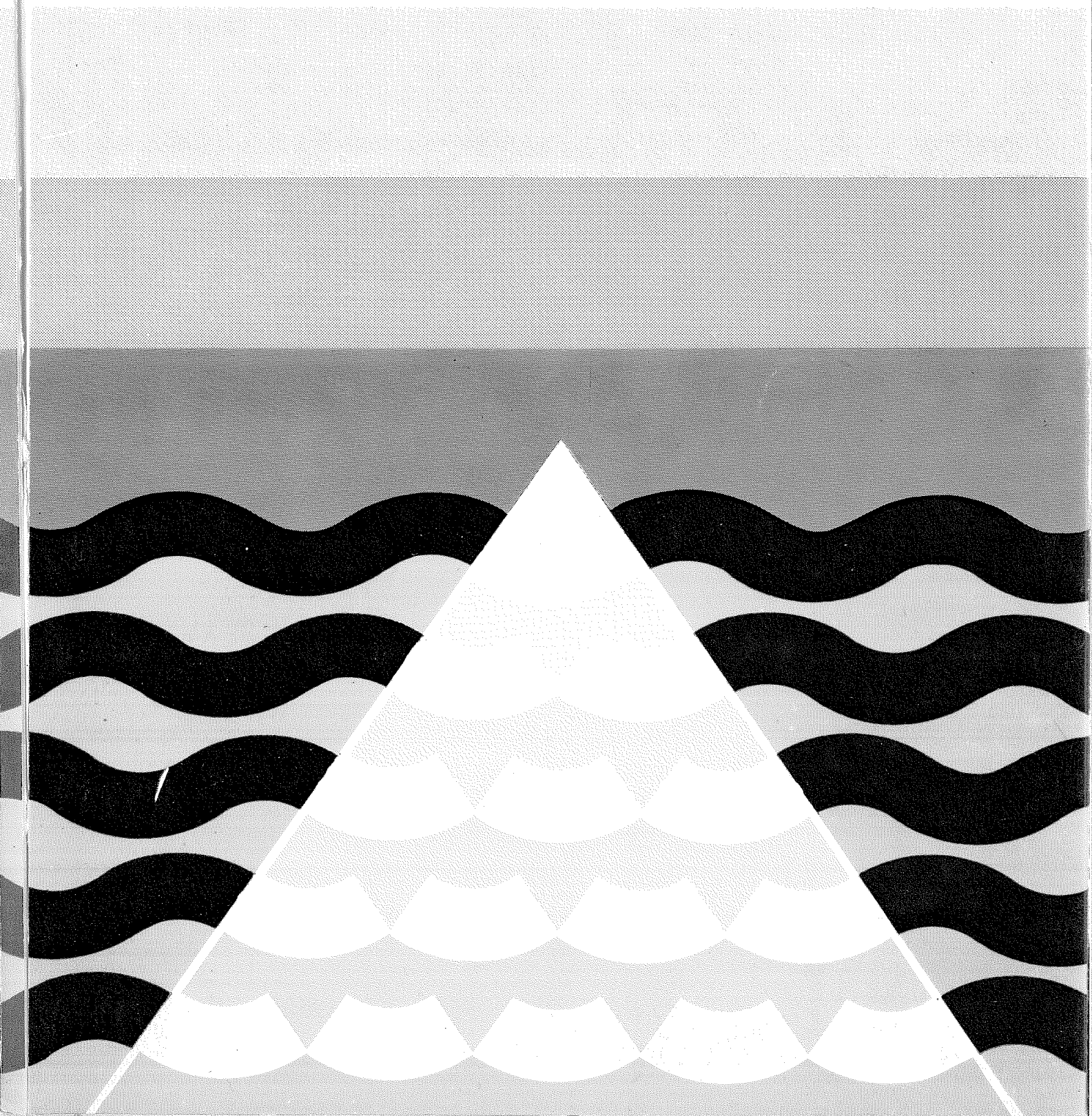


SERIE B  
1976 Nr. 12

# FISKEN og HAVET

RAPPORTER OG MELDINGER  
FRA FISKERIDIREKTORATETS HAVFORSKNINGSINSTITUTT - BERGEN



SERIE B  
1976 Nr. 12

Begrenset distribusjon  
varierende etter innhold  
(Restricted distribution)

OLJESPILLET FRA T/T "DRUPA":  
UNDERSØKELSER VEDRØRENDE OLJE, VANN OG FISK

av

O. Grahl-Nielsen, T. Neppelberg, K.H. Palmork,  
K. Westrheim og S. Wilhelmsen  
Fiskeridirektoratets Havforskningsinstitutt  
Boks 1870-72, 5011 Bergen-Nordnes

Redaktør  
Erling Bratberg

Juli 1976

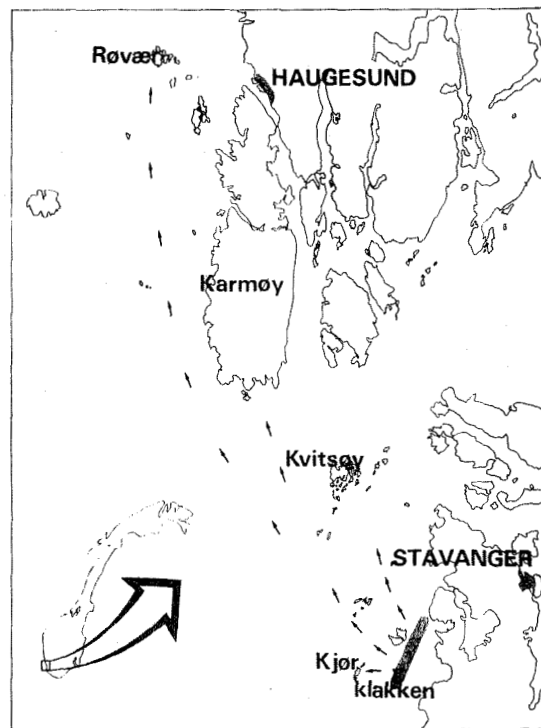
## INNHOOLD

	Side
1. Innledning	3
2. Olje på vann	4
2.1    Innsamling og analyse	4
2.2    Diskusjon	5
2.2.1    Identifikasjon av oljespill	5
2.2.2    Miljøpåvirkning på spilt olje	9
3. Olje i vann	13
3.1    Innsamling og analyse	13
3.2    Diskusjon	15
4. Olje i fisk	16
4.1    Smaksprøver av fisk	16
4.2    Kjemisk analyse av fiskeprøver	17
4.3    Diskusjon	18

## 1. INNLEDNING

T/T "Drupa" grunnstøtte ved Klakken utenfor Tananger i Rogaland den 14. februar 1976 mellom klokken 0700 og 0800. To tusen tonn iransk råolje lekket ut. Under forholdsvis rolige værforhold ble oljen ført vestover og nordover langs kysten hvor den i løpet av de første to døgn delvis drev iland langs strendene på strekningen fra Kjør utenfor Tananger til Røvær nord for Karmøy. Etter ca. en uke ble de gjenværende "oljeflak" på sjøen ført til havs av sydøstlig vind for siden igjen delvis å nå land langs strendene i Austevoll i Hordaland.

