

PCB i jordbunden

Stability of PCB in soil

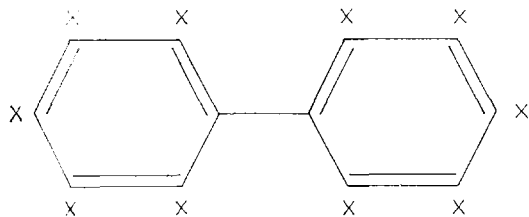
T. Vincents Nissen

Resumé

I denne beretning omtales målinger af kuldioxidproduktionen i jord tilsat PCB. Endvidere beskrives inkuberingsforsøg med PCB i usteril jord, autoklaveret jord og autoklaveret jord podet med en skimmelsvamp fra en ophobningskultur. Efter forsøgene blev PCB ekstraheret fra jorden og ekstrakterne undersøgt gaschromatografisk. Intet forsøg viser ændring i chromatogrammet sammenlignet med standarden. PCB må derfor anses for at være biologisk uangribeligt i forsøgstiden (2 måneder i fugtig jord ved 25°C).

Indledning

De polychlorerede biphenyler (PCB) er syntetiske stoffer, hvis grundstruktur er vist i fig. 1.



PCB

Fig. 1. Strukturformel for PCB

På alle med x-mærkede positioner kan brint substitueres med chlor. Et PCB-molekyle indeholder fra 1-8 chloratomer. Af et stort antal mulige kombinationer er i praksis adskillige til stede (op til 18 forskellige) i et enkelt handelspræparat. Chlorprocenterne i de tekniske præparater varierer fra 21 til 68.

PCB blev beskrevet 1881, men er først teknisk produceret fra 1930. Siden da er anvendelsesområdet for stofferne blevet stadig større (som isoleringsmidler, som tilsætning til en række

kunststoffer (også plast) endvidere til fernis, trykfarve, klæbemidler, skæreolier og til bæremidler for pesticider). Tilsætningens størrelse varierer fra produkt til produkt, fra 2 til 25 pct. af vægten.

Den store praktiske anvendelse af PCB skyldes en række egenskaber. PCB er kemisk meget inaktive stoffer; de er uopløselige i vand og meget resistente overfor syrer og baser. I fedtopløsningsmidler er de derimod let opløselige. Tilstandsformen for PCB kan - efter chlorindholdet - være flydende, halvflydende eller fast. Kogepunktet varierer tilsvarende fra 278°C til 415°C. PCB tåler opvarmning til 150°C. De er ikke brandbare. Teknisk udviser de isolerende, kemoresistensforstærkende, styrkeforbedrende, vandafvisende og brandhæmmende evner.

PBC I ØKOSYSTEMERNE

De polychlorerede biphenyler kommer ud i det naturlige kredsløb på forskellig vis. Gennem kloaker, rensningsanlæg og afløb møder stofferne naturens vandfaser, og via industriens forbrændingsrøg når de luften. Gennem lossepladser, affald og som følge af anvendelse som bæremidler for insekticider (i udlandet) forurenes jordbunden.

Svenske undersøgelser viser, at PCB spredes

med luftbårne partikler. PCB har høj affinitet til mange partikler. Spredningen af røg- og slam-partikler med PCB fra industriområder gør forureningen universel (Södergren 1972).

PCB er konstateret i overflade-mikrolaget i havvand, formentlig som følge af partikel-adsorption (Duce et al. 1972). Små plasticpartikler er nu udbredt i havet som følge af forurening; flere plastic-typer indeholder PCB (Carpenter 1972). Der er således adskillige veje for PCB til de marine fødekæder, der slutter med fisk, sæler, fugle - men gennem fiskeriet også omfatter mennesker.

Den store stabilitet og fedtopløselighed hos PCB er årsagerne til, at stofferne er persistente i naturen og akkumuleres i levende organismer langs fødekæden.

