

Forekomsten af PCB kongenere, som ikke er associeret med de tekniske PCB-blandinger

- en kort udredning

Notat fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi

Dato: maj 2015

Katrin Vorkamp

Institut for Miljøvidenskab

Rekvirent:
Miljøstyrelsen
Antal sider: 15

Faglig kommentering:
Pia Lassen
Kvalitetssikring, centret:
Susanne Boutrup



AARHUS
UNIVERSITET

DCE - NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Tlf.: 8715 0000
E-mail: dce@au.dk
<http://dce.au.dk>

Indhold

Forord	3
Indledning	3
PCB-dannelse i pigmentfremstilling	4
Ikke-pigmentrelateret utilsigtet dannelse af PCB'er	5
PCB-emissioner til miljøet	6
Eksempler på koncentrationer i miljøet	7
Stoffernes fysisk-kemiske egenskaber	9
PCB-11 og toksicitet	10
Konklusioner	10
Referencer	11
Bilag 1	14

Forord

Miljøstyrelsen har på baggrund af nye data fra USA om fund af PCB-kongenere, som der ikke tidligere har været opmærksomhed på i Danmark, anmodet DCE om en redegørelse om disse nye fund, herunder medie (vand, sediment, jord), koncentration og fundhyppighed samt en vurdering af kilder til fundene (produktion, spildevand, diffus spredning mv.). Der er endvidere ønsket en vurdering af stoffernes fysisk-kemiske egenskaber, halveringstid, bioakkumuleringspotentiale, toksicitet (human og økotoksicitet) af stofferne samt væsentlige metabolitter, hvis data umiddelbart er tilgængelige samt i hvilke produkter og produktioner man kan forvente, at der kan ske emissioner fra. Ud over de referencer, som Miljøstyrelsen har medsendt, er der ved udarbejdelse af notatet inddraget flere umiddelbart tilgængelige referencer.

Indledning

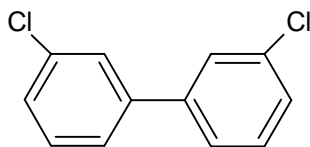
Miljøundersøgelser af polychlorerede biphenyler (PCB'er) har som udgangspunkt fokuseret på de kongenere (enkeltstoffer), som blev frigivet til miljøet i forbindelse med anvendelsen af de tekniske PCB-blandinger. Stedfortrædende for de tekniske PCB-blandinger bruges tit handelsnavnet "Aroclor" (produceret af Monsanto Industrial Chemical Companies i USA), selvom PCB-blandinger også blev produceret under andre handelsnavne i andre lande (f.eks. Chlophen af Bayer, Tyskland; Delor af Chemko, tidligere Tjekkoslaviet; Kanechlor af Kanegafuchi Chemical Company, Japan etc.).

PCB-produktionen stoppede i de fleste lande i 1970'erne/1980'erne. Siden 2004 har PCB været omfattet af Stockholm Konventionens anneks A (eliminering) og C (utilsigtet produktion). Miljøovervågningen har generelt dokumenteret faldende PCB-koncentrationer (OSPAR, 2010; Vorkamp et al., 2011), om end med nogle bemærkninger.

Ud fra hele spektret af kongenere i de tekniske produkter vælges der tit syv enkeltstoffer til miljøanalyser, dvs. PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153 og PCB-180. Dette udvalg dækker over forskellige homolog-grupper (dvs. chloreringsgrad) med forskellige fysisk-kemiske egenskaber og indeholder nogle kraftigt bioakkumulerende/biomagnificerende enkeltstoffer (PCB-138, PCB-153, PCB-180) samt et dioxin-lignende enkeltstof (PCB-118). De syv kongenere anbefales f.eks. til måling af PCB i indeluften (Energistyrelsen, 2010) og til måling af PCB i det marine miljø (Webster et al., 2013). De udgør således hovedparten i PCB-overvågningen i det marine miljø under NOVANA.

Mens den europæiske miljøovervågning typisk har været begrænset til et udvalg af de 209 mulige PCB-kongenere, omfatter den anbefalede metode under US Clean Water Act (USEPA 1668A revised version), at der måles for hele PCB-listen. I den forbindelse er man blevet opmærksom på andre PCB-kongenere i betydelige koncentrationer i miljøet, som ikke stammer fra tidligere Aroclor-anvendelser (Hu et al., 2008). Specielt PCB-11 (Figur 1) fremhæves som en ikke-Aroclor relateret PCB-kongener med relevans for miljøet (Hu & Hornbuckle, 2010). Derfor har de fleste referencer fokus på denne kongener, hvilket også kommer til udtryk i dette notat.

Figur 1. Kemisk struktur for PCB-11 (3,3'-dichlorbiphenyl).



PCB-dannelse i pigmentfremstilling

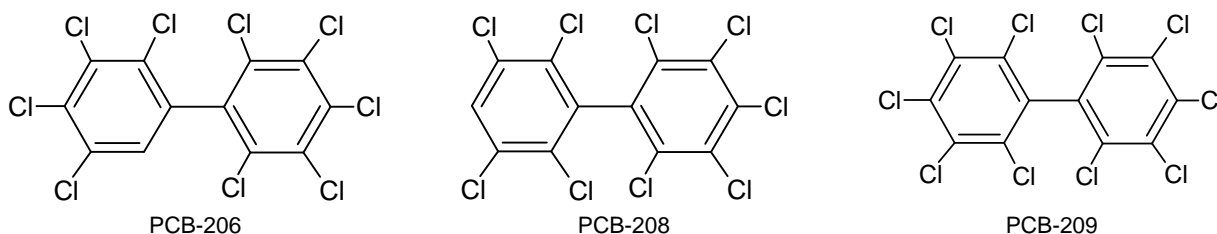
Fund af PCB-11 og forskellige andre PCB-kongenere i miljøet er specielt blevet relateret til en utilsigtet sideproduktion af PCB i pigmentfremstillingen, hvor der indgår chlorholdige opløsningsmidler samt chlorholdige udgangs- eller mellemprodukter. Men det er også andre processer, der kan medføre PCB-dannelse, som kort beskrevet nedenfor.