Fig.1. X ved Klakken viser hvor grunnstøtningen fant sted, og det skraverte felt indikerer området hvor oljen ble spilt. De små pilene viser spredningen av oljen i løpet av de første døgn etter oljespillet.



Oljen ble i en viss grad bekjempet ved å samle den i lenser og pumpe den opp. Fra endel av de tilsvinete strandområder på Karmøy ble oljen fjernet med fysiske metoder, endel dispergeringsmidler ble også benyttet.

To mann fra Havforskningsinstituttet foretok den 20. februar innsamling av prøver fra tre lokaliteter i det berørte området: Kjør lengst syd, Kvitsøy og Røvær. Tre faktorer var av spesiell interesse: Den kvalitative forandring av oljen som funksjon av lengden av oppholdet på vannet eller stranden, konsentrasjonen av oljehydrokarboner løst eller emulgert i vann i nærheten av oljesølet og opptaket av hydrokarboner i sei som hadde gått i steng og som var berørt av oljesølet.

## 2. OLJE PÅ VANN

### 2.1 Innsamling og analyse.

Olje fra stranden på Kjør, fra tauverket på et sei steng på Kvitsøy og fra en lense i en bukt på Røvær ble samlet på små glassflasker. Prøver av ilanddrevet olje ble tatt på Bømlo 25.2. og 28.2. og tilsvarende på Stolmen i Austevoll den 10.3 og på sydspissen av Karmøy den 12.3. Iransk råolje fra "Drupa" ble velvilligst stilt til rådighet av Shellraffineriet i Risavika.

En del av oljeprøvene ble tatt ut og overført til et lite prøverør som ble veid. Prøven ble deretter ekstrahert med pentan, pentanløsningen ble pipettert ut av prøverøret. Eventuelt gjenværende pentan ble avdampet og prøverøret veid. Differensen av de to innveininger angir hvor meget olje som ble tatt ut med pentanløsningen. For kvantitativ analyse av oljehydrokarboner i denne løsningen ble en kjent mengde antrasen tilsatt som indre standard, og 0,1 µl av løsningen ble kromatografert på en 20 m x 0,3 mm glasskapillarkolonnes med SE-54 som flytende fase (fra Jaeggi, CH-9043 Trogen, Sveits). Helium ble brukt som bæregass med 2 ml gjennomstrømning pr. minutt. Ovnens ble programmert fra 100° til 230° med 6°/min. Eluatet fra kolonnen ble ført via en platinakapillar uten separator til ionekammeret på et Finnigan 3200 massespektrometer.

Prøvene ble analysert massefragmentografisk idet kvadropol-analysatoren ble innstilt på ionene 128, 142, 156 de første 4,7 minutter etter injeksjon og deretter på ionene 170, 178, 184 og 192. Disse masseenheter representerer molekylarionene av henholdsvis 128: naftalen, 142: metylnaftalen, 156: dimetylnaftalen, 170: trimetylnaftalen, 178: fenantren, 184: tetrametylnaftalen og dibenzotiofen og 192: metylfenantren. Massefragmentogrammene ble lagret for senere behandling i Finnigan 6100 datasystem.

## 2.2 Diskusjon

### 2.2.1 Identifikasjon av oljespill

Den beskrevne gasskromatografi koblet med massefragmentografi muliggjør kvantitativ analyse av utvalgte komponenter som bare er tilstede i forholdsvis liten mengde i en blanding med andre forbindelser. Interessen er her konsentrert om de aromatiske hydrokarboner fordi de er giftigere, mere løselige og mere persistente i det marine miljø enn mettete hydrokarboner med tilsvarende molekylvekt. Da aromatenes gasskromatograferer godt og gir stabile molekylarioner i massespektrometret er de velegnet for denne analysemetodikk. Aromatene nevnt under punkt 2.1 ble valgt da de er flyktige nok for gasskromatografi, men samtidig ikke så flyktige at de tapes under analysegangen. De er også tilstede i olje og i det forurensete materiale i mengder store nok til å gi karakteristiske fragmentogrammer.

I Fig 2 er vist fragmentogram av iransk råolje sammenstilt med fragmentogram av de oljeprøvene som ble samlet inn. Fragmentogrammene er justert slik at den største toppen innenfor hver av de tre gruppene: trimetylnaftalen, tetrametylnaftalen og dibenzotiofen, fenantren og metylfenantren har samme høyde. Figuren gir altså et riktig bilde av de relative mengder av komponentene innenfor hver gruppe mens forholdet mellom gruppene blir feil.