Lavere dyriske organismer, der indtager slam-partikler med adsorberet PCB, vil kunne optage stofferne i fedtvævet. Herfra frigøres PCB kun vanskeligt, og indholdet vil følgelig stige langs fødekæden. Større dyr vil i perioder med mindre føde overføre fedt - med PCB - fra leverdepoterne til opretholdelse af nervesystemets fedtvæv (hjerne). Herved fremkommer den direkte skade på kønshormonbalancen, der bevirker nedsættelse af forplantningsevne; en skade, der kan bevirke, at de pågældende dyr i fødekædens øvre led uddør eller decimeres. På denne vis kan PCB - ganske som DDT - forårsage brud på naturlige økosystemer.

Mellem husdyrene synes navnlig kyllinger og mink at være særlig følsomme overfor PCB i føden, der bevirker nedsat forplantningsevne. Direkte forgiftningsskade synes at være konstateret hos alger. PCB menes at kunne nedbryde balancen mellem algearter i plankton og herved skade et helt økosystem (Mosser et al. 1972).

Nogle analysetal vil vise udbredelsen af PCB i naturen. I råslam er konstateret PCB op til 14 ppm (friskvægt). I fisk er ved Japan fundet 5-15 ppm (friskvægt). Tilsvarende tal for fisk fra svenske farvande ligger under 3 ppm. Hos fisk stiger indholdet af PCB med alderen (Hutzinger et al. 1972). I leveren hos danske rovfugle fandtes fra 1,3 ppm hos musvåger til 272 ppm hos ugler (Karlog et al. 1971). I 20 pct. af 3500 prøver af

fisk, mælk, æg og ost blev i USA konstateret tilstedeværelse af PCB (for æg 29 pct. af prøverne). Også i margarine og vegetabiliske olier fandtes PCB (Maugh 1972, Fishbein 1972). I USA undersøgtes 2189 mennesker for PCB; mere end 2/3 havde over 1 ppm i fedtvævet. Den akutte forgiftningsskade på mennesker omfatter varige hudlidelser og leverskader.

Forsøgsteknik

1. MÅLING AF KULDIOXIDPRODUKTIONEN I JORD EFTER TILFØRSEL AF PCB

Ved forsøgene anvendtes Arochlor 1254, en almindelig teknisk anvendt, tungtflydende PCB-type med højt chlorindhold.

Kuldioxidproduktionen i jord (moræneler, Virumgaard, pH 6,5) målt efter *Petersens* metode (1926). I alle forsøg anvendtes 4 parallelkolber. Følgende tilsætninger anvendtes:

1. Ingen tilsætning (udover 18 ml vand pr. 100 g lufttør jord)
2. 1 g PCB i 100 g tør jord + 18 ml vand
3. 1 g PCB + 126 mg ammoniumnitrat i 100 g lufttør jord + 18 ml vand
4. 1 g PCB + 126 mg ammoniumnitrat + 13 ml N-fri mineralsaltopl. + 5 ml vand.

Mængden af ammoniumnitrat er beregnet således, at C/N-forholdet i tilsætningen er 10/1.

PCB blev afvejet i en tareret morter, hvortil jorden tilsattes lidt efter lidt.

Forsøgsresultatet fremgår af fig. 2. Figuren viser den samlede mængde udviklet kuldioxid, udtrykt i mg CO₂ pr. 50 g ovntør jord som funktion af tiden. Forsøgene varede 2 måneder ved 25°C.

Der er ikke i forsøgsperioden set nogen udvikling af kuldioxid, der kan henføres til tilsætningen af PCB. Det må af forsøgene slutes, at PCB er biostabil i jorden. Det er næppe sandsynligt, at en længere forsøgstid ville have givet nogen nedbrydning af stoffet.

