

Är dagens analysmetoder tillräckligt noggranna för att bestämma låga halter av PCB?

Fil. Mag. Håkan Schulz och Doc. Swaraj Paul, PP Polymer AB, Box 191, 162 12 VÄLLINGBY
e-mail: info@pppolymer.se

Sammanfattning

Nej den analysmetod som är godkänd av Naturvårdsverket är inte tillräckligt noggrann för att bestämma PCB-förekomst ned till 500ppm som är bransch rekommendationen för att sanera fogmassor.

Det finns nu en ny analysmetod som svarar mot kravet och kan mäta PCB-förekomst ned till 500ppm. Detta är viktigt så att fastighetsägaren fattar "rätt" beslut och att fastigheter som kartläggs verkligen blir PCB-fria.

Inledning

Polyklorerade bifenyler (PCB) användes flitigt under slutet av 1950- till mitten av 1970-talet. Framst på grund av att PCB är ytterligt kemiskt stabil och elektriskt isolerande. Tekniska PCB produkter var t.ex. Aroclor, Clophen och Phenoclor. Dessa produkter användes bl.a. som mjukgörare i polysulfidbaserade fogmassor och kitt, som flamskydd i emulsionsfärger till fabriksmålade lättviktsplattor för innertak och som elektrisk isolering i små kapacitorer i lampor.

Tyvärr är det dock så att PCB har en rad negativa biologiska effekter, som allt mer hamnat i fokus under senare tid. Vissa former av PCB, är särskilt toxiska. De är strukturellt närbesläktade molekyler till dioxin som är den mest giftiga typen av kemiska föreningar vi känner till. Dessutom innehåller tekniskt framställd PCB klorerade dibensofuraner, d.v.s. just dioxiner. PCB bryts ned långsamt i naturen och har därför med tiden fått en vid spridning. Eftersom denna typen av föreningar är fettlösliga och anrikas uppåt i näringskedjorna utgör de ett allvarligt hot mot både människor och djur.

PCB har återfunnits i en rad olika typer av miljöprover, samt i bröstmjölken hos nyblivna mödrar. Ett klart samband mellan relativt måttlig exponering för PCB och inlärningsstörningar hos barn har kunnat ses.

Bl.a. på grund av detta har användning av PCB varit förbjuden sedan 1970-talet, men stora volymer finns dock fortfarande kvar i t.ex. fogmassor mellan betongelement i äldre bebyggelse, främst i hus som byggdes under tidsperioden 1956-1972¹⁾. Enligt branschrekommendationer skall därför fogmassor med PCB-halter över 500 mg/kg (500 ppm) saneras före årsskiftet 2002-2003.

Kemisk analys av PCB

Konventionella metoder för att bestämma PCB i olika polymera material som t.ex. fogmassor bygger på att PCB först lakas ut - extraheras med en viss kombination av organiska lösningsmedel¹⁾. För kvantitativ analys används därefter gaskromatografi (GC). Denna typen av metodik förutsätter att all PCB kan extraheras oberoende av vilken typ av polymert material det är frågan om. Dessutom baseras extraktionsmetoderna på att de lösningsmedel

som används för att extrahera PCB, löser ut PCB fullständigt från fogmassor och även sväller fogmassan väl. Detta fungerar bra när fogmassan är färsk, men eftersom de flesta av de fogmassor som finns idag är väl åldrade och förnätade, är det nästan omöjligt att laka ut all PCB. Analysresultatet blir missvisande och ger en falsk bild av att PCB-halten är lägre än vad som egentligen är fallet. Vidare har analysmetoden en mätosäkerhet på $\pm 30\%$.

Vid den kvantitativa GC analysen erhålls en kurva med toppar där varje form av PCB representeras av en topp. Om GC analysen inte är tillräckligt effektiv och skiljer mellan PCB och andra ointressanta föreningar som förekommer i provet kan störande föreningar döljas under PCB-topparna, vilket kan ge falskt förhöjda värden. PCB finns i ett stort antal olika former (teoretiskt 209 kongener). Med denna metod haltbestäms dock endast 7 stycken kongener. För att få en uppskattning av den totala halten används därefter en omräkningsfaktor. Även detta utgör en allvarlig felkälla eftersom en rad typer av PCB inte detekteras alls och fördelningen av PCB kongener kanske inte stämmer med vad som antagits när omräkningsfaktorn tagits fram.

