wipe-tests). L2000DX har siden 1989 været brugt til analyse af PCB i transformerolie, og de andre metoder er kommet til senere. Udgangspunktet var, at den amerikanske miljøstyrelse EPA i to undersøgelser tidligere har testet L2000DX og L2000 (en ældre udgave af testkittet), dog med andre formål for øje. Ved analyse af PCB i jord blev konklusionen, at L2000 i forhold til akkrediterede analyser nok var nogenlunde præcis, men dog konsistent biased med falsk positive resultater. Ingen falsk negative resultater blev fundet. Ved analyse af olie var metoden bedre, og en samlet vurdering var, at metoden var simpel og med nogen brugbarhed i forhold til hurtig beslutningstagning i miljøspørgsmål. Denne konklusion efterlader stadig et åbent spørgsmål om metodens anvendelighed overfor bygningsmaterialer og derfor denne metodeafprøvning.

Analyseprincip

L2000DX er bygget op omkring en elektrokemisk metode og benytter en klorid selektiv elektrode til at kvantificere mængden af klorid i en prøve. Første trin i analysen er ekstraktion af klorholdige organiske stoffer fra prøven over i en organisk fase, efterfulgt af reduktion af organisk bundet klor til uorganisk klorid. Til sidst justeres pH med en vandig opløsning, hvorved klorid overføres til vandfasen. Faserne separeres, og koncentrationen af klorid bestemmes vha. den kalibrerede elektrode. Alt efter hvilken type prøve, der skal analyseres, er der variationer i det indledende ekstraktionstrin. Indledningsvis ønskede vi at undersøge Wipe-testkittet, og her er ekstraktionsmidlet iso-oktan. Ved Wipe-testkittet bruges gaze, der først er dyppet i hexan, til at aftørre et specifikt overfladeareal. Hexan fordampes og opsamlet PCB ekstraheres. Som reduktionsmiddel bruges metallisk natrium, der stripper klor af den organiske forbindelse, og omdanner det til klorid.

