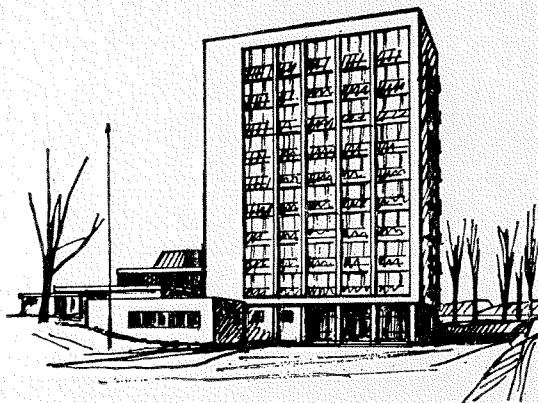


FISKERIDIREKTORATET
BIBLIOTEKET

Askeland.
Elev 3

Fisken og Havet

RAPPORTER OG MELDINGER FRA FISKERIDIREKTORATETS
HAVFORSKNINGSINSTITUTT BERGEN



SERIE B NR. 5

1972

Begrenset distribusjon
varierende etter innhold
(Restricted distribution)

AVFALLSTOFFER FRA VINYLKLORIDPRODUKSJONEN

IDENTIFISERING VED HJELP AV PREPARATIV GASSKROMATOGRAF OG
KOMBINASJONEN GASSKROMATOGRAF-MASSEspeKTROMETER

Av

Karsten H. Palmork og Svein Wilhelmsen
Fiskeridirektoratets Havforskningsinstitutt
Boks 2906, 5011 Bergen - Nordnes

Redaktør
Erling Bratberg

SERIE B NR. 5
1972

November 1972

k 3906

INNHALDSFORTEGNELSE

FORORD	Side	4
INNLEDNING	"	5
MATERIALE	"	6
METODIKK	"	6
APPARATUR	"	7
RESULTATER	"	9
SLUTTBEMERKNING	"	10
REFERANSER	"	11
FIGURER:		
1. Gasskromatogram av avfall Type I.	"	12
2. Gasskromatogram av avfall Type II.	"	12
TABELLER:		
I. Prosentvis sammensetning av identifiserte komponenter av avfall Type I, etter preparativ gasskromatografisk isolering.	"	13
II. Identifiserte komponenter i avfall Type I ved hjelp av GC-MS.	"	14
III. Identifiserte komponenter i avfall Type II ved hjelp av GC-MS	"	15
IV. Sammenstilling av de identifiserte komponenter fra avfall Type I og Type II.	"	16
APPENDIX		
Massespektra av de identifiserte komponenter.	"	17
TIDLIGERE UTKOMMET I SERIE B	"	31

FORORD

Det foreliggende arbeid er et delprosjekt av en norsk-svensk forskningsgruppes arbeid. Dette samarbeidet ble innledet i juni 1970 etter at det ble kjent at store mengder avfall fra vinylkloridproduksjonen ble dumpet utenfor norskekysten.

Gruppens arbeid ble først finansiert av Fosfatbolaget AB i Sverige, senere ved ekstra bevilgning over det norske statsbudsjett ved Kgl. Res. 20.8.1971 og bevilgning fra Statens Naturvårdsverk, Sverige.

INNLEDNING

I 1970 fikk Fiskeridirektoratet opplysning om at det foregikk en utstrakt dumping av petrokjemiske avfallsprodukter utenfor norskekysten og i Nordsjøen. Avfallet kom fra produksjonen av vinylklorid som er råstoff for polyvinylklorid (PVC). Reaksjonene fra fiskerikretser mot dette førte til at det ble opprettet en norsk-svensk forskningsgruppe som skulle studere utbredelse av denne type avfall. Videre skulle den undersøke akkumuleringsgraden i marine organismer og identifisere de forskjellige komponenter. Resultatet av de 4 første måneders arbeid ble lagt frem på "FAO technical conference on marine pollution and its effects on living resources and fishing" i Roma i desember 1970 (JENSEN et. al. 1970). Arbeidet, som ble utført på forskningskip og på land, omfattet isolerings-og analysemetodikk, akkumuleringsforsøk, bestemmelse av halveringstid i sjøvann og effekt på marine organismer.

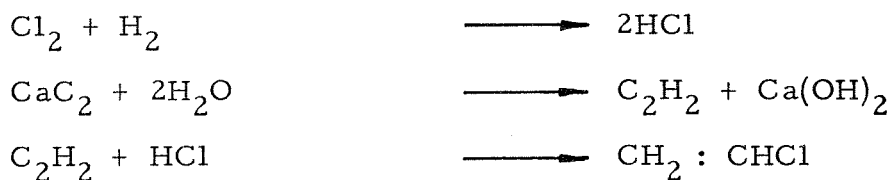
I det innledende arbeid (JENSEN et. al. 1970) ble det bare utført semikvantitative analyser på grunn av manglende mulighet til å identifisere de forskjellige komponenter i avfallet på en tilfredstillende måte.

Arbeidet med å identifisere de forskjellige komponenter ble senere satt i gang ved hjelp av preparativ gasskromatografi. En progressrapport, hvor en del av dette arbeidet inngår, ble i oktober 1971 fremlagt på et møte i Oslo om havforurensning ved dumping (JENSEN et. al. 1971). Dette identifiseringsarbeidet ble i år fortsatt ved hjelp av kombinasjonen gasskromatograf-massespektrometer.

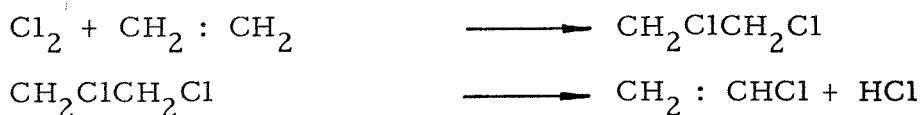
MATERIALE

Avfallet fra vinylkloridproduksjonen kan variere fordi den industrielle fremstillingsmåte er forskjellig. I dette arbeidet er valgt avfall fra produksjon basert på to fremstillingsmetoder.

Type I. Avfall fra produksjon av vinylklorid som er basert på hydroklorering av acetylen etter ligningen.

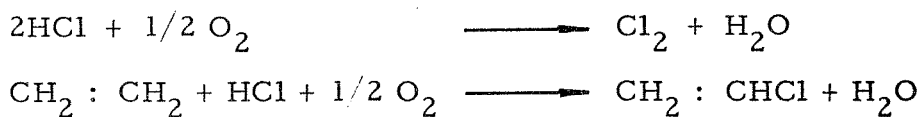


kombinert med termisk "Cracking" (spalting) av etylen diklorid



(SHELTON, HAMILTON og FISACKERLY 1971).

Type II. Avfall fra produksjonen av vinylklorid etter Oxyklorerings prosessen.



(SHELTON, HAMILTON og FISACKERLY 1971).

METODIKK

For at tjærefraksjonen, med de høyere kokende forbindelsene, ikke skulle forstyrre identifiseringsarbeidet, ble avfallet vandampdestillert og den destillerbare fraksjon analysert. Destillatet ble tørret over vannfri natriumsulfat og analysert ved hjelp av nedenforstående metoder.

Preparativ gasskromatografi.

Ca. 0,1 ml prøve ble automatisk injisert gjentatte ganger og av prøven gikk ca. 97% til fellene og resten til detektoren. Instrumentet var på forhånd programmert slik at komponentene ble isolert i hver sin felle. Til kjøling av fellene ble brukt etylalkohol mettet med kullsyreis (ca. -75°C). Når 0,2-0,5 ml av hver komponent var oppsamlet, ble disse identifisert ved hjelp av brytningsindex, IR og NMR.

Gasskromatografi-massespektrometri.

0,2 μl av destillatet ble injisert på gasskromatograf og massespekter-data fra de forskjellige komponenter ble samlet og siden normalisert (se Appendix).

APPARATUR

Gasskromatograf: Perkin Elmer 900 gasskromatograf utstyrt med flammeionisasjonsdetektor, og preparativ tilsats til Perkin Elmer 900.*

Kolonne: 5,5 m x 9 mm rustfritt stål pakket med 10% Silicone GE SF 96 på 80/100 mesh Chromosorb W HMDS behandlet.

Innstilling av app.:

Bæregass:	Nitrogen, ca. 150 ml/min. (1,9 kg/cm ²)
Ovntemperatur:	Programmert fra 90-195 ^o C, 4 ^o /min.
Inj. temp.:	220 ^o C
Man. temp.:	220 ^o C
Forbindelsesrør:	200 ^o C
"Spider":	220 ^o C
Initial time:	8 min.
Final time:	15 min.

* Bevilget av Norges Almenvitenskaplige Forskningsråd 1971 (NAVF - D 58.80-5).

Cool Rate: 22^o/min.
Range: x 100
Attenuation: x 8
Varm up time: 1 min.
Inlet time: 21 sek.
Trigger level: 8,3 (ca. 50% av full Scale)
Total tid pr.
kjøring: 55 min.

GC-MS Kombinasjonen gasskromatograf-massespektrometer. Finnigan Model 3000-003 med Varian Serie 1400 gasskromatograf. Utstyrt med SCOT kolonne direkte koblet til MS.

Recorder: Perkin Elmer 165

Kolonne: SCOT 33 m x 0,5 mm ID
Polyphenylether OS - 138.

Betingelser: Temp. program: 50^oC - 190^oC, 2^oC/min.
Injeksjonsport: 240^oC
Bæregass: Helium 1,5 ml/min.
gjennom kolonne.
Split: 1 : 20

Brytningsindex-
apparat: Refraktometer Abbe '60',
Bellingham og Stanley Limited, London.

IR: Infrarødt spektrofotometer, Hilger & Watt.
Infrascan H 900.
(Kjemisk institutt, Universitetet i Bergen).

NMR: Kjerne magnetisk resonans spektrometer
(Nuclear magnetic resonance spectrometer)
Jeol NM 60 MHZ (Kjemisk institutt,
Universitetet i Bergen).

RESULTATER

Komponentene i Tabell I er identifisert ved hjelp av preparativ gasskromatografisk isolering med etterfølgende identifisering ved hjelp av IR, NMR og brytningsindex (Tabell I). Komponentene i Tabell II og III er identifisert ved hjelp av kombinasjonen gasskromatograf-massespektrometer.

Fig. 1 og 2 viser gasskromatogrammer av avfall fra henholdsvis Type I og Type II. De nummererte topper refererer seg til Tabell II og III som viser de identifiserte forbindelsene. De tabellariserte forbindelsene er identifisert ved sammenligning av våre spektra med de normaliserte massespektra fra CORNU og MASSOT (1966, 1967 og 1971) og med massespektra av egne referansestoffer. På grunn av manglende referansestoffer har det ikke vært mulig å strukturbestemme de forskjellige isomere av forbindelsene diklorbuten, metylstyren, diklorhexadien (Tabell II), tetraklorbutan, triklorbuten, tetraklorbuten og pentaklorpropan (Tabell III). Toppene nr. 28 og 29 i Fig. 1 (se også Tabell II) er heller ikke strukturbestemt.

Tabell IV viser en sammensetning av de identifiserte komponentene i avfall Type I og Type II med spekternr. som refererer til de normaliserte massespektra (se Appendix).

Kokepunkts-og molekylvektsområde.

De 40 identifiserte komponentene (Tabell II og III) dekker kokepunktsområdet fra 80°C (benzen) til over 218°C (naphtalen) og molekylvekt fra 78 (benzen) til 216,5 (pentaklorpropan).

