

# Bestemmelse av PCB i sedimentert støv ved akselerert væskeekstraksjon (ASE) og GC/MS

**Marte Nesvik Tøndel**

Master i realfag

Innlevert: april 2017

Hovedveileder: Øyvind Mikkelsen, IKJ

Medveileder: Trond Peder Flaten, IKJ  
Sara Bjørkqvist, Golder Associates  
Rolf Tore Ottesen, NGU

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet  
Institutt for kjemi



# Forord

Denne masteroppgaven er utført ved Institutt for kjemi ved Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NTNU) og markerer slutten på min lektorutdanning i realfag. Jeg ønsker å takke NTNU for muligheten til å arbeide med et så spennende og lærerikt prosjekt.

Jeg ønsker å takke mine veiledere Øyvind Mikkelsen og Trond Peder Flaten for gode råd i forbindelse med arbeidet med masteroppgaven.

En stor takk rettes også Professor Rudolf Schmid for veiledning vedrørende det eksperimentelle arbeidet.

Til slutt vil jeg takke Agnes K. Østerholt for godt samarbeid i deler av dette prosjektet.

22.04.2017

Marte Nesvik Tøndel



# Sammendrag

Mennesker blir eksponert for mange forurensninger innendørs, og en av eksponeringsveiene er gjennom inhalasjon og inntak av støv. I et forsøk på å kartlegge støvets kjemiske innhold, ble det innhentet støvprøver fra husholdninger som ble undersøkt for totalt organisk materiale og  $\Sigma\text{PCB}_7$ . Støvprøvene ble samlet inn ved støvsuging, og innholdet av støvsugerposene ble analysert.

PCB ble benyttet til en rekke formål på 1950-1970-tallet, før det ble forbudt i Norge i 1980. I denne oppgaven ble det undersøkt om det fantes høyere konsentrasjoner av PCB i boliger bygget i denne perioden enn i boliger opprettet etter 2004.

Det ble utviklet en analysemetode for  $\Sigma\text{PCB}_7$  i støv som baserer seg på akselerert væskeekstraksjon (ASE) og GC/MS. Valg av betingelser for ekstraksjon og analyse er diskutert, og metodeutviklingen er grundig beskrevet. Dette er et innledende arbeid, og det er ønskelig at denne oppgaven skal kunne veilede andre studenter som ønsker å kvantifisere  $\Sigma\text{PCB}_7$  i støv.

24 støvprøver ble analysert eksternt ved Sintef Molab, og det ble bestemt  $\Sigma\text{PCB}_7$  i 3 av disse prøvene. 10 prøver ble analysert ved metoden utviklet i denne oppgaven, og det ble bestemt  $\Sigma\text{PCB}_7$  i 5 av disse. 2 av prøvene hvor PCB ble detektert ble hentet fra boliger opprettet etter 2004. Den høyeste konsentrasjonen av  $\Sigma\text{PCB}_7$  funnet var 0.12 mg/kg TS og det vurderes lav risiko for eksponering og skadelige helseeffekter for beboerne i de undersøkte husholdningene.



## Abstract

People are exposed to a number of pollutants indoors. One of the major routes of exposure is through inhalation and ingestion of house dust. In an attempt to map the chemical content of settled dust, dust samples from households were analyzed for total organic content and  $\Sigma\text{PCB}_7$ . The samples were obtained by collecting vacuum bags.

PCBs were used in a variety of applications in the 1950-1970s, before its use was banned in 1980. This study aims to determine if higher concentrations is found in buildings from this era, than newer building built after 2004.

The main goal of this study was to develop a method for analysis of  $\Sigma\text{PCB}_7$  in settled dust with accelerated solvent extraction (ASE) and GC/MS. Choice of parameters and method development is thoroughly discussed. This is an introductory work, which hopefully can help guide others in their study of PCBs in dust samples.

24 samples were analyzed externally via Sintef Molab. They were able to quantify  $\Sigma\text{PCB}_7$  in 3 of the 24 samples. 10 samples were analyzed by the method developed in this study, and  $\Sigma\text{PCB}_7$  were quantified in 5 of the 10 samples. PCBs were detected in 2 samples collected from houses built after 2004.

The highest concentration of  $\Sigma\text{PCB}_7$  was 0.12 mg/kg DS. Thus, it is considered to be low risk of exposure for the inhabitants of the households.





## Forkortelser

ASE	Accelerated Solvent Extraction
ATSDR	Agency of Toxic Substances and Disease Registry
BaP	Benzo(a)Pyrene
BNL	Byggenæringens Landsforening
DDT	Diklordifenyltrikloreten
DCM	Diklormetan
EI	Electron Ionization
GC	Gas Chromatograph
GC-ECD	Gas Chromatograph-Electron Capture Detector
GC/MS	Gas Chromatograph-Mass Spectrometer
ISTD	Intern standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LOD	Limit of Detection, <i>deteksjonsgrense</i>
LOI	Loss On Ignition, <i>glødetap</i>
LOQ	Limit of Quantification, <i>kvantifiseringsgrense</i>
MS	Mass Spectrometer
NGU	Norges Geologiske Undersøkelse
PBDE	Polybromerte difenyletere
PBE	Polybromerte etere
PCB	Polyklorete bifenyler
PCT	Polyklorete terfenyler
PLE	Pressurized Liquid Extraction
PM	Particle of Matter
PVC	Polyvinylklorid
RSTD	Recovery standard, <i>gjenvinningsstandard</i>
SFE	Supercritical Fluid Extraction
SFT	Statens Forurensingstilsyn
SIM	Selected Ion Monitoring
UNEP	United Nations Environmental Programme
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VDI	Verein Deutscher Ingenieure, <i>Association of German Engineers</i>
WHO	Verdens Helseorganisasjon, <i>World Health Organization</i>



<b>1</b>	<b>INNLEDNING</b>	<b>1</b>
1.1	Bakgrunn for prosjektet	1
1.2	Struktur av masteroppgaven.	2
<b>2</b>	<b>TEORI</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Inneklima</b>	<b>3</b>
2.1.1	Støv	5
<b>2.2</b>	<b>Persistente Organiske Miljøgifter</b>	<b>7</b>
<b>2.3</b>	<b>PCB</b>	<b>9</b>
2.3.1	Definisjon	9
2.3.2	Fysiske egenskaper og atferd	11
2.3.3	Anvendelser	11
2.3.4	Produksjonsprosess	13
2.3.5	Global produksjon	13
2.3.6	PCB i Norge	14
2.3.7	PCB som miljøgift og konsekvenser for menneskers helse	17
2.3.8	Helseeffekter	18
2.3.9	Opptak og eksponering	21
2.3.10	Regulering av PCB	23
2.3.11	Nydannelse av PCB	24
2.3.12	Tilstandsklasser for $\Sigma\text{PCB}_7$	25
2.3.13	Analyse av PCB i støvprøver	26
<b>2.4</b>	<b>Instrument</b>	<b>26</b>
2.4.1	ASE: Accelerated Solvent Extraction	26
2.4.2	GC/MS	29
<b>3</b>	<b>METODE OG MATERIALE</b>	<b>31</b>
<b>3.1</b>	<b>Prøvetaking</b>	<b>31</b>
<b>3.2</b>	<b>Bestemmelse av Organisk materiale</b>	<b>31</b>
<b>3.3</b>	<b>Analyse av PCB i sedimentert støv v/ASE og GC/MS</b>	<b>32</b>
3.3.1	Kjemiske stoffer og utstyr	32
3.3.2	Metodeutvikling	33
3.3.2.1	Intern standard metode:	34
3.3.2.2	Bestemmelse av retensjonstid	35
3.3.2.3	Analyse med SIM (Selected Ion Monitoring)	35
3.3.3	Preparering av prøver	36

3.3.3.1 Sikting	36
3.3.3.2 Ekstraksjon	37
3.3.3.3 Filtrering	38
3.3.3.4 Konsentrering	38
3.3.4 Kalibreringsløsninger	39
3.3.5 Blankprøver	39
3.3.6 GC/MS	39
3.3.7 Beskrivelse av prosedyre	41
3.3.8 Kvalitetssikring	42
3.3.8.1 Kalibreringskurve og linearitetstest	42
3.3.8.2 Deteksjons- og kvantifiseringsgrense	42
3.3.8.3 Nøyaktighet og presisjon	43
3.3.8.4 Utbytte	44
<b>4 RESULTAT OG DISKUSJON</b>	<b>45</b>
<b>4.1 Analyse av <math>\Sigma\text{PCB}_7</math></b>	<b>45</b>
4.1.1 Prøvetaking	45
4.1.2 Organisk materiale	46
4.1.3 Metodeutvikling	47
4.1.3.1 Intern standard metode	47
4.1.3.2 Bestemmelse av retensjonstider	47
4.1.3.3 SIM	49
4.1.4 Preparasjonsprosedyrer	49
4.1.4.1 Sikting	49
4.1.4.2 Ekstraksjon	50
4.1.4.3 Filtrering	52
4.1.4.4 Konsentrering	52
4.1.5 Kalibreringsløsninger	52
4.1.6 Blankprøver	53
4.1.7 GC/MS	53
4.1.8 Kvalitetssikring	56
4.1.8.1 Kalibreringskurve og linearitetstest	56
4.1.8.2 Deteksjons- og kvantifiseringsgrense	57
4.1.8.3 Nøyaktighet og presisjon	57
4.1.8.4 Utbytte	58
<b>4.2 <math>\Sigma\text{PCB}_7</math> i støvprøver</b>	<b>58</b>
<b>5 KONKLUSJON</b>	<b>63</b>
<b>LITTERATURLISTE</b>	<b>64</b>



# 1 Innledning

I 1963 publiserte Rebecca Carson boken “Silent Spring” som viser hvordan bruken av pesticider kan virke negativt på miljøet rundt oss. Denne boken var instrumental i å føre søkelyset mot persistente organiske miljøgifter. Det har siden vært et stort fokus internasjonalt på å kartlegge og bekjempe bruken av disse. En av de persistente organiske miljøgiftene som har fått størst oppmerksomhet er polyklorete bifenyler (PCB).

## 1.1 Bakgrunn for prosjektet

Denne oppgaven er en del av et prosjekt som ble gjennomført sammen med en annen masterstudent. Prosjektet gikk ut på å kartlegge det kjemiske innholdet i sedimentert støv fra husholdninger bygget i ulike tidsperioder. Fokusområdet for den andre studenten var undersøkelse av et utvalg uorganiske forbindelser, mens denne oppgaven fokuserer på den organiske miljøgiften PCB. PCB ble på 1950-1970 tallet benyttet i byggeindustrien og i en rekke elektriske applikasjoner i Norge. På grunnlag av dette var det ønskelig å undersøke om det finnes høyere konsentrasjoner av PCB i boliger bygget i denne perioden. PCB er vist å ha negative effekter på miljøet og ved langvarig eksponering for mennesker kan dette føre til en rekke helseplager. Med tanke på at mennesker oppholder seg opp til 90 % av tiden innendørs, er det viktig å undersøke om innklimaet kan bidra til eksponering for PCB.

Målet med oppgaven er å utvikle en analysemetode for PCB i sedimenterte støvprøver basert på akselerert væskeekstraksjon (ASE) og GC/MS. Denne metoden er ment som et innledende arbeid som andre studenter kan bygge videre på, samt å fungere som en veileder for studenter som ønsker å utvikle egne analysemetoder.

I tillegg vil det undersøkes om det finnes høyere konsentrasjoner i eldre boliger enn i nye boliger.

## **1.2 Struktur av masteroppgaven.**

Denne masteroppgaven er inndelt i 5 kapitler.

Kapittel 2 beskriver relevant teori for oppgaven. Teorien forsøker å belyse nødvendigheten av undersøkelser på inneklimaet, og hvordan mennesker kan bli påvirket av et dårlig inneklima.

Det vil også presenteres teori om støv som bestanddel i inneklimaet.

Hoveddelen av kapitlet omhandler den persistente organiske miljøgiften PCB. Her presenteres historikk, produksjon, anvendelser og risiko ved bruk av denne forbindelsen. Teori om ASE og GC/MS blir beskrevet på bakgrunn av analysen gjennomført i denne oppgaven.

Kapittel 3 beskriver en framgangsmåte for metodeutvikling for analyse av PCB i støv. Dette kapitlet er detaljert, da den kan benyttes som grunnlag for andre studenter som ønsker å gjennomføre liknende undersøkelser.

Kapittel 4 er en løpende resultat- og diskusjonsdel. Dette kapitlet har to fokusområder. Den ene vurderer metoden som er blitt utviklet i forbindelse med PCB-analyse av støvprøver, mens den andre delen diskuterer funn gjort ved analyser av PCB i støv.

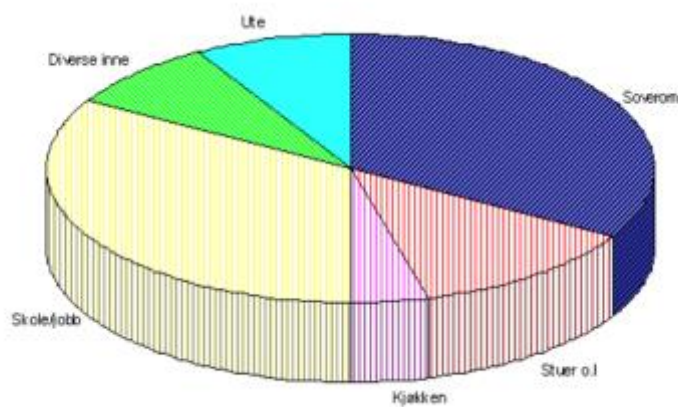
Kapittel 5 vil konkludere erfaringene fra dette arbeidet.

## 2 Teori

Teoridelen er inndelt i fire deler. Den første delen omhandler inneklimaet vårt, og tar sikte på å forklare hva det består av, og hvorfor det er et viktig fokusområde. Herunder vil det ta for seg støv som en viktig faktor i inneklimaet. Den andre delen tar for seg de persistente organiske miljøgiftene, og hvorfor det er viktig at vi jobber for å redusere og eliminere disse. I den tredje delen beskrives den persistente organiske miljøgiften, PCB (polyklorerte bifenyl). Del 4 omhandler ASE og GC/MS.

### 2.1 Inneklima

Mennesker oppholder seg 80 - 90 % av tiden innendørs, til og med mennesker med utearbeid er inne ca. 75 % av levetiden (Klepeis et al., 2001; Aas, 2009). Boligen er det stedet vi oppholder oss aller mest. Figur 1 viser et diagram over hvordan vi fordeler tiden vår (Aas, 2009).



**Figur 1 Oversikt over hvor mennesker fordeler tiden**

Boligens inneklima er dermed viktig for menneskers helse, livskraft, trivsel og tiltaksevne (Frontczak & Wargocki, 2011; Aas, 2009). Begrepene inneklima og innemiljø blir ofte brukt om hverandre.

*Innemiljø* defineres som det estetiske miljøet og det psykososiale miljøet, og vil ikke bli diskutert i denne oppgaven.



*Inneklima* defineres som ulike målbare forhold, og deles gjerne inn i 5 hovedgrupper (Aas, 2009). Disse presenteres i tabell 1.

**Tabell 1 Inndeling av de målbare forholdene i inneklimaet**

<b>Gruppe</b>	<b>Beskrivelse</b>
Temperatur: Det <i>termiske</i> inneklima	Omhandler alt som er av betydning for hvordan vi kan holde oss passe varme. Vi snakker ofte om fire faktorer rundt oss: lufttemperatur, strålingstemperatur, luftfuktighet og lufthastighet (risiko for trekk); og to personfaktorer: fysisk aktivitetsnivå og påkledning.
Inneluft: Det <i>atmosfæriske</i> inneklima	Luften innendørs kan inneholde gasser, lukstoffer, svevestøv, bakterier, muggsopp bl.a. Kvaliteten på luften vi puster er viktig i forhold til menneskers behov og evne til å tåle forurensninger i inneluften.
Lyd: Det <i>akustiske</i> inneklima	Omhandler det som er av betydning for akustikken i rommet: hørsel, lydoppfattelse og støypåkjenning.
Stråling: Det <i>aktiniske</i> inneklima	Omhandler det som er av betydning for belysning, elektromagnetisk miljø og radioaktiv stråling.
Innredning, tilrettelegging og utstyr: Det <i>mekaniske</i> eller <i>ergonomiske</i> inneklima	Forhold som gjør at vi kan sitte, ligge og bevege oss uten å skades eller få smerter, spesielt med hensyn på små barn, eldre og syns- og bevegelseshemmede.

Kvaliteten på inneklimaet er avhengig av flere faktorer: klima og værforhold på stedet, uteluft og nære omgivelser, beliggenhet, hvordan byggeprosessen ble gjennomført, utforming, innredning og materialvalg. Vedlikehold, drift og tilrettelegging av uteareal og inngangsparti er også viktig (Aas, 2009).

De fleste mennesker klarer seg fint i et dårlig inneklima, men for mange kan det føre til et betydelige helseplager og nedsatt livskraft. De vanligste helseplagene er hodepine, trøtthet, tørr hud og øyne, nedsatt konsentrasjon og arbeidsevne og luftveisplager (Aas, 2009). Man sier ofte at personer som lider av disse plagene, er miljøhemmet.

Når det gjelder uteluften, så kan den være medvirkende på kvaliteten på inneluften, da uteluft er den eneste kilden til friskluft inne. Uteluften kan dermed bidra til å redusere kvaliteten på inneluften. Uteluften består av både naturlige og antropogene forurensninger. Til de naturlige forurensningene hører eksempelvis pollen, muggsoppsporere og sandstøv til. Antropogene forurensninger kommer ofte fra trafikk, industri og forbrenningsprosesser (Aas, 2009).

Partikler i lufta og sedimenterte partikler oppstår fra en mengde naturlige og antropogene kilder og partiklene varierer dermed merkbart i størrelse og egenskaper.

Ut fra foreliggende forskning er det grunn til å tro at det er kombinasjonen av luftforurensninger inne pga. kjemiske stoffer fra materialer, bruksgjenstander og aktiviteter sammen med støv fra forskjellige kilder som har størst betydning for de negative sidene av et dårlig inneklima.

### **2.1.1 Støv**

En viktig faktor for inneklimaet er støv. Støv man finner innendørs (husstøv) har endret seg over tiden. Dette skyldes spesielt at man har endret byggematerialer, og det finnes nye forurensede stoffer fra utendørs. Partiklene man finner innendørs, enten de er luftpartikler eller sedimenterte partikler, kommer fra ulike naturlige og antropogene kilder, både innendørs og utendørs. Når man undersøker inneklima, er det viktig å se på hvilken rolle utemiljøet har, hvilken påvirkning utendørs kilder og utendørs luft har på innendørs partikler. Det er viktig å ha i mente at utemiljø og innemiljø er deler av samme system (Salthammer & Morawska, 2003, p. 6).

Husstøv er et sammensatt begrep, og varierer fra bolig til bolig. Det kan komme fra byggematerialer, møbler, tekstiler, husholdningsapparater og matvarer. Vi kan transportere støv fra ute med sko og yttertøy. Husdyr kan bringe med seg støv inn, og det kan være hud- og håravfall.

Støv som ligger på flater kalles sedimentert støv, mens støv som finnes i luften kalles svevestøv. Svevestøv kan inhaleres, og kalles også respirabelt støv. Dersom det er tilstrekkelig bevegelse i luften, kan sedimentert støv resuspenderes i luften. Dette skjer ved enhver luftstrømming, bevegelse, åpning og lukking av dører og luftbevegelse fra ventilasjonsanlegg bl.a., og fører til at millioner av støvpartikler får oppdrift og havner i luften vi puster inn (Aas, 2009). Oppholdstiden i luften er avhengig av partiklenes størrelse, form og

vekt. Støvpartiklene er gjerne små, men samlet har de stor overflate. På denne overflaten adsorberes ofte andre kjemiske stoffer (her; forurensninger), og bidrar på denne måten til transport av kjemiske forurensninger.

Når man snakker om luftkvalitet og partikkelkonsentrasjon, så bruker man vanligvis begrepene PM<sub>2.5</sub> og PM<sub>10</sub>. PM<sub>2.5</sub> kalles fine partikler, og beskriver massekonsentrasjonen av partikler med aerodynamisk diameter mindre enn 2.5 µm. PM<sub>10</sub> beskriver massekonsentrasjonen av partikler med aerodynamisk diameter mindre enn 10 µm. Videre er partikler oftest kategorisert i tre grupper:

- Grove partikler: partikler større enn 2.5 µm
- Fine partikler: partikler mindre enn 2.5 µm
- Ultra- fine partikler: partikler mindre enn 0.1 µm

Støv er definert som faste partikler som er dannet ved knusing eller annen mekanisk avbrekking av et foreldermateriale større enn 0.5 µm. Når det gjelder husstøv, finnes det flere definisjoner;

”En kompleks blanding av biologisk avledet materiale (dyr, sopp osv.), svevestøv deponert fra aerosolen innendørs eller jordpartikler bragt inn fra utemiljøet (USEPA, 1997, egen oversettelse).

I 2001 beskrev en tysk retningslinje husstøv som:

”Det finnes ingen definisjon av sedimentert støv. For å avgrense begrepet fra svevestøv, menes alle typer partikler man kommer over innendørs i deponert form. Støvet kan være i fast form av både organisk og uorganisk materiale, og ha både naturlig og syntetisk opprinnelse. Begrepet inkluderer ikke bare fraksjonen som opprinner innendørs, men også den som kommer utenfra” (VDI, 2001, egen oversettelse).