Selvom PCB-produktionen ophørte i USA i 1977 (Breivik et al., 2007), kan der fortsat gives tilladelse i USA til produktion og handel af visse pigmenter, der indeholder 50 ppm eller mere PCB¹. PCB-dannelsen i forbindelse med pigmentfremstillingen er dermed ikke et nyt fænomen og blev allerede beskrevet som et potentielt miljøproblem for flere årtier siden (Uyeta et al., 1976; Rastogi, 1992).

Uorganiske pigmenter

Titandioxid (TiO₂) og jernoxider udgør hhv. 70% og 15% af det globale forbrug af uorganiske pigmenter (Hu & Hornbuckle, 2009). PCB-206, PCB-208 og PCB-209 (Figur 2) kan dannes i produktionen af TiO₂ (Rodenburg, 2012; Ecology, 2014), idet chlor indgår i en reaktion til TiCl₄, som efterfølgende omdannes til TiO₂. Denne reaktion kan ske i den såkaldte chlorid-process. Ca. 60% af TiO₂ fremstilles vha. denne proces (Gázquez et al., 2014).

I USA er der gennemført undersøgelser af PCB i uorganiske pigmenter. Mens den ene undersøgelse ikke påviste PCB i 10-15 uorganiske pigmenter indeholdende TiO₂, jernoxider, carbon black eller umbra (Hu & Hornbuckle, 2010), fandt den anden undersøgelse PCB-209 i et hvidt farvemiddel med TiO₂ (Ecology, 2014). Koncentrationen var 1,3 ng/g. Derudover er der rapporteret, at PCB-206 var til stede i denne prøve, mens koncentrationen for PCB-208 var så tæt på detektionsgrænsen, at tilstedeværelsen ikke var sikker. Grossman (2013) henviste til myndigheder i USA og Australien samt New York Academy of Sciences, som har angivet produktionen af TiO₂ som en kilde til PCB'er.



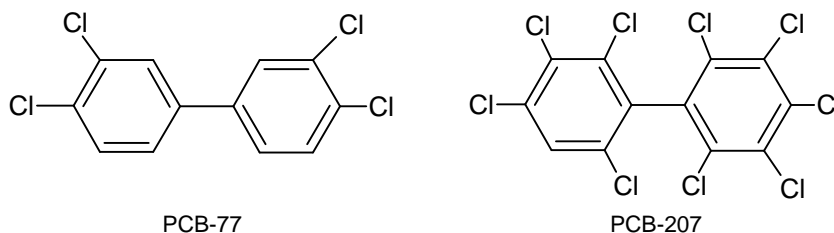
Figur 2. Kemiske strukturer for PCB-206, PCB-208 og PCB-209.

¹ Fra Rodenburg et al. (2012): "The original 1979 Code of Federal Regulations specifically states that "after July 1, 1979, processing and distribution in commerce of diarylide and phthalocyanin pigments that contain 50 ppm or greater PCBs is permitted only for persons who are granted an exemption.""

Organiske pigmenter

PCB er påvist i en række organiske pigmenter, hvor der primært nævnes azopigmenter og phthalocyanin-pigmenter. Azopigmenterne udgør > 50% af de organiske pigmenter på markedet (Ho & Hornbuckle, 2010). En undergruppe af azopigmenterne er diarylid-pigmenter, som især er blevet associeret med en utilsigtet PCB-produktion, men der er også påvist PCB'er i forskellige andre azopigmenter. Eksempler på den utilsigtede PCB-dannelse fremgår af Bilag 1. Ud over molekylerne i Figur 1 og 2 er der nævnt flere andre PCB-kongenere i forbindelse med pigmentfremstillingen, bl.a. den dioxinlignende PCB-77 og PCB-207 (Litten et al., 2002; Ecology, 2014), som er vist i Figur 3.

Figur 3. Kemiske strukturer for PCB-77 og PCB-207



PCB-11 blev påvist i de fleste azopigmentprøver, som er blevet undersøgt i USA, Japan og Kina (Hu & Hornbuckle, 2010; Anezaki & Nakano, 2014; Shang et al., 2014). Andre lavtchlorerede PCB-kongenere blev også fundet i flere prøver eller i høje koncentrationer, specielt PCB-28, PCB-52 og PCB-77. I analyser af phthalocyanin-grøn var det derimod PCB-209, som var den dominerende PCB-kongener (Uyeta et al., 1976; Ho & Hornbuckle, 2010; Ecology, 2014; Anezaki & Nakano, 2014). I en japansk undersøgelse af phthalocyanin-grøn var den højeste koncentration for Σ PCB 2500 ng/g, hvoraf > 90% var PCB-209 (Anezaki & Nakano, 2014).

Den globale pigmentproduktion blev estimeret til 250 million tons i 2006, hvoraf ca. 25% er pigmenter af typen "diarylide yellow" (se også Bilag 1). På basis af et indhold af PCB-11 på 38 ng/g i denne type pigment, er der estimeret en total produktion af PCB-11 på 1,7 tons i 2006 (Rodenburg et al., 2010). Da undersøgelser fra Japan og Kina har vist koncentrationer > 38 ng/g for PCB-11 i nogle pigmenter, er det muligt, at den totale produktionsmængde er højere.