Aromatiske hydrokarboner.

Av aromatiske hydrokarboner er det identifisert: Benzen, toluen, etylbenzen, to isomere av metylstyren og naphtalen i avfall Type I mens det i avfall Type II bare er identifisert naphtalen i det samme kokepunktsområdet.

Klorerte aromatiske hydrokarboner.

Av klorerte aromatiske hydrokarboner i avfall Type I er det identifisert: Monoklorbenzen, 1-metyl-2-klorbenzen, 1-metyl-3-klorbenzen,

1,3-diklorbenzen, 1,4-diklorbenzen, 4-etylphenylklorid og 1-klor-etylbenzen mens det i avfall Type II er identifisert: Monoklorbenzen, 1,4-diklorbenzen og 1-klor-etylbenzen.

Klorerte alifatiske hydrokarboner.

Av klorerte alifatiske hydrokarboner inneholder avfall Type I ca. 15 % 1,2-diklorpropan og ca. 4 % 1,2,3-triklorpropan (Tabell I) mens det i avfall Type II ikke er funnet identifiserbare mengder av disse komponentene.

I avfall Type II er det identifisert endel komponenter av klorerte alifatiske hydrokarboner som ikke er funnet i identifiserbare mengder i avfall Type I. Disse er: 1,1,2-triklorpropen, 1,1,2,2-tetraklorpropan, 1,1,2,2-tetrakloretan, pentakloretan, 2,2'-diklor-dietyler, tetraklorbutan, triklorbuten, de to isomere tetraklorbutener og pentaklorpropan.

SLUTTBEMERKNING

Etter at dette arbeidet ble startet er det kommet en internasjonal avtale (Oslokonvensjonen) som forbyr dumping av alle typer avfall med halogenerte organiske forbindelser i det nordøstlige Atlanterhav (se Stortingsproposisjon nr. 99 (1971-72) av 25. februar 1972). Tilsvarende overenskomst for alle verdens hav ventes som resultat av de forhandlinger som ble avsluttet i London 13. november 1972. Det er derfor å vente at denne type komponenter for fremtiden ikke vil skape de samme forurensningsproblemer i det marine miljø. Muligheter for tilførsel f. eks. fra land er enda ikke dekket av noen internasjonal avtale, men i Norge og i enkelte andre land er imidlertid slike utslipp forbudt.

REFERANSER

CORNU, A. and MASSOT, R. 1966. Compilation of mass spectral data. Heyden & Son Limited, London N. W. 4.

CORNU, A. and MASSOT, R. 1967. First supplement to compilation of mass spectral data. Heyden & Son Limited, London N. W. 4.

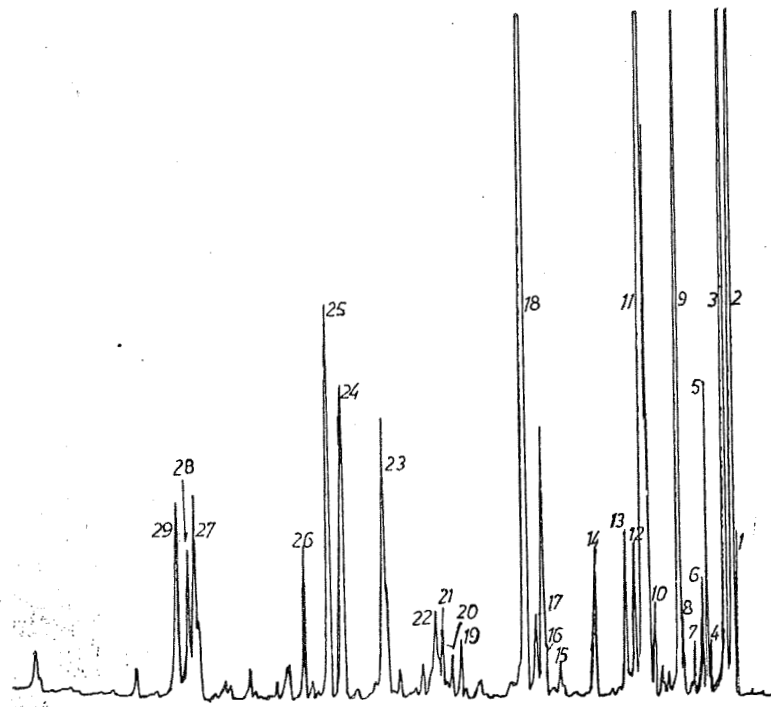
CORNU, A. and MASSOT, R. 1971. Second supplement to compilation of mass spectral data. Heyden & Son Limited, London, N. W. 4.

JENSEN, S., JERNELØV, A., LANGE, R. og PALMORK, K.H. 1970. Chlorinated byproducts from vinylchloride production - a new source of marine pollution. FAO technical conference on marine pollution and its effects on living resources and fishing, Rome, Italy, 9 - 18 dec., 1970 : 1 - 8

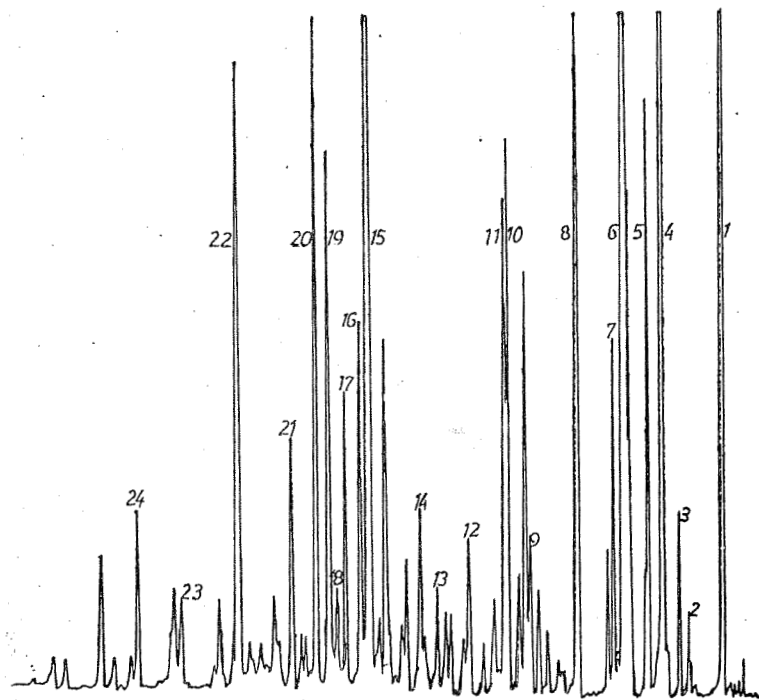
JENSEN, S., JERNELØV, A., LANGE, R. og PALMORK, K.H. 1971. The chemistry and biological effects of chlorinated byproduct from vinylchloride production. Progress report. Oslo conference on marine pollution, 19 - 22 oct., 1971 : 1 -26

McLAFFERTY, F.W. 1967. Interpretation of mass spectra. W.A. Benjamin, Inc. New York.

SHELTON, L.G., HAMILTON, D.E. and FISACKERLY, R.H. 1971. Vinyl and vinylidene chloride. Pp 1205 - 1289 in Leonard, E.C. ed. Vinyl and diene monomers, Part 3. Wiley - Interscience. A division of John Wiley & Sons, New York - London - Sydney - Toronto.



Figur 1. Gasskromatogram av avfall Type I. Nummererte topper identifisert (se Tabell II).



Figur 2. Gasskromatogram av avfall Type II. Nummererte topper identifisert (se Tabell III).

Tabell I.

Prosentvis sammensetning av identifiserte komponenter av avfall
Type I, etter preparativ gasskromatografisk isolering

Navn	Sammensetning i %	Identifisert ved hjelp av
1, 2-Dikloretan	35	IR, NMR, n_D
1, 2-Diklorpropan	15	IR, NMR, n_D
1, 1, 2-Trikloretan	1	IR, NMR, n_D
Monoklorbenzen	5	IR, NMR, n_D
1, 2, 3-Triklorpropan	4	IR, NMR, n_D
Naphtalen	41	IR, NMR og smeltepunkt av stoff og picrat.
"Tjære-del"	20	

Tabell II.

Identifiserte komponenter fra gasskromatogram Figur 1.

Navn	Topp nr	Molekyl-vekt	Kokepunkt °C	Formel
Benzen	1	78	80	C_6H_6
1,2-Dikloreten	2	99	83,5	$C_2H_4Cl_2$
1,1,2-Trikloreten	2	131,5	87	C_2HCl_3
1,2-Diklorpropan	3	113	96,4	$C_3H_6Cl_2$
2,3-Diklor-1,3-butadien	4	123	98	$C_4H_4Cl_2$
Toluen	5	92	110,6	C_7H_8
1-Klor-2-brometan	6	143,5	107	C_2H_4ClBr
Perkloretylen	7	166	121	C_2Cl_4
1,3-Diklorpropan	8	113	120,4	$C_3H_6Cl_2$
Diklorbuten	9	125		$C_4H_6Cl_2$
1,1,2-Trikloreten	9	133,5	113	$C_2H_3Cl_3$
Etylbenzen	10	106	136,2	C_8H_{10}
Diklorbuten	11	125		$C_4H_6Cl_2$
Monoklorbenzen	11	112,5	132	C_6H_5Cl
1,1,2-Triklorpropan	12	147,5	140	$C_3H_5Cl_3$
Diklorbuten	13	125		$C_4H_6Cl_2$
Diklorbuten	14	125		$C_4H_6Cl_2$
Metylstyren	15	118		C_9H_{10}
1-Metyl-2-klorbenzen	16	126,5	159	C_7H_7Cl
1-Metyl-3-klorbenzen	17	126,5	162	C_7H_7Cl
1,2,3-Triklorpropan	18	147,5	157	$C_3H_5Cl_3$
1,3-Diklorbenzen	19	147	173	$C_6H_4Cl_2$
1,4-Diklorbenzen	20	147	174	$C_6H_4Cl_2$
Metylstyren	21	118		C_9H_{10}
4-Etyl-phenylklorid	22	140,5	184	C_8H_9Cl
Diklorbuten	23	125		$C_4H_6Cl_2$
Diklorhexadien	24	151		$C_6H_8Cl_2$
Diklorhexadien	25	151		$C_6H_8Cl_2$
1-Kloretylbenzen	26	140,5	197	C_8H_9Cl
Naphtalen	27	128	218	$C_{10}H_8$
	28	177		$C_8H_{10}Cl_2$
	29	166,5		$C_{10}H_{11}Cl$

Tabell III.

Identifiserte komponenter fra gasskromatogram Figur 2.