Gammelt støv er sedimentert støv av ukjent alder, mens nytt støv er vurdert som støv man kjenner alderen på (vanligvis 1-2 uker).

De finere bestanddelene av sedimentert støv består blant annet av hudflak, hår fra mennesker og dyr; materialer fra tekstiler og møbler; uorganiske materialer som sand og leire; matrester; og sotpartikler og støv fra forbrenningsprosesser. De grovere bestanddelene består blant annet av planter, hår, steiner og sand. Sedimentert støv kan dermed sies å inneholde partikler av

varierte størrelser og former (Salthammer & Morawska, 2003, p. 22). Partikler med større aerodynamisk diameter enn 30 µm regnes som sedimentert støv.

Røyking, matlaging, fyring, rengjøring og fysisk aktivitet er blant hovedkildene til innendørs forurensing. I tillegg blir en mengde partikler transportert innendørs fra utemiljøet. I og med at vanlige rengjøringsprosesser kun fjerner deler av støv samlet innendørs, vil dette støvet fungere som et reservoar for kjemisk kontaminering (Whitehead et al., 2014). Sedimentert støv kan være en viktig kilde for eksponering for forurensninger, spesielt for barn som har hyppig hånd- til- munn kontakt.

Når det gjelder helseeffekter av dårlig inneklima og langvarig påvirkning av organiske miljøgifter er det viktig å tenke på at forbindelsene man inhalerer eller svelger ikke må sees på alene, men som en blanding. Eksempelvis har benzo(a)pyrene (BaP) alene lav kreftfremkallende effekt, og jernoksid er ikke kreftfremkallende. Men ofte blir benzo(a)pyrene utfelt sammen med jernoksid og utgjør en sterk karsinogen forbindelse (Cheu, Talaska, Miller, Rice, & Warshawsky, 1997).

## **2.2 Persistente Organiske Miljøgifter**

Persistente organiske miljøgifter (POP) er kjemikalier eller grupper av kjemikalier som har relativt lang nedbrytningstid i miljøet. Persistente organiske miljøgifter er ofte hydrofobe og lipofile, noe som fører til at de akkumuleres i fettvev hos dyr og mennesker. Et annet kjennetegn ved persistente organiske miljøgifter er at de ofte foreligger i gassfase ved miljøtemperaturer, og dermed lett kan fordampes fra jord, vegetasjon og vannområder til atmosfæren (Jones & De Voogt, 1999). Dette fører til at de persistente organiske miljøgiftene kan spres over større avstander ved atmosfærisk langtransport.

Noen av skadeeffektene av persistente organiske miljøgifter er endokrine forstyrrelser hos mennesker og dyr, nedsatt immunforsvar, kognitive defekter, samt at noen kan føre til kreft (Jones & De Voogt, 1999).

Mange av de persistente organiske miljøgiftene følger en lik trend når det gjelder utslipp til miljøet:

- Syntese og utvikling for bruk (1930/1940- tallet).
- Økende bruk i Europa og Nord-Amerika (1950/1960- tallet).
- Bekymringer over persistens og akkumulering, og påfølgende restriksjoner av bruk (sent 1960/1970- tallet).
- Reduksjon av utslipp i Europa og Nord-Amerika som følge av forbud (1970-1990).

Persistente organiske miljøgifter dannes ved ulike prosesser, men de fleste har en antropogen opprinnelse. I 2001 ble det gjennomført en konvensjon i Stockholm på vegne av FNs miljøprogram (UNEP). Hensikten med konvensjonen var å beskytte human helse og miljøet fra persistente organiske miljøgifter (Harrad, 2010).

Gruppene av kjemikalier som ble oppført som persistente organiske miljøgifter måtte oppfylle følgende betingelser:

- Eksistere i miljøet over lag tid
- Akkumuleres i næringskjedene
- Potensiale for langtransport
- Uheldig effekt for miljøet

Etter konvensjonen var det listet 12 grupper av kjemikalier som persistente organiske miljøgifter, men denne listen er i stadig utvikling. De persistente organiske miljøgiftene er delt inn i tre kategorier

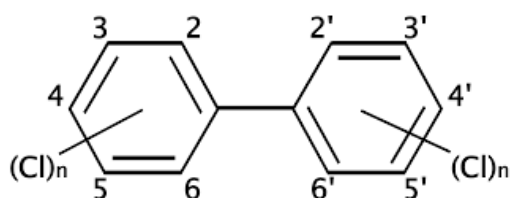
- Kategori A: Medlemmer må gjennomføre tiltak for å *eliminere* produksjon og bruk av følgende grupper av kjemikalier.
- Kategori B: Medlemmer må gjennomføre tiltak for å *begrense* produksjon og bruk av følgende grupper av kjemikalier.
- Kategori C: Medlemmer å gjennomføre tiltak for å *redusere* utilsiktet utslipp av følgende grupper av kjemikalier med mål om fortsettende minimering, og dersom mulig, eliminering.

De persistente organiske miljøgiftene er beskrevet enten som pesticider, industrielle kjemikalier eller utilsiktede biprodukt. Persistente organiske miljøgifter er ofte halogenerte, og blant de viktigste gruppene er klorerte og bromerte aromatiske forbindelser, eksempelvis polyklorete bifenyler (PCB) og polybromerte difenylestere (PBDE). Siden 1940- årene har det blitt laget over 200 forskjellige kjemikalier bare som pesticider. I 1962 publiserte Rachel Carson boken "Silent Spring", som beskrev farene ved bruken av pesticider, og deres negative effekt på miljøet, og fokuserte spesielt på DDT (Carson, 2000). Boken var instrumental i å øke bevisstheten rundt de negative sidene ved pesticider. Ironisk nok, er en av disse negative sidene, persistensen, en av hovedgrunnen til at disse stoffene ble benyttet i så stor grad (Eckley, 2001)

## 2.3 PCB

### 2.3.1 Definisjon

Polyklorete bifenyler (PCB) er en organisk forbindelse hvor én til ti kloratomer er bundet til bifenyl. Det finnes 209 ulike PCB-forbindelser, disse kalles kongenerer. PCB- forbindelser kan også kategoriseres ved grad av klorering, eksempelvis triklorbifenyl. PCB- forbindelser med samme antall kloratomer kalles homologer, og homologer med ulike substitusjonsmønstre kalles isomerer (ATSDR, 2000). Ballschmiter og Zell utviklet i 1980 et tallsystem for betegnelse av PCB- forbindelsene, og disse PCB- numrene eller PCB – kongenerene brukes generelt for identifisering av individuelle kongenerer (Ballschmiter & Zell, 1980). PCB-er opptrer ikke naturlig, og er utelukkende en antropogen forbindelse. Figur 2 viser den generelle strukturen for PCB.

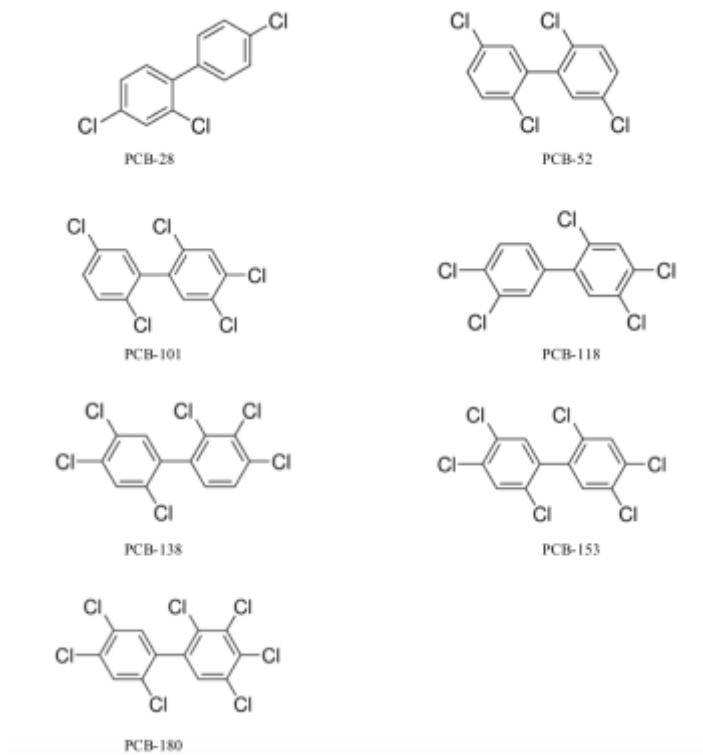


**Figur 2 Generell struktur av PCB**

Av de 209 ulike kongenerene, er det 7 som vanligvis blir analysert ved miljøundersøkelser: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153 og PCB-180. Disse 7 PCB-kongenerene blir vanligvis målt som sum PCB<sub>7</sub>, og kalles gjerne indikator-PCB-er, eller ”The Dutch Seven”. Disse ble valgt som representative for alle PCB-forbindelser, da de hovedsakelig er til stede i biotisk og abiotiske matriser (ATSDR, 2000). Tabell 2 viser en oversikt over de 7 PCB-kongenerene, deres IUPAC navn, og grad av klorering. Strukturen til de 7 PCB-kongenerene er vist i figur 3.

**Tabell 1 Navn og grad av klorering for de syv indikator- PCB**

<b>IUPAC nr.</b>	<b>IUPAC navn</b>	<b>Antall kloratomer</b>
PCB-28	2,4,4'-Trichlorobiphenyl	3
PCB-52	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	4
PCB-101	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	5
PCB-118	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	5
PCB-138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	6
PCB-153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	6
PCB-180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptabiphenyl	7



**Figur 3 Struktur av de 7 indikator- PCB**

### 2.3.2 Fysiske egenskaper og atferd

I ren form er polyklorerte bifenyler fargeløse krystaller, mens de kommersielle produktene er gulaktige væsker, hvor viskositeten øker med grad av klorering (ATSDR, 2000).

PCB er hydrofobe forbindelser, hvor løselighet i vann minker ved grad av klorering, men har høy løselighet i de fleste organiske løsemidler, oljer og fett. PCB- forbindelser har lav elektrisk ledeevne og høy termisk konduktivitet og isolerer dermed godt mot varme. I tillegg har PCB et høyt flammepunkt. PCB- forbindelser brytes ikke ned og er resistente for syrer, baser, oksidering, hydrolyse og temperaturendringer (Kimbrough, 1980).

### 2.3.3 Anvendelser

PCB har blitt benyttet til en rekke formål på grunn av deres kjemiske og fysiske stabilitet og deres elektriske isoleringsevne. Tekniske blandinger av PCB- forbindelser med ulik grad av klorering har blitt benyttet i stor grad til ulike tekniske anvendelser siden 1930- tallet, spesielt i industriland (Heinzow, Mohr, Ostendorp, Kerst, & Körner, 2007).



PCB ble benyttet til en rekke formål i byggeindustrien, hovedsakelig som tilsetningsstoff til fugemasser, maling, lim og smøremidler (Herrick, McClean, Meeker, Baxter, & Weymouth, 2004). 2. verdenskrig førte til en byggeboom, og mange av bygningene reist etter krigen benyttet seg av PCB- holdige materialer.

I tillegg ble PCB- holdige oljer benyttet som kjøle – og isolasjonsmiddel i elektrisk utstyr, spesielt kraftkondensatorer og transformatorer og mindre kondensatorer i lysstoffarmatur og enkelte vaskemaskiner. PCB ble også brukt som mykningsmiddel, surfaktant, flammehemmer og dispergeringsmiddel i ulike produkter og materialer (Gundersen, 2009; Kimbrough, 1980).

Bruken av PCB blir ofte delt inn i 3 kategorier (UNEP, 1999):

- Kontrollerbart lukket system
- Ukontrollerbart lukket system
- Åpent system

#### Kontrollerbart lukket system:

Denne kategorien omfatter PCB-bruk som dielektrikum (elektrisk isolering) i transformatorer og store kondensatorer. PCB- holdige væsker ble anvendt på bakgrunn av sin elektriske isoleringsevne, samt forbindelsens høye flammepunkt. Transformatorer anvendes for å øke og senke spenning, og inneholder ofte PCB- holdig olje for å øke isoleringen mellom de elektriske ledningene, samt å kjøle de ned, da det kan oppstå kortslutning og gnister. Kondensatorer anvendes for å akkumulere og holde en ladning av elektrisitet, og PCB- holdige væsker blir benyttet som dielektrikum. Både transformatorene og de store kondensatorene er forseglet, noe som fører til liten risiko for utlekking av PCB.

#### Ukontrollerbart lukket system:

Denne kategorien omfatter PCB- bruk i varmeutvekslingssystemer og hydrauliske systemer. Kategorien kjennetegnes ved at de teknisk sett er lukkede systemer, men utlekking av PCB- forbindelser kan oppstå. Hovedgrunnene til at PCB- forbindelser ble benyttet til disse formålene er deres stabilitet og flammehemmende egenskaper. På grunn av høye temperaturer i varmeutvekslingssystemer, ble PCB- forbindelser foretrukket på grunn av deres flammehemmende egenskaper, samt deres stabilitet under høye temperaturer.

I hydrauliske systemer ble PCB- holdig væske benyttet som medium for overføring av mekanisk energi. I prosesser som bilproduksjon og gruveoperasjoner kan det oppstå brann, og igjen ble PCB- forbindelsenes høye flammepunkt en av hovedgrunnen til deres anvendelse.

#### Åpne systemer:

I åpne systemer kan PCB- forbindelsene lett overføres til miljøet. Det er også vanskeligere å innhente PCB- forbindelsene etter endt bruk. Kategorien omfatter PCB- forbindelser benyttet blant annet til utvikling av smøreolje, i pesticider, lim, kopipapir, maling og som plastiserende stoff (Erickson, 1986, p. 18). PCB ble spesielt benyttet som plastiserende stoff i PVC (polyvinylklorid), neopren og andre klorerte gummiprodukter (UNEP, 1999).

#### **2.3.4 Produksjonsprosess**

PCB blir dannet ved å klorere bifenyler, for deretter å separere og rense de ønskede PCB-fraksjonene. Klorinatorene er ladet med ønskede mengder bifenyl og en katalysator, f. eks. jernklorid, og varmet opp til over bifenylys smeltepunkt. Fordampet, vannfri klor pumpes deretter inn, og kloreringen gjennomføres. Temperaturen under kloreringen er alltid over bifenylys smeltepunkt, men under 150 °C, for å unngå sublimering og tetting av røret som fjerner hydrogenklorid som dannes under kloreringen. Graden av klorering bestemmes som regel av hvor lang kontakttiden er mellom reaktantene, og varierer mellom 12 til 36 timer (Kimbrough, 1980).

#### **2.3.5 Global produksjon**

Den totale mengden PCB produsert på verdensbasis er beregnet til omtrent 1.5 millioner tonn. PCB ble hovedsakelig produsert av Monsanto i USA under navnet Aroclor, og det er estimert at 600 000 tonn PCB ble produsert mellom 1930 og 1977 (Breivik, Sweetman, Pacyna, & Jones, 2002). Det er beregnet at 99 % av PCB som ble benyttet i industrien i USA ble produsert av Monsanto. Japan produserte også store mengder PCB under navnet Kanechlor, og det er estimert at ca. 60 000 tonn ble produsert mellom 1954 og 1972. I Europa var de største produsentlandene Italia (Fenclor), Vest-Tyskland (Clophen) og Frankrike (Phenoclor, Pyralene) (Kimbrough, 1980, pp. 3-5). I tabell 3 presenteres en oversikt over de viktigste produsentene av PCB.

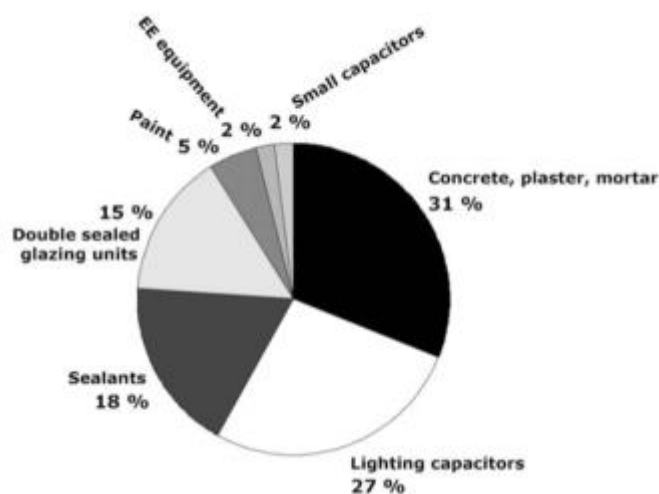
**Tabell 2 Produksjon av PCB på verdensbasis\***

Land	Produsent	Start	Slutt	Mengde (t)	Referanse
USA	Monsanto	1930	1977	641246	de Voogt, Brinkman (1989)
Vest-Tyskland	Bayer AB	1930	1983	159062	de Voogt, Brinkman (1989)
USSR(Russland)	Orgsteklo	1939	1990	141800	AMAP (2000)
Frankrike	Prodelec	1930	1984	134654	de Voogt, Brinkman (1989)
Storbritannia	Monsanto	1954	1977	66542	de Voogt, Brinkman (1989)
Italia	Caffaro	1958	1983	31092	de Voogt, Brinkman (1989)
Japan	Kanegafuchi	1954	1972	56326	Tatsukawa (1976)

\*Tall hentet fra (Breivik et al., 2002)

### 2.3.6 PCB i Norge

Det har aldri blitt produsert PCB i Norge, men ca. 1.140 tonn ble importert, solgt og brukt i mange materialer og produkter (BNL, 2003). PCB har blitt benyttet i Norge siden 1950. Det er estimert at 155 tonn PCB fortsatt gjenstår i produkter i Norge (per 2005). Fordelingen av gjenværende PCB i Norge fordelt på ulike bruksområder er vist i figur 4.



**Figur 4** Gjenværende PCB i Norge fordelt på ulike områder (Jartun, Ottosen, Steinnes, & Volden, 2009)

I dag finner vi PCB hovedsakelig i kondensatorer i lysarmaturer, olje i strømgjennomføringer, samt i bygningsartikler som isolerglassruter, fugemasse, murpuss og maling (FHI, 2015).

De viktigste anvendelsene var elektriske installasjoner og utstyr som kondensatorer og transformatorer, og som tilsatsstoffer til lim, maling, fugemasse og betong. Import av PCB til Norge ble avsluttet i 1977/1978, unntatt til isolérglasslim (Bjørnstad, 1996). Nedenfor følger en oversikt over de ulike anvendelsesområdene for PCB i Norge, fordelt på bruken i små kondensatorer og annen bruk, se tabell 4.

**Tabell 3 Anvendelse av PCB i små kondensatorer\***

<b>Anvendelse</b>	<b>Beskrivelse</b>
<i>Små kondensatorer</i>	
Belysningsarmatur	PCB- holdige kondensatorer ble hovedsakelig benyttet i armaturer for lysrør og i armaturer for damplamper (utendørsbelysning).
Hvitevarer	PCB- holdige kondensatorer ble benyttet i større frysebokser, og antatt benyttet i oppvaskmaskiner, vaskemaskiner og tørketromler.
Radio- og fjernsynsapparater	To produsenter i Norge har oppgitt at de brukte PCB- holdige kondensatorer i radio- og fjernsynsapparat.
Kopi- og datamaskiner	Det antas at mellom 1965 og 1975 kun ble benyttet PCB- holdige kondensatorer i kopimaskiner. Det er også oppgitt at det ble benyttet i datamaskiner, men omsetningen fram til 1980 var såpass beskjeden, at mengden anses å være liten.
Bilmotorer	Det er mangelfulle opplysninger om bruk av PCB- holdige kondensatorer i biler, men det antas at biler produsert i perioden 1952-1980 i stor grad har benyttet disse kondensatorene.
<i>Annet</i>	
Maling	PCB ble benyttet i maling og lakk. Fra 1960 ble PCB benyttet til utvendig skipsmaling, noe som økte forbruket av PCB vesentlig. Det er også benyttet PCB i maling for stålkonstruksjoner og betongvegger.
Fugemasse	PCB ble benyttet i fugemasse som tetning mellom fasadeelementer.
Isolérglasslim	PCB- holdig lim ble benyttet til forsegling av isolérglassvinduer. Det er anslått at PCB- holdig isolérglasslim hadde en markedsandel på 95 % i Norge.
Betongtilsats	PCB ble benyttet som tilsats og mykgjører til betong og mørtel. PCB- holdig betong ble bl.a. benyttet til puss, avsetninger, oppretninger og slitebelegg på gulv.