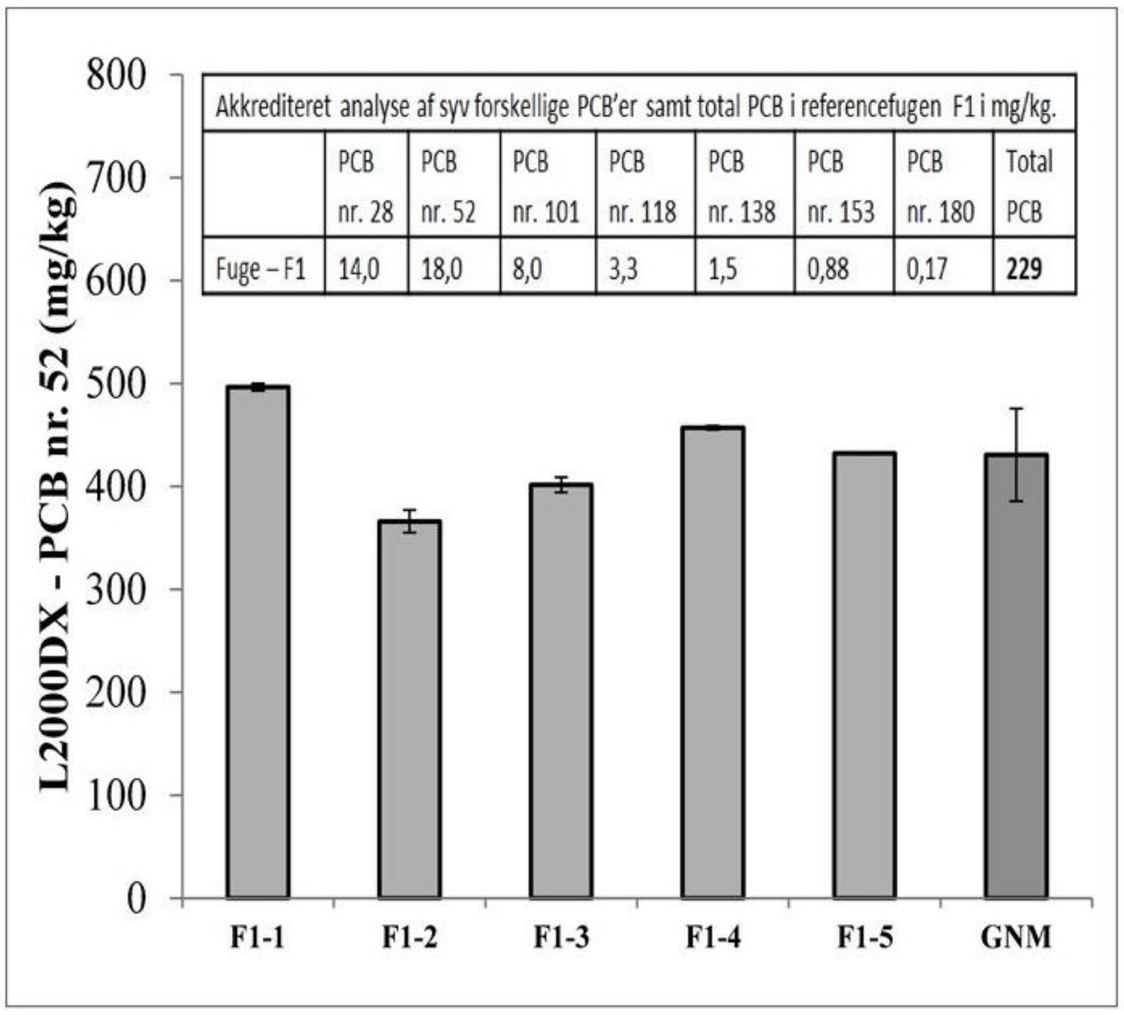
Resultater

Effektiv stripning af klor fra organiske stoffer er essentiel for at metoden kan benyttes. Dette oxidationstrin blev undersøgt ved at dosere kendte mængder af en bestemt PCB (PCB nr. 52) direkte ned i iso-octan og derefter gennemføre analysen. Genfindingen var acceptabel, dog bedst ved koncentrationer op til 500 ppm, hvorefter kalibreringskurven bøjede af (figur 1).

En større udfordring er at sikre en effektivt indledende ekstraktion af PCB fra forskellige typer af bygningsmateriale. Her blev Wipe-testmetoden uden brug af gaze undersøgt overfor fuger, maling, fodpaneler og beton.

Fuger

Størst fokus blev rettet mod fuger. Til forsøgene blev der indledningsvist anvendt en referencefuge, der var analyseret ved et akkrediteret laboratorium med metoden OT130. Herved blev indholdet af syv specifikke PCB'er og total PCB bestemt. For at vurdere reproducerbarheden af L2000DX, blev der analyseret fem stykker af referencefugen. Som led i opsætning af L2000DX vælges hvilken specifik PCB-forbindelse resultatet skal angives som. Den gennemsnitlige koncentration af PCB, målt som PCB nr. 52 med L2000DX, afveg fra total PCB angivet ved den akkrediterede analyse (figur 2). PCB nr. 52 blev valgt, da koncentrationen af denne specifikke PCB var højest i fugen.



Akkrediteret analyse af syv forskellige PCB'er samt total PCB i referencefugen F1 i mg/kg.								
	PCB nr. 28	PCB nr. 52	PCB nr. 101	PCB nr. 118	PCB nr. 138	PCB nr. 153	PCB nr. 180	Total PCB
Fuge – F1	14,0	18,0	8,0	3,3	1,5	0,88	0,17	**229**

Figur 2. Koncentrationen af PCB i fem prøver af den samme fuge målt med L2000DX ift. Total PCB.

Afvigelsen kan skyldes, at L2000DX kan opfatte andre kilder til klor i fugen, hvilket medfører en angivet højere koncentration af PCB. Analyserne af de fem stykker fuge viste en intern procentvis spredning på 10%, som vurderes som værende acceptabel, prøvens potentielle inhomogenitet taget i betragtning. Ekstraktionen fra denne type af matrice er således anvendelig.

L2000DX blev også holdt op i mod 5 forskellige typer af fuge, indsamlet i forbindelse med kildesporing af PCB. Ved analyse med L2000DX blev metoden sat op til at angive PCB-koncentrationen af den PCB konjuger, der var fundet i højest koncentration i den specifikke fuge. Resultatet af analyserne ses i tabel 1. Afvigelserne er store, men eksemplet viser, at der også kan sættes spørgsmålstegn ved resultaterne fremkommet ved akkrediteret analyse – det er tvivlsomt om 36% af Fuge 3 består af PCB.

		L2000DX		Total PCB (akkrediteret)
		PCB	[mg/kg]	[mg/kg]
Fuge 2		Nr. 101	4354	1120
Fuge 3		Nr. 153	HIGH	359900
Fuge 4		Nr. 138	204	6,1
Fuge 5		Nr. 138	514	28
Fuge 6		Nr. 118	HIGH	142

Tabel 1. Koncentrationen af PCB i fem forskellige typer af fuge målt med L2000DX og sammenlignet med Total PCB. Ved angivelsen HIGH overstiger koncentrationen af klorid kalibreringsintervallet for L2000DX.