Navn	Topp nr	Molekyl-vekt	Kokepunkt °C	Formel
1, 2-Dikloreten	1	99	83,5	$C_2H_4Cl_2$
1, 1, 2-Trikloreten	1	131,5	87	C_2HCl_3
1-Klor-2-brometan	2	143,5	107	C_2H_4ClBr
Perkloretylen	3	166	121	C_2Cl_4
Diklorbuten	4	125		$C_4H_6Cl_2$
1, 1, 2-Trikloreten	4	133,5	113	$C_2H_3Cl_3$
Diklorbuten	5	125		$C_4H_6Cl_2$
Monoklorbenzen	6	112,5	132	C_6H_5Cl
Diklorbuten	6	125		$C_4H_6Cl_2$
1, 1, 2-Triklorpropen	7	145,5	118	$C_3H_3Cl_3$
Diklorbuten	8	125		$C_4H_6Cl_2$
1, 1, 2, 2-Tetraklorpropan	9	182	153	$C_3H_4Cl_4$
1, 1, 2, 2-Tetrakloreten	10	163	146	$C_2H_2Cl_4$
Diklorbuten	11	125		$C_4H_6Cl_2$
Pentakloreten	12	202,5	162	C_2HCl_5
1, 4-Diklorbenzen	13	147	174	$C_6H_4Cl_2$
2, 2'-Diklordietyleter	14	143	178	$(C_2H_4Cl)_2O$
Diklorbuten	15	125		$C_4H_6Cl_2$
Tetraklorbutan	16	196		$C_4H_6Cl_4$
Triklorbuten	17	159,5		$C_4H_5Cl_3$
Tetraklorbuten	18	194		$C_4H_4Cl_4$
Diklorhexadien	19	151		$C_6H_8Cl_2$
Diklorhexadien	20	151		$C_6H_8Cl_2$
1-Kloretylbenzen	21	140,5	197	C_8H_9Cl
Tetraklorbuten	22	194		$C_4H_4Cl_4$
Naphtalen	23	128	218	$C_{10}H_8$
Pentaklorpropan	24	216,5		$C_3H_3Cl_5$

Tabell IV.

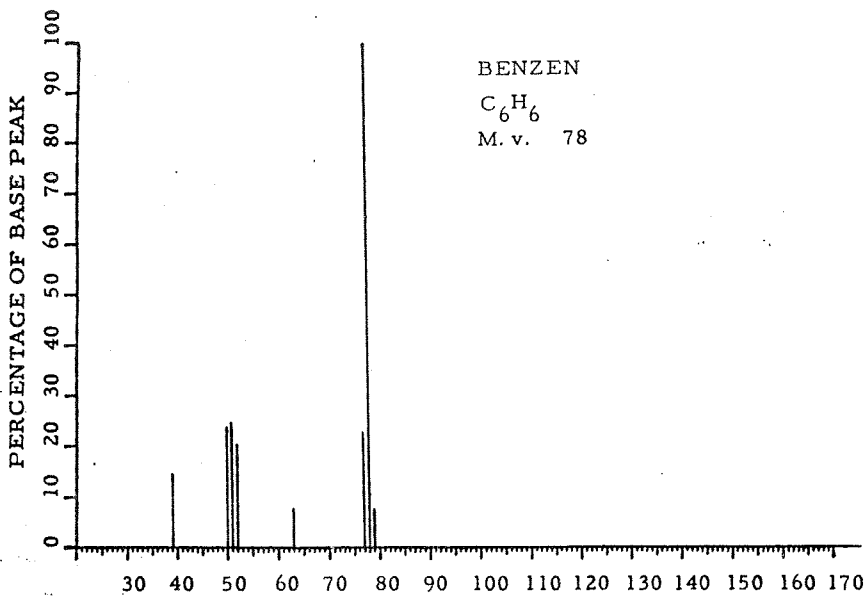
Sammenstilling av de identifiserte komponenter fra avfall Type I og II.

Identifiserte komponenter fra avfall fra vinylklorid produksjonen	Avfall Type 1	Avfall Type 2	Spøker nr. (se appendix)
Benzen	x		1
1,2-Dikloretan	x	x	2
1,1,2-Trikloretan	x	x	
1,2-Diklorpropan	x		3
2,3-Diklor-1,3-butadien	x		4
Toluen	x		5
1-Klor-2-brometan	x	x	6
Perkloretylen	x	x	7
1,3-Diklorpropan	x		8
Diklorbuten	x	x	
1,1,2-Trikloretan	x	x	9
Etylbenzen	x		10
Diklorbuten	x	x	
Monoklorbenzen	x	x	11
1,1,2-Triklorpropan	x		12
Diklorbuten	x	x	
Diklorbuten	x	x	13
Metylstyren	x		14
1-Metyl-2-klorbenzen	x		15
1,1,2-Triklorpropen		x	16
1,1,2,2-Tetraklorpropan		x	17
1,1,2,2-Tetrakloretan		x	18
Pentakloretan		x	19
1-Metyl-3-klorbenzen	x		20
1,2,3-Triklorpropan	x		21
1,3-Diklorbenzen	x		
1,4-Diklorbenzen	x	x	22
2,2'-Diklordietyleter		x	23
Metylstyren	x		24
4-Etyl-phenylklorid	x		25
Diklorbuten	x	x	26
Tetraklorbutan		x	27
Triklorbuten		x	28
Tetraklorbuten		x	29
Diklorhexadien	x	x	30
Diklorhexadien	x	x	31
1-Klor-etylbenzen	x	x	32
Tetraklorbuten		x	33
Naphtalen	x	x	34
Pentaklorpropan		x	35
$C_8H_{10}Cl_2$	x		36
$C_{10}H_{11}Cl$	x		37

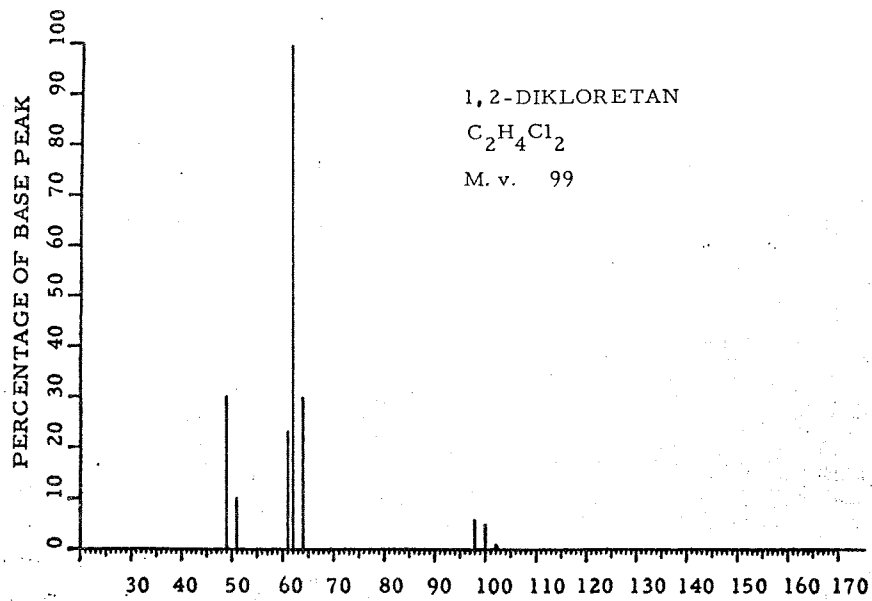
APPENDIX

Massespektra av de identifiserte komponenter.