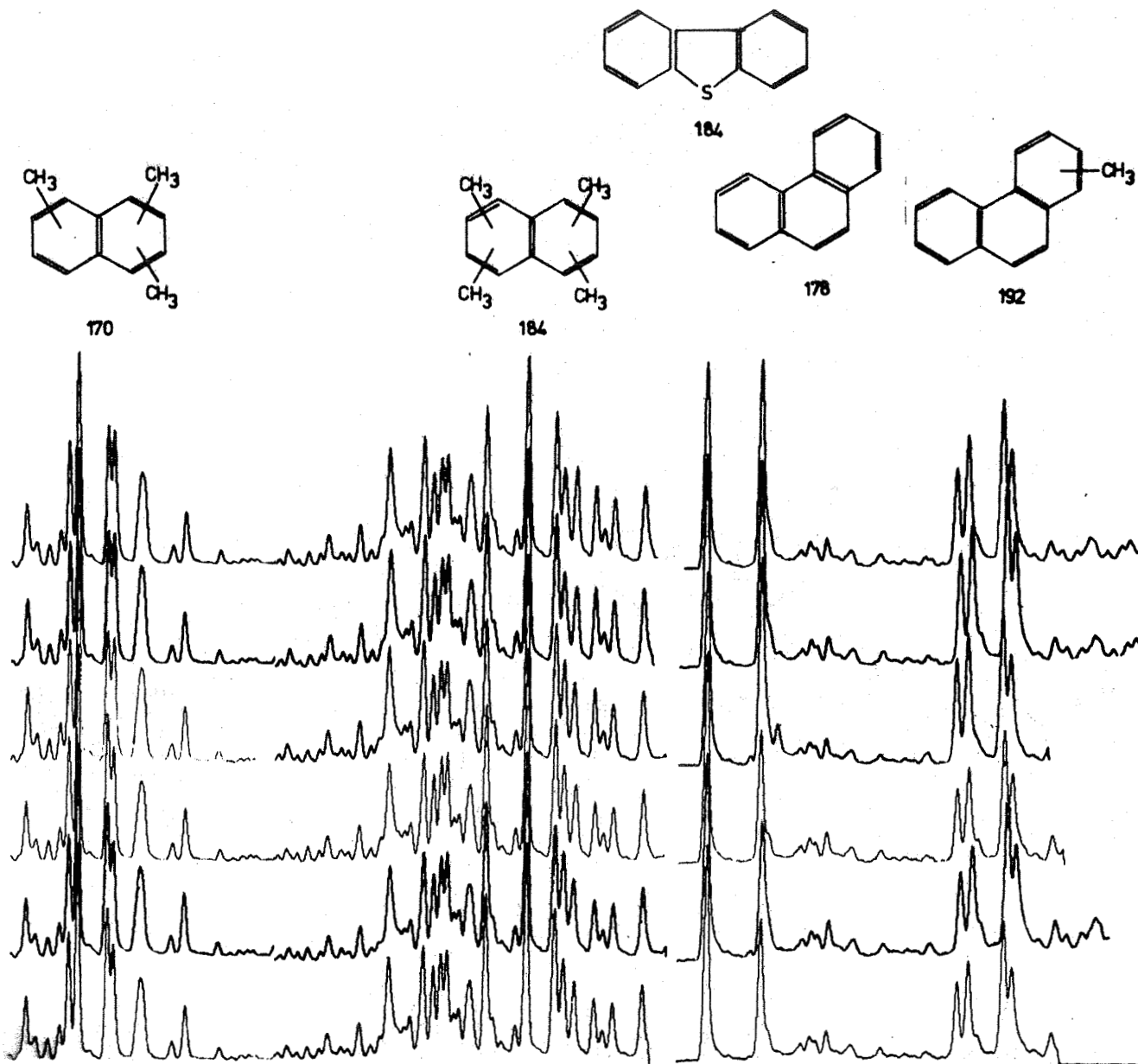


Fig. 2. Massefragmentogram av molekylarionene av trimetylnaftalener, tetrametylnaftalener, dibenzotiofen, fenantren og metylfenantrener av, regnet nedenfra: iransk råolje, oljeprøve fra Kjør - 6 dager gammel, oljeprøve fra Røvær - 6 dager gammel, oljeprøve fra Bømlo - 12 dager gammel, oljeprøve fra Stolmen - 25 dager gammel og oljeprøve fra Karmøy - 27 dager gammel.

Alle fragmentogrammene er så godt som identiske. Opptil en måneds opphold på sjø eller strand ser altså ikke ut til å virke inn på den kvantitative sammensetning av de enkelte gruppene av aromatiske hydrokarboner. Denne metoden kan derfor brukes ved identifisering av forurensningskilder. Metoden ble anvendt på et oljespill på Hitra i slutten av januar 1976; en prøve av den spilte olje ble sammenlignet med en oljeprøve fra en mistenkt båt. Resultatet er vist i Fig. 3. Her kan sees vesentlige forskjeller mellom de to fragmentogrammene, hvilket betyr at det er to forskjellige oljer.

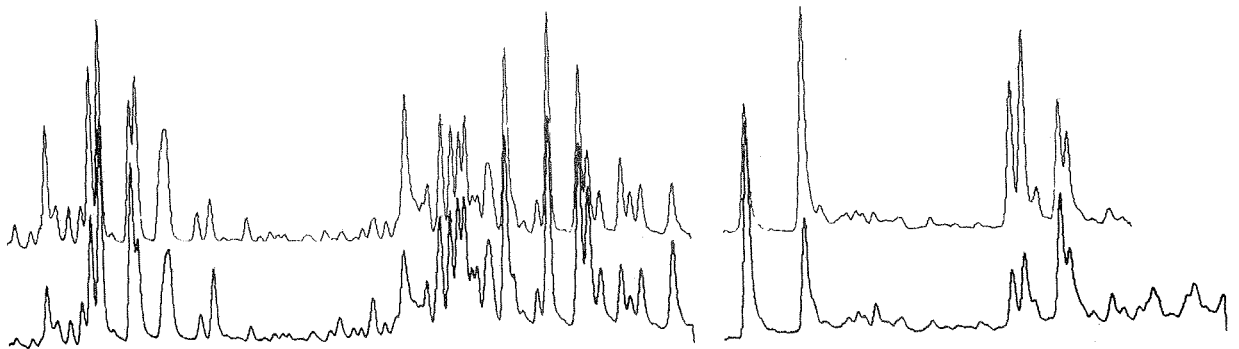


Fig. 3.

Massefragmentogram av oljesøl ved Hitra øverst, og av olje fra mistenkt båt.

Et av problemene vedrørende oljeforurensning av det marine miljø er å finne tilbake til kildene for oljespill. En rekke analytiske metoder blir anvendt for slike identifikasjonsformål (BENTZ 1976). Gasskromatografi har pekt seg ut som en av de mest hensiktsmessige. Metoden, som er lansert av RAMSDALE og WILKINSON (1968) og videreutviklet av EHRHARDT og BLUMER (1972) og en rekke andre, baseres på visuell observasjon av totalkromatogram av oljeprøvene hvor relativ størrelse av enkelttoppene, spesielt normalalkanene og de forgrenete alkanene pristan og fytan og det uoppløste bakgrunnsignal. Den er nå standardisert av THE AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1975).



Databehandling av de samme parametre i form av såkalt mønstergjenkjennelse, "pattern recognition", er også lansert (CLARK og JURIS 1975). En videreutvikling av metoden er oppnådd ved å benytte en flammefotometrisk detektor som bare detekterer svovelforbindelser (ADLARD, CREASER og MATTHEWS 1972). De relative mengdene av de forskjellige svovelforbindelser kan dermed brukes til identifikasjon.

De aromatiske hydrokarbonene har fått økende oppmerksomhet innen oljeforurensningsproblematikken i de seneste år.

Råolje inneholder et bredt spektrum av aromatiske hydrokarboner, og mengdene av de enkelte varierer fra råolje til råolje.

Forutsatt en egnet analysemetode skulle derfor sammensetningen av utvalgte aromatiske hydrokarboner kunne brukes i identifikasjonsøyemed.