Ny analysmetod för att bestämma PCB i fogmassor

Mot bakgrund av dessa förhållanden har det varit angeläget att ta fram en mer pålitlig analysmetod. Med hjälp av en ny metod som vi har utvecklat själva och som brukar betecknas pyrolys/GC/MS kan säkerheten vid analys av PCB i fogmassor förbättras avsevärt. Som förkortningen antyder kan analysen indelas i tre steg: pyrolys, gas kromatografi (GC) och mass spektrometri (MS). Inledningsvis uppvärms en bit av det fasta provet kraftigt (pyrolyseras). Det fasta polymera materialet bryts ned och all PCB frigörs och förångas. Vid analys med termiskfragmentering av polymerprover är pyrolysbetingelserna mycket viktiga och kritiska för att analysmetodiken skall fungera väl. Vi har med hjälp av modellblandningar tagit fram lämpliga betingelser där vi har eliminerat störningar från andra klorföreningar, t.ex. olika klorparaffiner.

Det förgasade provet införs därefter till en gas kromatograf (GC). PCB separeras från ointressanta nedbrytningsprodukter från den polymera matrisen. Från den blandning som införts till GC:n kommer ämnena ut ett i taget, i princip i kokpunktsordning. Lättflyktiga ämnen kommer före mer högkokande fraktioner.

I det avslutande steget, mass spektrometri, identifieras de ämnen som kommer ut från GC:n. Detta sker genom att föreningarna beskjuts med elektroner så att de sönder faller i mindre elektriskt laddade delar, s.k. joner. Genom att accelerera jonfragmenten i elektriska fält är det möjligt att ta reda på hur mycket dessa väger. Varje typ av kemisk föreningar ger upphov till mycket typiska fragment i bestämda proportioner, s.k. mass spektra, som beror av den exakta molekylstrukturen. Omfattande bibliotek med mass spektra finns sammanställda.

Övervägande delen av de olika PCB kongenerna kan på så sätt identifieras och haltbestämmas med mass spektrometri (MS). Analysmetodiken möjliggör en totalanalys av all PCB samtidigt som problematiken kring extraktionsförfarandet helt elimineras. På grund av ovannämnda orsaker är vår nyutvecklade metod dels mycket känsligare och dels avsevärt noggrannare än den konventionella analystekniken. För att belysa detta har vi analyserat fogmassor med avseende på PCB med hjälp av båda metoderna. Vi lät ett ackrediterat oberoende labb testa med den "vedertagna" metoden samtidigt som vi själva analyserade med vår metod. Därefter jämförde vi resultaten enl Tabell 1 nedan.

Tabell 1. PCB-halter i fogmassa analyserat med konventionell teknik och vår egna metod.

Prov	PCB-halt enl. befintlig metod ppm	PCB-halt enl. PP Polymers metod ppm
FM-x1	13	1000
FM-x2	< 2	1000

Som resultaten i tabellen visar så godkänner alltså den befintliga metoden som ett oberoende labb utfört PCB-fogen och i detta fall behöver fastighetsägaren inte vidtaga någon åtgärd trots att det finns PCB i fogen, medan vi på PP Polymer kommer fram till att fogen innehåller 1000ppm PCB och absolut måste saneras, enligt branschrekommendationen.

I ett antal fall där vi själva utfört analys enligt båda metoderna för att jämföra har den äldre tekniken pekat på PCB-halter långt under gränsvärdet och vi har sett att den verkliga halten i vissa fall ligger långt över gränsvärdet.

Resultaten visar att extraktionsmetoden inte fungerat särskilt väl eller så har vissa PCB-kongener förbisetts. Denna undersökning visar att vid PCB-sanering är det viktigt att använda analysmetoder som kan mäta PCB-halter ända ner till gränsvärdet annars riskerar man att smitta ner de nya fogarna med PCB och därmed förorsaka ännu större miljöproblem.

Referens: 1) Rapport 4697: PCB i fogmassor, Naturvårdsverket 1997.