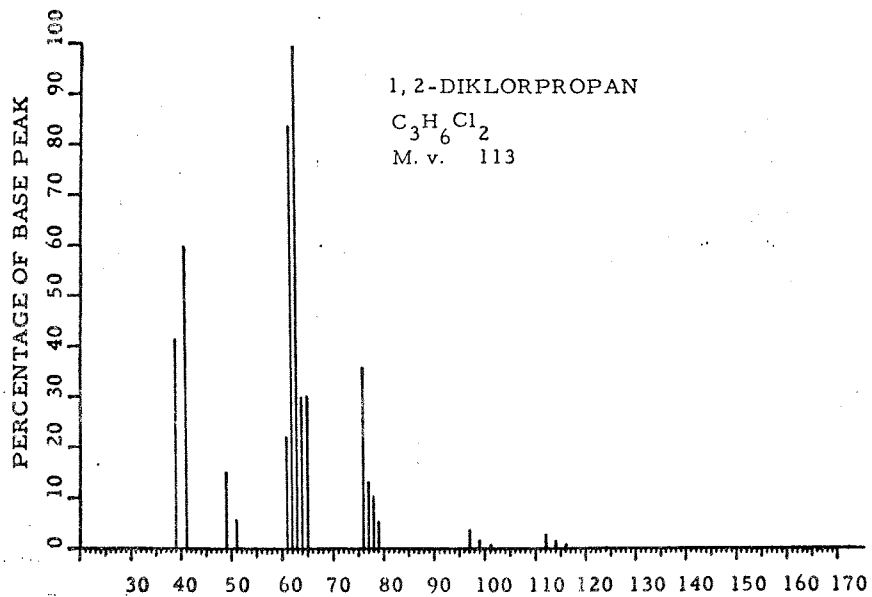
1



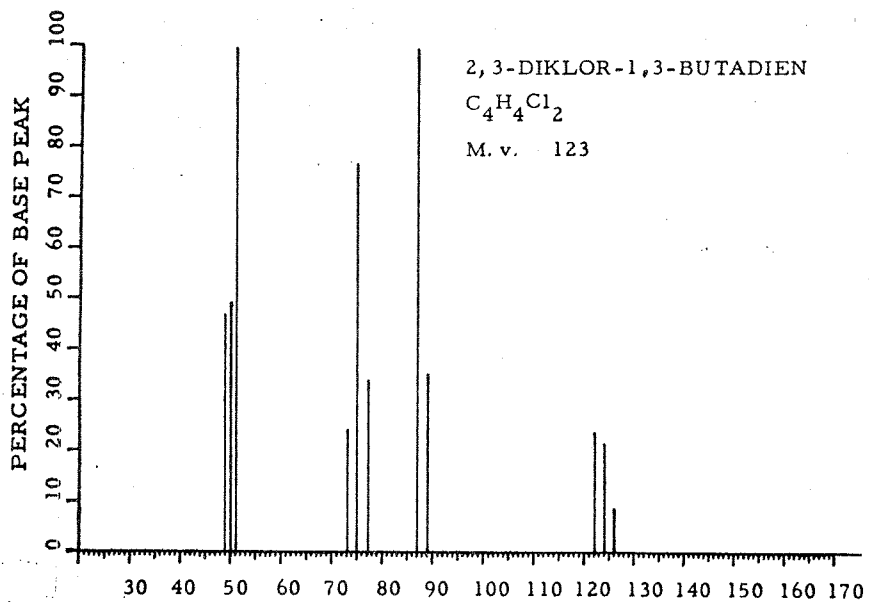
2



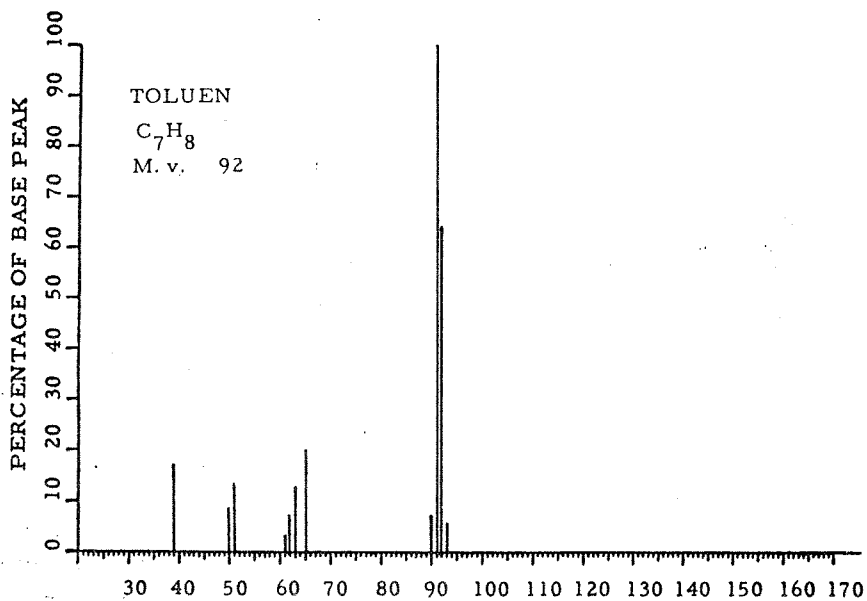
3



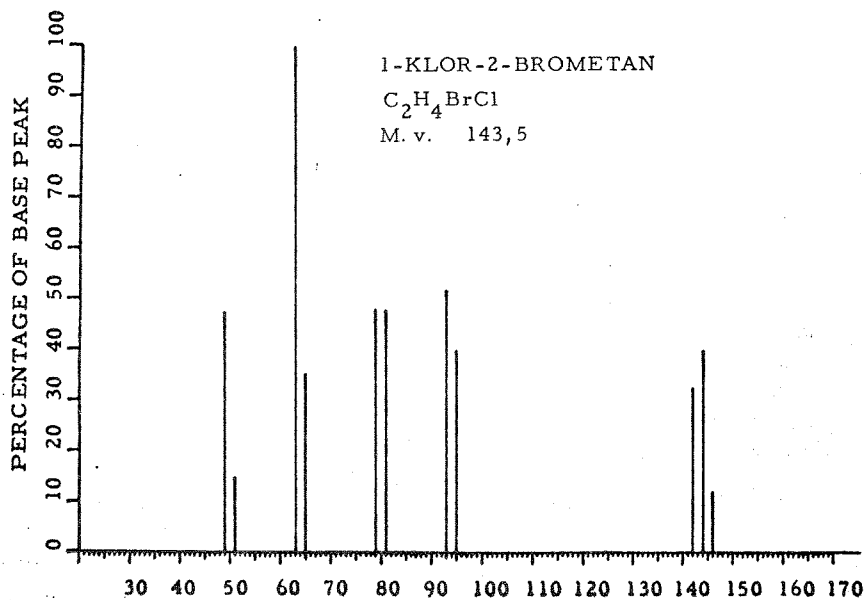
4



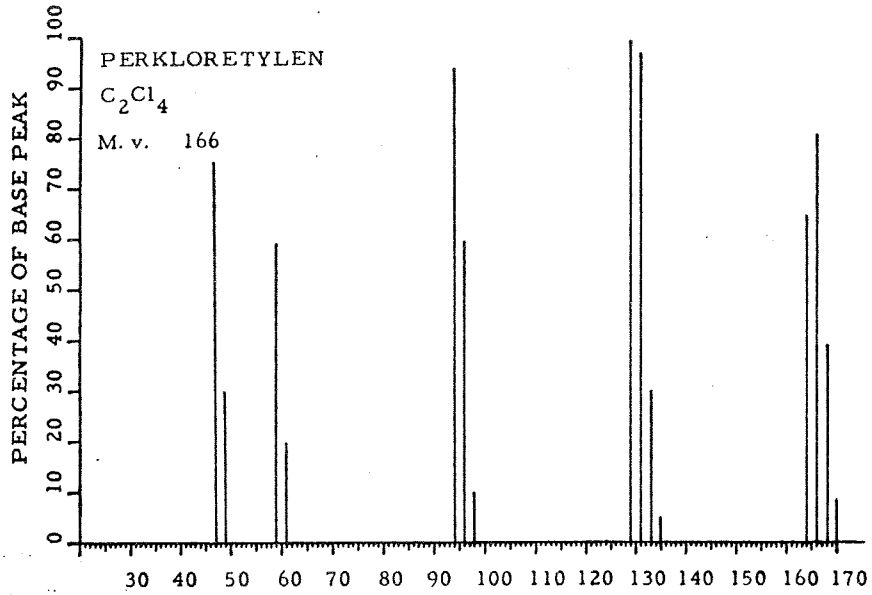
5



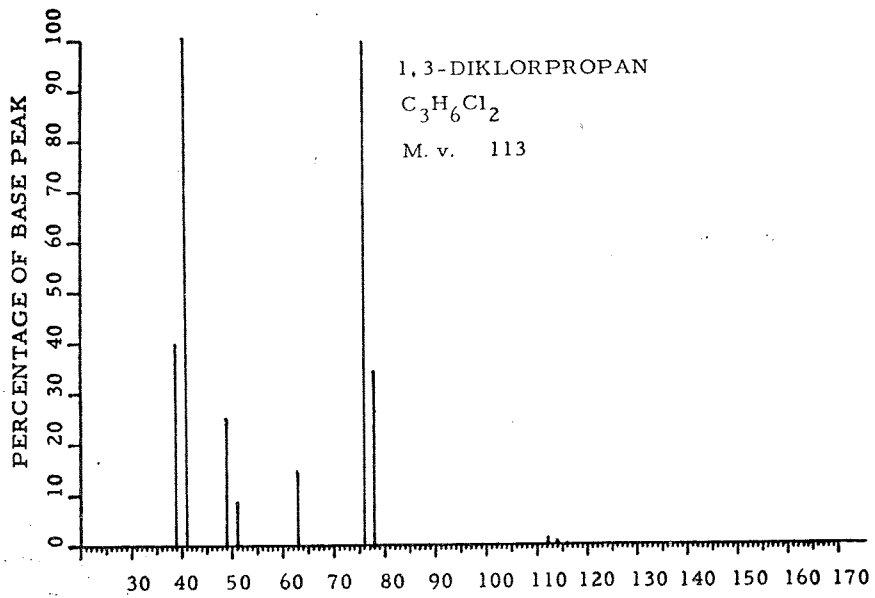
6



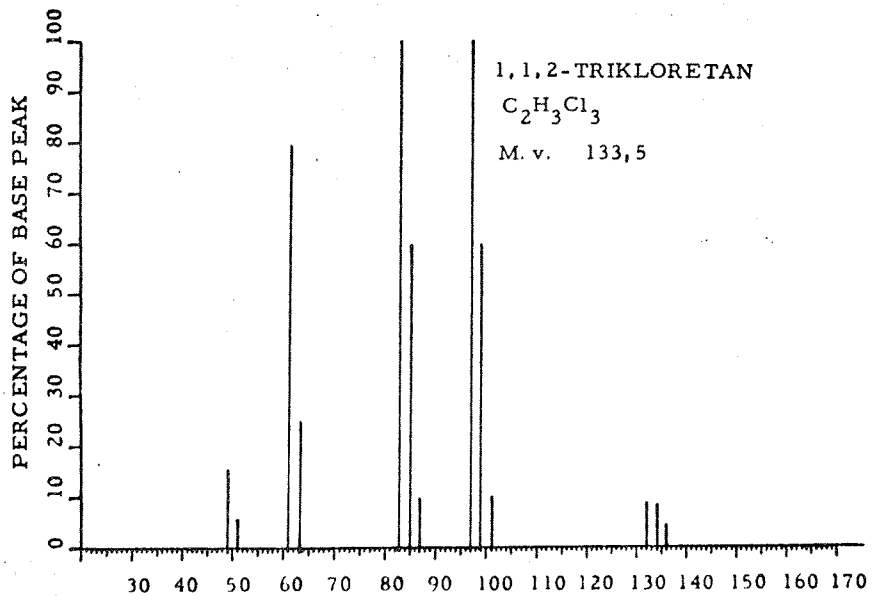
7



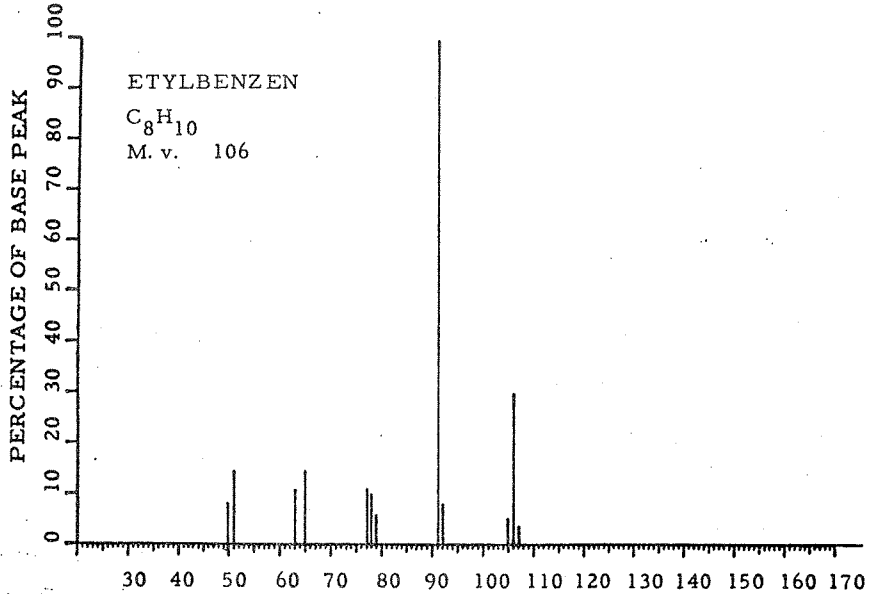
8



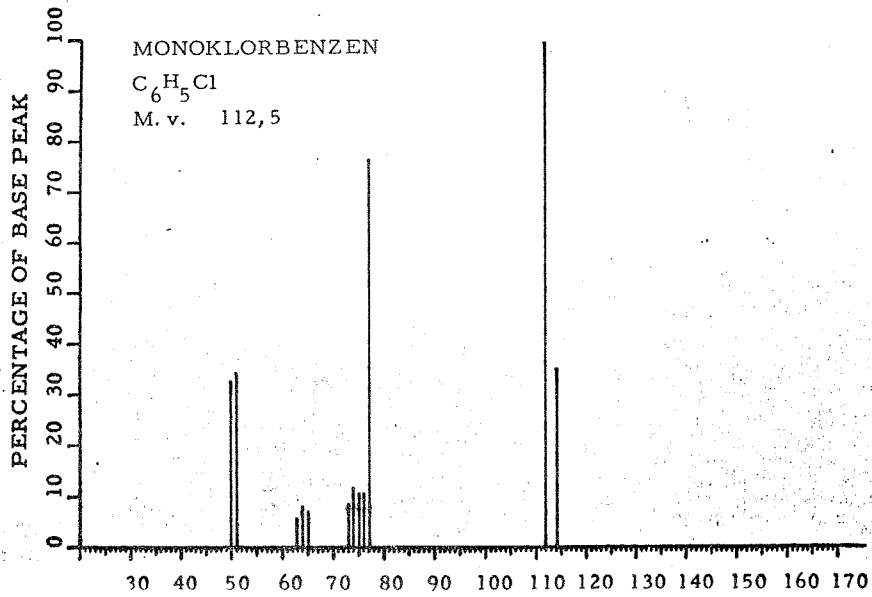
9