For at vurdere muligheden for falsk positive resultater med L2000DX blev to af producenterne angivet PCB-fri fuger af typen Dana Lim – MS byggefuge 527 og Alfix M-Silicon - analyseret. I begge fuger gav L2000DX kvantificerbare PCB-resultater, henholdsvis 89 og 19 mg/kg, som på basis af producenternes oplysninger må betegnes som falsk positive.

Maling, plastikpaneler og beton

L2000DX blev også testet på maling, og her var overensstemmelsen mellem metoden og akkrediteret analyse fin. L2000DX gav 12,1 mg/kg af PCB nr. 138, mens akkrediteret analyse gav PCB total på 12,0 mg/kg. En stor overestimering blev fundet ved analyse af paneler i plast, hvor L2000DX gav 2724 mg/kg PCB, mens laboratoriet gav 85 mg/kg for PCB total. Det viste sig, at panelet bestod af PVC-plast, der således i sig selv er en kilde til klor og vurderes skyld i overestimeringen. At L2000DX ikke egner sig til PVC blev eftervist ved analyse udført på almindelig PCB-fri haveslange. Analysen gav stort positivt udslag. Det blev også forsøgt at bruge metoden til analyse af PCB-forurenet beton. Det gav dog meget varierende resultater, til dels pga. meget inhomogen fordeling af PCB i beton og "falske" klorkilder fra tilsatte eller indtrængende kloridsalte.

Andre falsk positive kilder til klor

Analyseprincippet i L2000DX er, som resultaterne indikerer, i høj grad ikke-selektivt, og derfor var det interessant at undersøge, hvorvidt klorparaffiner også vil kunne give et udslag. PCB blev i udpræget grad substitueret med netop klorparaffiner i bygningsmaterialer efter 1977. En 50 mg/L klorparaffin standard blev med L2000DX analyseret til at indeholde 50,1 mg/L, så L2000DX er ikke i stand til at skelne mellem PCB og klorparaffiner i en prøve.

Perspektiv

L2000DX er en nem og forholdsvis hurtig analysemetode at anvende. Alle reagenser er forsvarligt indpakket i ampuller, kan tilsættes uden større risiko for kontakt, og samlet analysetid er under en halv time. L2000DX er effektiv til at analysere totalt klorindhold i en given prøve, men ift. specifik analyse af PCB er der i bygningsmaterialer flere andre mulige kilder til klor, der vil give falske positive udslag. Dog er der ikke i vores eller andre undersøgelser observeret falsk negative resultater og set ud fra et forsigtighedsprincip kan dette måske alligevel åbne for mulige anvendelser af metoden inden for PCB-screening af bygningsmasse. PCB fagleder Carsten Bach Riis fra Dansk Miljørådgivning siger om perspektivet i metoden:

- L2000DX kan umiddelbart anvendes som en hurtig on-site indikatortest for indhold af klorholdige stoffer som bl.a. PCB i bygningsmaterialer. En anvendelse af L2000DX er begrænset af dets unøjagtighed og en analysepris på ca. 200 kr pr. analyse. Enhedsprisen er umiddelbart dyr sammenholdt med det kvantitative analyseresultat. Det ville naturligvis være optimalt med et on-site testkit, hvor PCB kan kvantificeres på stedet hurtigt og præcist til fordelagtige priser, men disse ønskekriterier kan ikke realiseres med L2000DX.

Carsten Bach Riis er enig i, at baseret på et forsigtighedsprincip kan aktører i eksempelvis byggebranchen selv stå for PCB analyser på L2000DX. Det er dog vores vurdering at analysemetoden trods alt er så omstændelig, at det forudsætter introduktion og omhyggelighed at gennemføre et korrekt analyseforløb. Metodikken kan indgå i en screening af bygningsdele, hvor materialer "frikendes" for indhold af klor og dermed PCB, hvilket bør suppleres med akkrediterede PCB-analyser. Indkøb af L2000DX-udstyr har et omkostningsniveau på ca. 40.000 kr. ekskl. moms, men vil kunne håndteres på byggepladsen uden rekvisition af eksterne miljørådgivere, hvilket kan være en kosteffektiv tilgang i den indledende screening af bygningsdele. Såfremt der påvises indhold af PCB vil det derimod erfaringsmæssigt være økonomisk fordelagtig at få bistand til kildesporing, dokumentation og et optimalt design af prøvetagningsomfanget.

E-mail
Jens Muff:
jm@bio.au.dk