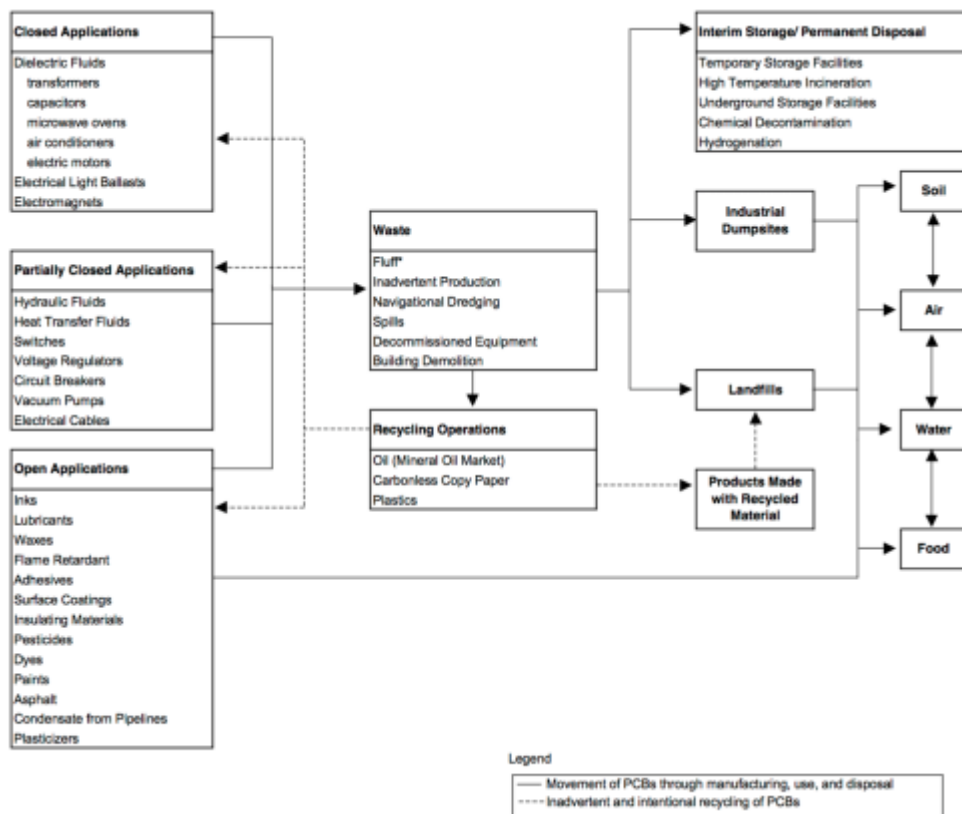
\*Informasjon hentet fra (Bjørnstad, 1996)

### **2.3.7 PCB som miljøgift og konsekvenser for menneskers helse**

PCB ble først oppdaget i vegetasjon, fisk, fugl og mennesker i 1966 av den svenske kjemikeren Søren Jensen. Studien var opprinnelig fokusert på akkumulasjon av DDT i miljøet, men i løpet av analysen ble det funnet større konsentrasjoner av et ukjent stoff. Dette stoffet ble senere bestemt til å være PCB. Videre ble helseeffektene av PCB- eksponering mye omtalt etter ”Yusho” –hendelsen i Japan i 1968, da det ble rapportert en epidemi av underlige sykdommer karakterisert som akne- liknende, senere bestemt som klorakne. Det ble opprettet en etterforskning som oppdaget at alle som var berørt hadde benyttet samme type risolje. Det viste seg at produksjonsfirmaet av oljen hadde benyttet PCB som varmemedium i prosessen med å fjerne lukt, og PCB hadde lekket ut av rørene og inn i oljen. Den kontaminerte oljen ble brukt til matlaging og som fôrtilskudd til høns. Rundt 400 000 høns døde, og 14 000 mennesker ble syke (Kimbrough, 1980).

Siden den gang har PCB vært kategorisert som persistent organisk miljøgift, og finnes i dag i de fleste mennesker og dyr, melk og sedimenter (Erickson, 1986).

PCB vi finner i miljøet i dag kommer hovedsakelig fra produkter, applikasjoner og bygninger som inneholder PCB- forbindelser. Lekkasje fra PCB- holdige oljer, reparasjoner og avvikling av utstyr (transformatorer, kondensatorer), rivning av bygninger som inneholdt PCB- holdig materiale, forbrenningsprosesser og lekkasjer og fordampning fra deponier er eksempler på kilder for PCB i miljøet. Figur 5 viser en detaljert oversikt over hvordan PCB- forbindelser beveger seg gjennom bruk og avfallshåndtering.



**Figur 5 PCB- forbindelsenes atferd ved bruk og avfallshåndtering**

PCB blir sirkulert globalt, og finnes i dag i alle miljømedier. De fleste PCB- kongener er såpass flyktige at de kan sirkulere mellom luft, vann og jord (Wania, 1996)

Hovedmekanismen for spredning av PCB globalt er atmosfærisk langtransport. PCB som finnes i atmosfæren opptrer både i dampfase og adsorbent på partikler (Eisenreich, Looney, Thornton, & Eisenreich, 1981; Wania, 1996). PCB funnet i akvatiske og marine reservoarer kommer hovedsakelig fra våt og tørr deponering.

PCB er påvist i luftprøver og biologiske prøver (morsmelk, fettvev) i både Arktis og Antarktis, noe som viser til en global spredning av PCB (Bjørnstad, 1996).

### 2.3.8 Helseeffekter

De ulike PCB- kongerene har ulik effekt på menneskers helse, men noen av helsekonsekvensene ved eksponering kan være immunologisk, nevrologisk og hormonell. I enkelte tilfeller kan eksponering for PCB føre til kreft og nedsatt reproduksjonsevne (Kuusisto, Lindroos, Rantio, Priha, & Tuhkanen, 2007).

I 2006 publiserte David O. Carpenter en detaljert oversikt over ulike sykdommer forbundet med langvarig eksponering for PCB (Carpenter, 2006), tabell 5 sammenfatter oversikten.

**Tabell 5 Helseeffekter ved eksponering for PCB**

---

Kreft	PCB er karsinogene forbindelser. De er imidlertid ikke direkte karsinogent, men er vist å øke effekten av andre karsinogene forbindelser. Verdens helseorganisasjon (WHO) klassifiserer PCB som sannsynlig karsinogent. Grunnen til dette er at PCB- forbindelsene akkumuleres sammen med andre fettløselige forbindelser, og det vil være umulig å vite nøyaktig hvilken av disse forbindelsene som fører til kreft.
Infeksjoner	PCB- forbindelser virker hemmende på immunforsvaret. Mennesker med svakt immunforsvar er mer mottakelig for infeksjoner. Lang eksponering for PCB kan være en direkte årsak til gjentakende infeksjoner, spesielt lunge- og hudinfeksjoner.
Nevrologisk atferds effekt	Det er vist at PCB- eksponering i livmoren er relatert til lavere kognitiv funksjon hos barnet. Eksponering for PCB i livmoren eller via morsmelk kan føre til lavere IQ. I tillegg er det vist en dess høyere eksponering for PCB i et barns tidligere liv fører til lavere IQ, antisosial oppførsel, depresjon og ADHD. For voksne som opplever høy eksponering for PCB, kan dette føre til lavere hukommelsesevne.
Hypotyroidisme	Skjoldbruskkjertelen er en viktig kjertel som produserer hormoner som regulerer kroppens metabolisme. Ved hypotyroidisme vil ikke skjoldbruskkjertelen produsere nok hormoner, som vil forstyrre kroppens evne til å utføre metabolske funksjoner. Tyroidhormonene likner på PCB- forbindelsene, bortsett fra at de har jodatomer bundet til bifenyli i stedet for kloratomer, og vil interferere med hormonproduksjonen. Det finnes ingen kur for hypotyroidisme.



Fertilitet og reproduksjonssykdommer	<p>Eksponering for PCB- forbindelser vil kunne føre til lavere fruktbarhet. Det er vist at PCB hemmer produksjonen av testosteron, i tillegg til å konkurrere med testosteron om binding på testosteronreseptoren. For kvinner, er det vist en sammenheng mellom PCB-eksponering og sykdommer endometriose. Dette er en tilstand der vev av samme type som livmorslimhinnen finnes utenfor livmoren, og det dannes cyster på bukningen eller eggstokkene. Tilstanden finnes hos ca. 30 % av kvinnene som utredes for barnløshet.</p>
Kardiovaskulære sykdommer	<p>Kardiovaskulære sykdommer innebærer sykdommer i hjertet og blodsirkulasjonssystemet. Eksponering for PCB er vist å ha sammenheng med høyere kolesterol og høyere blodtrykk.</p>
Diabetes	<p>Høy eksponering for PCB er vist å bidra til utvikling av diabetes.</p>
Astma	<p>Eksponering for PCB er relatert til utvikling av astma.</p>
Lav fødselsvekt	<p>Eksponering for PCB- forbindelser øker risikoen for at et barn er født med lav fødselsvekt. Mennesker med lav fødselsvekt har større risiko for å utvikle kroniske sykdommer i voksen alder, inkludert diabetes og kardiovaskulære sykdommer.</p>

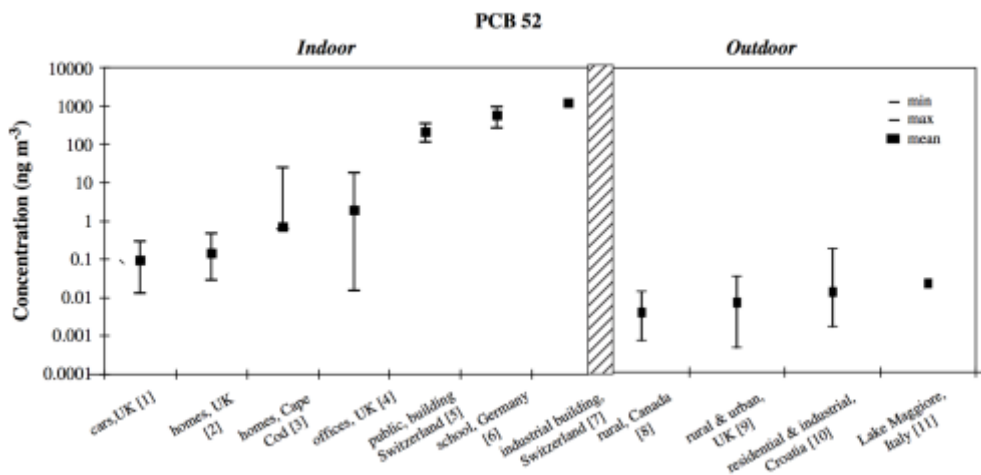
---

### 2.3.9 Opptak og eksponering

Mennesker eksponeres hovedsakelig for PCB gjennom luft, drikkevann og mat (Gunderson, 1994).

I og med at PCB er lettløselig i fett, vil forbindelsen lett gå inn i næringskjeden. Her vil PCB-forbindelsen akkumuleres i organismer høyere opp i næringskjeden. Fet fisk er en av hovedkildene til høyere PCB- konsentrasjoner i mennesker.

I 2009 rapporterte Rudel og Perovich at konsentrasjonen av PCB i inneluft kan være 10 til 10 000 ganger høyere enn konsentrasjonen i utendørsluft (Rudel & Perovich, 2009). Rapporten viste bl.a. en oversikt over luftmålinger gjort på PCB-52 i forskjellige studier, se figur 6.



**Figur 6 Luftmålinger av PCB-52. Informasjon om de ulike studiene kan finnes i (Rudel & Perovich, 2009).**

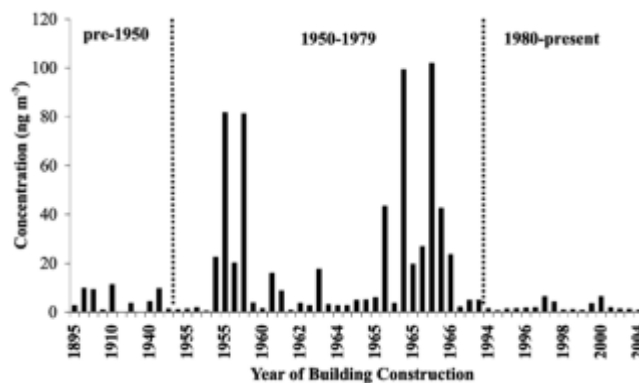
Lenge trodde man at konsentrasjonen av PCB i utendørsluft hovedsakelig kom fra fordampning av PCB i jord, men nyere forskning viser at utendørskonsentrasjoner i urbane strøk først og fremst kommer fra ventilasjon av innendørs luft (Harrad, Ren, Hazrati, & Robson, 2006; Jamshidi, Hunter, Hazrati, & Harrad, 2007). Det er likevel et viktig poeng at PCB som fordampes fra jord supplerer PCB til gress og løvverk rundt. Dette vil kunne påvirke menneskers eksponering via mat som kommer fra beitedyr (Harrad et al., 2006).

Kosthold er regnet som den største kilden til eksponering for PCB hos mennesker. Senere studier har vist at konsentrasjoner funnet i mat synker med årene, mens konsentrasjoner funnet i innendørsluft holder seg mer stabilt (Vorhees & Altshul, 1999). Man kan dermed dra slutningen om at eksponering for innendørs luft er en økende kilde for PCB – opptak hos mennesker.

I og med at PCB ble benyttet til en rekke applikasjoner og byggemateriale, er det naturlig å anta at kjemikaliet vil akkumuleres i bygningsstrukturen, produkter inne i bygningen og i infrastrukturen. Det lave damptrykket til PCB vil resultere i et sakte, men signifikant utslipp til innemiljøet. Etter utslipp, vil konsentrasjonen av PCB øke i og med at kjemikaliet etablerer likevekt mellom de ulike deler av innemiljøet. Med andre ord, vil prinsippene som bestemmer hvordan et kjemikalium oppfører seg innendørs være det samme som utendørs. Det som er forskjellen, og grunnen til at konsentrasjonen er høyere innendørs, er at det er færre muligheter for å fjerne eller redusere konsentrasjonen. Det finnes ingen mulighet for å fortynne via vann eller luft, spesielt siden de fleste hjem ønsker å minimere varmetap ved å begrense utveksling av luft. I tillegg vil mekanismer som fører til permanente tap av miljøgiften, eksempelvis fotonedbryting og biologisk nedbryting være fraværende eller sterkt redusert sammenliknet med utendørs (Weschler & Nazaroff, 2008). Selv om noe av støvet og luften uunngåelig vil bli transportert utendørs via ventilasjon og fjernet via støvsuging, vil det kontinuerlige utslippet og menneskers lange oppholdstid innendørs kunne føre til langvarig eksponering av PCB innendørs (Harrad, 2010).

PCB som finnes i støv er antatt å komme fra fordampning av PCB som finnes byggemateriale, og senere deponering i støv (Hwang, Park, Young, & Hammock, 2008; Roosens, Abdallah, Harrad, Neels, & Covaci, 2010). I senere tid er det blitt rapportert om PCB- forekomst i malte overflater, og at dette kan være en kilde for eksponering i urbane områder (Jartun et al., 2009).

Det er antatt å finne høyere konsentrasjoner PCB i bygninger som har benyttet seg av PCB- holdig materiale, med andre ord bygninger som er oppsatt før forbudet i 1980 (Hwang et al., 2008). Figur 7 viser resultatene av et studium fra 2006. Boliger fra tre tidsperioder ble undersøkt for  $\Sigma\text{PCB}_7$ , og det ble funnet klart høyere verdier i boliger bygget i perioden 1950-1979 (Hazrati & Harrad, 2006).



Figur 7 Forekomst av  $\Sigma\text{PCB}_7$  i boliger fra ulike tidsperioder

### 2.3.10 Regulering av PCB

I og med PCB sin nye status som miljøgift, ble det i tiden etter Søren Jensens oppdagelse i 1966 innført flere restriksjoner på bruk av PCB. I løpet av 1970- og 1980 – årene ble bruken av PCB forbudt. I Norge kom en PCB- forskrift i 1979 som forbød ny bruk av PCB fra 1.7.1980 (Bjørnstad, 1996). Samme år ble transformatorer med PCB –holdig olje forbudt i Norge og på Spitsbergen. I 2005 ble kondensatorer med PCB-holdig olje forbudt, og det ble startet en innsamlingsaksjon for isolerglassvinduer. I 1990 ble forskriften revidert, og det ble pålagt at all PCB- holdig materiale skulle behandles som spesialavfall. Det ble også fastsatt at bruk av PCB i store kraftkondensatorer og transformatorer skulle opphøre innen 1994. I 2001 ble det holdt en POP- konvensjon i Stockholm, og det ble avtalt et mål om å eliminere PCB på verdensbasis innen 2028 (Heinzow et al., 2007).

Den store produksjonen og bruken av PCB i forskjellige produkter har ført til et internasjonalt arbeid for å redusere PCB. Langtransportkonvensjonen av 1998, Stockholmkonvensjonen (2001), Rotterdamkonvensjonen (1998) og Oslo- Paris- konvensjonen (1992) har alle som mål å beskytte miljøet fra uønskede kjemikalier, hvor PCB er et felles fokusområde (Eckley, 2001). Norge har signert alle disse avtalene.

### **2.3.11 Nydannelse av PCB**

Selv om import og bruk av PCB er forbudt i Norge, er det likevel PCB som dannes i Norge som biprodukt ved malingsproduksjon. Det er i de siste årene gjort flere undersøkelser på denne prosessen hvor det hevdes at et nytt kongen PCB som ikke er i den opprinnelige Aroclor- listen dannes.

I 2011 ble det publisert funn av en PCB- konger som ikke var i den opprinnelige Aroclor- listen. 3,3- diklorbifenyl, eller PCB-11 ble funnet i store konsentrasjoner i Chicago. Denne PCB- forbindelsen ble dannet som biprodukt ved produksjon av pigmenter anvendt i maling. Spredningen av PCB-11 ble antatt å komme fra fordamping fra malingen som ble brukt (Hu & Hornbuckle, 2010).

### 2.3.12 Tilstandsklasser for $\Sigma\text{PCB}_7$

Statens Forurensningstilsyn (SFT) har utviklet en oversikt over tilstandsklasser for ulike metaller og organiske miljøgifter for forurenset grunn. Disse tilstandsklassene har blitt utviklet ved hjelp av Norges Geologiske Undersøkelse (NGU). Tilstandsklassene er basert på helsebaserte akseptkriterier. Akseptkriteriene for helse er beregnet med bakgrunn i hvilke eksponeringer mennesket blir utsatt for i kontakt med en eller flere miljøgifter (SFT, 2009). Vanlige eksponeringsveier for grunnforurensning er oralt inntak, hudkontakt og innånding. Grensene mellom de ulike klassene er kvalitetssikret av norske helsemyndigheter og sammenholdt mot andre land og norske erfaringer. Dermed blir de en standard risikoberegning for helse som gjelder for alle steder (SFT, 2009). Tabell 6 viser en oversikt over de ulike tilstandsklassene, en beskrivelse av dem, samt beregnet verdi for  $\Sigma\text{PCB}_7$ . Konsentrasjonene er angitt i mg/kg TS.

**Tabell 6 Tilstandsklasser for  $\Sigma\text{PCB}_7$  (mg/kg)**

Tilstandsklasse	1	2	3	4	5
Beskrivelse	Meget god	God	Moderat	Dårlig	Svært dårlig
Øvre grense styres av	Normverdi	Helsebaserte akseptkriterier	Helsebaserte akseptkriterier	Helsebaserte akseptkriterier	Nivå anses å være farlig avfall
$\Sigma\text{PCB}_7$ (mg/kg) <sup>a</sup>	<0.01	0.01-0.5	0.5-1	1-5	5-50
$\Sigma\text{PCB}_7$ (mg/kg) <sup>b</sup>	0-0.01	0.01-0.5	0.5-0.7	0.7-4.4	4.4-50

a) Tilstandsklasser for sum  $\text{PCB}_7$  (mg/kg) for forurenset grunn (SFT, 2009). b) Forslag til helsebaserte tilstandsklasser for sum  $\text{PCB}_7$  (mg/kg) (NGU, 2007)

### 2.3.13 Analyse av PCB i støvprøver

Når det gjelder partikler man finner i inneklimate (luft, støv), så varierer de veldig. De kommer fra utallige naturlige og antropogene kilder, de varierer i størrelse, og kan inneholde mange forskjellige kombinasjoner av kjemiske forbindelser man har funnet i partikkelform. Denne omfattende matrisen av forskjellige partikkeltyper og egenskaper gjør analyse av dette materialet komplekst (Salthammer & Morawska, 2003, p. 4). Hva man skal måle, hvordan man skal måle, hvilke(t) instrument man skal benytte til analyse er spørsmål som ikke nødvendigvis er enkelt å besvare. I tillegg vil partiklene gjennomgå mange prosesser, interaksjoner og reaksjoner som vil kunne endre deres opprinnelige egenskaper.

## 2.4 Instrument

### 2.4.1 ASE: Accelerated Solvent Extraction

ASE er en relativt ny ekstraksjonsteknikk som har blitt populær i forbindelse med miljøanalyser. Ekstraksjonsprosedyrer er ofte kjent som flaskehalsen i miljøanalyser, da klassiske ekstraksjonsteknikker som Soxhlet og superkritisk fluid ekstraksjon vanligvis tar lang tid og forbruker store mengder løsemidler. Tidligere forskning viser at en økning i temperatur under ekstraksjonsprosessen korter ned tidsbruk og mengde løsemidler benyttet (Richter et al., 1996). Tabell 7 sammenlikner bruken av løsemidler, samt tiden det tar å ekstrahere én prøve for Soxhlet, SFE og ASE.

**Tabell 7 Sammenlikning av Soxhlet, SFE og ASE\***

<b>Teknikk</b>	<b>Volum løsemiddel per prøve (mL)</b>	<b>Ekstraksjonstid pr. prøve (t)</b>
<b>Soxhlet (manuell)</b>	200-500	4-48
<b>Superkritisk fluid ekstraksjon</b>	8-50	0.5-2
<b>ASE</b>	15-40	0.2-0.3

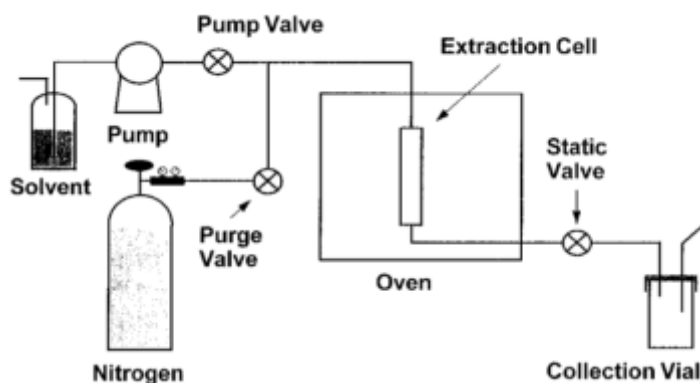
\*Informasjon hentet fra (Hübschmann, 2009).