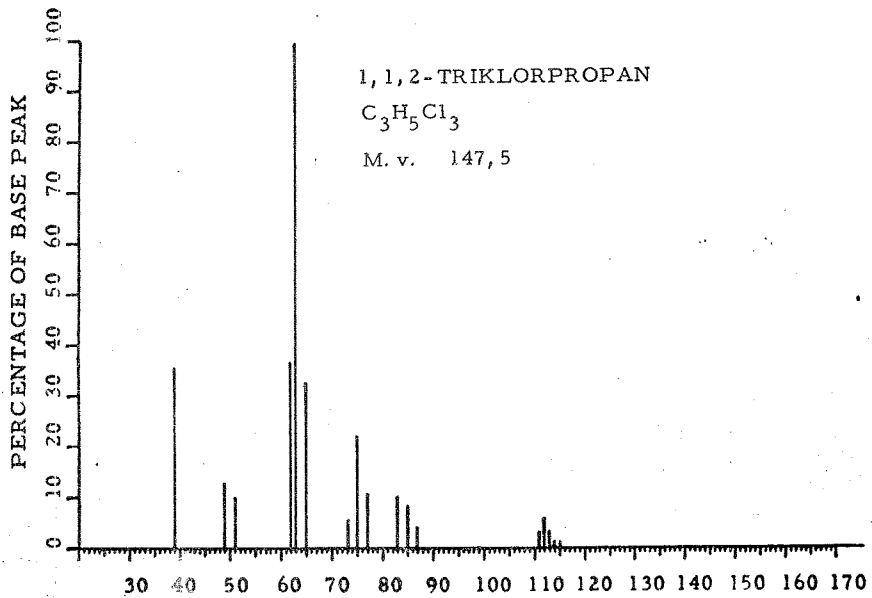
10



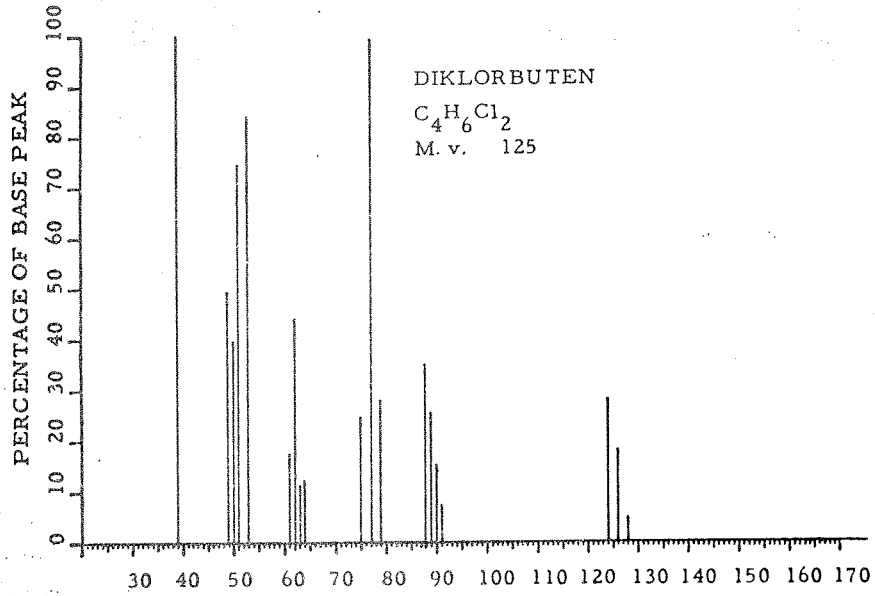
11



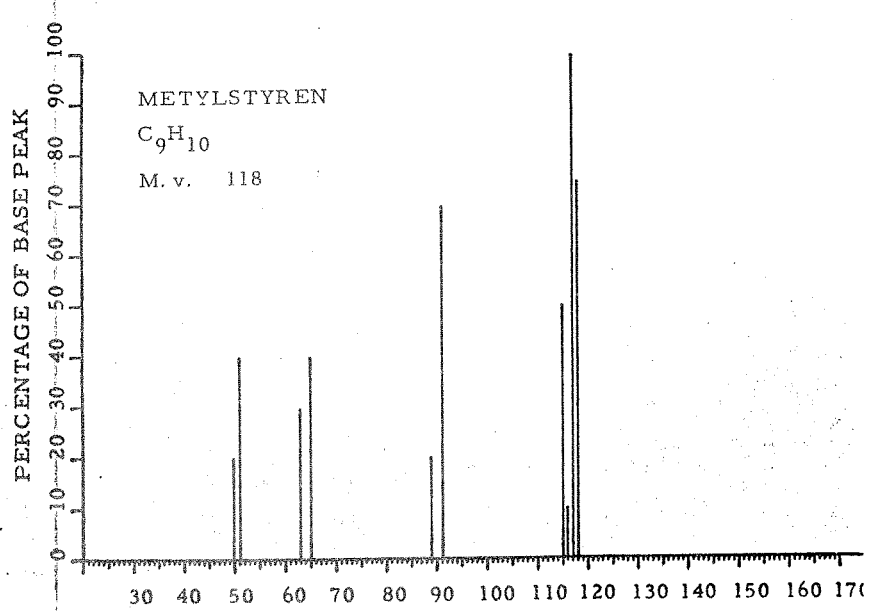
12



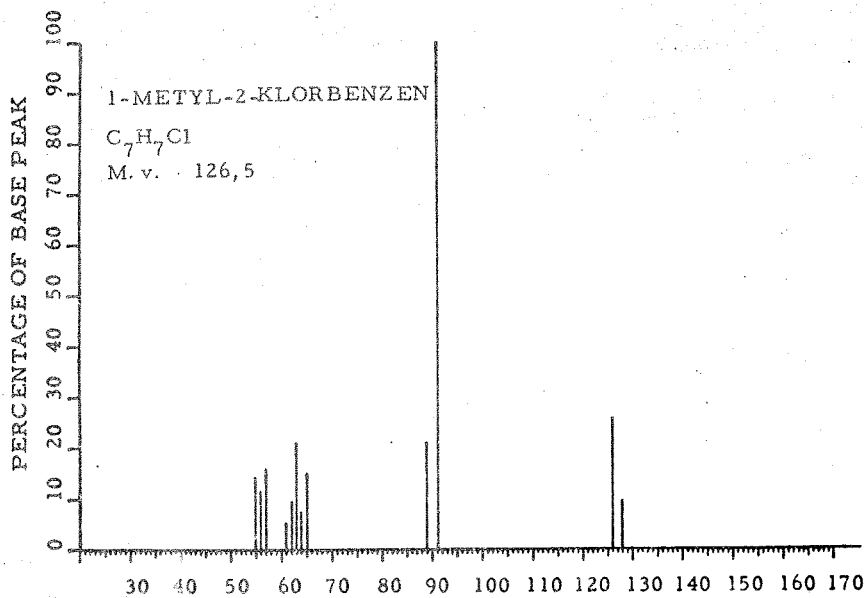
13



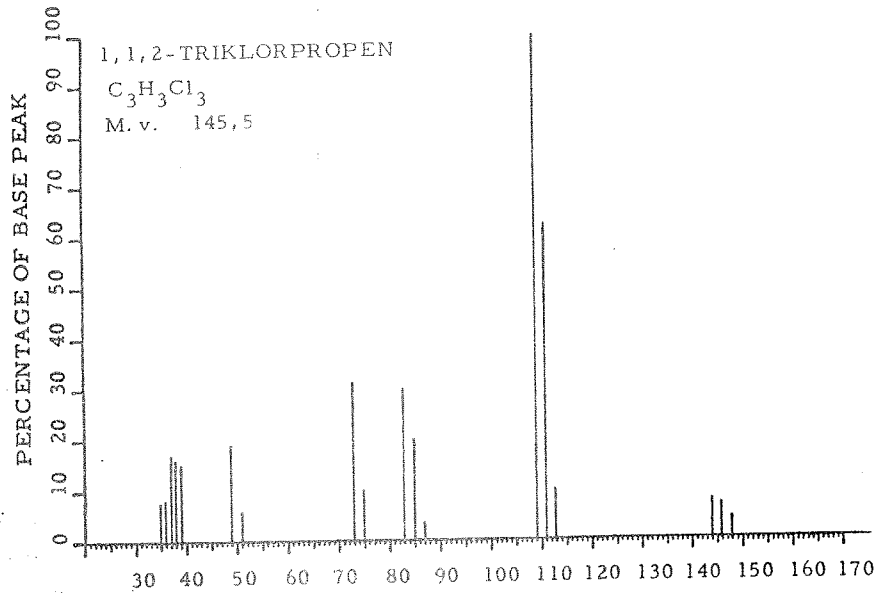
14



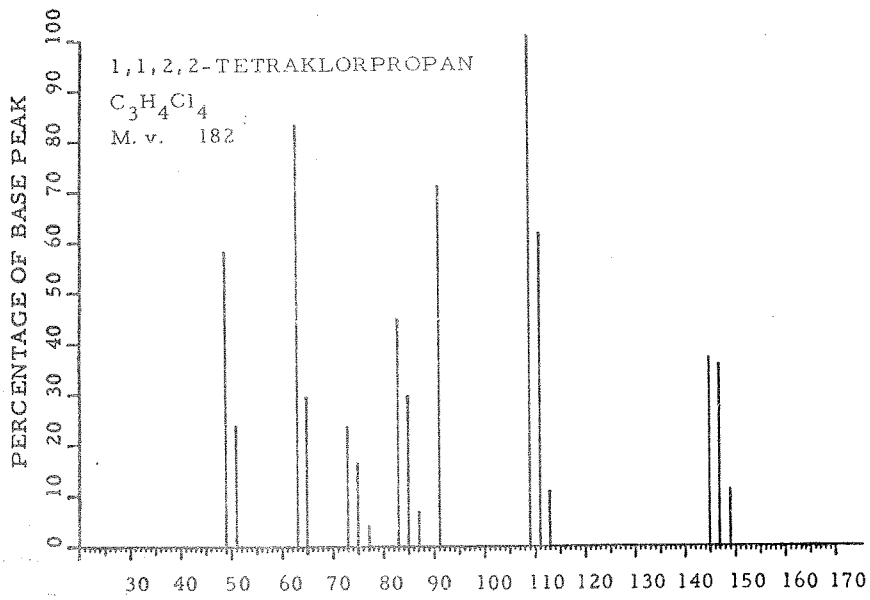
15



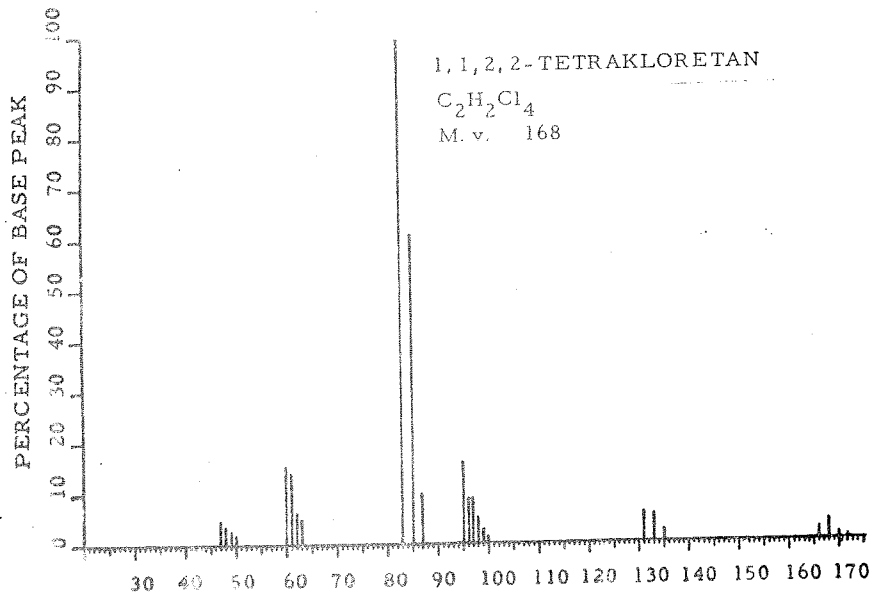
16



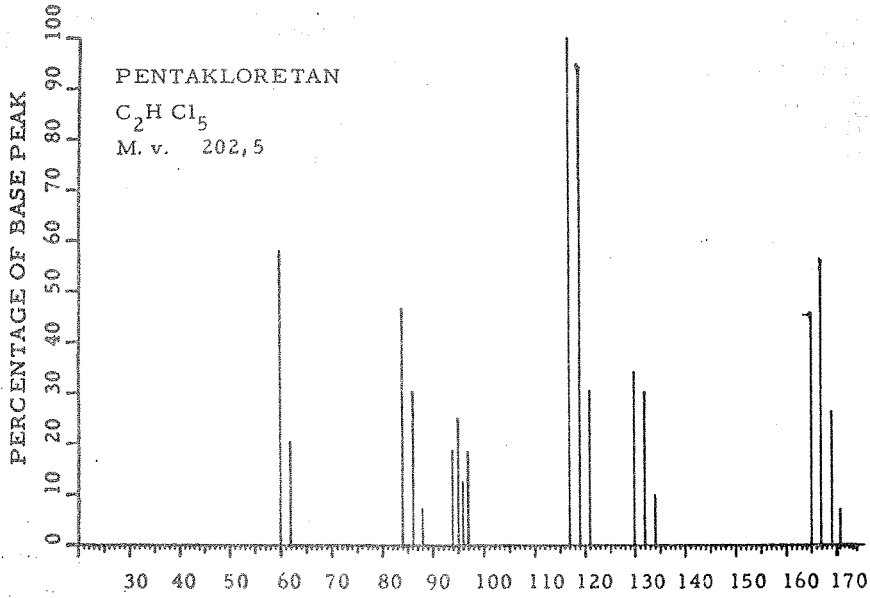
17



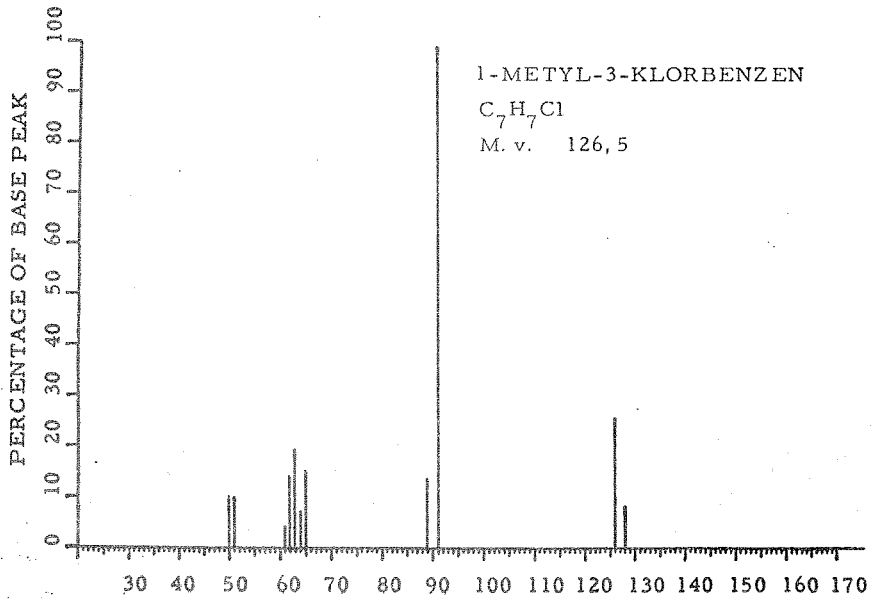
18



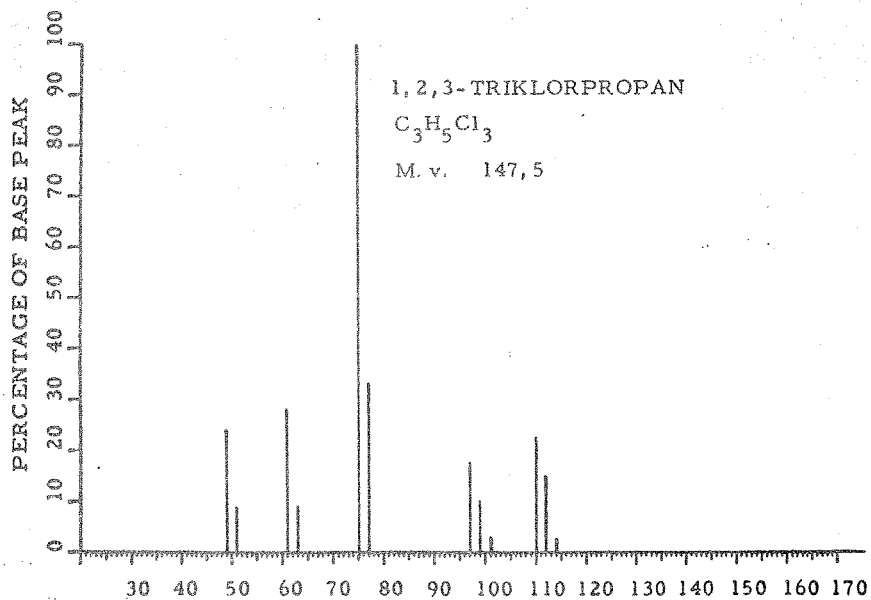