2. STABILITETSFORSØG I INKUBERET JORD MED GASCHROMATOGRAFISKE MÅLINGER

Disse forsøg har haft til formål gaschromatografisk at følge og kontrollere stabiliteten af PCB

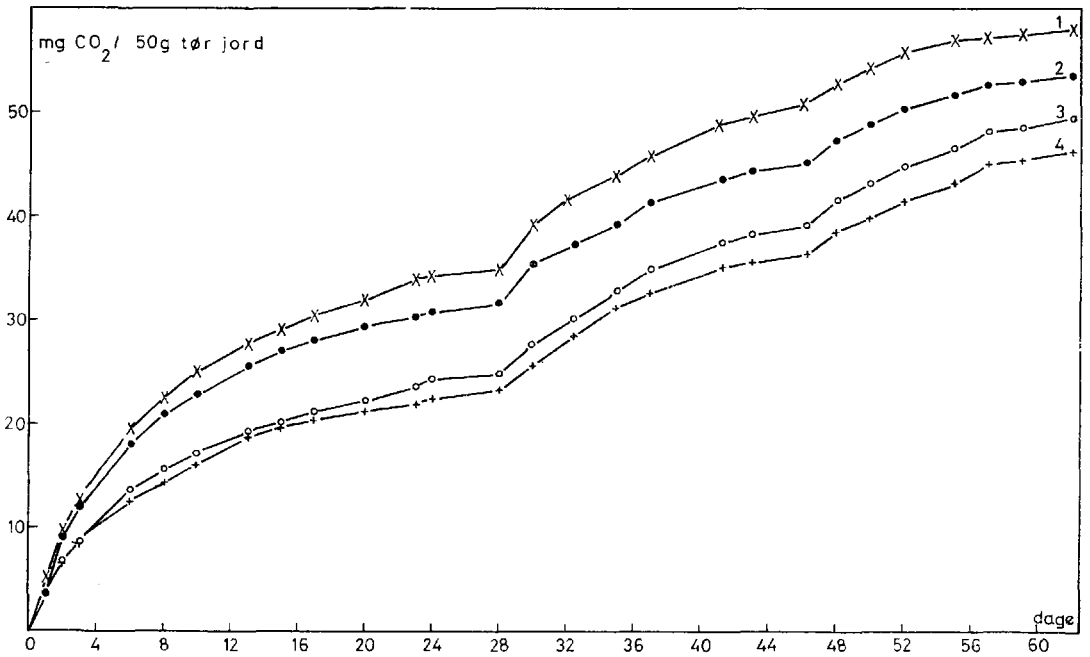


Fig. 2. Udvikling af kuldioxid i jord tilsat PCB

1. jord uden tilsætning
2. jord tilsat 1 pct. PCB
3. jord tilsat 1 pct. PCB + ammoniumnitrat
4. jord tilsat 1 pct. PCB + ammoniumnitrat + andre mineralsalte. (Se iøvrigt teksten)

i jord, dels i usteril jord, dels i steril jord og endelig i steril jord podet med en skimmelsvamp fra et ophobningsforsøg.

Ved forsøgene anvendtes markjord fra Virumgaard (pH 6,5). PCB blev tilsat som *Arochlor 1254*. Alle forsøgspareller blev tilsat vand (18 ml/100 g lufttør jord).

a. Usteril jord ± PCB

Der hensattes fire tilproppede flasker med usteril jord + 0,05 pct. PCB og tilsvarende fire flasker uden PCB-tilsætning. PCB blev tilsat opløst i hexan. Efter afdampning af hexan blev der tildryppet en vandig opløsning af glucose (1 pct.) og ammoniumnitrat svarende til C/N = 10/1. Efter henstand og blanding fordeltes jorden med 250 g pr. flaske.

b. Autoklaveret jord ± PCB

Der hensattes fire flasker med jord + 0,05 pct. PCB og samme næringstilsætning som ovenfor. Disse flasker havde før inkuberingen været autoklaveret 2 timer ved 120°C i tre på hinanden følgende dage, med inkubering ved 25°C mellem autoklaveringerne. Sterilitetsprøver viste totalsterilitet hos halvdelen, den anden halvdel måtte efter inkuberingen udskydes på grund af overlevende sporer. Fire flasker med autoklaveret jord uden PCB hensattes til inkubering.