ASE, også kjent som PLE (Pressurized Liquid Extraction) eller PFE (Pressurized Fluid Extraction) er en ekstraksjonsteknikk som kombinerer høy temperatur og høyt trykk under ekstraksjonsprosessen. ASE – systemet er automatisert, enkelt å benytte, og har høy reproduserbarhet (Hübschmann, 2009; Richter et al., 1996).

ASE skjer ved at prøvematerialet blir tilført en ekstraksjonscelle sammen med ønskede mengder dispergeringsmiddel og adsorbenter. Deretter blir cellen plassert i instrumentet, fylt med ekstraksjonsvæske, og ekstrahert under forhøyede temperaturer (50 – 200 °C) og trykk (500 – 3000 psi) i en kort periode (5 – 10 min). Komprimert gass blir brukt til å forflytte prøveekstraktet i en oppsamlingsbeholder (Richter et al., 1996). Figur 8 viser en skjematisk oversikt over et ASE-system.

I organiske analyser er det ofte nødvendig å gjennomføre renseprosedyrer etter ekstraksjon. Dette gjøres for å fjerne uønskede interferenser som ekstraheres sammen med analyttene. Ved ASE kan dette gjennomføres samtidig med ekstraksjonen ved å tilsette passende adsorbenter under prøvematerialet i cellen.

Etter ekstraksjon er det nødvendig å redusere volumet før analyse. En passende måte å gjøre dette på, er å fordampe ekstraktene ved nitrogentilførsel. Biotage TurboVap LV Evaporator er et system hvor man kan konsentrere flere ekstrakter samtidig. Ekstraktene blir plassert i et varmebad, og gassdyser tilfører en mild nitrogenstrøm til hvert ekstrakt, og fordamper løsemiddelet. Det konsentrerte ekstraktet blir deretter overført til en GC – beholder.



**Figur 8 Skjematisk oversikt over ASE- system**



Akselerert væskeekstraksjon er også blitt vurdert med tanke på analyse av persistente organiske miljøgifter, og herunder PCB. Wang et al sammenliknet i 2009 ASE med Soxhlet og mikrobølge-assistert ekstraksjon i forbindelse med bestemmelse av PCB og PBDE. De indikerte at forhøyede temperaturer og trykk var en fordel for å oppnå effektiv ekstraksjon av PCB fra solide matriser (Wang et al., 2010). Videre rapporterte de at ekstraksjonsbetingelsene må optimeres på bakgrunn av matrise og analytt. Valg av løsemiddel er et av disse betingelsene som hyppig diskuteres i litteraturen. Løsemidler med lav polaritetsindeks løser analyttene bedre, mens mer polare løsemidler vil svekke interaksjoner mellom analytt og matrise (Pintado-Herrera, González-Mazo, & Lara-Martín, 2016). Pintado-Herrera et al. sammenliknet 7 forskjellige løsemidler/blandinger av løsemidler, og fant at ved å bruke heksan, diklormetan og blandinger av disse, var utbyttet størst (2016). Her viser de også til at en blanding av aceton og heksan (1:1) er et godt og mer miljøvennlig alternativ, noe som bekreftes av forskningen (Keller et al., 2009; Mercier, Gilles, Saramito, Glorennec, & Le Bot, 2014; Sporring, Bowadt, Svensmark, & Bjorklund, 2005; Wang et al., 2010; Zuloaga, Etxebarria, Fernández, & Madariaga, 1998). Toluen ble også nevnt som et godt løsemiddel for PCB i vanskelige matriser. Dette er fordi toluen interagerer med forskjellige aktive sider som organisk karbon og sot (Sporring et al., 2005). Mercier rapporterte høyt utbytte ved bruk av DCM som løsemiddel i ekstraksjon av støvprøver (2014).

I og med at forhøyet temperatur er en av premissene for ASE, er dette en viktig parameter. Litteraturen viser at en temperatur på 100 °C er optimalt (AN-316; AN-352; Mercier et al., 2014; Pintado-Herrera et al., 2016).

Antall ekstraksjonssykluser varierte i mellom 1 og 3. Mer varierende er informasjon om antall ekstraksjonssykluser, som varierte fra 1 til 3 sykluser. Sporring et al. rapporterte om høyere konsentrasjoner ved å øke antall sykluser fra 1 til 2 (2005).

## 2.4.2 GC/MS

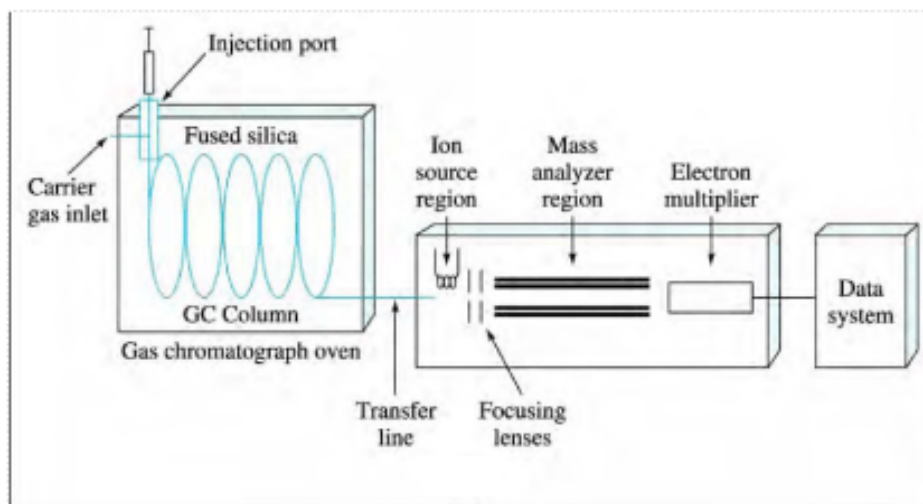
Gasskromatografi/massespektrometer (GC/MS) er den viktigste og mest benyttede analyseteknikken for identifisering og kvantifisering av organiske forbindelser i komplekse matriser. GC/MS- analyser benyttes til miljøundersøkelser, etterforskning, i helsevesen, medisinsk og biologisk forskning, lukt- og smakindustri og i matbransjen blant annet. GC/MS kombinerer en gasskromatograf med et massespektrometer, se skisse i figur 9.

Gasskromatografen separerer komponentene i en blanding, mens massespektrometeret bidrar med kvalitativ og/eller kvantitativ informasjon (Hübschmann, 2009).

Gasskromatografi (GC) er en av de mest brukte analysemetodene for kvantitativ og kvalitativ undersøkelse. Gasskromatografi er en kromatografisk metode som innebærer separasjon og deteksjon av gasser og av flyktige komponenter i løsninger, hovedsakelig organiske løsninger. Apparatet består av en injeksjonsport hvor prøven sprøytes inn, en beholder med bæregass under trykk, en kolonne som prøven vandrer gjennom ved hjelp av bæregassen, og en detektor ved enden av kolonnen (Skoog, 2004). Prøven injiseres ved hjelp av en kalibrert mikrosprøyte. Bæregassen er gjerne helium eller nitrogen. Etter injeksjon vandrer prøvens kjemiske komponenter gjennom kolonnen med ulik hastighet avhengig av deres fysiske og kjemiske egenskaper og blir detektert til ulike tider. Temperaturene på injeksjonsporten, kolonnen og detektoren styres av dataprogrammer ut fra hvilke stoffer som analyseres, og kolonnetemperaturen endres i løpet av en analyse slik at det oppnås passende separasjon mellom flyktige og mindre flyktige komponenter. Det kan benyttes ulike type detektorer ut ifra hva man ønsker å oppnå.

Ved å benytte et massespektrometer (MS) som detektor, kan man oppnå både kvalitativ og kvantitativ informasjon. Et massespektrometer består vanligvis av en ionekilde, masseanalysator og en detektor. Når et massespektrometer benyttes som detektor sammen med en gasskromatograf, vil analyttene introduseres i massespektrometeret en etter en. De vil deretter ioniseres i ionekilden, hvor de ioniserte molekylene kan fragmenteres i mindre deler. Den vanligste ioniseringsteknikken er elektronionisering (EI). Elektroner dannes fra et filament og sendes i form av en elektronstråle gjennom ionekilden. Molekylene som befinner seg i ionekilden vil ioniseres, og danne positive molekylioner ( $M^+$ ) (Greibrokk, Lundanes, Rasmussen, & Karlsen, 2005).

Massen til de ioniserte molekylene kan bestemmes ved at de separeres i masseanalysatoren etter sitt masse/ladning – forhold ( $m/z$ ), og detekteres av en detektor. Det finnes ulike masseanalytatorer hvor forskjellen ligger hovedsakelig på hvordan  $m/z$  verdiene separeres. De vanligste masseanalytatorene er kvadrupolinstrumentet (Quadrupole MS) og ionefelleinstrumentet (Ion Trap MS). Et kvadrupolinstrument består av fire parallelle staver som pålegges en fast likespenning ( $U$ ) og en vekselspanning ( $V$ ) i radiofrekvensområdet. Ved å variere spenningene  $U$  og  $V$  vil ioner med forskjellige  $m/z$  verdier slippes gjennom til detektoren. Et ionefelleinstrument baserer seg på liknende prinsipp som kvadrupolinstrumentet, men i et ionefelleinstrument utgjør ionekilden og analysatoren en felles enhet. Ionene holdes samlet i ionefellen før de blir separert ut en etter en til detektoren (Greibrokk et al., 2005).



**Figur 9** Skjematisk oversikt av GC/MS - system

Historisk sett har GC-ECD vært den detektoren som oftest har blitt benyttet ved analyse av halogenerte forbindelser (Alaee, Backus, & Cannon, 2001). Det har senere blitt vist at selv om ECD bidrar til høy sensitivitet, vil det ofte observeres interferenser (Alaee et al., 2001; Santos & Galceran, 2002). I tillegg er ECD begrenset når det gjelder selektivitet da deteksjon og identifikasjon kun er basert på retensjonstid (Stapleton, 2006). I senere tid har GC koblet med MS som detektor blitt bedre akseptert. GC/MS benyttes i økende grad for bestemmelse av PCB ved EI og SIM (Selected Ion Monitoring). Analyse med GC/MS kan benyttes med  $^{13}\text{C}$ -merkede standarder (Xu, Wang, & Cai, 2013).

En av utfordringene ved separasjon med GC er interferens fra andre organiske forbindelser. Denne interferensen er lavere ved GC/MS enn GC-ECD, men det finnes potensiale for interferens av polybromerte difenyletere (PBDE) og polyklorerte terfenyler (PCT) (Alaee et al., 2001; Santos & Galceran, 2002). PBDE og PCT er forbindelser med svært like fysiske og kjemiske egenskaper som PCB. Disse kan koeluere med PCB-kongenerene og på denne måten interferere med resultatet. I tillegg er det vist at enkelte av PCB-kongenerene også kan koeluere, spesielt PCB-28 og PCB-31, samt PCB-118 og PCB-149 (Xu et al., 2013).

Når det gjelder injeksjonsteknikker, er split/splitless den mest brukte, da den er kapabel for å analysere skitne prøver (Stapleton, 2006). Det er vist at injeksjonstemperaturen og prøvens splitless time påvirker analyseresultatet. For lavere halogenerte forbindelser vil det være optimalt med høy injeksjonstemperatur og splitless time, men for høyere halogenerte forbindelser kan dette før til termisk nedbryting (Björklund, Tollbäck, Hiärne, Dyremark, & Östman, 2004).

## 3 Metode og materiale

### 3.1 Prøvetaking

Prøvetaking ble gjennomført sammen med en annen student, som gjennomførte elementanalyse av de samme prøvene. Det ble innhentet 47 prøver, 22 fra eldre boliger (1950 – 1968) og 25 fra nyere boliger (2004 – 2016). Boligeiere støvsuget alle benyttede flater minst en gang i uken i en periode på en måned. Det ble personlig utlevert en standard støvsugerpose, instruks for støvsuging og et avkryssingsskjema til alle deltakere. Etter prøvetaking ble støvsugerposene hentet, plassert i en tett pose og oppbevart maks 3 dager før videre preparering. Prøvetakingen ble gjennomført mellom februar og oktober 2016.

### 3.2 Bestemmelse av Organisk materiale

Glødetap (LOI) er en semikvantitativ metode hvor man bestemmer massefraksjonen som tapes ved å brenne en tørrprøve til en konstant masse ved en spesifikk temperatur (NS-EN-15935, 2012).

Bestemmelse av glødetap blir ofte benyttet som estimat for innholdet av organisk materiale i en prøve.

Utstyr som benyttes:

- Glødeovn kapabel til å holde temperatur på  $(550 \pm 25)$  °C.
- Digel (porselen, nikkel, silika), gjerne med flat bunn, som tåler temperatur på 550 °C.
- Eksikator med aktivert tørkemiddel, eksempelvis kiselgur.
- Analytisk vekt med nøyaktighet på minst 1 mg.

Bestemmelse av glødetap ble gjennomført etter Norsk Standard (NS-EN-15935, 2012).

Porselensdiglene skal vaskes grundig med destillert vann før bruk. Deretter skal de tørkes i varmeskap og glødes i glødeovn (550 °C, 30 min). Diglene bør deretter avkjøles i eksikator til romtemperatur før veiing. Det bør benyttes samme analytiske vekt til alle veiinger.

Prøvematerialet (1-3 g) tilføres porselensdigelen, veies, og plasseres i tørkeskap (45 °C, 24 t).

Etter nedkjøling til romtemperatur veies digelen på nytt. Prøven plasseres deretter i en glødeovn (550 °C, 3 t), avkjøles og veies.

Vanninnhold kan bestemmes av følgende formel:

$$VI = \frac{m_{(org)} - m_{(tørr)}}{m_{(org)}} \cdot 100\% \quad (1)$$

VI= vanninnhold (%),  $m_{(org)}$ = masse av original prøve,  $m_{(tørr)}$ = masse av tørr prøve

Glødetap kan beregnes ved formel:

$$GT = \frac{m_{(tørr)} - m_{(glø)}}{m_{(tørr)}} \cdot 100\% \quad (2)$$

GT= glødetap (%),  $m_{(tørr)}$ = masse av tørr prøve,  $m_{(glø)}$ = masse av glødet prøve

### 3.3 Analyse av PCB i sedimentert støv v/ASE og GC/MS

#### 3.3.1 Kjemiske stoffer og utstyr

##### Kjemiske stoffer

Aceton, ACE grad	VWR Chemicals
Diklormetan, ACE grad,	Sigma- Aldrich Corporation
Etylacetat, ACE grad,	VWR Chemicals
Helium, 5.0,	AGA AS
Nitrogen, 5.0,	AGA AS
Aluminiumoksid (Alumina), aktivert,	Sigma- Aldrich Corporation
Kiselgur,	Sigma – Aldrich Corporation
ISTD, Marker-7 PCB Mixture (w/PCB-118), <sup>13</sup> C <sub>12</sub> , 99%, Inc.	Cambridge Isotope Laboratories,
RSTD, EN-1948-4 PCB Recovery Standard, <sup>13</sup> C <sub>12</sub> , 99%, Inc.	Cambridge Isotope Laboratories,
CEN PCB Congener Mix 1,	Supelco

#### Utstyr:

Dionex ASE 150, TurboVap LV Evaporator	Thermo Fisher Scientific
TRACE Ultra Gas Chromatography/ TriPlus Autosampler/ ITQ 1100 Ion Trap Mass Spectrometer,	Thermo Fisher Scientific
Prøvebeholdere (2 mL) med skrutopp, Diverse glassutstyr	Agilent Technologies
Glassfiberfilter grad GD 1 µm, 47 mm, Sciences	Whatman, GE Healthcare Life
Analytisk vekt: Sartorius BL 210 S, max 210 g	
Membran- vakuumpumpe, MZ-2C, med kapasitet 1.7 m <sup>3</sup> /h Sikt, 600 µm	Vacuubrand

### **3.3.2 Metodeutvikling**

Metodeutviklingen ble i stor grad basert på et kompendium laget for masterstudenter ved program for sivilingeniør og lærer i matematikk og kjemi ved Kungliga Tekniska Högskolan i samarbeid med Stockholms universitet (Saba, 2012).

Når det gjelder GC/MS, er de to viktige aspektene kvalifisering og kvantifisering. For å identifisere de ulike PCB- kongenerene i en prøve lages det standardløsninger tilsatt intern standard som analyseres ved full scan- teknikk. Ved hjelp av massespektraene kan retensjonstidene til de ulike PCB- kongenerene bestemmes.

På bakgrunn av retensjonstidene og de ulike PCB- kongenerenes massefraksjoner bestemmes en SIM- metode, som igjen blir benyttet til å utvikle en prosesseringsmetode for automatisk integrering. Standardløsninger analyseres med SIM for å opprette kalibreringskurver. Disse kurvene bør evalueres med tanke på linearitet, samt at de kan benyttes til bestemmelse av deteksjonsgrense og kvantifiseringsgrense.

### 3.3.2.1 Intern standard metode:

Prinsippet bak intern standardmetoden er basert på beregningen av relative verdier som bestemmes i samme analyse. Den interne standarden blir tilsatt som en bestemt referanseparameter, hvor konsentrasjonen holdes konstant. Den samme konsentrasjonen av intern standard blir tilført standardløsningene, og alle prøvene. For beregningene blir topparealet (eller topphøyden) av analytten analysert relativt til topparealet (eller topphøyden) av den interne standarden. På denne måten vil det kompenseres for volumfeil og instrumentvariasjoner. Kvantitative bestemmelser får dermed høy nøyaktighet, og det er mulig å oppnå standardavvik på mindre enn 5 % ved den interne standardmetoden (Greibrokk et al., 2005; Hübschmann, 2009). Den interne standarden tilsettes prøveløsningen før eventuelle ekstraksjons- og opprensingsprosedyrer gjennomføres. Dermed vil den interne standarden utsettes for samme behandling som analytten, og forholdet mellom analytt og ISTD vil forbli konstant (Harris, 2007). Det er ikke alltid at detektoren vil respondere likt på analytt og ISTD, da er det nødvendig å regne ut en responsfaktor,  $f$ . Responsfaktoren beskriver responsen av analytt i forhold til ISTD. Beregning av responsfaktor kan gjøres ved følgende:

$$f = \frac{A_{(is)} \cdot C_{(i)}}{C_{(is)} \cdot A_{(i)}} \quad (3)$$

$f$  = responsfaktor,  $A_{(is)}$  = areal av ISTD,  $A_{(i)}$  = areal av analytt,  $C_{(is)}$  = konsentrasjon av ISTD (ng/mL),  $C_{(i)}$  = konsentrasjon av analytt (ng/mL).

$$M_{(i)} = \frac{M_{(is)} \cdot A_{(i)} \cdot f}{A_{(is)}} \quad (4)$$

$M_{(i)}$  = mengde analytt,  $M_{(is)}$  = mengde ISTD

Ved kvantifisering ved hjelp av intern standardmetoden trenger ikke volumet av prøveekstraktet å bestemmes (Oehme, 2007).



Det finnes ulike krav for interne standarder som benyttes ved GC/MS – analyse\*:

- Den interne standarden må være stabil gjennom rens- og analyseprosesser. Den må være så inaktiv som mulig.
- Den interne standarden bør ha så like egenskaper som analytten som mulig. Isotopmerkede standarder er ideelle.
- Den interne standarden må ikke være tilstede i analytten.
- Den må ha en retensjonstid nær analyttens.
- Det må være tilgjengelig i ren form.

\*Informasjon hentet fra (Hübschmann, 2009; Oehme, 2007)

### **3.3.2.2 Bestemmelse av retensjonstid**

For å kunne identifisere PCB-kongenerene er det nødvendig å bestemme deres retensjonstider. Dette gjøres ved å analysere standardløsninger tilsatt intern standard ved full scan teknikk. Ved å søke på de bestemte massene til de ulike PCB-kongenerene fra massespektrometeret, kan toppene identifiseres ved ulike retensjonstider.

### **3.3.2.3 Analyse med SIM (Selected Ion Monitoring)**

SIM- teknikken blir utelukket benyttet for å kvantifisere kjente forbindelser. Ved SIM er massespektrometeret programmert til å kun detektere en eller noen få  $m/z$  verdier, og kan på denne måten oppnå 1000-10000 ganger lavere deteksjonsgrense enn ved full scan (Greibrokk et al., 2005). SIM- teknikken fungerer ved at ionefellen blir fylt utelukkende med ioner med valgte masser.

Når det gjelder masser som trengs for deteksjon, er det antatt at tre valgte signaler i fragmenteringsmønsteret per komponent er nødvendig. Massene for utvalgte PCB er beskrevet i tabell 8. På denne måten kan analysetiden deles opp i ulike segmenter, som leter etter kongener med forskjellige masser, og som baseres på retensjonstidene.