Ved gasskromatografi av en oljeprøve med en vanlig flammeionisasjonsdetektor vil aromatene være skjult i det uoppløste bakgrunnssignal som foruten aromatene består av forgrenete alifater og ringformete alifater (naftener). Dette problem kan omgås på to måter. Den første mulighet er å skille aromatene fra de øvrige hydrokarbonene, vanligvis ved kolonnekromatografi, før gasskromatograferingen (WARNER 1974). En slik analyse av aromatene har også vært benyttet som del av et identifikasjonssystem for oljespill (GRUENFELD 1973) (ANON: 1975 a). Den andre er å bruke detektor på gasskromatografen som er spesifikk for aromatene. Til dette er et massespektrometer velegnet (BIERI et al. 1974). Da aromatene, til forskjell fra alifatene, gir stabile molekylarioner i massespektrometeret, kan dette innstilles slik at det bare detekterer molekylarionene av de utvalgte forbindelsene. På denne måten kan oljeprøvene kromatograferes direkte uten ekstra trinn i analysegangen. Ved å bruke en høyoppløselig kapillarkolonne fåes et karakteristisk mønster av aromatene (Fig.2).

For de analyselaboratorier som er utstyrt med datastyrt massepektrometer koblet til gasskromatograf, er denne identifika-sjonsmetoden et alternativ til allerede innarbeidete metoder.

### 2.2.2 Miljøpåvirkning på spilt olje

Miljøet påvirker olje som er spilt på vann på forskjellige måter hvorav de viktigste er fordampning, oppløsning (emulgering), mikrobiell nedbrytning og fotokjemisk nedbrytning. Fordampning og emulgering spiller størst rolle i den første fasen og vil i løpet av få dager medføre en vesentlig vektreduksjon av oljen. Kromatogrammene i Fig. 4 viser dette: Kromatogrammet av iransk råolje viser det brede spektrum av forbindelser en rå-olje inneholder, helt fra de flyktigste som elueres helt i begynnelsen ved en kolonnetemperatur på 80° til de langt høyerekokende forbindelsene som ikke elueres fra kolonnen før tempera-turen er kommet opp i 300°. Til forskjell viser kromatogrammet av oljen fra Røvær en vesentlig reduksjon i den første delen idet alle forbindelsene som er flyktigere enn C<sub>11</sub> er forsvunnet, og de som elueres mellom C<sub>11</sub> og C<sub>16</sub> er minket relativt til de høyerekokende. På kromatogrammet av oljeprøven fra Stolmen er dette enda tydeligere.

Ved et kontrollert felteksperiment har en forsker gruppe ved Norges Teknisk- Naturvitenskapelige Forskningsråds Kontinental-sokkelkontor (NTNFK) vist at alle alkanene opp til C<sub>17</sub> forsvinner eller minker ved miljøpåvirkning av Ekofisk råolje på vann (HÆGH et al. 1976). Ved å bruke C<sub>19</sub> som referanse og sammenligne de til enhver tid gjenværende mengder av alkanene med data for innholdet av alkaner i forskjellige destillasjons-fraksjoner har gruppen ved NTNFK beregnet den prosentvise minkingen av olje med tiden (se nedenfor).

Imidlertid kan gasskromatogrammene av oljeprøvene alene brukes til en slik beregning: Totalarealet av kromatogrammet angir hvor meget olje som er igjen, og dette bestemmes relativt til en av de høyere alkaner, f.eks. C<sub>23</sub>, som forutsettes å ikke

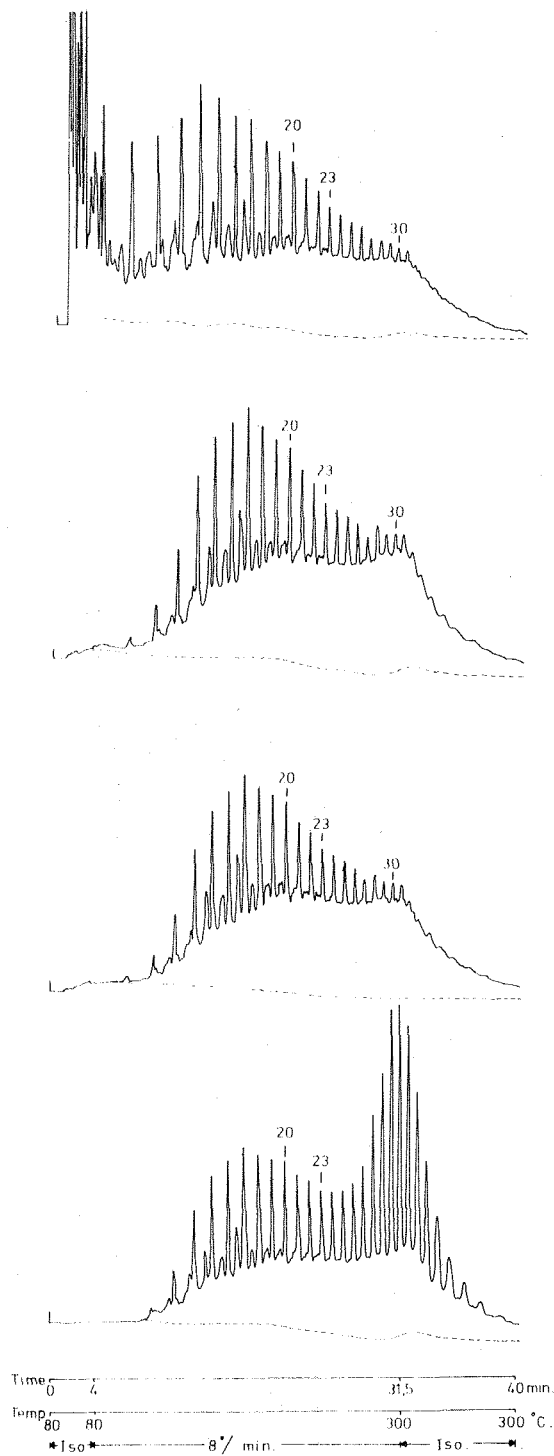


Fig. 4. Gasskromatogram av (regnet ovenfra): Iransk råolje, oljeprøve fra Røvær (6 dager gammel), ekstrakt av vannprøve tatt 1 m fra oljelense på Røvær og oljeprøve fra Stolmen (25 dager gammel). Gasskromatogrammene er opptatt på en Perkin Elmer 900 gasskromatograf med flammeionisasjonsdetektor. En glasskolonne 3 m x 3 mm pakket med 3% OV-1 på 80/100 gas-chrom Q og nitrogen (15 ml/min) som bæregass ble benyttet. Den stiplede linje representerer grunnlinjen i kromatogrammene framkommet ved kromatografi av rent løsningsmiddel under identiske betingelser.

ha forsvunnet fra oljen. Ved å sammenligne med det tilsvarende forholdet for råoljen er den prosentvise mengden av gjenværende olje gitt. I praksis er dette enkelt å gjennomføre: Ingen veiing er nødvendig, oljeprøven løses bare opp og kromatograferes. For bestemmning av totalarealet brukes klippe - veie metoden, og mengden av referansealkanet i prøven bestemmes ved å måle høyden av kromatogramtoppen. Resultatet av slike beregninger for de prøver som ble tatt etter grunnstøtningen av Drupa er vist i Tabell 1.