c. Autoklaveret jord podet med skimmelsvamp ± PCB

Til forskel fra forsøgsparell b. podedes kolberne (+ og - PCB) i denne parcel alle med en skimmelsvamp (*Trichoderma sp.*). Svampen var isole-

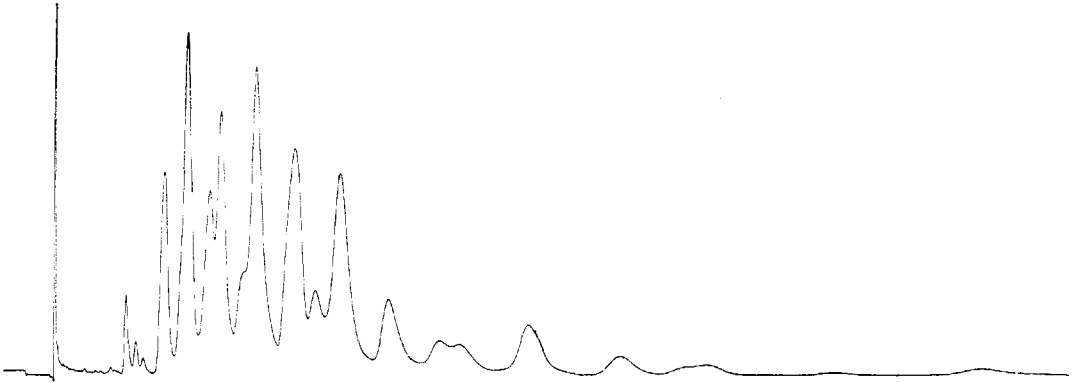


Fig. 3. Standard-gaschromatogram for PCB (Arochlor 1254)

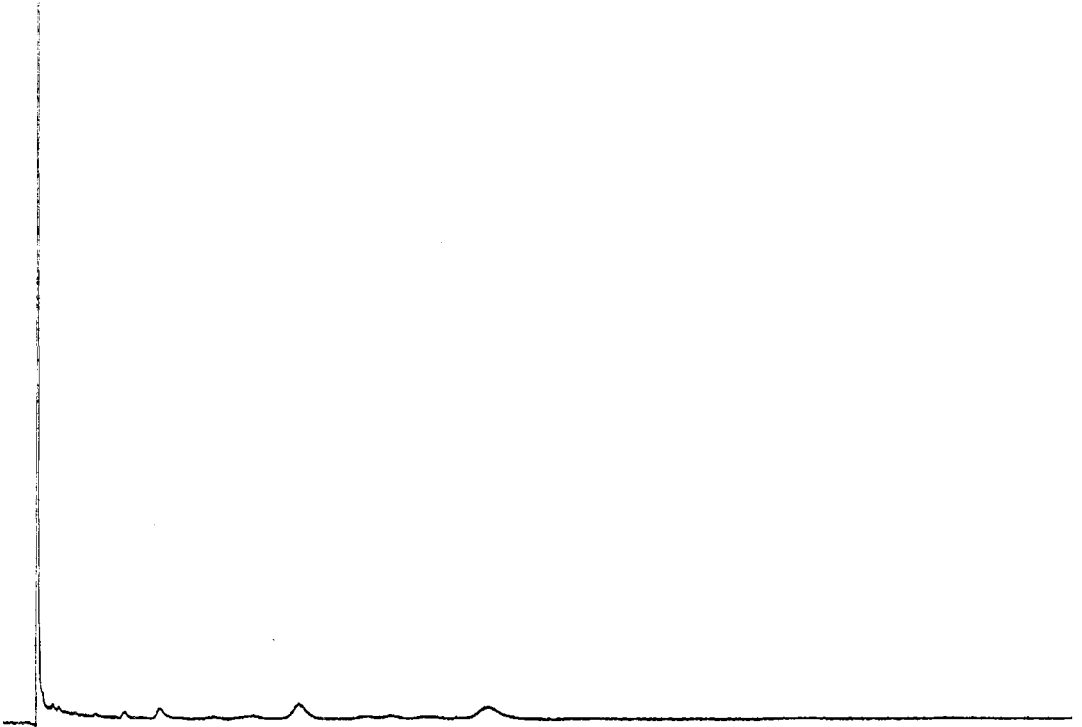


Fig. 4. Gaschromatogram for jord (usteril, inkuberet uden PCB)