**Tabell 8 Masser tilknyttet de ulike PCB- kongenerene\***

<b>Gruppe</b>	<b>Kongener</b>	<b>MW</b>	<b>M+</b>	<b>[M+2]+</b>
<b>Original PCB</b>				
Cl <sub>3</sub> -PCB	18, 28, 31	257.55	256	258
Cl <sub>4</sub> -PCB	44, 52	291.99	290	292
Cl <sub>5</sub> -PCB	101, 118	326.44	324	326
Cl <sub>6</sub> -PCB	138, 149, 153	360.88	360	362
Cl <sub>7</sub> -PCB	180	395.33	394	396
<b><sup>13</sup>C<sub>12</sub> - merket PCB</b>				
Cl <sub>3</sub> -PCB	28	267.55	268	270
Cl <sub>4</sub> -PCB	52, 70	301.99	302	304
Cl <sub>5</sub> -PCB	101, 118, 111	336.44	336	338
Cl <sub>6</sub> -PCB	138, 153	370.88	370	372
Cl <sub>7</sub> -PCB	180, 170	405.33	406	408

\*Informasjon hentet fra (Saba, 2012)

### 3.3.3 Preparering av prøver

#### 3.3.3.1 Sikting

Støvsugerposen klippes opp med saks over et finsikt (600 µm) plassert på et papirark. Innholdet siktes over aluminiumsfolie som blir brettet godt sammen og markert med prøvenummer.

Prosedyren gjennomføres i laboratoriefrakk, med vernebriller og med munnbind.

Hele prosedyren finner sted i avtrekkskap. Alt utstyr rengjøres grundig mellom hver sikting.

### 3.3.3.2 Ekstraksjon

Det benyttes et Dionex 1500 ASE-system. Tabell 9 viser en oversikt over betingelser for ekstraksjon med ASE. Generell beskrivelse av et ASE-system finnes i delkapittel 2.4.1.

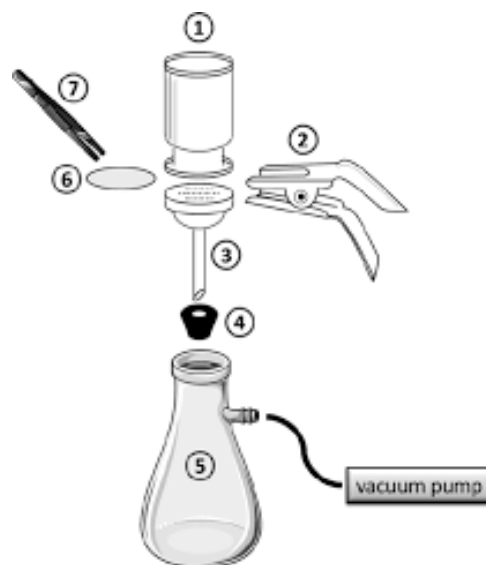
**Tabell 9 Betingelser for ASE\***

<b>Parameter</b>	<b>Value</b>
System pressure	1.4 MPa
Oven heat-up time	5 min
Static time	5 min
Static cycles	2
Oven temperature	100 °C
Cell size	22 mL
Cell type	Stainless steel
Collection vial	60 mL
Flush volume	60 %
Nitrogen purge	1 MPa
Sample size	5 g
Dispersing agent	Diatomaceous Earth, 2 g
Cleanup agent	Alumina, 2 g

\*Parameterne er beskrevet på engelsk for at eventuelle lesere kan lettere implementere i egen forskning.

### 3.3.3.3 Filtrering

Ekstraktene filtreres i henhold til EPA-metode 1668 (EPA-1668, 2003). Det kobles en oppsamlingskolbe koblet til en vakuumpumpe. En glassbase med gummistopper og et glassfiberfilter (1  $\mu\text{m}$ , 47 mm) plasseres på glassbasen. Et reservoar plasseres på glassbasen og festes med en klemme. Figur 10 viser oppsettet for vakuumfiltrering. Ekstraktet tilføres reservoaret og filtreres til oppsamlingskolben, og filteret vaskes godt med løsemiddel (DCM). Det filtrerte ekstraktet overføres til en beholder (60 mL).



**Figur 10 Filtreringsoppsett: 1) reservoar 2) klemme 3) glassbase 4) gummistopper 5) oppsamlingskolbe 6) glassfiberfilter 7) pinsett**

### 3.3.3.4 Konsentrering

TurboVap LV Evaporator kan benyttes til konsentrering av ekstrakter.

Ved GC/MS analyse benyttes spesielle volumetriske flasker (2 mL), og det er dermed nødvendig å redusere volumet på ekstraktet. Dette gjøres ved konsentrering i varmebad som beskrevet i 2.4.1. Konsentreringen gjennomføres med temperatur 35 °C, og en nitrogenstrøm på 10-15 bar. For å unngå at ekstraktet ”overkonsentreres” eller tørkes ut, kan det tilsettes en ”keeper”. Dette er et stoff med høyt kokepunkt (eks. nonan), som fanger analytten (Dąbrowski, 2016).

### **3.3.4 Kalibreringsløsninger**

Kalibreringsløsninger lages ved å fortynne en CEN PCB Congener Mix 1 (10 µg/mL) til 100 ng/mL. Det bør lages minst 5 standardløsninger. Glassutstyr renses med løsemiddel før bruk. Løsningene tilsettes ISTD (100 ng/mL, 200 µL), RSTD (100 ng/mL, 50 µL), og fortynnes til totalt volum ~ 1 mL. Standardløsningene plasseres i kjøleskap (4 °C) i påvente av videre analyse.

### **3.3.5 Blankprøver**

En metodeblank er en blankprøve uten analytten i, som gjennomgår hele preparasjon- og analyseprosedyren. Dette gjøres for å evaluere en eventuell kontaminasjon som kan oppstå fra ekstraksjon – eller analyseprosedyren. Dersom det blir detektert analytter i blankprøven vil det tilsi at det er en feil i metoden. Blankprøver skal alltid kjøres etter repareringer, utskiftninger av instrumentdeler og ved skifte av kjemikalier og løsemidler. Det antas at én blankprøve per 10 reelle prøver er nødvendig (Oehme, 2007).

Metode – blankprøve lages ved å erstatte prøvematerialet med et materiale som ikke inneholder analytt. Kiselgur (5 g) tilsettes ISTD (100 ng/mL, 200 µL) og gjennomgår prosedyrene beskrevet i 3.3.3.2-3.3.3.4.

### **3.3.6 GC/MS**

Det benyttes en ULTRA Gas Chromatograph, TriPlus Autosampler og ITQ 1100 Ion Trap Mass Spectrometer (Thermo Fisher Scientific). Generell beskrivelse av GC/MS- instrument finnes i delkapittel 2.4.2. Tabell 10 viser betingelser for analyse med GC/MS.

**Tabell 10 Betingelser for GC/MS\***

<b>Parameter</b>	<b>Value</b>
<i>Injection</i>	
Injection system	TriPlus Autosampler (Thermo Fischer Scientific)
Injection syringe	Hamilton Microliter 701, 10 $\mu$ L
Injection mode	Splitless
Split flow	15 mL/min
Splitless time	4.5 min
Temperature	280 $^{\circ}$ C
Purge flow	Constant septum purge
Injection volume	1.0 $\mu$ L
Washing solvent	Ethyl Acetate
Washing cycles	Pre-injection: 5x5 $\mu$ L, post-inj: 5x5 $\mu$ L, pre-inj. rinses: 1x1 $\mu$ L
Glas inlet	Liner TQ, 5 mm, splitless with glass wool (Thermo Fischer Scientific)
<i>Column</i>	
Chromatograph	TRACE Ultra Gas Chromatography (TFS)
Column type	DB-5 MS Fused silica capillary column (Agilent J&W)
Dimension	30m x 0.25mm x 0.25 $\mu$ m film
Film	5% Phenyl/95% methyl siloxane
Carrier gas	Helium
Flow control mode	Constant flow
Linear velocity	1 mL/min
<i>Temperature programme</i>	
Initial temperature	70 $^{\circ}$ C, hold time 3.5 min
Ramp 1	25 $^{\circ}$ C/min, 180 $^{\circ}$ C
Ramp 2	5 $^{\circ}$ C/min, 300 $^{\circ}$ C, hold time 4 min
Running time	35 min
Transfer line temperature	300 $^{\circ}$ C

### *Mass Spectrometer*

---

Instrument	ITQ 1100 Ion Trap Mass Spectrometer (TFS)
Type	Quadruple ion trap
Ionization technique	Electron Ionization (EI)
Ion source temperature	200 °C
Electron multiplier offset	300 V
Start time	8.00
Stop time	24.00
Scan mode	Single Ion Monitoring
Microscans	2/25 sec
Scan event time	0.64 sec

---

\*Parameterne er beskrevet på engelsk for at eventuelle lesere lettere kan implementere i egen forskning.

Analyse og påfølgende databehandling utføres ved hjelp av softwareprogrammet Thermo Xcalibur 2.1 (2009).

#### **3.3.7 Beskrivelse av prosedyre**

Det ble plassert to cellulose-filter i bunnen av en ekstraksjonscelle (22 mL). Aktivert alumina (1 g) ble tilført med en metallspatel. Et nytt filter ble plassert over aluminaen. Prøvematerialet (5 g) ble blandet med dispergeringsmiddel (kiselgur, 2 g) i et begerglass. Det ble tilsatt ISTD (100 ng/mL, 200 µL) med en mikrosprøyte av glass, og blandingen ble forsiktig rørt. Ved hjelp av en trakt ble prøvematerialet tilført ekstraksjonscellen, og to filter ble plassert over prøvematerialet før cellen ble skrudd godt igjen. Prøven ble deretter ekstrahert ved betingelser presentert i tabell 9. Mellom hver ekstraksjon ble det plassert en renseselle i instrumentet, og systemet ble renses tre ganger med løsemiddel. Prøveekstraktet ble deretter filtrert som beskrevet i 3.2.3.3. Det filtrerte ekstraktet ble overført til en beholder (60 mL), og plassert i varmebad. Ekstraktet ble deretter konsentrert som beskrevet i 3.2.3.4. Det konsentrerte ekstraktet ble deretter overført til en GC-beholder (2 mL), vasket med etylacetat, konsentrert på nytt og overført til GC-beholderen. Til slutt ble ekstraktet tilsatt RSTD (100 ng/mL, 100 µL).

Alle operasjoner ble utført ved bruk av rent glassutstyr. Det ble rengjort med vann, destillert vann og teknisk grad aceton. Mikrosprøytene, GC-beholderen og filtreringsutstyret ble vasket med passende løsemiddel før bruk. Ekstraktene ble plassert i kjøleskap (4 °C) i påvente av analyse. Alle glass og beholdere ble tydelig merket til enhver tid. Alle prosedyrer (bortsett fra analysen) ble utført i avtrekkskap. Laboratoriefrakk, briller og hansker ble benyttet som verneutstyr.

### **3.3.8 Kvalitetssikring**

#### **3.3.8.1 Kalibreringskurve og linearitetstest**

Standardløsninger med kjente konsentrasjoner benyttes til å danne kalibreringskurver.

Konsentrasjonene blir plottet mot arealforholdet mellom de native komponentene og de <sup>13</sup>C-merkede komponentene. Bestemmelseskoeffisienten evalueres med tanke på linearitet. Disse kalibreringskurvene kan benyttes til å kvantifisere PCB.

Det beregnes gjenvinning av ISTD for 3 av kalibreringsløsningene. Gjenvinningen bør ligge mellom 50 og 105 % (Oehme, 2007). Beregning av gjenvinning beskrives i 3.3.8.5.

Resultatene kan evalueres med tanke på detektorens lineære respons.

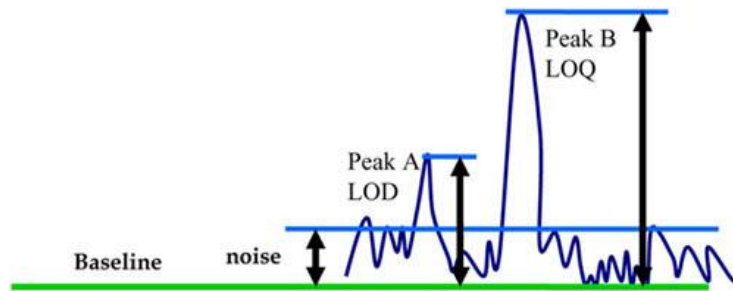
#### **3.3.8.2 Deteksjons- og kvantifiseringsgrense**

Deteksjonsgrensen (LOD) beskriver den minste mengden analytt som må være tilstede for deteksjon. Deteksjonsgrensen defineres ofte som den konsentrasjonen hvor signal-to-noise ratio (S/N) når en akseptabel verdi, og settes ofte til 3:

$$LOD = 3 \cdot \frac{S}{N} \quad (5)$$

Figur 11 viser en skisse over LOD og LOQ.





**Figur 11** Skisse av LOD og LOQ

Kvantifiseringsgrensen (LOQ) beskriver den laveste mengden av analytt i en prøve som kvantitativt kan bestemmes, og settes ofte til 10 ganger S/N:

$$LOQ = 10 \cdot \frac{S}{N} \quad (6)$$

### 3.3.8.3 Nøyaktighet og presisjon

*Nøyaktighet* beskrives som hvor nære et målt resultat er til den sanne eller aksepterte verdien, og blir rapportert som feil (eng. *error*). Denne feilen kan beregnes ved formel

$$E = \frac{x_i - x_s}{x_s} \cdot 100\% \quad (7)$$

hvor E er relativ feil,  $x_i$  er målt resultat og  $x_s$  er sann verdi.

*Presisjon* beskriver hvor nære de målte resultatene er hverandre. Presisjon er et mål på reproduserbarheten til metoden. Tilfeldige feil er antatt å være normalfordelt, og standardavviket kan beregnes ved formel

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (8)$$

hvor  $\sigma$  er standardavvik,  $\Sigma(x_i - \bar{x})^2$  beskriver summen av avviket mellom  $x_i$  og gjennomsnittsverdien  $\bar{x}$ , og n er antall målinger.

### 3.3.8.4 Utbytte

For å måle effekten av prosedyren kan det beregnes gjenvinning av den interne standarden. Dette gjøres ved å tilsette en gjenvinningsstandard (RSTD) til prøvene rett før analyse. Gjenvinningen av ISTD uttrykkes som prosent ISTD som er igjen i prøven etter prøveopparbeidelsen. 50-100 % er tilstrekkelig for analyse med <sup>13</sup>C-merket intern standard (Oehme, 2007). Gjenvinning av ISTD kan beregnes fra følgende formel:

$$f_r = \frac{C_{(is)} \cdot A_{(rs)}}{C_{(rs)} \cdot A_{(is)}} \quad (9)$$

$f_r$ = responsfaktor,  $C_{(rs)}$ = konsentrasjon gjenvinningsstandard,  $A_{(rs)}$ = areal av gjenvinningsstandard.

$$R(\%) = \frac{M_{(rs)} \cdot A_{(is)} \cdot f_r}{M_{(is)} \cdot A_{(rs)}} \cdot 100 \quad (10)$$

$R(\%)$ = gjenvinning av ISTD i prosent,  $M_{(rs)}$ = mengde gjenvinningsstandard.

## 4 Resultat og diskusjon

Denne delen presenterer en løpende resultat- og diskusjonsdel. Kapittelet er delt inn i to hoveddeler. 4.1 omhandler metodeutvikling og valg som ble gjort i forbindelse med det. 4.2 presenterer og diskuterer de målte verdiene av PCB i støvprøvene.

### 4.1 Analyse av $\Sigma$ PCB<sub>7</sub>

#### 4.1.1 Prøvetaking

Proessen med å innhente prøver var omfattende og inkluderer planlegging, utvelgelse av boliger, henvendelser, utlevering og innhenting av støvsugerposer, samt utarbeidelse av prøvetakingsmetodikk og avkryssingsskjema, se vedlegg A og B.

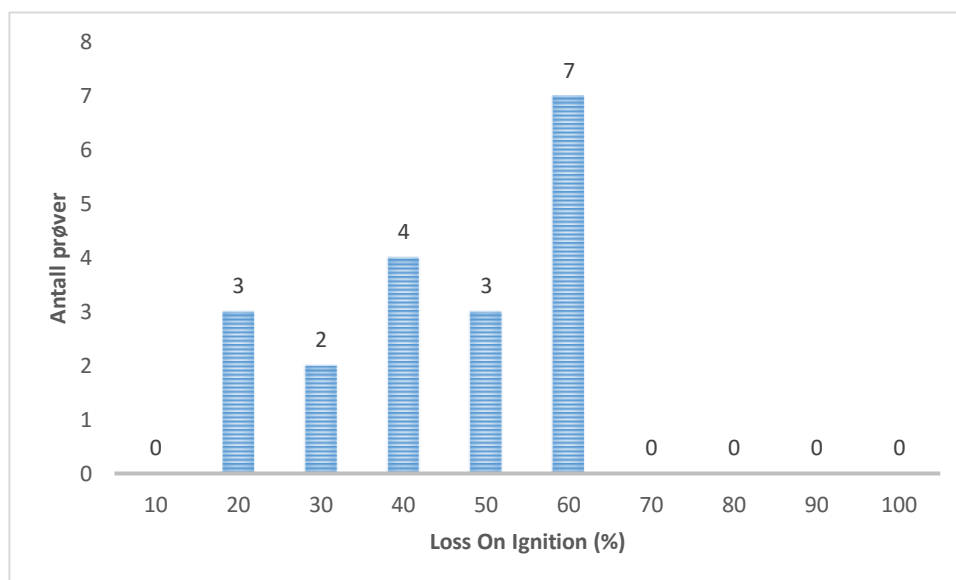
Når man skal samle inn støvprøver fra husholdninger, så er man avhengig av at beboerne deltar. Planen var å samle inn 25 prøver fra eldre boliger og 25 prøver fra nye boliger. Utfordringene var å i hovedsak å finne ut hvilke boliger som passet disse parameterne, og hvordan kontakte beboerne. Veileder kom tidlig med et forslag om å kontakte TOBB boligforvaltning. Der fikk vi kontakt med en miljøansvarlig som ga oss et hefte med de ulike borettslagene som TOBB forvaltet, med informasjon om bl.a. byggeår. De hadde derimot ikke informasjon om kontaktpersoner for styrene i borettslagene. Det ble innhentet ved å søke på Brønnøysundregisteret og videre søk i gule sider for å finne kontaktinformasjon. Da vi ringte styremedlemmer i forskjellige borettslag, ble vi møtt med nye utfordringer. Det ene var at informasjonen fra Brønnøysundregisteret ikke var oppdatert, og flere av personene ikke lenger satt i styret, eller hadde flyttet. Det andre var responsen fra de vi kontaktet, som rimelig kjapt svarte at de ikke var interessert. Etter flere runder satt vi igjen med kun to borettslag som sa ja, og totalt fire boliger som sa ja til å delta i undersøkelsen.

Vi begynte dermed å kontakte venner, familie og bekjente. Her fikk vi bedre respons, og vi endte totalt opp med 47 prøver, hvor 22 var fra eldre boliger og 25 var fra nye boliger. Kontaktarbeidet og utlevering og innhenting av støvsugerposer var et tidkrevende arbeid. Vi startet kontaktarbeidet i høsten 2015, og fikk på plass siste deltaker høsten 2016. Selve prøvetakingen ble gjennomført mellom februar 2016 og september 2016.

For å unngå mest mulig variasjon og å unngå eventuell kontaminering ble det bestemt å benytte samme type støvsugerpose til innsamling. Det ble kjøpt en standard papirpose fra Biltema, som ble analysert ved et eksternt laboratorium, og funnet fri for analytt. Denne ble delt ut til deltakerne, og vi var også behjelpelige på å montere. Det viste seg dog at denne støvsugerposen ikke passet til flere av støvsugerne, og deltakerne måtte da bruke sin egen pose. Etter å ha lest flere studier gjort på PCB i støv, er ikke dette et problem. Alle studiene jeg har lest har ikke nevnt noe om type støvsugerpose benyttet til studiet. Det kan dermed vurderes at dette ikke er et nødvendig tiltak. Ved å slippe personlig utlevering av støvsugerpose vil det spares mye tid.

#### 4.1.2 Organisk materiale

Innholdet av organisk materiale ble bestemt i 19 støvprøver. Den laveste verdien var 23.0 %, og den høyeste var 66.6 %. Gjennomsnittsverdien var på 48.9 %. Figur viser oversikt over antall prøver innenfor de ulike prosentområdene.



**Figur 12 Organisk materiale (%) i støvprøver**

Det var forventet å finne høye verdier av organisk materiale i prøvene. Det er viktig å se på innholdet av organisk materiale i prøven, da flere andre organiske forbindelser kan interferere med analysen. I dette tilfellet er PBDE og PCT forbindelser som har svært like kjemiske og fysiske egenskaper som PCB, og det kan antas at disse forbindelsene interferer med resultatet.

### 4.1.3 Metodeutvikling

#### 4.1.3.1 Intern standard metode

Den interne standardmetoden har både kvantitative og kvalitative fordeler. Ved å benytte en intern standard er det ikke nødvendig å vite nøyaktig volum av prøveekstraktet. Den interne standarden korrigerer også for tap ved ekstraksjon og renseprosedyrer.  $^{13}\text{C}$ -merkede standarder er nærmest ideelle ISTD, da de har tilnærmet identiske kjemiske og fysiske egenskaper som analytten. De  $^{13}\text{C}$ -merkede og de native komponentene vil dermed oppleve preparasjonsprosedyrene på samme måte, og beregning av tap av ISTD kan estimeres til å være identisk med tap av analytt.

#### 4.1.3.2 Bestemmelse av retensjonstider

I denne analysen ble det benyttet  $^{13}\text{C}$ -merket intern standard som inneholdt kongenerene 28, 52, 101, 118, 138, 153 og 180. Gjenvinningsstandarden var en  $^{13}\text{C}$ -merket PCB-miks som inneholdt kongenerene 70, 111 og 170.