19



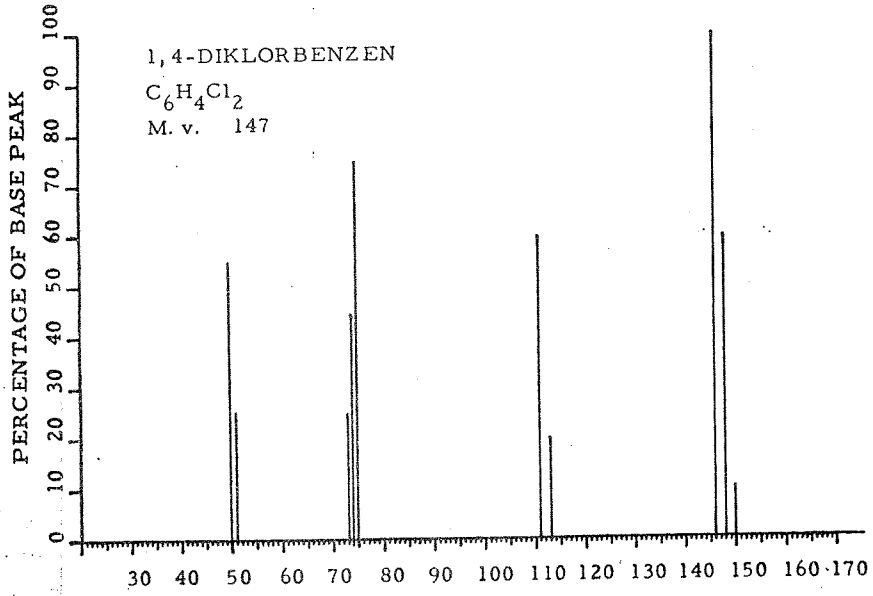
20



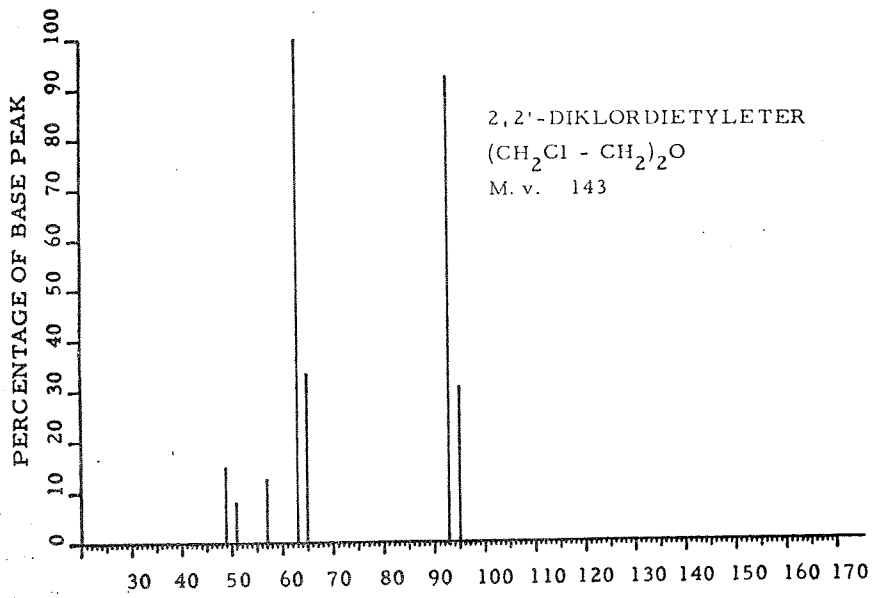
21



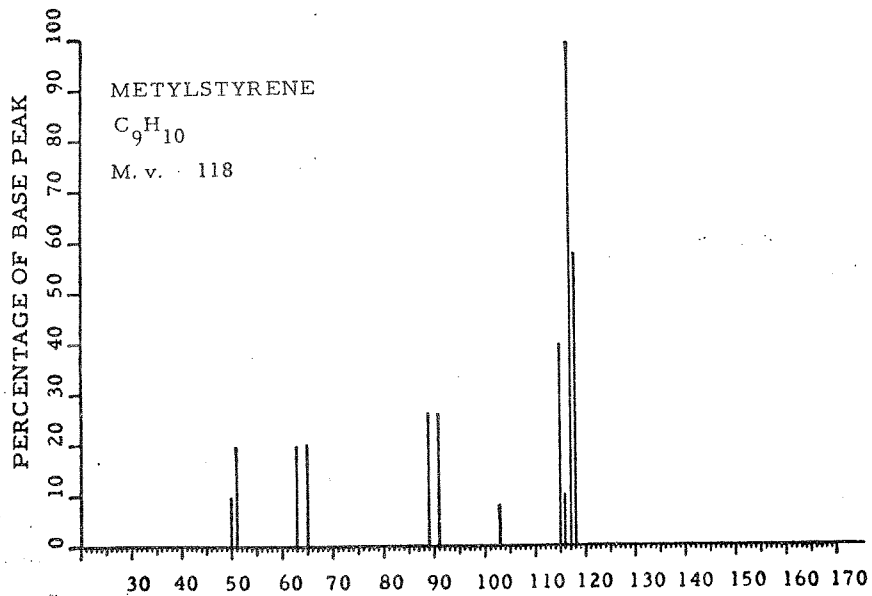
22



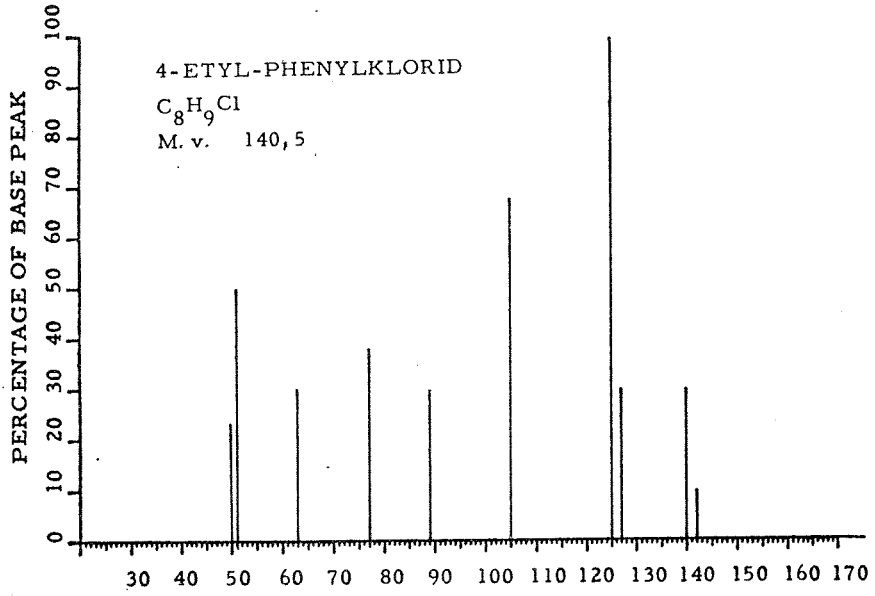
23



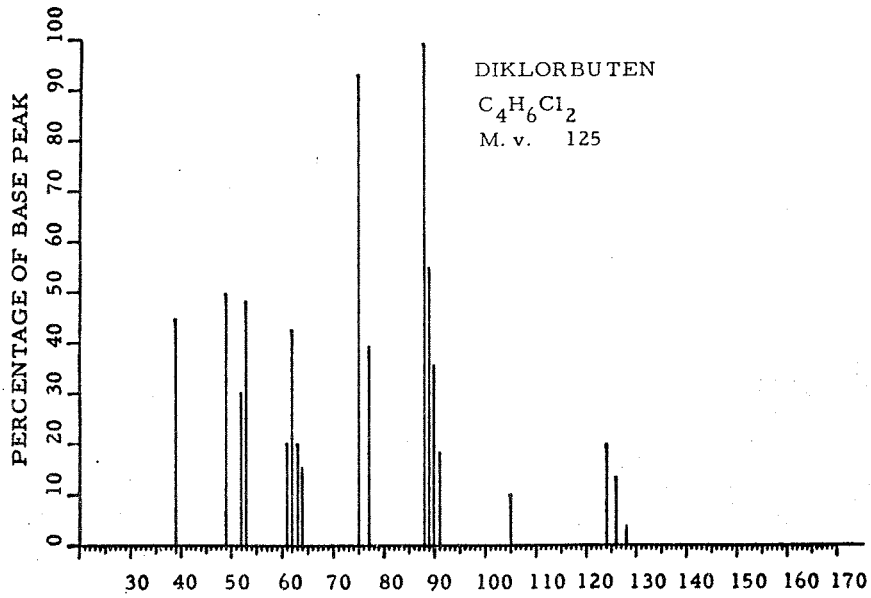
24



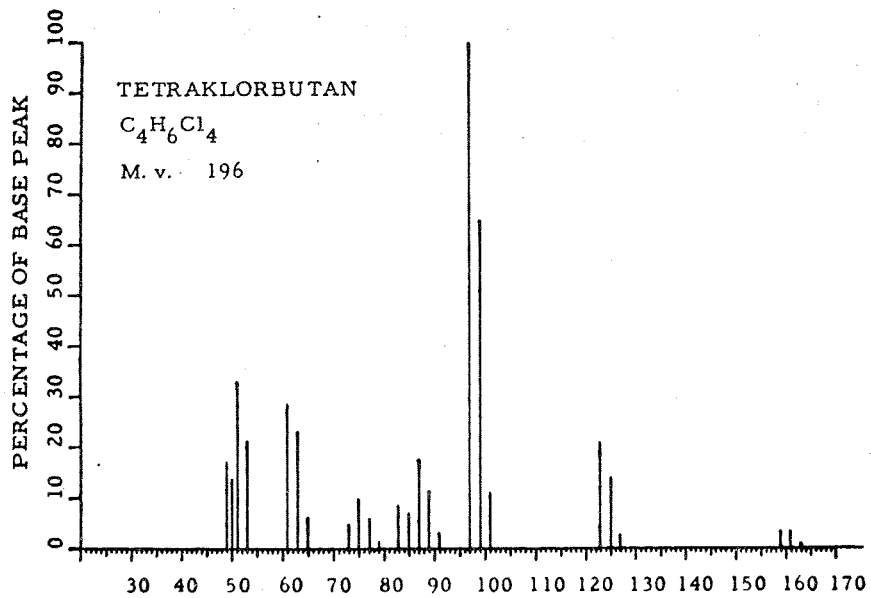
25



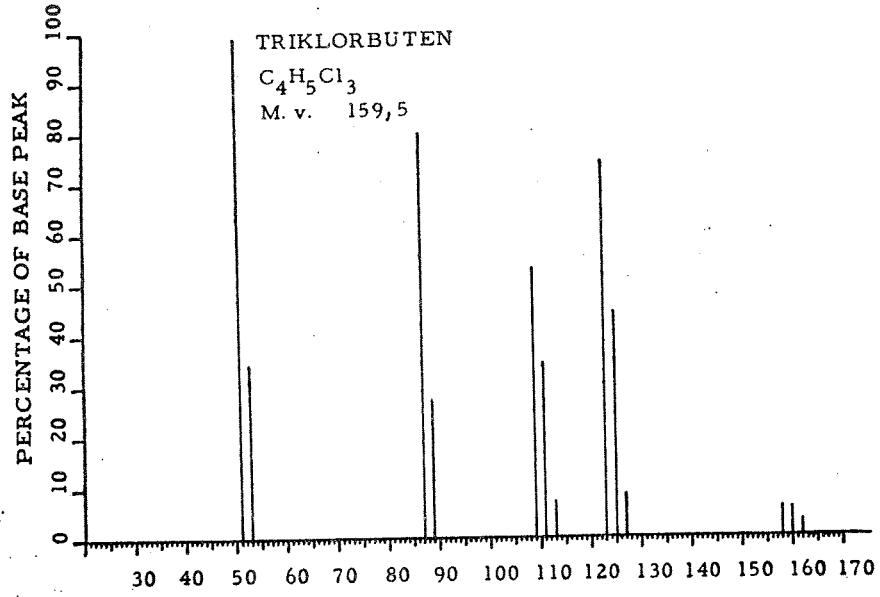
26



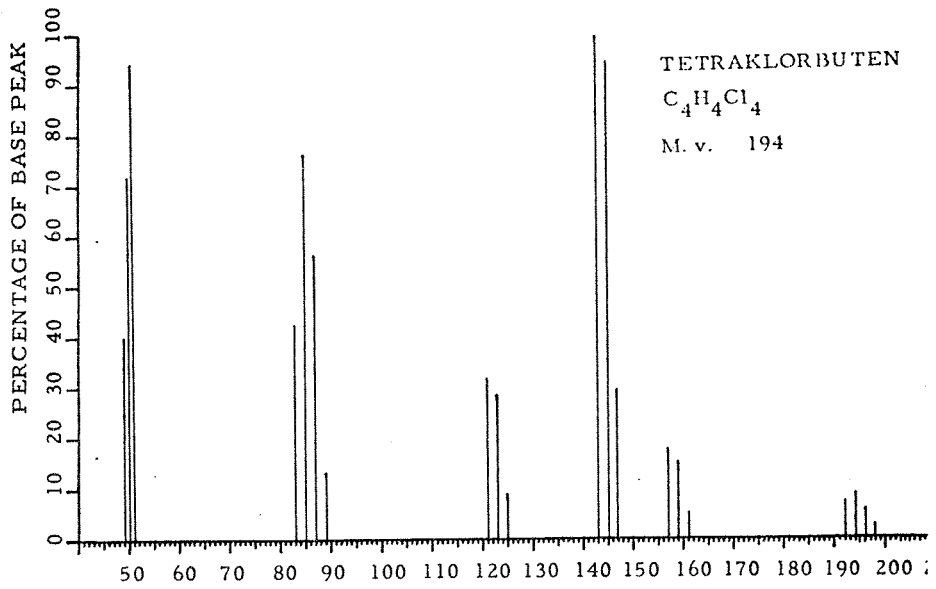
27



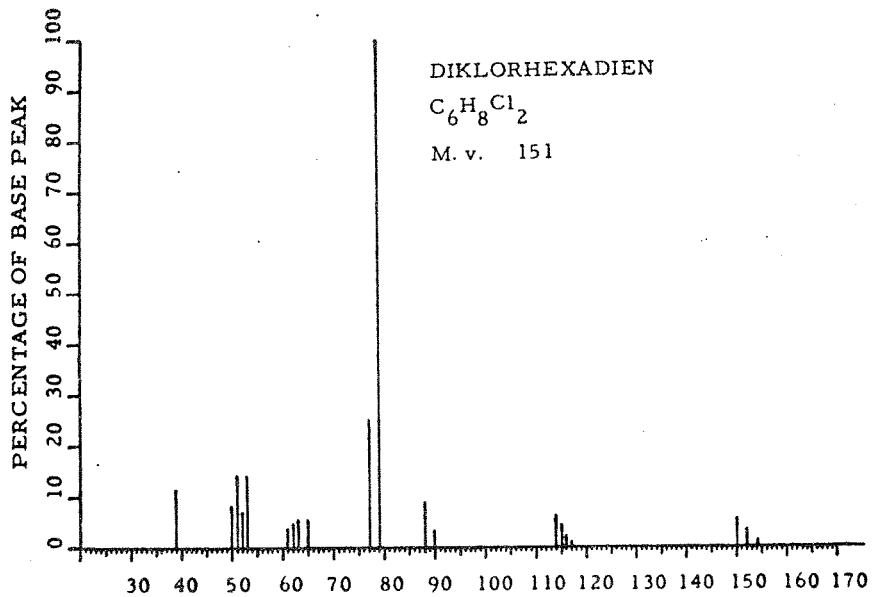