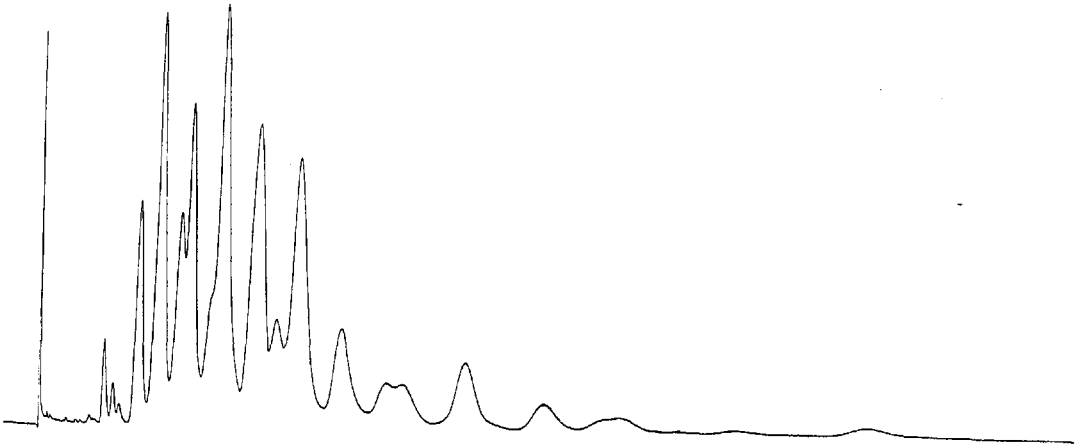


Fig. 5. Gaschromatogram for jord (usteril, inkuberet med PCB)

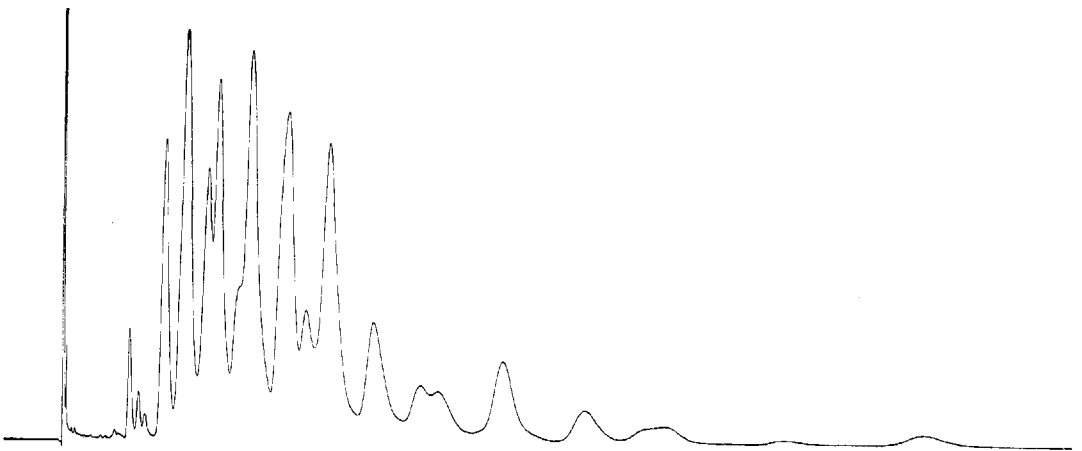


Fig. 6. Gaschromatogram for jord (autoklaveret, inkuberet med PCB)