Tabell 1. Den prosentvise minking av olje fra overflaten eller strand beregnet med henholdsvis  $C_{23}$  og metylfenantren som referanse. Metoden er beskrevet i teksten.

Lokalitet	Døgn etter utslipp	% forsvunnet ( $C_{23}$ som referanse)	ppm metylfenantren	% forsvunnet (metylfenantren som referanse)
Iransk råolje	0	0	326	0
Kjør	6	28		
Kjør	6	31	573	43
Røvær	6	32	500	35
Bømlo	12	50	950	66 (?)
Bømlo	15	48		
Stolmen	25	49		
Karmøy	65	50		

Denne metoden er altså basert på et normalalkan. Alkanene hører til de forbindelsene i olje som er minst persistente overfor mikrobiell og kjemisk nedbrytning. Metodens brukbarhet synker derfor med alderen på prøvene. Derimot skulle metoden gi sikrere resultater for prøver som har vært utsatt for miljøpåvirkning en tid dersom en tung aromatisk forbindelse brukes som referanse.

Metylfenantrenene antas å egne seg godt for dette formål. De ble kvantitert som beskrevet i punkt 2.1 ved massefragmentografi, og oljemengden i prøvene ble bestemt ved veiing, også

beskrevet i punkt 2.1. Prøvenes innhold av metylfenantrener kunne så bestemmes og ut fra dette den prosentvise minking av oljen. Resultatene finnes i Tabell 1.

I følge tabellen har ca. 30% av oljen forsvunnet etter 6 dager, og etter 1 måned er omtrent halvparten borte. Den resterende oljen later til å være ganske stabil; ytterligere forsvinning kunne ikke observeres i løpet av den neste måneden. Det vil fortsatt bli tatt prøver av rester av oljen fra Drupa fra strendene syd på Karmøy for å følge oljens videre skjebne.

Disse resultatene stemmer med det som er funnet ved kontrollerte forsøk ved andre laboratorier. Den ovenfor refererte undersøkelse ved NTNFK viste at Ekofisk råolje forsvinner fra overflaten avhengig av lufttemperaturen. Ved 3 - 6°C forsvant ca. 25% etter 1 døgn og ca. 43% etter 30 døgn, mens ved 15 - 20°C forsvant ca. 40% etter 1 døgn og ca. 55% etter 30 døgn.

ANON. (1975 b) antyder om oljeforurensning i Nordsjøen, uten noen angivelse av metodikken forøvrig, at opp til 40% av Nordsjøolje vil forsvinne fra overflaten i løpet av det første døgnet etter et spill.

Ved et laboratorieforsøk i Sverige ble det funnet at 56% av nigeriansk råolje hadde forsvunnet fra overflaten i løpet av 30 døgn. Førtifem prosent av den opprinnelige oljen hadde fordampet, 9,5% var løst eller emulgert i vannet og 1,5% var brutt ned mikrobielt og kjemisk. Ingen eksperimentell metode er angitt (NOTINI 1976).

Alle undersøkelsene peker i samme retning; mellom en fjerdedel og en tredjedel, muligens noe mer, avhengig av ytre faktorer, av råolje vil forsvinne fra overflaten i løpet av det første døgnet etter et spill, i løpet av noen uker har omtrent halvparten av oljen forsvunnet, videre forsvinning går ytterst langsomt.

Selv om det er av betydning å vite hvor stor del av et oljespill som forsvinner fra overflaten med tiden, er likevel det vesentligste spørsmål for problematikken angående oljeforurensning av det marine miljø hvor meget olje som løses eller emulgeres i vannet. Det er bred enighet om at dette utgjør en liten del av totalen. Den svenske undersøkelsen som er referert ovenfor angir at 9,5% av oljen er løst i vannet etter 30 dager. Dette tall kan synes høyt; McAULIFFE et al. (1975) har for eksempel antydnet med bakgrunn i analyser, at mindre enn 1% av en råolje som ble spilt fra en platform i Mississippideltaet i 1970, ble løst i vannet i løpet av det første døgnet. Den del som løses i vannet vil være anrikt med de komponenter i oljen som er mest løselige, nemlig aromatene (ANDERSON et al. 1974). Disse er også de mest skadelige.

### 3. OLJE I VANN

#### 3.1 Innsamling og analyse

Vannprøvene ble tatt på 2,8 liters flasker. I et tilfelle ble det forsøkt tatt prøve av overflatelaget, de øvrige ble tatt fra ca. 20 cm under overflaten, og her ble det utvist spesiell varsomhet for å unngå eventuelt overflatevann i prøveflaskene. Ca. 30 ml diklormetan ble satt til flaskene for å hindre biologisk aktivitet.

Vannet ble på laboratoriet på Havforskningsinstituttet overført til treliters skilletrakter sammen med diklormetanet, flasken ble skylt med 30 ml diklormetan som også ble overført til skilletrakten og deretter grundig ristet. Etter uttapping av diklormetanet ble ekstraksjonen gjentatt to ganger, også nå med spyling av flaskene. De kombinerte ekstraktene ble tørket med natriumsulfat, og en utmålt mengde, varierende etter innhold av hydrokarboner, ble deretter inndampet til ca. 0,3 ml under redusert trykk på en rotasjonsfordamper ved ca. 20°C. Residuet ble kvantitativt overført til et prøverør med konisk

bunn og videre inndampet til ca. 10  $\mu$ l i en strøm av tørr nitrogengass og kvantitativt overført til en kapsel for automatisk injeksjon på en glasskolonne pakket med OV-1 i en Perkin Elmer 900 gasskromatograf med flammeionisasjons-detektor.

Et eksempel på et kromatogram av et vannprøveekstrakt er vist i Fig.4 sammen med kromatogrammer av iransk råolje og oljeprøvene fra Røvær og Stolmen. Som vanlig for kromatogram av uraffinerte oljer består disse av et uoppløst bakgrunnssignal hvorpå finnes topper som representerer den homologe serie av rettkjedete alkaner. Bakgrunnen består av et tusentall komponenter som finnes i råolje, og som en pakket kolonne ikke har stor nok oppløsningsevne til å adskille. Ved beregning av totalarealet, bakgrunn pluss topper, av et kromatogram av en kjent mengde iransk råolje ble det funnet at 1  $\mu$ g olje ga 0,05 arealenheter. Denne responsfaktor ble benyttet i kvantitering av oljen i vannekstraktene. De funne verdier er vist i Tabell 2.