28



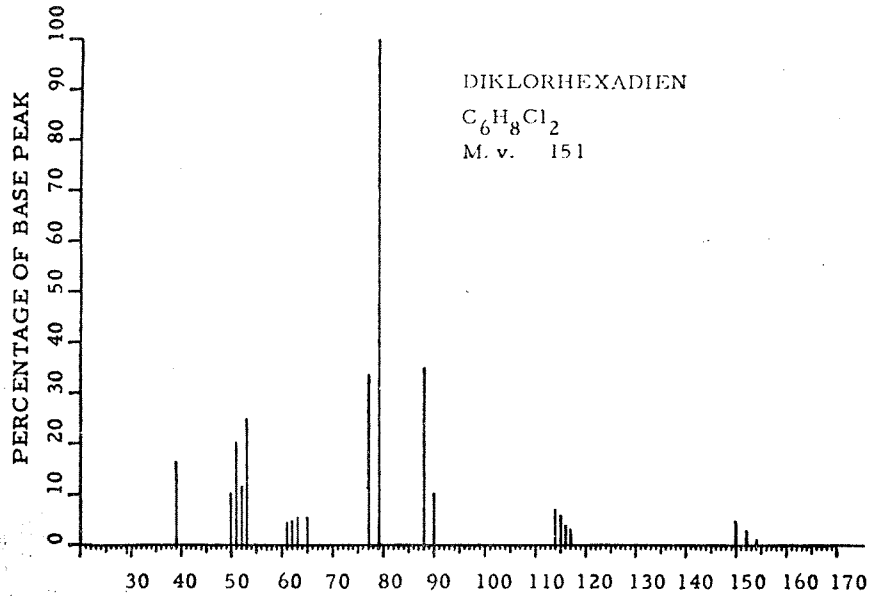
29



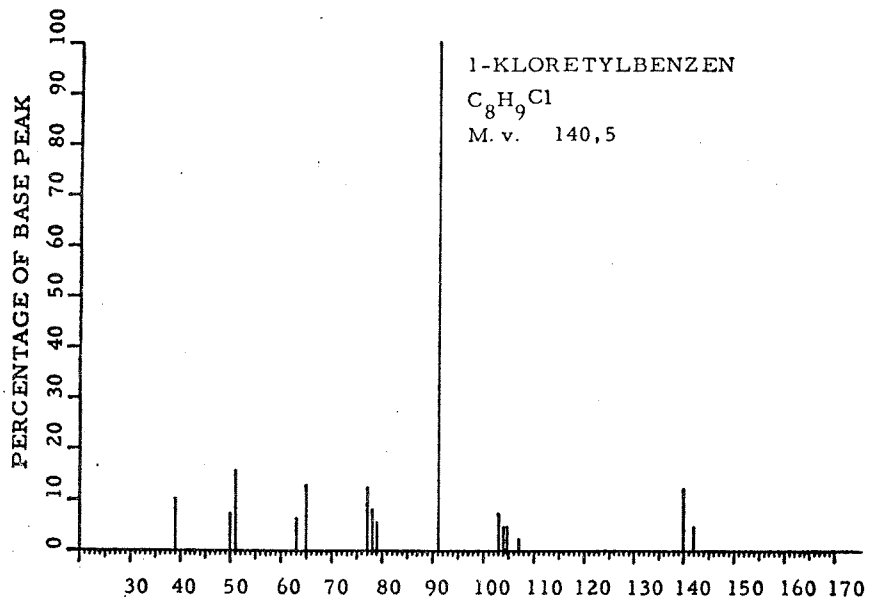
30



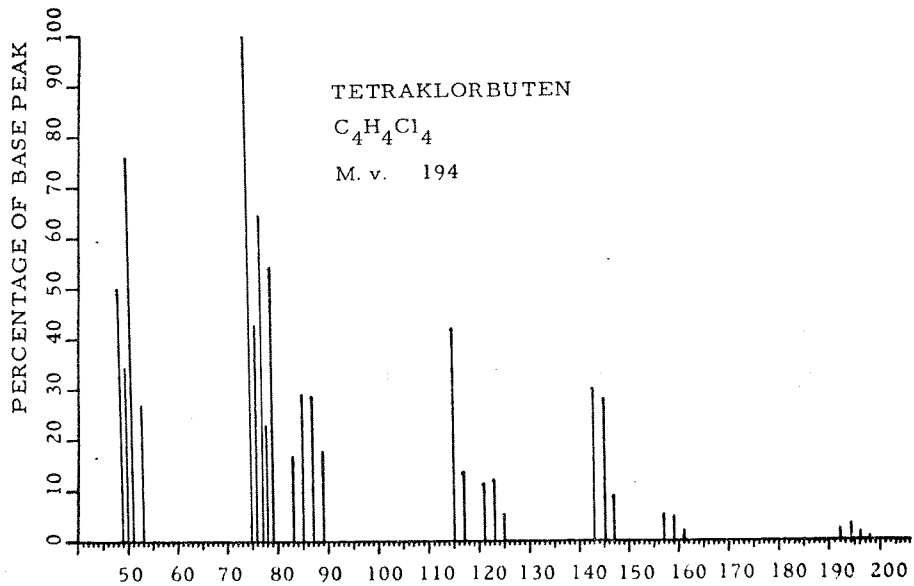
31



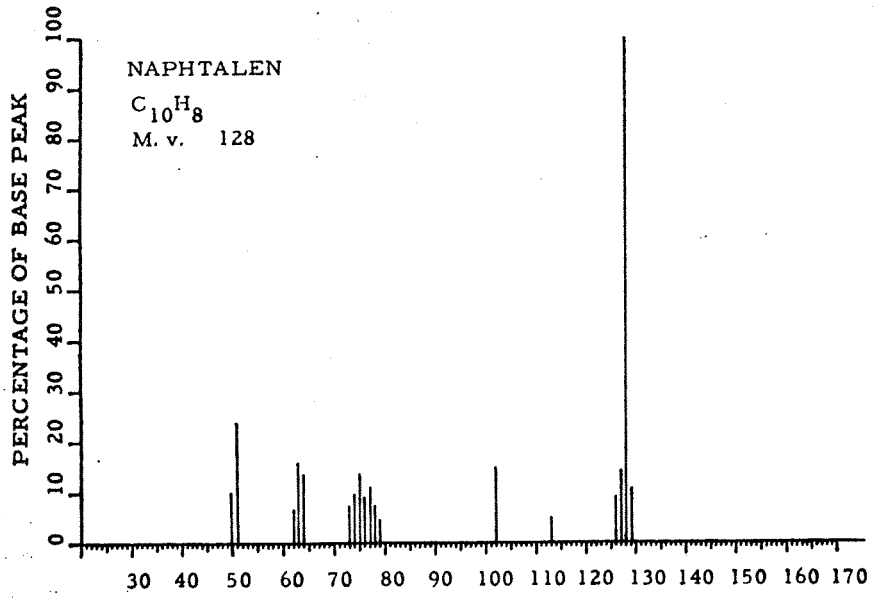
32



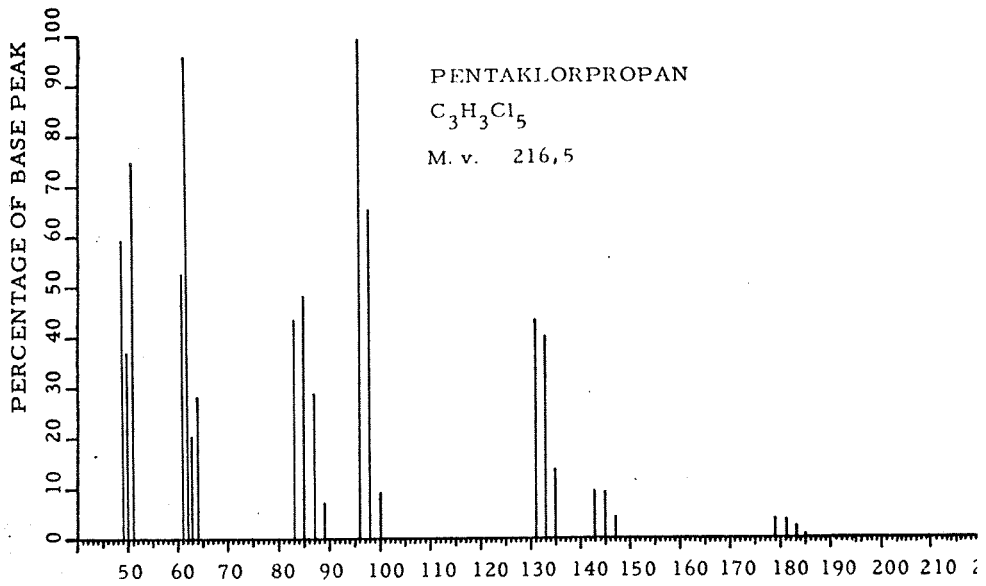
33



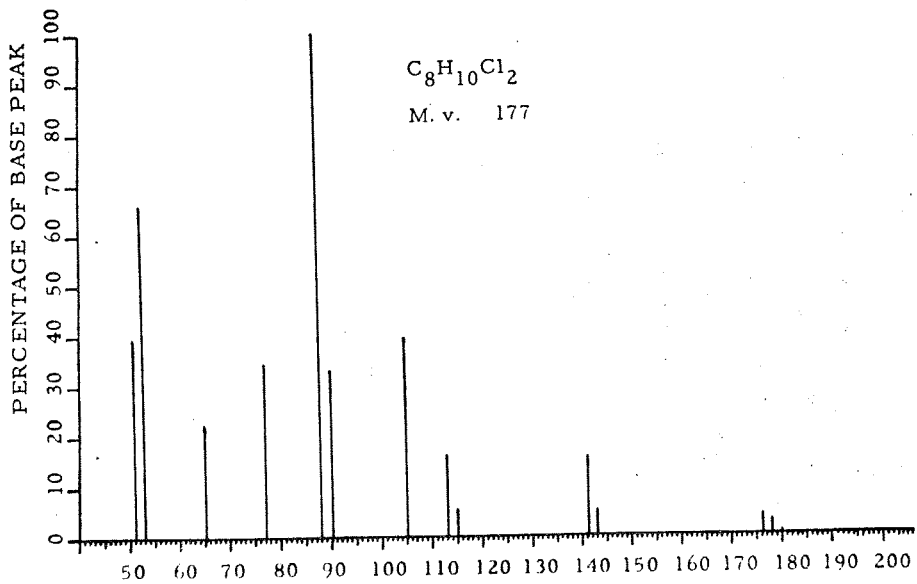
34



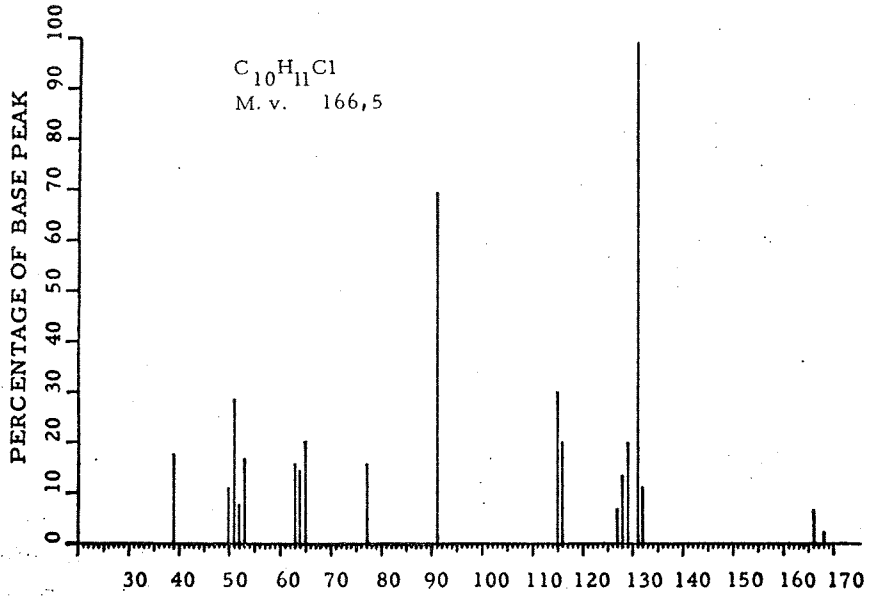
35



36



37



FISKEN OG HAVET, SERIE B

Oversikt over innhold i tidligere nr.:

1972. Nr. 1 B. Bøhle: Blåskjell og blåskjelldyrkning
1972. Nr. 2 E. Bakken: Brisling i Nordsjøen.
En kort oversikt over biologi og fiske.
1972. Nr. 3 K.H. Palmork og S. Wilhelmsen: Polycycliske
aromatiske hydrokarboner i det marine miljø. -
En forurensning fra aluminium-industriens
smelteverk.
1972. Nr. 4 K.H. Palmork og A. Vinsjansen: Oljedisper-
geringsmidler og vannløselige oljekomponenter-
En gasskromatografisk-massespektrometrisk
undersøkelse.