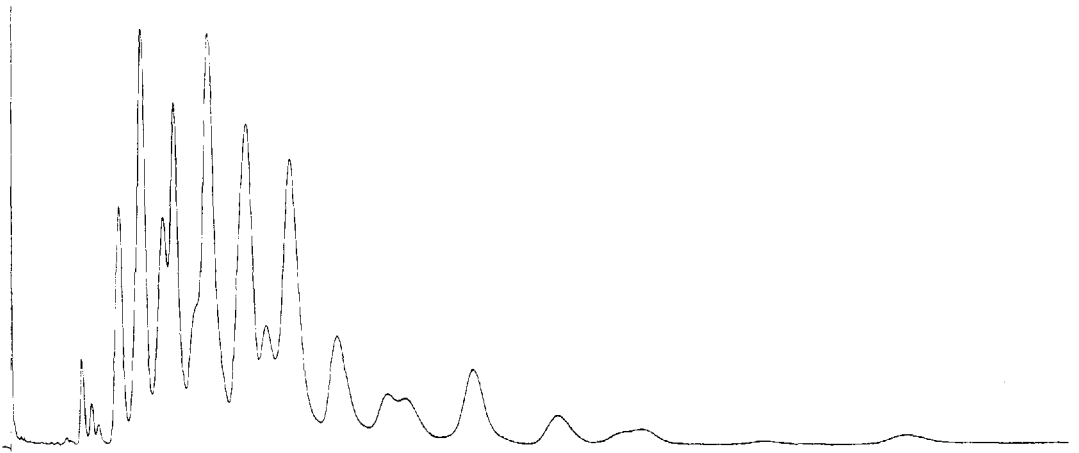


Fig. 7. Gaschromatogram for jord (autoklaveret, svampepodet, inkuberet med PCB).

ret fra en jord, som i 6 måneder havde været inkuberet med PCB og derefter blev underkastet spredning på en ren mineralsaltagar (pH 5,5) med 0,01 pct. gærekstrakt. I denne agar blev med steril propbor (10 mm i diameter) boret huller, der fyldtes med PCB. Langs randen af disse agarbrønde kom svampevækst af nævnte art. Da det kunne tænkes, at svampen på en eller anden måde kunne have relation til PCB, blev det besluttet at undersøge, om den ved podningsforsøg i steril jord med PCB kunne påvirke stoffet. Tilsvarende fire flasker med steril jord, podet med svamp, men *uden* PCB blev hensat til inkubering.

Alle flasker (ialt 24) blev hensat til inkubering ved 25°C i henholdsvis 2 og 9 uger.

Ekstraktion

Efter forsøgenes afslutning blev jorderne ekstraheret for PCB efter følgende metode: 30 g jord lufttørres i 1 døgn. Der afvejes 25 g lufttør jord, som overføres til filterbeholder på Soxhlet apparat. Herefter tilsættes 100 ml ekstraktionsmiddel bestående af 90 ml petroleumsæter og 10 ml acetone. Der ekstraheres i 4 timer, hvorefter ekstrakten inddampes til netop tørhed. Resten overføres til en Florisil-kolonne og udtrækkes med petroleumsæter og acetone (90:10) til et bestemt slutvolumen, hvorefter opløsningen er

klar til gaschromatografi. Metoden er angivet af *Duke et al. (1970)*.

Gaschromatografi

Ved gaschromatografien er anvendt en Hewlett Packard gaschromatograf model 5750 med electron capture detector. Som gas brugtes 10 pct. methan i argon. Specialkolonnen var mærket 6ft.4 P SF 96 - HP Chrom. Wa WDMCS 80-100 933732. Temperaturer: Ovn 190°C, detector 205°C og injection port 220°C. Som standard anvendtes den ren opløsning af PCB i ekstraktionsmidlet.

Metoden er angivet af *B. Ahling og Søren Jensen (1970)*.

3. FORSØGSRESULTATER

Gaschromatogrammerne for PCB ekstraheret henholdsvis fra usteril jord, autoklaveret jord og autoklaveret, svampepodet jord efter 2 og 9 ugers inkubering er praktisk talt ens og svarende til chromatogram for standard.

Resultaterne bekræfter således formodningen om biologisk stabilitet af PCB i jordbunden, også under gunstigst mulige betingelser (fugtig, varm jord med tilsætning af næring). PCB er både kemisk og biologisk så persistent, at det må anses for en af de alvorligste kilder til forurening af de naturlige økosystemer.