Tabell 2. Konsentrasjoner i  $\mu$ g/l av olje i vannprøver.

Lokalitet	Mengde i $\mu$ g/l
Kjør	
Utsiden (fra båt)	90
Innsiden (fra land)	130
Lukket dam	210
Kvitsøy	
Steng	18
Røvær	
1 m fra lense	20 000
5 m fra lense	9 000
Steng overflate	60
Steng 20-30 cm dyp	20
Kai	6-13

### 3.2 Diskusjon

Kromatogrammet av et ekstrakt av vannprøver tatt utenfor lensen på Røvær ligner til forveksling kromatogrammet av oljeprøven tatt innenfor lensen. Dette tyder på at oljen var emulgert i vannet, ikke løst, hvilket også forklarer den høye konsentrasjonen, 20 mg/l i denne prøven. Kromatogrammene av ekstraktene som inneholdt mindre mengder, var forskjellige fra oljekromatogrammene hvilket betyr at komponentene er selektivt vasket ut av oljen på overflaten avhengig av løseligheten. Det generelle inntrykk er at vannet inneholder lite hydrokarboner. Bare de stedene hvor vannprøvene ble tatt like i nærheten av oljen på sjøen, ble det registrert konsentrasjoner i mg/l nivå. Her ble også utvist en stor grad av aktivitet med pumping av olje over i en tankbåt samtidig som vann ble lenset fra tankene på båten. Selv i en liten innelukket tidevannsdam med olje på overflaten var konsentrasjonen ikke høyere enn 200  $\mu\text{g/l}$ . Det ble observert en forskjell mellom en prøve tatt helt i overflaten og en prøve tatt 20 cm under overflaten innenfor stenget på Røvær. Oljefilm var ikke synlig på overflaten der hvor prøvene ble tatt; derimot var det rester av olje på tauverk og flær ca. 1 m bortenfor. Vannprøvene fra stenget på Kvitsøy ga et tilsvarende resultat som den fra stenget på Røvær. Også her var det olje på tauverk og redskap, men ingen oljefilm på vannet. To parallelle prøver tatt ved kaien på Røvær ga 6 og 13  $\mu\text{g/l}$ . Dette er verdier som ligger på grensen til det som må regnes for uforurenset vann. Olje ble også her observert langs strendene i nærheten.

Det er bare de mest flyktige oljehydrokarbonene, spesielt aromatene og komponenter som inneholder elementene oksygen, svovel og nitrogen, som har en viss løselighet i vann. Etter 6 dager på sjøen vil mesteparten av disse komponentene enten være fordampet fra eller vasket ut av oljen. Den olje som eventuelt skulle finnes i vannfasen i nærheten av den 6 dager "gamle" oljen, må derfor foreligge enten bundet til partikulært materiale eller som en emulsjon eller dispersjon.



Under de rådende forhold, stille vær med minimal bølgebevegelse og ren klar sjø, er det derfor rimelig at bare meget små mengder olje finnes i vannfasen selv like i nærheten av olje på sjøen eller på stranden. Disse resultater korresponderer også med det som er funnet av DODDS (1970) idet det 8 - 9 timer etter et arrangert oljespill bare ble funnet 450 µg/l olje 1 m under oljefilmen på overflaten og at det etter ett døgn var under deteksjonsgrensen på 10 µg/l. Tilsvarende verdier er funnet av FREEGARDE, HATCHARD og PARKER (1970).

#### 4. OLJE I FISK

To døgn etter grunnstøtningen ble to steng med småsei forurenset med olje; 150 tonn på Karmøy og 50 tonn på Røvær. I to døgn lå oljen på overflaten inne i stengene, og redskapen ble sterkt tilgriset. På Kvitsøy drev oljen deretter til havs mens oljen på Røvær på grunn av det mere innelukkete farvann samlet seg i viker og bukter. Her ble også endel av oljen innringet av lenser for opprensning. På grunn av denne oljeforurensningen kunne fisken ikke omsettes hverken til konsum, mel, olje eller dyrefor. På denne bakgrunn var det av stor interesse å analysere fisken for innhold av oljehydrokarboner, både ved smakstest og ved kjemisk analysemetodikk. Prøver av fiskene i stengene ble tatt, både fisk som tilsynelatende var i god kondisjon og av død fisk. Det kunne ikke observeres spor av olje på noen av fiskene.

##### 4.1 Smaksprøver av fisk.

Ca. 10 timer etter at prøvene var tatt ble hode, hale og innmat fjernet, leveren ble oppbevart for senere analyse. Etter ytterligere 12 timers oppbevaring ved 4 - 5 °C ble en død og en levende fisk fra hvert steng og en kontrollfisk fra en fiskegrossist i Bergen kokt i 10 minutter i hvert sitt kokekar i vann uten tilsetninger. Skinn og bein ble fjernet fra de kokte fiskene, og kjøttet fra hver fisk ble fordelt på

2 pletter, tilsammen 10 pletter tilfeldig nummerert fra 1 til 10. Uten forhåndsinformasjon smakte 10 personer på fisken og karakteriserte den uten innbyrdes diskusjon som god, tvilsom eller dårlig, eventuelt med merknader om spesiell smak. Testen viste entydig at ingen av fiskene hadde oljesmak eller annen bismak.

#### 4.2 Kjemisk analyse av fiskeprøver

En analysemetodikk basert på forsåpning av det organiske materiale fulgt av ekstraksjon, ble benyttet (FARRINGTON og MEDEIROS 1975). Prøver av lever og muskel ble kokt i 1,5 timer under reflux i 50 ml metanol som inneholdt 3 g kaliumhydroksyd. Herved blir alt vev ødelagt og alt fett hydrolysert. En kjent mengde fluoren ble tilsatt før kokingen som indre standard.