Ikke-pigmentrelateret utilsigtet dannelse af PCB'er

Rotenburg (2012) nævner dannelsen af PCB-44 og PCB-45 i processer fra "silicone rubber tuning". PCB-11 er også en vigtig kongener i brændsel fra bioaf-fald og i smeltningprocesser (citeret i Choi et al., 2008 og Garmash et al., 2013).

PCB'er kan også dannes i forbindelse med termiske processer, herunder affaldsforbrænding (Ballschmiter et al., 1987). Forbrændingsprocesser er f.eks. anført som en vigtig kilde til den utilsigtede produktion af PCB-126, en af de dioxin-lignende PCB-kongenere (Alcock et al., 1998). Generelt er det primært de dioxin-lignende non-ortho-substituerede PCB-kongenere (dvs. som ikke har en Cl-atom i ortho-positionen på biphenyl-ringen), hvor forbrændings-processer kan være en væsentlig kilde (Sakai et al., 2001).

PCB-11 kan også dannes i termiske processer (Garmash et al., 2013). Derudover er der fundet højtchlorerede PCB-kongenere i forbrændingsprocesser, f.eks. hepta- til deca-PCB i en forbrænding af affald fra autoophugning (Ishikawa et al., 2007). Forskellen i forhold til ovenstående blev relateret til et højere Cl-indhold i materialet og tilstedeværelsen af Fe og Cu, som kan katalysere processen. Ud over en *de novo syntese* af PCB'er kan der også ske en ændring i PCB-sammensætningen i forhold til det oprindelige affaldsmateriale (Ishikawa et al., 2007).

Stockholm Konventionens annek C omhandler den utilsigtede produktion af PCB'er. Dette annek omfatter en liste af processer, som kan føre til en dannelse af PCB'er, primært relateret til termiske processer, samt guidance til de bedste teknikker og bedste miljømæssige fremgangsmåder ("best available techniques" og "best environmental practices")(UNEP, 2009).

Ældre undersøgelser fra USA og Canada har fundet en utilsigtet dannelse af PCB'er i forbindelse med brug af chlor som desinfektionsmiddel af spildevand (Bonner et al., 1975; Snider & Alley, 1979). I denne proces kan Cl reagere med biphenyl, som forekommer i spildevand. Ved lave pH-værdier (< 6) forløber reaktionen hurtigt, men den mere sandsynlige proces er den langsommere reaktion af hypochlorsyre (HOCl) med biphenyl ved pH > 6, hvor der i testsystemer er fundet monochlorerede biphenyler (Snider & Alley, 1979). Reaktionshastigheden faldt betydeligt, hvis andre stoffer var tilstede (f.eks. ammonium), som kunne reagere med chlor. Dette vil normalt være tilfældet i spildevand. De to undersøgelser konkluderer derfor, at processen ikke giver anledning til bekymring for miljøet og sundhed.

Derudover bruges der ikke chlor som desinfektionsmiddel i spildevandsbehandling i Danmark, hvilket yderligere mindsker sandsynligheden for denne form for PCB-dannelse.

PCB-emissioner til miljøet

PCB kan blive frigivet til miljøet i forbindelse med de ovennævnte processer, dvs. primært affaldsforbrænding og pigmentproduktionen. Det er også oplyst i litteraturen, at reguleringerne i USA tillader luftemissioner af PCB'er fra utilsigtet produktion, med rapporteringskrav til EPA (Hu et al., 2008).

Pigmenter er brugt i et stort antal forbrugerprodukter, såsom maling, tekstiler, papir, kosmetik, plastfremstilling etc. Denne udbredte anvendelse kan føre til PCB-emissioner med spildevand og affald, og den kan også betyde en direkte human eksponering gennem kontakt med forbrugerprodukterne (Hu & Hornbuckle, 2010). I en amerikansk undersøgelse af forskellige forbrugerprodukter blev der fundet koncentrationer af PCB-11 fra under detektionsgrænsen (hvidt kopipapir) til 38 ng/g (gul plasticpose) (Rodenburg et al., 2010). Forfatterne fremhævede, at PCB-11 var den dominerende PCB-kongener i de undersøgte produkter og at de fleste andre PCB-kongenere var under detektionsgrænsen. En anden undersøgelse angiver PCB-11 i forbrugerprodukter med koncentrationer mellem 5 og 45 ng/g (Ecology, 2014). I en undersøgelse af papirprodukter fra hele verden blev PCB-11 påvist i koncentrationer op til 86 ng/g (Guo et al., 2014).

Baseret på disse resultater opstillede Rodenburg et al. (2010) et regnestykke mht. emissioner af PCB-11 til miljøet. En gul æske til et morgenmadsprodukt indeholdt 0,27 µg PCB-11 (for hele æsken). Hvis denne æske kommer ud i

vandet og PCB-11 fordeler sig i henhold til sin fordelingskoefficient mellem organisk kulstof og vand, vil den forurene en vandmængde på 7000 liter med en koncentration på 20 pg/l.

PCB-206, PCB-208 og PCB-209 er også påvist i forbrugerprodukter, dog i mindre omfang end PCB-11 (Ecology, 2014). Et farvemiddel ("phthalo green colorant") indeholdt alle PCB-kongenere fra Figurerne 1 og 2 og havde den højeste koncentration for PCB-209 (320 ng/g) i alle de produkter, der indgik i denne undersøgelse.

Forekomsten af PCB i forbrugerprodukter er ikke en ny opdagelse. En dansk undersøgelse fra 1992 påpegede allerede da, at PCB'er kunne opstå som sideprodukter i pigmentfremstillingen, og påviste forskellige PCB-kongenere i trykfarver (Rastogi, 1992). På basis af iserneundersøgelser fra Svalbard, hvor enkelte islag repræsenterer forskellige tidsperioder, er der konkluderet, at PCB-11 er blevet frigivet til miljøet mindst siden 1957 (Garmash et al., 2013).