Ved forsøgenes udførelse har civilingeniør Kirsten Laugesen og laborant Marianne Sørensen medvirket.

Summary

Stability of PCB in soil

PCB (Arochlor 1254) was added to soil in incubation experiments. The CO₂-production of the soil was not influenced by 1 pct. PCB. After incubation (9 weeks) of moist soil at 25 °C with 0,05 pct. PCB and with addition of nutrients extraction of PCB from the soil was made. The extracts were analysed by gas chromatography. The results indicate that no alteration of the structure of PCB has taken place. The microflora of soil is not able to attack a common type of PCB under favourable conditions.

Litteratur

- Ahling, B., and Søren Jensen (1970). Reserved liquid partition in determination of polychlorinated biphenyl (PBC) and chlorinated pesticides in water. *Anal. Chem.*, *42*, 1483-1486.
- Arochlor. Technical Bulletins. Monsanto, USA. 1962-1967.
- Bache, C., J. W. Serum, W. D. Youngs and D. J. Lisk (1972). Polychlorinated biphenyl residues: Accumulation in Cayuga lake trout with age. *Science*, *177*, 1191-1192.
- Bailey, S. and P. J. Bunyan (1972). Interpretation of persistence and effect of polychlorinated biphenyls in birds. *Nature*, *236*, 34-36.
- Carpenter, E. J. and K. L. Smith (1972). Plastics on the Sargasso Sea surface. *Science*, *175*, 1240-1241.
- Duce, A. et al. (1972). Enrichment of heavy metals and organic compounds in the surface microlayer of Narragansett Bay, Rhode Island. *Science*, *175*, 161-163.
- Duke, T. W., J. I. Lowe and A. J. Wilson (1970). A polychlorinated biphenyl (Arochlor 1254) in the water, sediment and biota of Escambia Bay, Florida. *Bull. Environ. Cont. & Tox.*, *5*, 171-180.
- Fishbein, L. (1972). Chromatographic and biological aspects of polychlorinated biphenyls. *J. Chromatography*, *68*, 345-346.
- Hammond, A. L. (1972). Chemical Pollution: Polychlorinated biphenyls. *Science*, *175*, 155-156.
- Hutzinger, O., S. Safe and V. Zitko (1972). Polychlorinated biphenyls. *Analabs Research Notes*, *12*, nr. 2, 1-16.
- Karlog, O., I. Kraul and S. Dalgaard-Mikkelsen (1971). Residues of polychlorinated biphenyls (PCB) and organochlorine insecticides in liver tissue from terrestrial Danish predatory birds. *Acta Vet. Scand.* *12* (2), 310-312.
- Masuda, Y. and R. Kagawa (1972). Polychlorinated biphenyls in carbonless copying paper. *Nature*, *237*, 41-42.
- Maugh, T. (1972). Polychlorinated biphenyls: Still prevalent, but less of a problem. *Science*, *178*, 388.
- Mosser, J. L., N. S. Fischer and C. F. Wurster (1972). Polychlorinated biphenyls and DDT alter species composition in mixed cultures of algae. *Science*, *176*, 533-535.
- Nissen, T. Vincents (1972). PCB — en alvorlig forureningstrussel. *Ugeskr. f. Agr. og Hort.*, *1*, 460-462.
- Petersen, E. J. (1926). Undersøgelser over Forholdet mellem Jordens Kulsyreproduktion, kemiske Tilstandsform og mikrobiologiske Aktivitet. I. *Tidskr. f. Planteavl*, *32*, 625-672.
- Safe, S. and O. Hutzinger (1971). Polychlorinated biphenyls: Photolysis of 2,4,6,2',4',6'-hexachlorobiphenyl. *Nature*, *232*, 641-642.
- Södergren, A. (1972). Chlorinated hydrocarbon residues in airborne fallout. *Nature*, *236*, 395-397.

Manuskript modtaget d. 22. marts 1973