Den resulterende suspensjon ble delt i to. Den ene delen ble ekstrahert med pentan, og ekstraktet ble helt gjennom en 20 x 5 mm kolonne fylt med  $\text{SiO}_2$ . Eluatet ble inndampet, residuet løst i karbonsulfid, og 0,1  $\mu\text{l}$  av denne løsning ble analysert ved hjelp av gasskromatograf koblet til massespektrometer som beskrevet ovenfor. Her ble imidlertid fullstendige massepektra mellom 30 og 350 masseenheter opptatt automatisk hvert sekund og lagret i datamaskinen. Dette gir mulighet til ved hjelp av datamaskin å lete etter karakteristiske oljehydrokarboner i prøven. Letingen ble konsentrert om aromatiske hydrokarboner, det viste seg at karakteristiske mønstre ble funnet for naftalen, metylnaftalener, dimetylnaftalener, trimetylnaftalener, fenantren, metylfenantrener, fluoranten og pyren. Disse aromatiske hydrokarbonene ble kvantitert ved å sammenligne arealet under fragmentogramtoppene med arealet under fragmentogramtoppen av den kjente mengde fluoren som var tilsatt som intern standard. Arealene blir integrert av datamaskin. Ved denne kvantiteringsmetode gjøres den forutsetning at molekylarionene av de analyserte stoffene og av den indre standard, fluoren, har samme relative intensitet. De observerte verdier er gitt i Tabell 3 på henholdsvis

våtvektbasis og fettbasis. Fettmengden i prøvene ble bestemt ved å surgjøre den andre halvdel av forsåpningsblandingen med svovelsyre og ekstrahere fettsyrene fra den sure suspensjonen med petroleter og dampe inn ekstraktet etter tørking med natriumsulfat. Mengden av fettsyrer ble så bestemt ved veiing.

Tabell 3. Konsentrasjoner av aromatiske hydrokarboner i mg/kg funnet i oljekontaminert sei.

Lokalitet	Tilstand	Organ	Fettbasis	Våtvektbasis
Kvitsøy	Død	Lever	i. d <sup>1)</sup>	i. d <sup>1)</sup>
	Død	Lever	0,3	0,09
	Død	Muskel	1. d <sup>1)</sup>	i. d <sup>1)</sup>
	Levende	Lever	0,5	0,11
Røvær	Død	Lever	3,4	1,5
			3,9	1,9
	Død	Lever	9,5	1,6
	Død	Muskel	22 <sup>2)</sup>	0,04
	Levende	Lever	2,8	1,2

1) ikke detekterbart.

2) usikker p.g.a. lavt fettinnhold.

#### 4.3 Diskusjon

Oljeforurensning er en mindre trussel for voksen fisk enn for fiskeegg og larver. Voksen fisk er mere motstandsdyktig og har også mulighet for å unnvike olje på og i vann. Dødelige effekter av olje på voksen fisk er derfor sjelden rapportert selv om det er kjent at infisering av gjeller hos fisk med oljeemulsjoner fører til kvelning (NELSON-SMITH 1972). Fisk som står i steng vil naturligvis være ekstra utsatt.

Likevel er det sannsynlig at den døde fisken i stengene på Kvitsøy og Røvær ikke var død som følge av oljen, men av andre årsaker. Spor av olje kunne ikke påvises hverken utenpå fisken eller på gjellene. Innholdet av hydrokarboner som ble

påvist med analytiske metoder var ikke stor nok til å ta livet av fisken. Laboratorieforsøk som er utført senere viser at sei kan gå i kar med olje på overflaten i ukevis uten økning i den naturlige dødeligheten.

En annen effekt av oljesøl, som kan ha stor betydning for kommersielt fiske og fiskeoppdrett, er oljens evne til å sette lukt og smak på fisken. Oljelukt og oljesmak av fisk er rapportert etter flere oljeuhell (SIDHU et al. 1972, BLACKMAN et al. 1973, PALMORK og WILHELMSEN 1974 og WHITMAN 1975).

Smakstesten av fiskeprøvene fra stengene på Kvitsøy og Røvær avslørte ingen oljesmak. Derimot viste de kjemiske analysene aromatiske hydrokarboner, spesielt i fiskens lever, men også i musklene (Tabell 3). Disse hydrokarbonene antas å stamme fra oljesølet da aromater, spesielt alkylerte, ikke er biogene (FARRINGTON og MEYER 1975). Ved kontrollanalyse av "ren" fisk ble det således heller ikke påvist.

Av Tabell 3 sees at det er signifikant forskjell mellom prøvene fra Kvitsøy og Røvær. Dette skyldes sannsynligvis at farvannet på Røvær var mere lukket, og at det var mere olje langs strender og i vikene på denne lokaliteten. På det tidspunkt da vannprøvene ble tatt kunne det imidlertid ikke spores noen forskjell mellom oljeinnholdet i vannet i de to stengene (se Tabell 2).

Fravær av oljelukt og oljesmak kan altså ikke brukes som indikasjon på at fisken er fri for oljehydrokarboner. På den annen side var de påviste aromater tilstede i så små mengder at konsum av fisken høyst sannsynligvis ikke ville være skadelig. Noen grenseverdier for hydrokarboninnhold i konsumfiske eksisterer forøvrig ikke.

Flere undersøkelser har vist at fisk som går i oljeforurenset vann tar opp oljehydrokarboner, både alifatiske og aromatiske, og assimilerer dem i vevet. En oversikt over disse undersøkelser er gitt av McINTYRE et al. (1975). Det står imidlertid

ennå igjen å påvise hvilke hydrokarboner som er ansvarlige for lukt og smak av olje. De aromaterne som ble påvist i fisken i denne undersøkelsen, behøver ikke nødvendigvis å gi lukt eller smak selv om de er tilstede i større mengder.

De eneste hydrokarboner som kunne påvises i signifikante mengder ved siden av dem som er kvantitert i Tabell 3, var alkylbenzener. Deres forholdsvis høye flyktighet gjør kvantitering usikker, og de er derfor ikke tatt med i totalhydrokarbon-tallene. De kvantiterte aromaterne naftalen, mono-, di- og trimetylnaftalener, fenantren, metylfenantren, fluoranten og pyren ble ved analyse av oljeprøver fra Røvær funnet å utgjøre bare 0,35% av totalmengden hydrokarboner i oljen. Disse aromaterne er altså kraftig anriktet i fiskevevet relativt til de øvrige hydrokarboner i den spilte olje.

Da aromaterne hører til de mest vannløselige komponentene i olje, vil de anrikes i vannfasen relativt til de øvrige hydrokarboner. Avhengig av oljetype er det funnet en anrikingsfaktor for aromaterne i forhold til normalalkanene på opptil 125 (ANDERSON et al. 1974). På denne måten gjøres aromaterne mere tilgjengelige for fisken. ANDERSON (1975) har også vist at naftalenene er de hydrokarboner som akkumuleres mest og beholdes lengst i vevet til marine organismer. Nettopp naftalenene utgjør hovedtyngden av de kvantiterte aromaterne i fiskene fra Kvitsøy og Røvær.

REFERANSER

ADLARD, E. R., CREASER, L. F. and MATTHEWS, P. H. D.  
1972. Identification of hydrocarbon pollutants on  
seas and beaches by gas chromatography. Anal.  
Chem., 44 : 64 - 73.

ANDERSON, J. W., NEFF, J. M., COX, B. A., TATEM, H. E.  
and HIGHTOWER, G. M. 1974. Characteristics  
of dispersions and water - soluble extracts of  
crude and refined oils and their toxicity to estuarine  
crustaceans and fish. Mar. Biol., 27 : 75 - 88.