I en undersøgelse af PCB-forekomsten og -sammensætningen i sediment i Delaware floden i USA er der fundet en sammenhæng mellem PCB-11 i sediment/vand og atmosfæren, mens sammenhæng med spildevandsudledning var lille (Praipipat et al., 2013). Forfatterne anser derfor atmosfærisk deposition for hovedkilden til PCB-11 i sediment/vand, i modsætning til almindelig spildevandsudledning. En vurdering af kildernes relative betydning gav følgende resultat, oplistet med aftagende betydning: 1. Input af PCB-209 (og andre højtchlorerede PCB-kongenere) fra en fabrik i området, der fremstillede $TiCl_4$. 2. Historisk brug af Aroclor. 3. Atmosfærisk deposition af PCB-11. Denne vurdering er baseret på målinger i sediment, hvilket kan give en bias til de hydrofobe og højtchlorerede PCB-kongenere, som i højere grad binder sig til sedimentet sammenlignet med de lavtchlorerede PCB-kongenere. Undersøgelser fra Arktis (Garmash et al. 2013) tyder dog også på, at den atmosfæriske transport af PCB-11 kan være vigtig for emissionen til og fordelingen i miljøet.

Eksempler på koncentrationer i miljøet

Stofferne er påvist i miljøprøver, der antages at være påvirket af industrielt spildevand (f.eks. Rodenburg et al., 2010). Derudover er specielt PCB-11 påvist på en række lokaliteter uden åbenlyse kilder, bl.a. i Arktis og Antarktis.

PCB-11 er f.eks. detekteret i luft i Chicago, hvor det blev fundet i 91% af prøverne og udgjorde 5% af ΣPCB i gennemsnit (Hu et al., 2008). Der eksisterede mange faciliteter i byområdet, som fremstillede eller anvendte pigmenter, men der var ikke registreret PCB-emissioner hos EPA (se fodnote). En luftundersøgelse fra Cleveland og Philadelphia viste lignende resultater (Basu et al., 2009; Du et al., 2009).

Prøver, der blev taget langt fra potentielle kilder, indeholdt også PCB-11, hvilket viser stoffets evne til at blive transporteret over lange afstande. F.eks. er PCB-11 påvist i luftprøver fra Arktis og Antarktis (Choi et al., 2008), i Antarktis endda med den højeste koncentration af alle PCB-kongenere. Som det kan ses af Tabel 1, var koncentrationen i Antarktis på niveau med resultaterne fra Philadelphia og Chicago.

Transporten til Arktis er også bekræftet i en iskerneundersøgelse, hvor PCB-11 var blandt kongenerne med den højeste koncentration i det øverste lag (Garmash et al., 2013). Generelt blev der konstateret en stigning siden 1990'erne, selvom det øverste lag ikke blev anset for repræsentativt for den undersøgte periode. I dette øverste lag udgjorde PCB-11 ca. 5% af Σ PCB, mens det var 2-3% i dybere lag.

I en af de få europæiske undersøgelser er PCB-11, de nonachlorerede PCB-kongener samt PCB-209 påvist i luft på en ø tæt ved Venedig (Gregoris et al., 2014). Koncentrationen for PCB-11 virker lidt lavere end resultaterne fra USA, men det vides ikke hvor repræsentative de er.

Tabel 1. Eksempler på publicerede miljøkoncentrationer. dw: dry weight, tørvægt. DG: detektionsgrænse.

PCB-kongener	Matrice	Land	Koncentration	Reference
PCB-11	Spildevand fra pigmentproduktionen	USA	5 – 116 ng/l	Rodenburg et al. (2010)
PCB-11	Industrielt spildevand (ikke pigmentproduktion)	USA	0,0016 – 9,4 ng/l	Rodenburg et al. (2010)
PCB-11	Luft (Chicago)	USA	< DG – 140 pg/m ³	Hu et al. (2008)
PCB-11	Luft (Chicago og Cleveland)	USA	Chicago: < DG-144 pg/m ³ ; Cleveland: < DG-307	Basu et al. (2009)
PCB-11	Luft (Philadelphia)	USA	4– 44 pg/m ³	Du et al. (2009)
PCB-11	Luft (tæt på Venedig)	Italien	14 pg/m ³ (kun gasfase, 2009) 4,9 pg/m ³ (kun gasfase, 2012)	Gregoris et al. (2014)
PCB-11	Luft (Arktis)	Svalbard, Norge	9 pg/m ³ (gennemsnit over et år og tre stationer)	Choi et al. (2008)
PCB-11	Luft (Antarktis)	Antarktis	60 pg/m ³ (gennemsnit over et år og tre stationer)	Choi et al. (2008)
PCB-209	Luft (tæt på Venedig)	Italien	0,084 pg/m ³ (gasfase, 2009) < DG (partikler, 2009) 0,005 pg/m ³ (gasfase, 2012) 0,0081 pg/m ³ (partikler, 2012)	Gregoris et al. (2014)
PCB-209	Sedimentkern	USA	3 ng/g dw i 1944; 21 ng/g dw i 1982 (maksimalkonc.)	Praipat et al. (2013)

Flere undersøgelser har beskæftiget sig med spørgsmålet, om PCB-11 også kan være et resultat af nedbrydningen af højtklorerede PCB-kongener, som alligevel kan stamme fra Aroclor-anvendelsen. I den sammenhæng er forekomsten af PCB-11 blevet vurderet i forhold til forekomsten af PCB-4, som er et kendt nedbrydningsprodukt af Aroclor-relaterede PCB-kongener og som ligner PCB-11 i sine fysiske-kemiske egenskaber. I en undersøgelse af Hudson River, som vides at være forurenede med Aroclor 1242, kunne der ses en sammenhæng mellem PCB-4 og PCB-11, som kunne tyde på, at PCB-11 stammede fra dechloreringen af Aroclor (Rodenburg et al., 2010). I andre områder uden denne udprægede Aroclor-forurening blev der ikke konstate-

ret en sammenhæng mellem de to kongener, hvilket blev forklaret med forskellige kilder til hhv. PCB-4 og PCB-11 (Rodenburg et al., 2010).