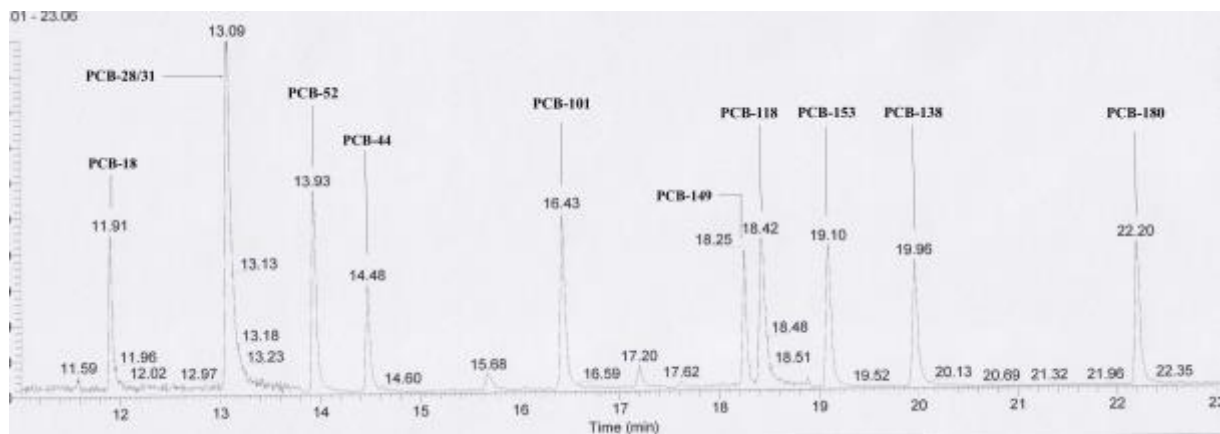
Retensjonstidene ble bestemt ved å analysere en 12 PCB kalibreringsløsning (CEN 12 PCB Mix 1) tilsatt intern standard ved full scan-teknikk. De 12 PCB- kongenerene var 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 180 og 190. Tabell 11 viser retensjonstidene til de ulike PCB- kongenerene.

**Tabell 11 Retensjonstider for 11 PCB- kongener i kalibreringsløsning**

<b>PCB</b>	18	28&31	52	44	101	149	118	153	138	180
<b>RT</b>	11.91	13.09	13.93	14.48	16.43	18.25	18.42	19.10	19.96	22.20

Retensjonstiden til PCB- kongenerene 28, 52 og 180 ble bestemt ved hjelp av intern standard. Disse kongenerene er de eneste i sin massefraksjon som koeluerer med en intern standard, og ble enkelt identifisert. En av fordelene med en  $^{13}\text{C}$ -merket intern standard er at den har forskjellig masse, men tilnærmet lik retensjonstid. På denne måten kan man identifisere PCB- kongenerene. Når det gjelder PCB-101 og PCB-118, samt PCB-138 og PCB-153, måtte rekkefølgen på disse bestemmes ved hjelp av litteratur. Analysen ble gjennomført på en DB-5 MS- kolonne, og litteraturen viser at PCB-101 eluerer før PCB-118, og PCB-153 eluerer før PCB-138 (Saba, 2012). Retensjonstiden til PCB-149 ble bestemt da den er den eneste  $\text{Cl}_6$ -

PCB som ikke er inkludert i ISTD- blandingen. Litteraturen viser at PCB-28 og PCB-31 ofte koeluerer på en DB-5 MS kolonne (Hübschmann, 2009), og det ble også observert her. I og med at forekomsten av PCB-31 er mye mindre enn PCB-28, ble det ikke lagt vekt på å finne tiltak for å separere disse, da koelueringen sannsynligvis vil ha liten innvirkning på resultatet. PCB-190 ble identifisert på en retensjonstid > 24 min. Kromatogrammet viser sterk kolonnebløding ved dette tidspunktet, og det ble valgt å se bort fra denne kongeneren. Kromatogrammet i figur 13 viser de ulike retensjonstidene til de bestemte PCB-kongenerene.



**Figur 13 Retensjonstider til 11 PCB-kongener**

### 4.1.3.3 SIM

På bakgrunn av massefraksjonene presentert i tabell 8 og retensjonstidene presentert i tabell 11, ble det opprettet en SIM-metode, som fordelte de ulike massene i 6 forskjellige tidsintervaller. Denne segmentinndelingen finnes i tabell 12.

**Tabell 12 Segmentinndeling ved SIM-analyse**

<b>Segment</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>RT start</b>	8.0	13.8	16.0	18.0	18.9	20.5
<b>PCB</b>	Cl <sub>3</sub> -PCB	Cl <sub>4</sub> -PCB	Cl <sub>5</sub> -PCB	Cl <sub>5</sub> -PCB Cl <sub>6</sub> -PCB	Cl <sub>6</sub> -PCB	Cl <sub>7</sub> -PCB
<b>Masser</b>	256 258 268 270	290 292 302 304	324 326 336 338	324 326 336 338 360 362	360 362 370 372	394 396 406 408

De ulike segmentene inneholder to masser for identifikasjon per analytt, samt to for den interne standarden som korrelerer. På grunn av overlappning blant penta-PCB og heksa-PCB, er det et segment som inneholder masser både for Cl<sub>5</sub>-PCB og Cl<sub>6</sub>-PCB.

### 4.1.4 Preparasjonsprosedyrer

#### 4.1.4.1 Sikting

Dette arbeidet ble gjort i samarbeid med en annen student som har analysert de samme prøvene for uorganiske forbindelser. Prøvematerialet ble dermed behandlet forskjellig for å unngå kontaminering. Den andre studenten siktet prøvene over papirark, mens for denne analysen ble det siktet over aluminiumsfolie. Enkelte av støvsugerposene var tettpakket, og mye av innholdet hadde kveilet seg sammen til en stor masse. Det ble observert lite støv som kom gjennom sikten i forhold til mengden som var i støvsugerposen. Det antas at mye av

støvet ble ”fanget” i denne massen og slik reduserte mengde støvmateriale tilgjengelig for analyse.

I tillegg var det mange folder i støvsugerposen, og det antas at en del støv ikke ble fjernet fra disse. Av det støvet som ble siktet, var det også store variasjoner. Enkelte inneholdt mye sand og steiner, enkelte inneholdt veldig mye hår, og det ble og observert mye lo. Siktingen førte til at mye av støvet ble suspendert i luften, og det antas at noe materiale forsvant på denne måten.

For å unngå variasjoner i prosedyren, ble rengjøringsoppgavene fordelt mellom oss. Saksen og avtrekkskapet ble vasket mellom hver sikting, og sikten ble rengjort nøye med en kost. Det ble vurdert å vaske sikten mellom hver sikting, men med tanke på den lille porestørrelsen ble det vurdert til å være for tidkrevende.

#### **4.1.4.2 Ekstraksjon**

Betingelsene beskrevet i tabell 9 er basert på applikasjonsnotater (AN-316; AN-352) og tidligere forskning, spesielt Pintado-Herrera et al., (2016). Løsemiddelet ble bestemt til å være DCM, som Mercier (2014) også benyttet i sin studie av organiske forbindelser i støv. DCM er et løsemiddel med lav polariseringsindeks, men det er også store risikoer forbundet med løsemiddelet. På bakgrunn av forskningen kan det vurderes å benytte et mer miljøvennlig løsemiddel. Wang et al. og Zuloaga viste til gode resultater med en blanding av aceton og heksan (1:1).

Antall statiske sykluser varierte i litteraturen mellom 1 og 3, og med tanke på Sporring et al., (2005), så ble det bestemt at 2 sykluser var nok. Temperaturen var gjennomgående lik i litteraturen, og ble satt til 100 °C. De resterende parameterne ble valgt på bakgrunn av Pintado-Herrera et al., bortsett fra mengde prøve. Dette ble valgt til 5 g, med 2 g dispergeringsmiddel (kiselgur) og 2 g alumina for opprensing. Cellestørrelsen ble også endret til 22 mL, i stedet for 10 mL.

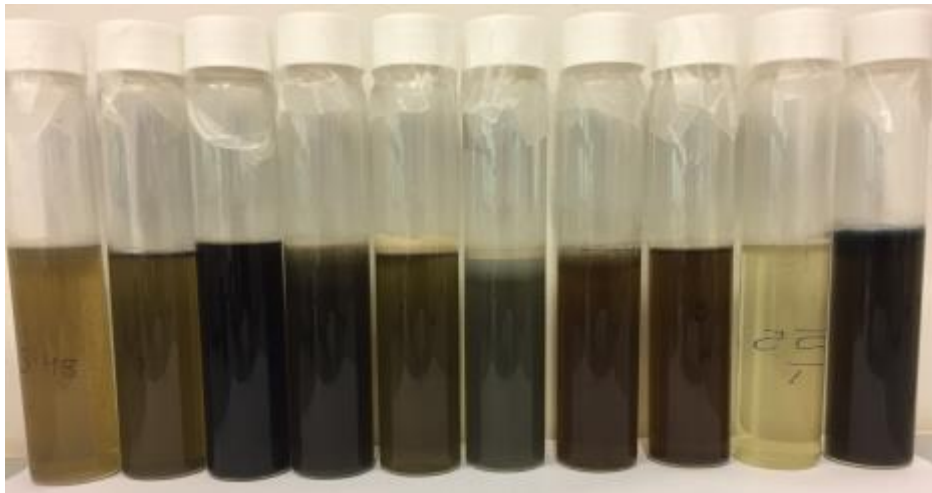
Kiselgur ble benyttet som dispergeringsmiddel for å hindre at prøvematerialet pakket seg sammen, for å øke støvets overflate ved kontakt med løsemiddelet, og for å redusere cellens dødvolum. Alumina ble benyttet som adsorbent for å redusere interferenser.



Kromatogrammene fra blankprøver viste ingen kontaminasjon fra PCB-kongenerene som skulle måles, noe som indikerer at ekstraksjonsbetingelsene er gode for videre bruk. I tillegg ble det beregnet gjenvinning av 3 standardløsninger. Gjenvinningen lå mellom 85 og 112 %, noe som bekrefter at betingelsene er gode.

ASE var en effektiv og enkel ekstraksjonsteknikk. Arbeidet ligger i preparering av cellen. Prøven, dispergeringsmiddelet og rensediddelet må nøye veies og filtrene må plasseres nøyaktig. I tillegg er tørkingen eller vask tidkrevende. Det er en fordel å ha flere celler tilgjengelig, slik at ekstraksjoner kan skje kontinuerlig.

Tidlig i prosessen ble det ekstrahert en støvprøve som test. Dette ekstraktet hadde veldig sterk farge, og det ble observert partikler og emulsjoner. Det ble da bestemt å øke antall filter i ekstraksjonscellen, med dobbeltfilter nederst og øverst. Dette viste seg å ikke ha noen innvirkning, da flere av ekstraktene endte opp med samme karakteristikk. Figur 14 viser de ti ekstraktene før videre behandling.



**Figur 14 Bilde av ekstraktene før filtrering**

Det hadde vært ønskelig å teste ulike rensesprosedyrer, men tidsmangel gjorde dette vanskelig. Alumina ble benyttet som rensedidde i cellen, men det er umulig å vite om dette hadde noen innvirkning da det ikke var nok prøvemateriale til å sammenlikne med et ekstrakt uten dette middelet. I samtale med professor ble det bestemt å filtrere ekstraktene ved hjelp av vakuumfiltrering som beskrevet i EPA-1668 (2003).

#### **4.1.4.3 Filtrering**

Etter råd fra veileder, ble det benyttet en hane på vakuumpumpen. I og med at løsemiddelet var DCM, vil dette kunne utfelles på filteret, og dermed stoppe gjennomstrømmingen. Ved å benytte en slik hane kunne luft slippes til, og filtreringen gikk smertefritt. Ekstraktene beholdt sin sterke farge, men de var tydelig klarere etter filtrering. Denne prosessen tok noe tid, da det var viktig å vaske glassutstyret godt etter hver filtrering, og ikke minst tørke det godt. Det er essensielt at det ikke finnes vannrester i ekstraktet før analyse med GC/MS.

#### **4.1.4.4 Konsentrering**

Før analyse med GC/MS må ekstraktet overføres til en GC-beholder (2 mL). Det er dermed nødvendig at volumet reduseres etter ekstraksjonen. Dette kan gjøres enkelt ved å benytte seg av varmebad. Betingelsene for konsentrering ble valgt på bakgrunn av applikasjonsnotater fra produsent.

Etter filtreringen hadde ekstraktene ulikt volum og det var nødvendig og holde et øye med konsentreringen, da volumet reduseres til ulik tid. Det kunne vært nyttig å benytte seg av en ”keeper” for å være sikker på at analytten ikke tørkes ut, men det ble ikke prøvd ut i denne undersøkelsen. Det er mulig at dette kunne ført til høyere utbytte.

#### **4.1.5 Kalibreringsløsninger**

Kalibreringsløsningene ble laget ved å tilsette en kalibreringsstandard (CEN 12 PCB Mix 1, 100 ng/mL) og fortynne med etylacetat. Det ble laget 5 kalibreringsløsninger med konsentrasjon 5, 25, 50, 150 og 200 ng/mL direkte i en GC-beholder (2 mL). GC-beholderen ble vasket med etylacetat før bruk. All overføring skjedde med samme mikrosprøyte (50 µL), som ble rensset med etylacetat 3 ganger mellom hver bruk. Kalibreringsløsningene ble deretter tilsatt ISTD (100 ng/mL, 200 µL) og RSTD (100 ng/mL, 50 µL). Gjenvinningsstandard ble levert i en glassampulle på 1,2 mL og med en konsentrasjon på 100 ng/mL. For å ha nok gjenvinningsstandard til kalibreringsløsningene og prøvene, ble det vurdert å tilsette mindre mengder i kalibreringsløsningene enn i prøvene. Dette viste seg å være akseptabelt da alle kongenerene ble detektert i analysen.

#### **4.1.6 Blankprøver**

Blankprøver med kiselgur som erstatning for analytt ble analysert, og funnet fri for kontaminering. Det ble analysert samme blankprøve to ganger i sekvensanalysen av prøvene. Dette ble gjort for å se om det observeres endringer i instrumentets analyseevne i løpet av analysetiden. Det ble ikke observert merkbare endringer, og det konkluderes med at instrumentet analyseevne holdt seg konstant gjennom analysen.

#### **4.1.7 GC/MS**

Betingelsene for GC/MS ble hovedsakelig basert på tidligere forskning (Pintado-Herrera et al., 2016), og personlig veiledning. Som tabell 10 viser er det veldig mange parametere å bestemme for GC/MS – analyse, og i denne delen vil utvalgte parametere bli diskutert.

##### Injeksjonsteknikk

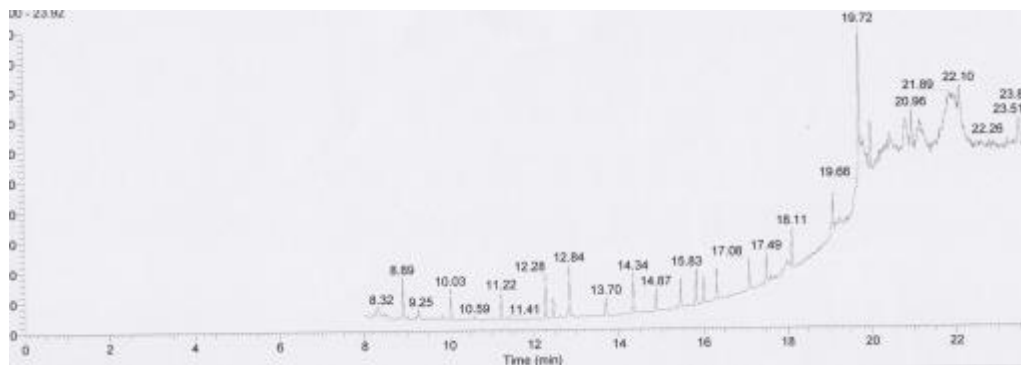
Det ble valgt en splitless injeksjon da denne er benyttet oftest ved komplekse matriser. I henhold til forskning, ble det bestemt en høy injeksjonstemperatur (280 °C), og en splitless time på 4.5 min (Björklund et al., 2004). Forskningen viste at høy temperatur og lengre splitless time førte til merkbart høyere respons. Ulempen med denne optimaliseringen gjelder de høyklorerte forbindelsene. I og med at det er små mengder som injiseres (1 µL), kan høye injeksjonstemperaturer føre til termisk nedbryting av PCB-kongenere med høy molekylvekt. I denne undersøkelsen kan det føre til vanskeligheter med å kvantifisere PCB-180. Det ble likevel vurdert å følge Björklund et al., da hovedgruppen PCB som undersøkes er lavere klorerte bifenyler.

##### Kolonne

Det ble valgt en DB-5 MS kolonne med dimensjoner 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm. Dette valget ble gjort på bakgrunn av tidligere forskning, hvor de fleste benytter seg av DB-5 kolonne for analyser av POP.

Ved innledende analyser ble det observert sterk kolonnebløding ved slutten av analysetiden, se figur 15. Dette er normal eluering av stasjonærfasen, og er kun et problem dersom det interferer med kvantifisering eller forstyrrer detektoren. Det ble besluttet å fjerne en del (ca.

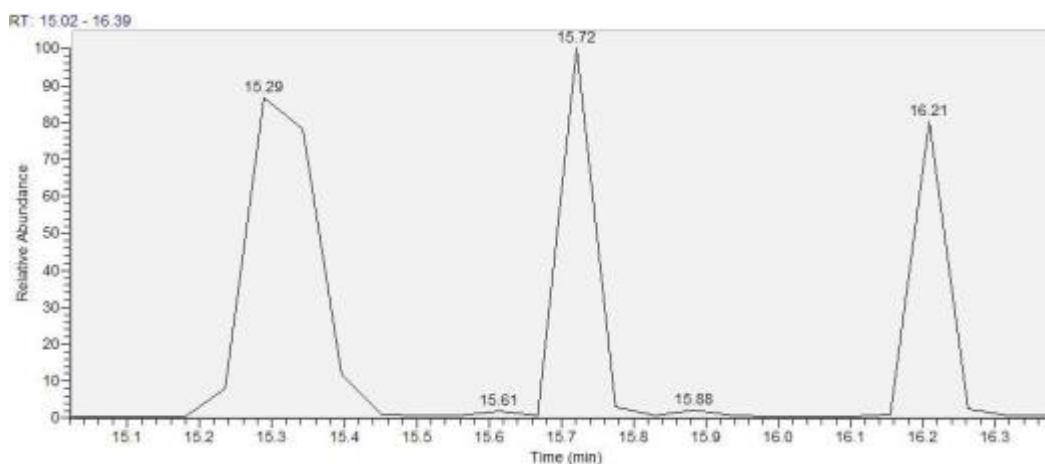
20 cm) av kolonnen for å bukt med problemet. Det virket til sin hensikt, og kolonnebløding var ikke et problem ved senere analyser.



**Figur 15 Sterk kolonnebløding**

### Temperaturprogram

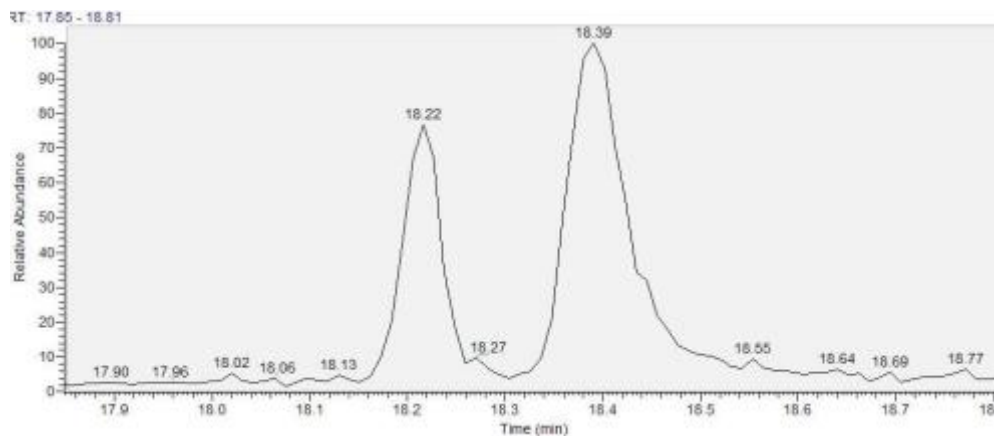
Innledende analyser baserte seg på et temperaturprogram fra Pintado-Herrera et al., (2016): 70 °C i 3.5 min, 25 °C økning/min til 180 °C, deretter 10 °C økning/min til 300 °C som holdes i 4.5 min. Kromatogrammene fra analyse med dette temperaturprogrammet viste veldig spisse topper, se figur 16. Merk at disse analysene ble gjort på den opprinnelige kolonnen, og komponentene har dermed en retensjonstid som ikke stemmer med tabell 11.



**Figur 16 Resultat fra analyse med innledende temperaturprogram**

Formen til toppene er av betydning for integreringen. Det er ønskelig med 6-7 målepunkt for å oppnå mer nøyaktige målinger (personlig veiledning). Disse toppene har 2-3 målepunkt, og det ble vurdert å finne tiltak for å bedre formen på toppene. Et av disse tiltakene var å endre

temperaturprogrammet. Ved å senke temperaturøkningen, vil massefragmentene detekteres med lengre mellomrom, og detektoren vil få lengre tid til å skanne de ulike fragmentene. Temperaturprogrammet ble dermed endret til 70 °C i 3.5 min, 25 °C/min til 180 °C, deretter 5 °C/min til 300 °C som holdes i 4.5 min. Figur 17 viser et kromatogram analysert med tiltak for å øke antall målepunkt på toppene.