En anden tilgang til at belyse hvorvidt PCB-11 kan være et nedbrydningsprodukt er en undersøgelse af udgangsstofferne ("precursors"). Da PCB-11 ikke har et Cl-atom i molekylets *ortho*-position, er det mest sandsynligt, at udgangssubstansen heller ikke havde det (Rodenburg et al., 2010). Dette vil være tilfældet for de dioxin-lignende PCB-kongenere PCB-77, PCB-126 og PCB-169. Denne omdannelse er også vist i et eksperiment, men udgangsstofferne forekommer ikke i Aroclor-blandinger i mængder, der kan forklare den koncentration for PCB-11, som f.eks. blev fundet i luften i Chicago (Hu et al., 2008). I en arktisk undersøgelse er der heller ikke fundet sammenhænge mellem PCB-11 og andre non-*ortho*-substituerede PCB-kongenere (Garmash et al., 2013).

Flere af de amerikanske undersøgelser påpeger, at vandkvalitetskrav for PCB ikke kan overholdes pga. PCB-11 (Rodenburg et al., 2010).

Stoffernes fysisk-kemiske egenskaber

Tabel 2 sammenfatter nogle fysisk-kemiske egenskaber, som er relevante i miljøssammenhæng.

Tabel 2. Miljørelevante fysisk-kemiske egenskaber for PCB-kongenere i Figurerne 1-3.

	PCB-11	PCB-206	PCB-207	PCB-208	PCB-209	Reference
Antal Cl-atomer	2	9	9	9	10	-
Molvægt	233,10	464,21	464,21	464,21	498,66	-
Vandopløselighed (µg/l)	102	0,028	0,038	0,050	0,0091	A
logK _{ow} *	5,29	7,94	7,68	7,63	8,10	B
Damptryk (-logP) ** (Pa)	1,06	4,96	4,50	4,52	4,85	C

*Fordelingskoefficient mellem oktanol og vand ** Angives som -logP ved 25°C

A: beregnet fra Brodsky & Ballschmiter (1988); B: Ballschmiter et al. (2005); C: Falconer & Bidleman (1994).

Undersøgelsen af PCB-206, PCB-208 og PCB-209 i flodsediment viste, at selvom forureningen var begyndt for flere årtier siden, forekom stofferne kun lokalt. Forfatterne konkluderede, at stofferne akkumuleres i sedimentet tæt på immissionsstedet (Praipipat et al., 2013). Da ligevægten vil ligge på sedimentsiden, frigives der meget lidt til vandsøjlen, og stofferne vil primært bevæge sig sammen med sedimentet.

Til forskel for PCB-206, PCB-207 og PCB-209 akkumulerede PCB-11 i mindre grad i sediment og forekom i større grad i vandet (Praipipat et al., 2013). Ud over fordelingsprocesser diskuterer forfatterne også aerob nedbrydning af PCB-11 i sediment.

PCB-11 er forholdsvis flygtig og vil primært forekomme i atmosfæren. Her kan der ske en nedbrydning gennem reaktion med OH-radikaler (Anderson & Hites, 1996). For andre dichlorerede PCB-kongenere er der fundet en livstid i atmosfæren på 5-6 dage, mens den var 2-5 uger for PCB-kongenere med fem Cl-atomer. Nedbrydningen i atmosfæren er nedsat i de polare regioner, da mindre lys i vintermånederne resulterer i lavere koncentrationer af OH-radikaler (Garmash et al., 2013).

PCB-11 og toksicitet

Den kemiske struktur for PCB-11 viser, at molekylet hører til kategorien non-ortho-PCB'er og at PCB-11 dermed potentielt har dioxin-lignende egenskaber (Rodenburg et al., 2010). Forfatterne henviser også til en anden undersøgelse, der siges at have vist neurokemiske effekter af PCB-11 i rotter². Neurologiske effekter er også vist for Aroclor-kongenere, dog ser molekylestrukturen, specielt Cl-substitutionen i *ortho*-positionen, ud til at spille en vigtig rolle i mekanismen (Tilson et al., 1998). En ny undersøgelse har vist skader på celler som følge af eksponering til den hydroxylerede metabolit af PCB-11 (Zhu et al., 2013).

Undersøgelsen af pigmenter viste også tilstedeværelsen af PCB-77, PCB-114, CB-118 og PCB-123, som er dioxin-lignende PCB-kongenere (Hu & Hornbuckle, 2010).

Da PCB-11 er flygtig, forventes inhalation at være en relevant eksponeringsvej, muligvis også i indeklimaet, da stoffet kan forekomme i maling og andre forbrugerprodukter (Hu et al., 2008). PCB-11 er påvist i brystmælk af kvinder fra Korea, med 1-9% (på molbasis) af Σ PCB (Yang et al., 2002). Der blev kommenteret i undersøgelsen, at koncentrationerne var høje i forhold til den generelt korte halveringstid af dichlorerede PCB-kongenere.

Konklusioner

Den utilsigtede produktion af PCB'er er ikke en ny miljøproblematik, idet den er beskrevet i Stockholm Konventionen og i en række publikationer af ældre dato. Mens der primært har været fokus på den utilsigtede PCB-dannelse fra affaldsforbrænding, f.eks. i Stockholm Konventionens annex C, er der nu kommet større opmærksomhed på pigmentfremstillingen som en potentiel kilde til PCB'er, specielt til PCB-11, men også til PCB-206, -207, -208 og -209 og muligvis flere PCB-kongenere.

Ud fra det gennemsete materiale kan det ikke vurderes, om problematikken er blevet større i dens relative betydning (fordi andre PCB-kongenere er faldet i koncentration) eller i dens absolutte betydning (fordi de industrielle processer, der utilsigtet producerer PCB'er, har tiltaget). Tidstrenden der er afledt af en iskerne fra Svalbard, viste en stigning siden 1990'erne, men sammenlignelige niveauer i ældre lag fra 1960'erne.

PCB-11 ser ud til at være udbredt tilstede i miljøet, men hovedparten af undersøgelserne stammer fra USA. Reguleringssituationen er anderledes i USA end i Danmark, idet USA ikke har ratificeret Stockholm Konventionen, men følger en national regulering af PCB-området. De gennemsete undersøgelser fra USA omhandler mange lokale kilder i forbindelse med pigmentproduktionen. Dog er PCB-11 også påvist i polare områder, hvilket dokumenterer stoffets transport over lange afstande ("long-range transport").

De eksisterende undersøgelser indikerer, at PCB-11 ikke primært er et nedbrydningsprodukt, men har kilder, der ikke er relateret til den tidligere brug af Aroclor eller lignende blandinger.

De fleste undersøgelser fremhæver PCB-11 som et potentielt miljøproblem. De højtchlorerede PCB-kongenere, såsom PCB-206, -207, -208 og -209, er

² Originalreferencen ikke fundet.

mindre mobile i miljøet, men kan have en betydning i forhold til bioakkumulering. PCB-11 har en større vandopløselighed og flygtighed. Dette kan også have konsekvenser for eksponeringen, hvor inhalationen forventes at spille en større rolle. Da PCB-11 (og andre PCB-kongenere) er påvist i forbrugerprodukter, kan det tænkes, at eksponeringen igennem disse produkter (dvs. indeklima samt direkte kontakt) kan forekomme.

Referencer

Alcock, R.E.; Behnisch, P.A.; Jones, K.C.; Hagenmaier, H. (1998). Dioxin-like PCBs in the environment – human exposure and the significance of sources. *Chemosphere* 37 (8), 1457-1472.

Anderson, P.N.; Hites, R.A. (1996). OH radical reactions: The major removal pathway for polychlorinated biphenyls from the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1756-1763.

Anezaki, K.; Nakano, T. (2014). Concentration levels and congener profiles of polychlorinated biphenyls, pentachlorobenzene, and hexachlorobenzene in commercial pigments. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 998-1009.

Ballschmiter, K.; Niemczyk, R.; Schäfer, W.; Zoller, W. (1987). Isomer-specific identification of polychlorinated benzenes (PCBz) and -biphenyls (PCB) in effluents of municipal waste incineration. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 328, 583-587.

Ballschmiter, K.; Klingler, D.; Ellinger, S.; Hackenberg, R. (2005). High-resolution gas chromatography retention data as a basis for estimation of the octanol-water distribution coefficients (K_{OW}) of PCB: The effect of experimental conditions. *Anal. Bioanal. Chem.* 382-1859-1870.

Basu, I.; Arnold, K.A.; Venier, M.; Hites, R.A. (2009). Partial pressures of PCB-11 in air from several Great Lakes sites. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6488-6492.

Bonner, R.F.; Meresz, O.; Shushan, B.; Sakuma, T. (1975). The aqueous chlorination of biphenyl – possibilities for PCB production in sewage treatment plants. OTC Report 7901. Project no. OM-7703, Ontario Ministry of the Environment, Ontario, Canada.

Breivik, K.; Sweetman, A.; Pacyna, J.M.; Jones, K.C. (2007) Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – A mass balance approach 3. An update. *Sci. Total Environ.* 377, 296-307.

Brodsky, J.; Ballschmiter, K. (1988). Reserved phase liquid chromatography of PCBs as a basis for the calculation of water solubility and $\log K_{OW}$ for polychlorobiphenyls. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 331, 295-301.

Choi, S.-D.; Baek, S.-Y.; Chang, Y.-S.; Wania, F.; Ikonomou, M.G.; Yoon, Y.-J.; Park, B.-K.; Hong, S. (2008). Passive air sampling of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides at the Korean Arctic and Antarctic research stations: Implications for long-range transport and local pollution. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7125-7131.

Du, S.; Wall, S.J.; Cacia, D.; Rodenburg, L.A. (2009). Passive air sampling for polychlorinated biphenyls in the Philadelphia Metropolitan area. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1287-1292.

Ecology (2014). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in general consumer products. Publication no. 14-04-035. Department of Ecology, State of Washington, USA.

Energistyrelsen (2010). Vejledning for måling af PCB i indeklimaet. 1. udgave, november 2010 (p.t. under revision).
http://w2l.dk/file/132121/pcb_maalemetode.pdf

Falconer, R.L.; Bidleman, T.F. (1994). Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of polychlorinated biphenyl congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution. *Atmos. Environ.* 28 (3), 547-55.

Garmash, O.; Hermanson, M.H.; Isaksoon, E.; Schwikowski, M.; Divine, D.; Teixeira, C.; Muir, D.C.G. (2013). Deposition history of polychlorinated biphenyls to the Lomonosovfonna Glacier, Svalbard: A 209 congener analysis. *Environ. Sci. Technol.* 47, 12064-12072.