**Figur 17 Resultatet etter tiltak for å øke antall målepunkt på toppene**

Det er tydelige forskjeller mellom toppene vist på de to kromatogrammene. Selv om dette kan forbedres ytterligere, er det grunn å tro at dette tiltaket har forbedret nøyaktigheten ved integrering av areal. Den negative siden ved temperaturendringen er at hver analyse økte med 10 minutter i tid. Ved analyse av 10 prøver vil ikke dette ha stor betydning, men for større analyser kan det selvfølgelig vurderes om det er verdt det.

## 4.1.8 Kvalitetssikring

### 4.1.8.1 Kalibreringskurve og linearitetstest

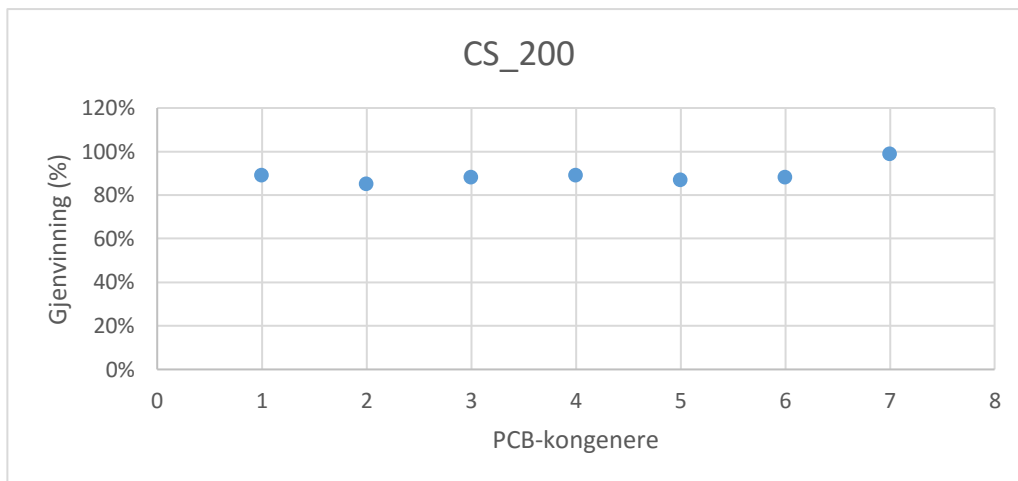
Det ble dannet kalibreringskurver for de ulike standardløsningene. Bestemmelseskoeffisienten for de ulike PCB-kongenerene er vist i tabell 13.

**Tabell 13 Bestemmelseskoeffisient for kalibreringskurvene**

PCB	28	52	101	118	138	153	180
R <sup>2</sup>	0.9996	0.9929	0.9995	0.9956	0.9987	0.9998	0.9933

Kalibreringskurvene viser sterk linearitet og det vurderes som akseptabelt å benytte disse for bestemmelse av PCB. Kalibreringskurvene presenteres i vedlegg C.

Det ble beregnet utbytte av ISTD for hver PCB- kongener i 3 standardløsninger. Resultatene viser et spekter på 85 til 112 %, se vedlegg D. Figur 18 viser et plott av gjenvinningene for 7 PCB- kongener i en standardløsning (200 ng/mL).



**Figur 18 Gjenvinning av 7 PCB- kongenerere i en standardløsning (200 ng/mL)**

Figuren viser at den lineære responsen til detektoren er høy.

#### 4.1.8.2 Deteksjons- og kvantifiseringsgrense

Tabell 14 presenterer deteksjonsgrense og kvantifiseringsgrense for de 7 PCB- kongenerene. Deteksjonsgrensene er angitt i ng/mL.

**Tabell 14 Deteksjonsgrense og kvantifiseringsgrense for PCB-kongenerene**

PCB	28	52	101	118	138	153	180
LOD	6	25.3	7	19.7	7.8	3	24.7
LOQ	18.3	76.6	21.2	59.5	23.7	9.2	74.6

Deteksjons- og kvantifiseringsgrensene vil bli diskutert i 4.2 i sammenheng med resultatene fra analysen.

#### 4.1.8.3 Nøyaktighet og presisjon

Nøyaktighet og presisjon er to viktige faktorer ved kvalitetssikring. Nøyaktighet måles ved å sammenlikne egne resultater med en sann verdi. Dette gjøres ofte ved å analysere et standard referansemateriale med kjente konsentrasjoner. Dessverre finnes det ikke standard referansemateriale for støv, og nøyaktigheten er dermed ikke beregnet.

24 av støvprøvene ble analysert ved en ekstern lab. På grunn av lite prøvemateriale, var det kun 5 av disse som også ble analysert ved metoden beskrevet i kapittel 3. En sammenlikning av disse presenteres i 4.2.

Beregning av presisjon viste seg også å være utfordrende. På grunn av lite prøvemateriale, var det ikke mulig å gjennomføre flere paralleller. Disse parallellene skal helst gjennom hele prosedyren, inkludert ekstraksjonen og påfølgende prosesser. Det hadde vært mulig å teste presisjonen til GC/MS- instrumentet, men andre studenter ventet på å benytte instrumentet og det ble dermed ikke tid til å analysere de samme ekstraktene flere ganger. I lys av dette er det nødvendig å presisere at det er knyttet stor usikkerhet til metode når det gjelder nøyaktighet og presisjon.

#### 4.1.8.4 Utbytte

Det ble beregnet utbytte for hver PCB-kongener i alle prøvene. Dette ble gjort for å vurdere ekstraksjonsprosedyren. Utbyttet rangerte mellom 11 og 38 %, se vedlegg D. I følge Oehme (2007) bør gjenvinningen ligge mellom 50 og 100 % for analyse med intern standard metode. Det vurderes da at preparasjonsprosedyrene bør forbedres for å øke utbyttet. Dette diskuteres nærmere i 4.2.

#### 4.2 ΣPCB<sub>7</sub> i støvprøver

Totalt 10 støvprøver ble analysert ved metoden beskrevet i kapittel 3. Det var 5 støvprøver fra nye boliger og 5 prøver fra eldre boliger. Tabell 15 viser en oversikt over PCB funnet i de ulike støvprøvene. Kromatogrammene for de 10 prøvene finnes i vedlegg E. Resultatene er kalkulert som mg/kg TS for å sammenlikne bedre med annen litteratur.

Tabell 15 ΣPCB<sub>7</sub> i 10 støvprøver (mg/kg TS)

PCB Prøve	28	52	101	118	138	153	180	ΣPCB <sub>7</sub>
E-6	IF <sub>is</sub>	IF	IF <sub>is</sub>	IF	IF	IF	IF	
E-8	IF	IF	IF	IF	IF	IF	IF	
E-11	IF	IF	IF <sub>is</sub>	IF	IF <sub>is</sub>	0,0063	<LOQ	<0,01
E-29	IF <sub>is</sub>	IF	0,0227	IF	IF	IF	IF	0,0227
N-39	IF	IF	IF <sub>is</sub>	IF	IF	IF	IF	
N-40	IF	IF	0,0398	IF	IF	IF	IF	0,0398
N-44	IF	IF	IF <sub>is</sub>	IF	IF	IF	IF	
E-48	<LOQ	IF	0,0350	IF	IF	IF <sub>is</sub>	IF	0,0350
N-51	IF	IF	0,0101	IF	IF	IF	IF	0,0101
N-55	IF <sub>is</sub>	IF	IF	IF	IF <sub>is</sub>	IF <sub>is</sub>	IF <sub>is</sub>	

\*IF=Ikke funnet, IF<sub>is</sub>=ikke detektert intern standard



Som vist i tabellen er det hele 12 målinger hvor den interne standarden ikke er funnet, men hvor det er detektert PCB-kongener. Kvantifisering av PCB skjer ved å plote arealforholdet mellom analytt og den interne standarden, og det er dermed umulig å beregne mengde PCB uten arealet av den interne standarden. Det er grunn til å tro at dersom den interne standarden hadde blitt identifisert, kunne konsentrasjonen av PCB i prøvene vært høyere.

Den interne standarden gjennomgikk hele ekstraksjonsprosedyren, da den tilsettes prøven før ekstraksjon. Det betyr at den også har gjennomgått filtrering og konsentrering. Beregnet utbytte av prøvene viser til store tap (11 - 38 %). På bakgrunn av de <sup>13</sup>C-merkede og de native komponentenes like egenskaper, antas det at den interne standarden har tilsvarende tap.

Det rådes dermed å spike prøvene med mer intern standard for å være sikker på at alle funnene blir beregnet. Dessverre er en av utfordringene med <sup>13</sup>C-merkede standarder at de er svært kostbare og lite tilgjengelig. Blant annet tok det en måned fra bestilling før ny RSTD ble levert. Det var ikke tilstrekkelig ISTD og RSTD tilgjengelig for å spike prøvene i denne analysen.

Beregnet utbytte kan benyttes til å korrigere for tap, og tabell 16 viser beregnet  $\Sigma\text{PCB}_7$  korrigert for tap.

**Tabell 16  $\Sigma\text{PCB}_7$  korrigert for tap (mg/kg TS)**

<b>Prøve</b>	<b><math>\Sigma\text{PCB}_7</math></b>	<b><math>\Sigma\text{PCB}_7</math> korrigert</b>
<b>E-06</b>		
<b>E-08</b>		
<b>E-11</b>	0.0063	0.024
<b>E-29</b>	0.0227	0.20
<b>N-39</b>		
<b>N-40</b>	0.0398	0.105
<b>N-44</b>		
<b>E-48</b>	0.0350	0.146
<b>N-51</b>	0.0101	0.044
<b>N-55</b>		

Det ble sendt 24 støvprøver til et eksternt laboratorium, Sintef Molab. Igjen så var halvparten av prøvene fra nye boliger, og halvparten fra eldre boliger. Av de 24 prøvene, ble det kun observert PCB i 3 prøver, se vedlegg F. Resultatet finnes i tabell 17.

**Tabell 17 Resultater fra Sintef Molab**

Prøve	$\Sigma$ PCB <sub>7</sub> (mg/kg TS)
E-35	0.11
E-46	0.24
N-51	0.053

5 av prøvene analysert ved SINTEF Molab ble også analysert ved metoden beskrevet i kapittel 3. Tabell 18 sammenlikner resultatene.

**Tabell 18 Sammenlikning av resultat fra Sintef Molab og NTNU\***

Prøve	$\Sigma$ PCB <sub>7</sub> Molab	$\Sigma$ PCB <sub>7</sub> NTNU	$\Sigma$ PCB <sub>7</sub> korr., NTNU
E-08	<0.01	IF	IF
E-29	<0.01	0.0227	0.20
N-44	<0.01	IF	IF
E-48	<0.01	0.0350	0.146
N-51	0.053	0.0101	0.044

\*IF=Ikke funnet

Resultatene viser variasjoner. I og med at Sintef Molab benevner resultatene som ”<0.01” er det umulig å vite om disse kongenerene ble detektert.

For N-51 ble det beregnet nøyaktighet som kvalitetssikring. For resultatet uten korrigering for tap, ble E bestemt til -80 %. For verdien målt korrigeret for tap, ble E = -17 %.

Det er viktig å merke seg er at alle resultatene går under tilstandsklassen *meget god* eller *god*. Det betyr at det er liten risiko for eksponering og påfølgende helseplager i de boligene som er undersøkt.

En av hypotesene for undersøkelsen var at det var antatt å finne PCB i bygninger bygget i perioden 1950-1970, men ikke i bygninger opprettet etter 2004. Fra Sintef Molab ble det detektert PCB i to eldre boliger og en ny. Ved analyse på NTNU ble det detektert PCB i 3 eldre og 2 nye boliger. Dette er interessant. Selv om det er små mengder som er påvist, skal det teoretisk sett ikke finnes i det hele tatt mtp. forbudet som kom i 1980.

Begge disse støvprøvene ble tatt i månedsskiftet april/mai, og det kan tenkes at det var varmt nok til å holde vinduer og dører åpne i denne perioden. Da er det en mulighet for at PCB-forbindelser kan ha blitt transportert inn fra utendørsluft. Ingen av boligene lå nære industri, og kun en av dem lå nær trafikkert vei. PCB-forbindelser adsorberes lett på andre organiske partikler, og det er mulig at denne egenskapen kunne ha ført til deteksjon i de nye boligene. I og med at disse boligene ble bygget i 2015 skal det kunne ekskluderes at PCB-forbindelsene kommer fra byggemateriale eller elektroniske applikasjoner. Det er nok størst grunn til å tro at disse PCB-forbindelsene ble tilført boligens støv som avskalling eller fordamping fra maling.

Avkrysningskjemaet viser 19 av de 22 eldre boligene i forskjellig grad har gjennomgått oppussing etter bygging. De lave verdiene av PCB-forekomst indikerer at dette er et godt tiltak for å fjerne PCB fra boliger. Det er grunn til å tro at de nasjonale handlingsplanene om å fjerne små kondensatorer og isolerglassvinduer har hatt en positiv påvirkning på boligens inneklime.



## 5 Konklusjon

Det ble utviklet en metode for analyse av PCB i sedimentert støv ved akselerert væskeekstraksjon og GC/MS. ASE var en enkel og effektiv ekstraksjonsteknikk som gjorde det mulig å ekstrahere alle prøvene i løpet av en arbeidsdag. Ekstraksjonsbetingelsene vurderes som tilstrekkelige. Renseprosedyrene bør optimaliseres for å eventuelt fjerne interferenser, og for å øke utbyttet.

Intern standard- metoden gjorde det enkelt å identifisere de ulike komponentene. Det ble observert koelivering av PCB-28 og PCB-31, og det kan vurderes tiltak for å separere disse. <sup>13</sup>C-merkede standarder er ideelle i analyse av PCB, men de er svært kostbare og lite tilgjengelige. I denne undersøkelsen burde prøvene vært spiket med mer ISTD og RSTD for å kunne kvantifisere PCB-kongenerene.

Ved å senke temperaturøkningen i GC ble formen på toppene i kromatogrammene merkbart forbedret. Betingelsene for GC/MS vurderes som gode.

Det ble funnet små konsentrasjoner av  $\Sigma$ PCB<sub>7</sub> i støvprøvene. Dette skyldes antakelig omfattende oppussingsarbeid av eldre boliger, og utfasing av små kondensatorer og isolerglassvinduer. Det konkluderes med liten risiko for eksponering for PCB i de boligene som ble undersøkt. Det ble bestemt  $\Sigma$ PCB<sub>7</sub> i 2 nye boliger. Det antas at dette kommer fra avskalling eller fordamping av maling.

I prøvetakingsperioden ble det innsamlet for små mengder materiale. Det ble dermed umulig å kvalitetssikre metoden, og det knyttes derfor stor usikkerhet til metodens nøyaktighet og presisjon.

## Litteraturliste

- Alaee, M., Backus, S., & Cannon, C. (2001). Potential interference of PBDEs in the determination of PCBs and other organochlorine contaminants using electron capture detection. *Journal of Separation Science*, 24(6), 465-469. doi:10.1002/1615-9314(20010601)24:6<465::AID-JSSC465>3.0.CO;2-U
- AN-316. Extraction of PCBs from Environmental Samples Using Accelerated Solvent Extraction *Thermo Fisher Scientific* (Vol. Application Note 316): Ezzell, J. og Richter, B.
- AN-352. Rapid determination of Persistent Organic Pollutants (POPs) Using Accelerated Solvent Extraction *Thermo Fisher Scientific* (Vol. Application Note 352): Peterson, J.
- ATSDR. (2000). *Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs)*.
- Ballschmiter, K., & Zell, M. (1980). Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 302(1), 20-31. doi:10.1007/BF00469758
- Björklund, J., Tollbäck, P., Hiärne, C., Dyremark, E., & Östman, C. (2004). Influence of the injection technique and the column system on gas chromatographic determination of polybrominated diphenyl ethers. *Journal of Chromatography A*, 1041(1), 201-210. doi:10.1016/j.chroma.2004.04.025
- Bjørnstad, S. L. (1996). *PCB i Norge : forekomst og forslag til tiltak = PCBs in Norway : the extent and use of PCBs and proposals for measurements* (Vol. 96:08). Oslo: SFT.
- BNL. (2003). *Identifisering av PCB i norske bygg* (2. utg., rev. ed.). Oslo: Bygg, Byggenæringens, landsforening
- Nasjonal handlingsplan for bygg- og, anleggsavfall.
- Brevik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M., & Jones, K. C. (2002). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach: 1. Global production and consumption. *Science of the Total Environment*, 290(1), 181-198. doi:10.1016/S0048-9697(01)01075-0
- Carpenter, D. O. (2006). Polychlorinated biphenyls (PCBs): routes of exposure and effects on human health. *Rev. Environ. Health*, 21(1), 1-23. doi:10.1515/REVEH.2006.21.1.1
- Carson, R. (2000). *Silent spring*. Harmondsworth: Penguin Books.
- Cheu, J., Talaska, G., Miller, M., Rice, C., & Warshawsky, D. (1997). Benzo(a)pyrene coated ferric oxide and aluminum oxide particles: uptake, metabolism and DNA binding in hamster pulmonary alveolar macrophages and tracheal epithelial cells in vitro. *Carcinogenesis*, 18(1), 167.
- Dąbrowski, Ł. (2016). Review of use of keepers in solvent evaporation procedure during the environmental sample analysis of some organic pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 80, 507-516. doi:<http://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.014>
- Eckley, N. (2001). The Science, Policy, and Management of Persistent Organic Pollutants.(Statistical Data Included). *Environment*, 43(7), 24.
- Eisenreich, S., Looney, B., Thornton, J., & Eisenreich, S. (1981). Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. *Environmental Science and Technology*, 15, 30-38.
- EPA-1668. (2003). *Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids and Tissue by HRGC/HRMS*.

- Erickson, M. D. (1986). *Analytical chemistry of PCBs*. Boston: Butterworth Publishers.
- FHI. (2015). *Miljøgifter i innemiljøet. Ftalater, PCB, PBDE og klorparafiner i norske innemiljøer*. Retrieved from
- Frontczak, M., & Wargocki, P. (2011). Literature survey on how different factors influence human comfort in indoor environments. *Building and Environment*, 46(4), 922-937. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2010.10.021>
- Greibrokk, T., Lundanes, E., Rasmussen, K. E., & Karlsen, J. (2005). *Kromatografi : separasjon og deteksjon*. Oslo: Pensumtjeneste.
- Gundersen, N. (2009, 14.februar 2009). Polyklorerte Bifenylar. Retrieved from [https://snl.no/polyklorerte\\_bifenylar](https://snl.no/polyklorerte_bifenylar)
- Gunderson, E. L. (1994). Dietary intakes of pesticides, selected elements, and other chemicals: FDA Total Diet Study, June 1984-April 1986. *Journal of aoac international*, 78(4), 910-921.
- Harrad, S. (2010). *Persistent organic pollutants*. Chichester: Wiley.
- Harrad, S., Ren, J., Hazrati, S., & Robson, M. (2006). Chiral signatures of PCB#s 95 and 149 in indoor air, grass, duplicate diets and human faeces. *Chemosphere*, 63(8), 1368-1376. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.09.027
- Harris, D. C. (2007). *Quantitative chemical analysis* (7th ed. ed.). New York: Freeman.
- Hazrati, S., & Harrad, S. (2006). Causes of Variability in Concentrations of Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor air. *Environmental Science & Technology*, 40(24), 7584-7589.
- Heinzow, B., Mohr, S., Ostendorp, G., Kerst, M., & Körner, W. (2007). PCB and dioxin-like PCB in indoor air of public buildings contaminated with different PCB sources – deriving toxicity equivalent concentrations from standard PCB congeners. *Chemosphere*, 67(9), 1746-1753. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.120>
- Herrick, R. F., McClean, M. D., Meeker, J. D., Baxter, L. K., & Weymouth, G. A. (2004). An unrecognized source of PCB contamination in schools other buildings. *Environ. Health Perspect.*, 112(10), 1051-1053. doi:10.1289/ehp.6912
- Hu, D., & Hornbuckle, K. C. (2010). Inadvertent Polychlorinated Biphenyls in Commercial Paint Pigments †. *Environmental Science & Technology*, 44(8), 2822-2827. doi:10.1021/es902413k
- Hwang, H.-M., Park, E.-K., Young, T. M., & Hammock, B. D. (2008). Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in indoor dust. *Science of the Total Environment*, 404(1), 26-35. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.05.031
- Hübschmann, H.-J. (2009). *Handbook of GC/MS : fundamentals and applications* (2nd, completely rev. and updated ed. ed.). Weinheim: Wiley-VCH.
- Jamshidi, A., Hunter, S., Hazrati, S., & Harrad, S. (2007). Concentrations and chiral signatures of polychlorinated biphenyls in outdoor and indoor air and soil in a major U. K. conurbation. *Environmental Science & Technology*, 41(7), 2153-2158. doi:10.1021/es062218c
- Jartun, M., Ottesen, R. T., Steinnes, E., & Volden, T. (2009). Painted surfaces – Important sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) contamination to the urban and marine environment. *Environmental Pollution*, 157(1), 295-302. doi:10.1016/j.envpol.2008.06.036
- Jones, K. C., & De Voogt, P. (1999). Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environ. Pollut.*, 100(1-3), 209-221. doi:10.1016/S0269-7491(99)00098-6

- Keller, J., Swarthout, R., Carlson, B., Yordy, J., Guichard, A., Schantz, M., & Kucklick, J. (2009). Comparison of five extraction methods for measuring PCBs, PBDEs, organochlorine pesticides, and lipid content in serum. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 393(2), 747-760. doi:10.1007/s00216-008-2453-6
- Kimbrough, R. D. (1980). *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products* (Vol. 4). Amsterdam: Elsevier/North-Holland Biomedical Press.
- Klepeis, N. E., Nelson, W. C., Ott, W. R., Robinson, J. P., Tsang, A. M., Switzer, P., . . . Engelmann, W. H. (2001). The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a resource for assessing exposure to environmental pollutants. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 11(3), 231.
- Kuusisto, S., Lindroos, O., Rantio, T., Priha, E., & Tuhkanen, T. (2007). PCB-contaminated dust on indoor surfaces - Health risks and acceptable surface concentrations in residential and occupational settings. *Chemosphere*, 67(6), 1194-1201. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.10.060
- Mercier, F., Gilles, E., Saramito, G., Gloennec, P., & Le Bot, B. (2014). A multi-residue method for the simultaneous analysis in indoor dust of several classes of semi-volatile organic compounds by pressurized liquid extraction and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1336, 101-111. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2014.02.004>
- NGU. (2007). *Forslag til tilstandsklasser for jord*. Retrieved from NS-EN-15935. (2012). Slam, behandlet organisk avfall, jord og avfall. Bestemmelse av glødetap. NS-EN 15935: Standard Norge.
- Oehme, M. (2007). *Quality control in organic trace analysis*.
- Pintado-Herrera, M. G., González-Mazo, E., & Lara-Martín, P. A. (2016). In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments. *Journal of Chromatography A*, 1429, 107-118.
- Richter, B. E., Jones, B. A., Ezzell, J. L., Porter, N. L., Avdalovic, N., & Pohl, C. (1996). Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation. *Analytical Chemistry*, 68(6), 1033-1039.
- Roosens, L., Abdallah, M., Harrad, S., Neels, H., & Covaci, A. (2010). Current Exposure to Persistent Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Dichlorodiphenyldichloroethylene (p,p'-DDE) of Belgian Students from Food and Dust. *Environ. Sci. Technol.*, 44(8), 2870-2875. doi:10.1021/es9021427
- Rudel, R. A., & Perovich, L. J. (2009). Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmospheric Environment*, 43(1), 170-181. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.025>
- Saba, E. (2012). *Detection and Quantification of PCB in soil using GC/MS*. Retrieved from Stockholm:
- Salthammer, T., & Morawska, L. (2003). *Indoor environment : airborne particles and settled dust*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Santos, F. J., & Galceran, M. T. (2002). The application of gas chromatography to environmental analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 21(9), 672-685. doi:10.1016/S0165-9936(02)00813-0
- SFT. (2009). *Tilstandsklasser for forurensset grunn*. Retrieved from
- Skoog, D. A. (2004). *Fundamentals of analytical chemistry* (8th ed. ed.). Belmont, Calif: Thomson Brooks/Cole.