Gázquez, M.J.; Bolivar, J.P.; Garcia-Tenorio, R.; Vaca, F. (2014). A review of the production cycle of titanium dioxide pigment. *Mat. Sci. Appl.* 5, 441-458.

Gregoris, E.; Argiriadis, E.; Vecchiato, M.; Zambon, S.; de Pieri, S.; Donato, A.; Contini, D.; Piazza, R.; Barbante, C.; Gambaro, A. (2014). Gas-particle distributions, sources and health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and polychlorinated naphthalenes (PCNs) in Venice aerosols. *Sci. Total Environ.* 476-477, 393-405.

Grossman, E. (2013). Nonlegacy PCBs – pigment manufacturing by-products get a second look. *Environ. Health Persp.* 121 (3), A87-A93.

Guo, J.; Capozzi, S.L.; Kraeutler, T.M.; Rodenburg, L.A. (2014). Global distribution and local impacts of inadvertently generated polychlorinated biphenyls in pigments. *Environ. Sci. Technol.* 48, 8573-8580.

Hu, D.; Martinez, A.; Hornbuckle, K.C. (2008). Discovery of non-aroclor PCB (3,3'-dichlorobiphenyl) in Chicago air. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7873-7877.

Hu, D.; Hornbuckle, K.C. (2010). Inadvertent polychlorinated biphenyls in commercial paint pigments. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2822-2827.

Ishikawa, Y.; Noma, Y.; Yamamoto, T.; Mori, Y.; Sakai, S. (2007). PCB decomposition and formation in thermal treatment plant equipment. *Chemosphere* 67, 1383-1393.

Litten, S.; Fowler, B.; Luszniak, D. (2002). Identification of a novel PCB source through analysis of 209 congeners by US EPA modified method 1668. *Chemosphere* 46, 1457-1459.

Praipipat, P.; Rodenburg, L.A.; Cavallo, G.J. (2013). Source apportionment of polychlorinated biphenyls in the sediments of the Delaware River. *Environ. Sci. Technol.* 47, 4277-4283.

OSPAR (2010). Quality Status Report 2010. www.ospar.org

Rastogi, S.C. (1992). Investigation of isomer specific polychlorinated biphenyls in printing inks. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 48, 567-571.

Rodenburg, L.A.; Guo, J.; Du, S.; Cavallo, G.J. (2010). Evidence for unique and ubiquitous environmental sources of 3,3'-dichlorobiphenyl (PCB 11). *Environ. Sci. Technol.* 44, 2816-2821.

Rodenburg, L.A. (2012). Inadvertent PCB production and its impact on water quality. ECOS Annual Meeting, Colorado Springs, CO, USA, 28 August 2012. <http://srrttf.org/wp-content/uploads/2012/08/Lisa-Rodenburg-Slideshow.pdf>

Sakai, S.; Hayakawa, K.; Takatsuki, H.; Kawakami, I. (2001). Dioxin-like PCBs released from waste incineration and their deposition flux. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3601-3607.

Snider, E.H.; Alley, F.C. (1979). Kinetics of the chlorination of biphenyl under conditions of waste treatment processes. *Environ. Sci. Technol.* 13 (10), 1244-1248.

Tilson, H.A.; Kodavanti, P.R.S.; Mundy, W.R.; Bushnell, P.J. (1998). Neurotoxicity of environmental chemicals and their mechanism of action. *Toxicol. Lett.* 102-103, 631-635.

UNEP (2009). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Text and annexes as amended in 2009. www.pops.int.

Uyeta, M.; Taue, S.; Chikazawa, K. (1976). Polychlorinated biphenyls in the phthalocyanine pigments. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 16, 417-421.

Vorkamp, K.; Rigét, F.F.; Bossi, R.; Dietz, R. (2011). Temporal trends of hexabromocyclododecane, polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in ringed seals from East Greenland. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1243-1249.

Webster, L.; Roose, P.; Bersuder, P.; Vorkamp, K.; Kotterman, M.; Haarich, M. (2013). Determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment and biota. *ICES Techniques in Marine Environmental Sciences* No. 53, 18 pp.

Yang, Y.-H.; Chang, Y.-S.; Kim, B.-H.; Shin, D.-C.; Ikonomou, M.G. (2002). Congener-distribution patterns and risk assessment of polychlorinated biphenyls, dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in Korean human milk. *Chemosphere* 47, 1087-1095.

Zhu, Y.; Mapuskar, K.A.; Marek, R.F.; Xu, W.; Lehmler, H.-J.; Robertson, L.W.; Hornbuckle, K.C.; Spitz, D.R.; Aykin-Burns, N. (2013). A new player in environmentally induced oxidative stress: Polychlorinated biphenyl congener, 3,3'-dichlorobiphenyl (PCB11). *Toxicol. Sci.* 136 (1), 39-50

Bilag 1

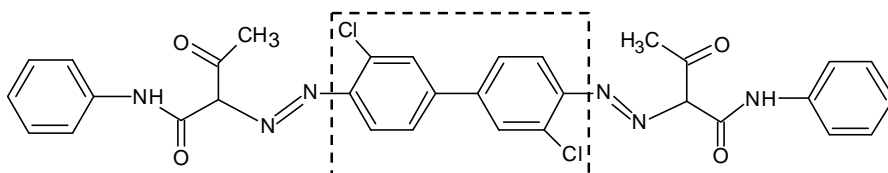
Utsigtet dannelse af PCB'er i fremstillingen af organiske pigmenter

Nogle processer, der fører til PCB-dannelsen, er skitseret i figurerne B1 og B2. Figureerne og procesbeskrivelsen er taget fra Hu & Hornbuckle (2010) samt Rodenburg (2012).

Azopigmenter

Processen involverer chlorerede forbindelser, såsom chlorerede aniline og benzidine, hvilket kan føre til produktionen af PCB'er. Der er en række variationer af processen, hvor f.eks. brug af 3,3'-dichlorbenzidin kan føre til dannelsen af PCB-11.

Figur B1. Struktur for "diarylide yellow". Den indrammede del af molekylet svarer til PCB-11.

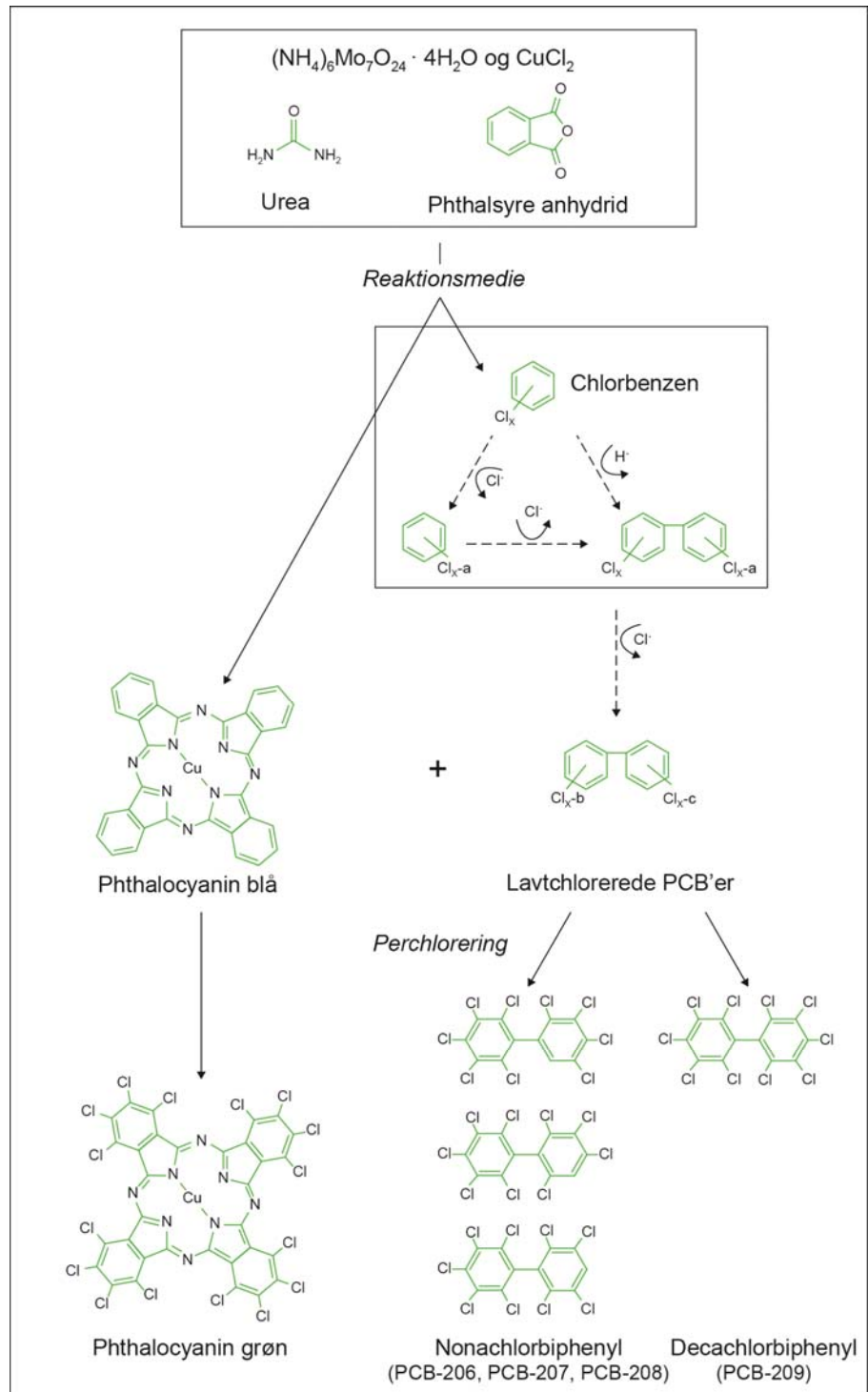


Phthalocyanin-pigmenter

Processen tager udgangspunkt i phthalsyreanhydrid, urea og et kobbersalt. En alternativ proces er baseret på phthalonitril og Cu. Den første proces er den billigste og bruges i masseproduktionen, mens den anden proces bruges til specielanvendelse af pigmenter.

Den første proces kan føre til en dannelse af PCB'er, idet der indgår chlorerede opløsningsmidler i processen (specielt trichlorbenzen). Der kan opstå PCB-kongenere med fire til seks Cl-atomer, som kan reagere videre til andre PCB-kongenere ved den samme mekanisme. Parallelt kan der også dannes det fuldtchlorerede PCB-209 samt nona-PCB'erne PCB-206, PCB-207 og PCB-208.

Figur B2. PCB-dannelse i produktionen af phthalocyanin-grøn. Fra Hu & Hornbuckle (2010).



Referencer (kun bilag 1):

Hu, D.; Hornbuckle, K.C. (2010). Inadvertent polychlorinated biphenyls in commercial paint pigments. Environ. Sci. Technol. 44, 2822-2827.

Rodenburg, L.A. (2012). Inadvertent PCB production and its impact on water quality. ECOS Annual Meeting, Colorado Springs, CO, USA, 28 August 2012. <http://srrttf.org/wp-content/uploads/2012/08/Lisa-Rodenburg-Slideshow.pdf>