- Sporring, S., Bowadt, S., Svensmark, B., & Bjorklund, E. (2005). Comprehensive comparison of classic Soxhlet extraction with Soxtec extraction, ultrasonication extraction, supercritical fluid extraction, microwave assisted extraction and accelerated solvent extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in soil. *Comprehensive comparison of classic Soxhlet extraction with Soxtec extraction, ultrasonication extraction, supercritical fluid extraction, microwave assisted extraction and accelerated solvent extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in soil*, 1090, 1-9.
- Stapleton, H. M. (2006). Instrumental methods and challenges in quantifying polybrominated diphenyl ethers in environmental extracts: a review (Vol. 386, pp. 807-817).
- UNEP. (1999). *Guidelines for the Identification of PCBs and Materials Containing PCBs*. Retrieved from
- USEPA. (1997). *Exposure Factors Handbook*. Retrieved from
- VDI. (2001). *Measurement of Indoor Air Pollution - Sampling of House Dust*. Retrieved from
- Vorhees, D. J., & Altshul, L. M. (1999). Polychlorinated biphenyls in house dust and yard soil near a Superfund site. *Environmental Science and Technology*, 33(13), 2151-2156. doi:10.1021/es9812709
- Wang, P., Zhang, Q., Wang, Y., Wang, T., Li, X., Ding, L., & Jiang, G. (2010). Evaluation of Soxhlet extraction, accelerated solvent extraction and microwave-assisted extraction for the determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in soil and fish samples. *Analytica Chimica Acta*, 663(1), 43-48. doi:10.1016/j.aca.2010.01.035
- Wania, F. (1996). Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environmental Science and Technology*, 30(9), 390.
- Weschler, C. J., & Nazaroff, W. W. (2008). Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmospheric Environment*, 42(40), 9018-9040. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.052
- Whitehead, T. P., Metayer, C., Ward, M. H., Colt, J. S., Gunier, R. B., Deziel, N. C., . . . Buffler, P. A. (2014). Persistent organic pollutants in dust from older homes: learning from lead. *American journal of public health*, 104(7), 1320. doi:10.2105/AJPH.2013.301835
- Xu, W., Wang, X., & Cai, Z. (2013). Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review. *Analytica Chimica Acta*, 790, 1-13. doi:10.1016/j.aca.2013.04.026
- Zuloaga, O., Etxebarria, N., Fernández, L. A., & Madariaga, J. M. (1998). Comparison of accelerated solvent extraction with microwave-assisted extraction and Soxhlet for the extraction of chlorinated biphenyls in soil samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 17(10), 642-647. doi:10.1016/S0165-9936(98)00079-X
- Aas, K. (2009). *Godt inneklima : håndboken for hjemmet*. Oslo: Cappelen Damm.

## Vedlegg

- A Instruks for prøvetaking
- B Avkrysnings skjema for boligeiere
- C Kalibreringskurver
- D Beregnet utbytte
- E Kromatogram for støvprøvene
- F Rapport fra Sintef Molab

# Vedlegg A

## INSTRUKS

Benytt dere av støvsugerposen som dere får utdelt. Vi ønsker at dere støvsuger minst én gang i uken. Når dere støvsuger, støvsug hele boarealet som dere benytter (soverom, kjøkken, bad, gang etc.), men ikke støvsug der dere normalt ikke støvsuger. Dette betyr at dere ikke støvsuger for eksempel gang eller kjøkken flere ganger enn soverom og bad. Vi legger ved et avkryssningsskjema som vi ønsker dere svarer på.

Tusen takk for deltagelsen! Dette setter vi utrolig stor pris på. Vi vil lage en generell rapport når analysene er tatt og masteroppgaven begynner å ta form, og denne vil du få tilsendt dersom det er ønskelig.

Dersom det er ønskelig å motta den generelle rapporten kan du skrive inn mailadresse her:

---

Med vennlig hilsen

Marte Tøndel og Agnes K. Østerholt

Kontaktinformasjon:

Agnes Klodvik Østerholt                      93601908                      agnes.klodvik.osterholt@hotmail.no

Marte Tøndel    92872762                      marte\_2408@hotmail.com

## Vedlegg B

### Studier av uorganiske og organiske miljøgifter i støv samlet i støvsugeposer fra husholdning - Spørreskjema

Boligens adresse:

Boligens byggeår:

Boligens boareal:

Telefonnummer til en kontaktperson i boligen:

Prøvetakningsperiode:

Hvor mange beboere er det i boligen? \_\_\_\_\_

Har beboerne husdyr?  Ja  Nei

Dersom ja – Hvor mange? Og hva slags husdyr? \_\_\_\_\_

Dersom ja – Etterlater husdyret seg mye hår? \_\_\_\_\_

Har boligen vedovn?  Ja  Nei

Dersom ja – Hvor ofte blir den brukt (ca.) i løpet av prøvetakningsperioden? \_\_\_\_\_

Dersom ja - Er det en ny eller eldre vedovn som benyttes? \_\_\_\_\_

Har boligen peis?  Ja  Nei

Dersom ja - Hvor ofte blir den brukt (ca.) i løpet av prøvetakningsperioden? \_\_\_\_\_

Dersom ja - Blir peisen benyttet med åpne dører?  Ja  Nei

Har boligen varmpumpe?  Ja  Nei

Dersom ja – Hvor ofte blir den brukt (ca.) i løpet av prøvetakningsperioden? \_\_\_\_\_

Har boligen ventiler som står åpne?  Ja  Nei

Hvor ofte har det blitt støvsugd i boligen under prøvetakningsperioden?  
\_\_\_\_\_

Har støvsugeren HEPA-filter?  Ja  Nei

Har alle rom blitt støvsugd under prøvetakningsperioden?  Ja  Nei

Dersom nei – Hvilke rom har ikke blitt støvsugd? \_\_\_\_\_

Hva slags typer vegger?  Panel  gips  tapet

Annet: \_\_\_\_\_

Hva slags type gulv?  Belegg  flis  parkett  laminat  tregulv

Annet: \_\_\_\_\_

Har boligen luftrensere?  Ja  Nei

(NB! Luftrensere er ikke det samme som luftfukter)

Ligger boligen nærme svært trafikkert vei? Ja Nei

Dersom ja - ligger noen av boligens vinduer mot veien? Ja Nei

Ligger boligen nærme industriområde? Ja Nei

Har boligen ventilasjonsanlegg? Ja Nei

Hvis ja - Hvilket type anlegg? \_\_\_\_\_

Hva slags filter brukes i anlegget? \_\_\_\_\_

Når ble filteret sist byttet? \_\_\_\_\_

Er det noen i husstanden som har røyket inne i prøvetakningsperioden? Ja Nei

Eller har det vært besøk som har røyket inne? Ja Nei

Sett ring rundt typen komfyr som benyttes til matlaging? Elektrisk Gass

Hvor ofte benyttes komfyren til matlaging hver uke? \_\_\_\_\_

Er kjøkken og stua adskilt i to rom? Ja Nei

Hvor mange dager i løpet av uka (i snitt) tennes det levende lys under prøvetakningsperioden? \_\_\_\_\_

Skriv kort om boligens oppussingshistorie, dersom du sitter på informasjon om dette:

---

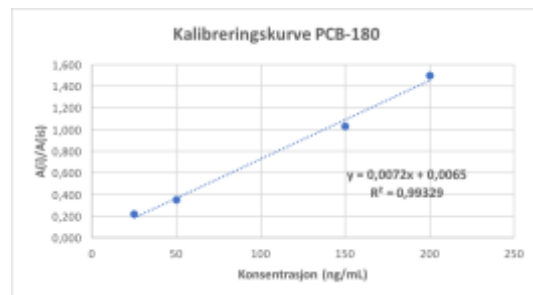
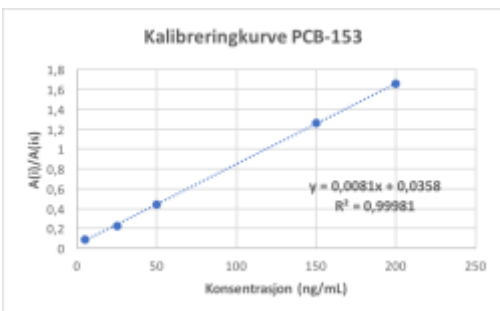
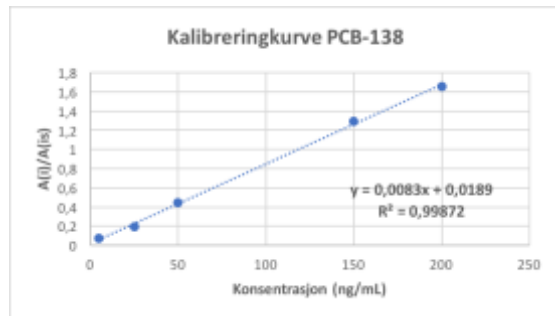
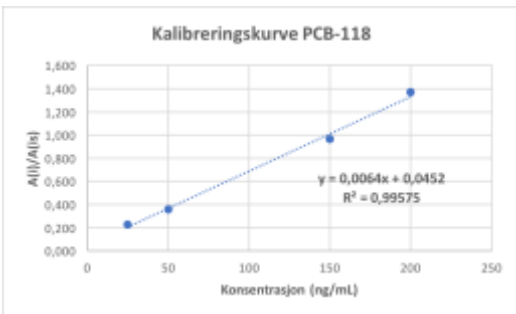
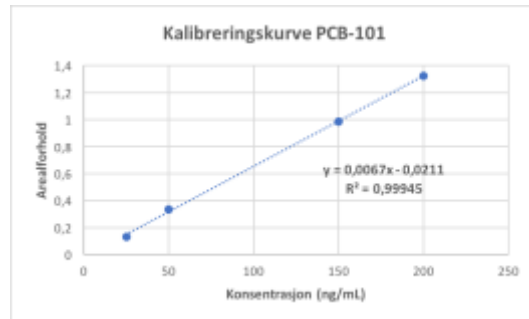
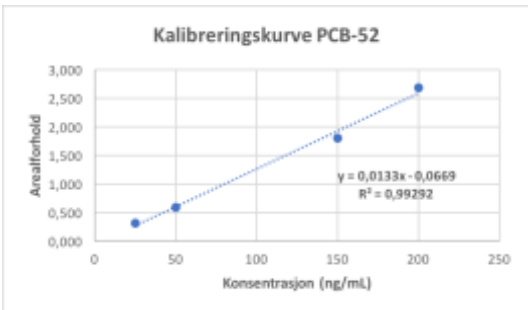
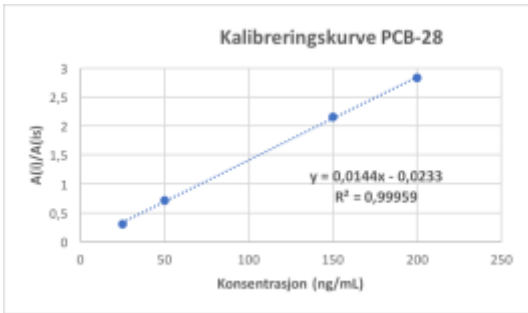
---

---

---

# Vedlegg C

## Kalibreringskurver



## Vedlegg D

### Beregnet utbytte for 3 kalibreringsløsninger og støvprøver

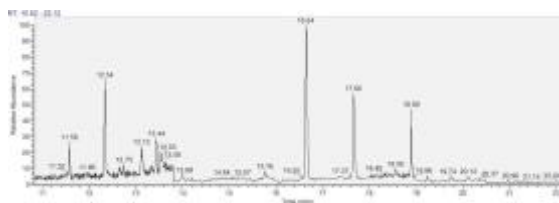
	R_28	R_52	R_101	R_118	R_138	R_153	R_180
<b>Kal.løs.</b>							
CS-25	103 %	104 %	111 %	100 %	104 %	102 %	87 %
CS_150	97 %	103 %	104 %	112 %	112 %	112 %	86 %
CS_200	89 %	85 %	88 %	89 %	87 %	88 %	99 %
<b>Prøver</b>							
E-06	IF	IF	IF	IF	IF	21 %	IF
E-08	28 %	29 %	27 %	38 %	29 %	30 %	23 %
E-11	IF	IF	IF	19 %	IF	26 %	20 %
E-29	IF	IF	11 %	IF	IF	IF	IF
N-39	IF	IF	IF	IF	IF	IF	IF
N-40	IF	IF	38 %	IF	IF	IF	IF
N-44	IF	IF	IF	IF	IF	IF	IF
E-48	37 %	35 %	24 %	34 %	IF	IF	IF
N-51	IF	27 %	23 %	25 %	IF	26 %	IF
N-55	IF	IF	IF	IF	IF	IF	IF



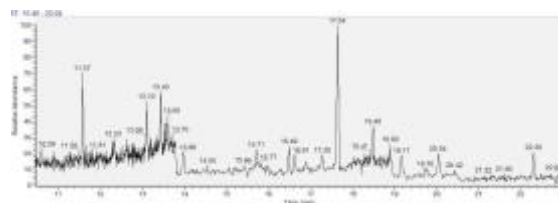
# Vedlegg E

## Kromatogrammer for støvprøvene

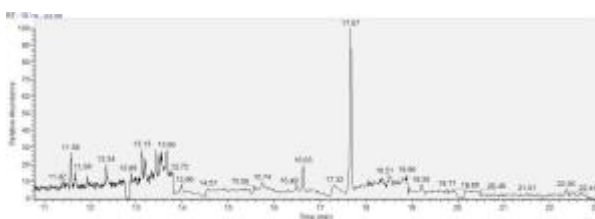
E-06



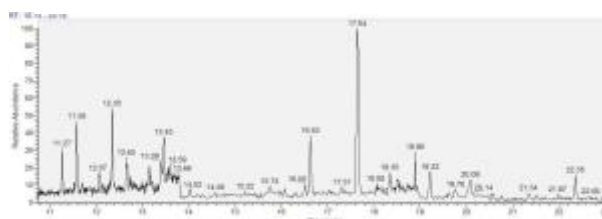
E-08



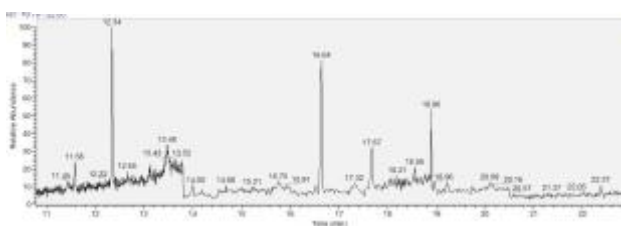
E-11



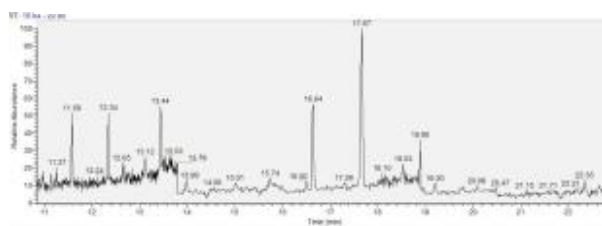
E-29



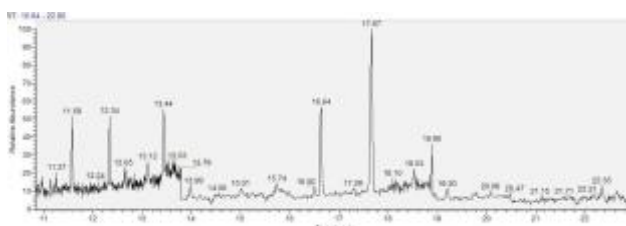
N-39



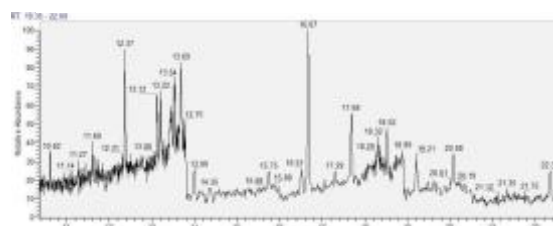
N-40



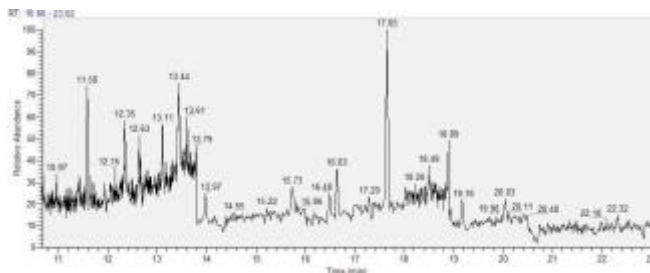
N-44



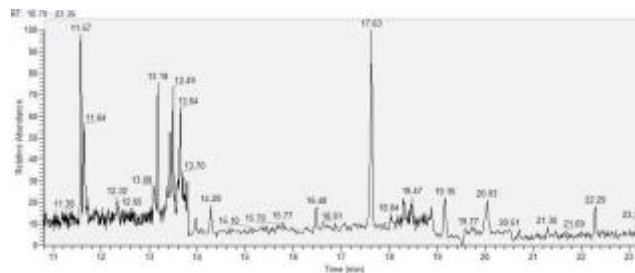
E-48



N-51



N-55



# Vedlegg F

## SINTEF MOLAB

NTNU Regnskapsseksjonen  
Att: Øyvind Mikkelsen  
Felles fakturamottak  
Postboks 50, Økern

0508 OSLO



**SINTEF Molab as**  
Org. nr.: NO 953 018 144 MVA  
Postboks 611  
8607 Mo i Rana  
www.sintefmolab.no  
Tlf: 404 84 100

Ordrenr.: 64922  
Rapportref.: Rapport  
Bestillingsnr.:  
Antall sider + bilag: 2  
Dato: 07.12.2016

## RAPPORT

### Støv fra støvsugerposer

#### PCB:

Det ble analysert 24 prøver for PCB:

Prøve nr.	Prøvemerkning	Sum PCB7	PCB total	Enhet
64922-001	3	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-002	4	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-003	5	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-004	8	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-005	9	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-006	10	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-007	1	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-008	15	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-009	17	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-010	18	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-011	20	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-012	23	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-013	27	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-014	29	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-015	30	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-016	33	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-017	35	0,11	0,55	mg/kg TS
64922-018	37	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-019	44	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-020	46	0,24	1,2	mg/kg TS
64922-021	48	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-022	51	0,053	0,27	mg/kg TS
64922-023	52	<0,01	<0,01	mg/kg TS
64922-024	53	<0,01	<0,01	mg/kg TS

Utført av:

Anita Wolff Kalstad

Anita Wolff Kalstad  
Ansvarlig

Resultater gjelder utelukkende de prøvede objekter, og er rapportert i henhold til SINTEF Molabs standard leveringsbetingelser dersom ikke annet er avtalt.  
Se [www.sintefmolab.no](http://www.sintefmolab.no) for disse betingelser. Selve rapporten representerer eller inneholder ingen produkt- eller driftsgodkjenning.