ANDERSON, J. W. 1975. Effects of petroleum hydrocarbons on  
the growth of marine organisms. In McINTYRE, A. D.  
and WHITTLE, K. ed. Petroleum Hydrocarbons in  
the Marine Environment. Rapp. P.-v. Réun. Cons. int.  
Explor. Mer, Aberdeen. (I trykken).

ANON. 1975 a. Chemical tests nail oil spill suspect.  
Chem. Eng. News, 53 (46) : p. 7.

ANON. 1975 b. The environmental impact of oil. 1 - 10 (Mimeo).  
Arbeidsdokument til møte vedrørende samarbeid  
Norge-Storbritannia om forurensningsproblemer i  
Nordsjøen. Oslo, 20. - 21. januar 1976.

THE AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1975.  
Comparison of waterborne petroleum oils by gas  
chromatography. 1975 Annual Book of ASTM Standards.  
Part 31. Philadelphia, Pa., July 1975: Test D3328,  
577 - 583.

BENTZ, A. P. 1976. Oil spill identification. Anal. Chem., 48 (6):  
454A - 472A.

- BIERI, R.H., WALKER, A.L., LEWIS, B.W., LOSSER, G. and HUGGETT, R.J. 1974. Identification of hydrocarbons in an extract from estuarine water accommodated no.2 fuel oil. Marine Pollution Monitoring, Nat. Bur. Stand. (U.S.), Spec. Publ. 409 : 149 - 153.
- BLACKMAN, R.A.A., BAKER, J.M., JELLY, J. and REYNARD, S. 1973. The Dona Marika Oil Spill. Mar. Poll. Bull., 4 (12) : 181 - 182.
- CLARK, H.A. and JURIS, P.C. 1975. Quantitative determination of petroleum sample type from gas chromatograms using pattern recognition techniques. Anal. Chem., 47 (3) : 374 - 378.
- DODDS. 1970. Report of oil spillage trial - June 1970. Colloquium on Pollution of the Sea by Oil Spills, Brussels, 2 - 6 November 1970.
- EHRHARDT, M and BLUMER, M. 1972. The source identification of marine hydrocarbons by gas chromatography. Environ. Pollut., 3 : 179 - 194.
- FARRINGTON, J.W. and MEDEIROS, G.C. 1975. Evaluation of some methods of analysis for petroleum hydrocarbons in marine organisms. Proc. of 1975 Conf. on Prevention and Control of Oil Pollution. Am. Petr. Inst., 25-27 March California 1975: 115 - 121.
- FARRINGTON, J.W. and MEYER, P.A. 1975. Hydrocarbons in the marine environment. Environmental Chemistry. P. 109 - 136 in Eglington, G. ed. Chemical Society, London.
- FREEGARDE, M., HATCHARD, C.G. and PARKER, C.A. 1971. Oil spilt at sea: its identification, determination and ultimate fate. Lab. Practice, 20 : 35 - 40.

- GRUENFELD, M. 1973. Identification of oil pollutants: a review of some recent methods. Proc. of Joint Conf. on Prevention and Control of Oil Spills. Am. Petr.Inst., 13 - 15 March, Washington D.C. 1973: 179 - 193.
- HÆGH, T., BERGAN, T., BJORØY, M., STEINBAKKE, P., VINSJANSEN, A. and ROSTAD, H. 1976. Behaviour of oil spills with special attention to the North Sea. Rapp. fra NTNf's Kontinentalsokkelkontor, 1975: 1 - 51.
- McAULIFFE, C.D., SMALLEY, A.E., GROOVER, R.D., WELSH, W.M., PICKLE, W.S. and JONES, G.E. 1975. Chevron main pass block 41 oil spill: Chemical and biological investigations. Proc. of 1975 Conf. on Prevention and Control of Oil Pollutio. Am.Petr.Inst., 25-27 March, San Francisco, California, 1975 :555-566.
- McINTYRE, A.D., ELEFThERIOU, A., MACKIE, P.R., WHITTLE, K.J. FARMER, J. and HOWGATE, P. 1975. Petroleum tainting in fish. In McINTYRE, A.D. and WHITTLE, K. ed. Petroleum Hydrocarbons in the Marine Envrionment. Rapp. P.-v.Réun. Cons.int. Explor.Mer. (I trykken).
- NELSON-SMITH, A. 1972. Oil pollution and marine ecology, Elek Science London.
- NOTINI, M. 1976. Effekter av mineralolje på littorala ekosystem. Tolfte Nordiska symposiet om vattenforskning. Visby, 11.-13.mai 1976.
- PALMORK, K.H. og WILHELMSEN, S. 1974. Undersøkelse av fisk fra oljeforurensset område av Gisundet. Fisken og Havet, Ser. B 1974 (4) : 1 - 13.



RAMSDALE, S.J. and WILKINSON, R.E. 1968. Identification of petroleum sources of beach pollution by gas - liquid chromatography. J.Inst.Petrol., 54 : 327-333.

SIDHU, G.S., VALE, G.L., SHIPTON, J. and MURRAY, K.E. 1972. A kerosine-like taint in mullet (Mugil cephalus). P. 546-550 in RUIVO, M. ed. Marine pollution and sea life. Fishing News (Books) Ltd. London.

WARNER, J.S. 1974. Quantitative determination of hydrocarbons in marine organisms. Marine Pollution Monitoring. Nat. Bur. Stand. (U.S.), Spec. Publ., 409 : 195 - 196.

WHITMAN, J. 1975. A directory of 57 selected oil spills that took place between Juli 1962 and April 1975. Center for Natural Areas, 1525 New Hampshire Ave., Washington, D.C. Record numbers 11 and 44.

FISKEN OG HAVET, SERIE B

Oversikt over tidligere artikler finnes i tidligere nr.

- 1976 Nr. 1 Svein Sundby: Oseanografiske forhold i området Malangsgrunnen-Fugløybanken-Tromsøflaket. En oversikt.
- 1976 Nr. 2 Anon.: Fiskeressurser og oseanografiske forhold utenfor kysten mellom Stad og Stord.
- 1976 Nr. 3 O.Grahl-Nielsen, T.Neppelberg, K.H.Palmork, K.Westrheim og S.Wilhelmsen: Om kontrollerte utslipp av oljehydrokarboner fra produksjonsplattformen på Ekofisk.
- 1976 Nr. 4 Didrik S. Danielssen og Svein Arnholt Iversen: Innvirkning av små overtemperaturer på dødelighet og vekst hos I-gruppe rødspette (Pleuronectes platessa L.).
- 1976 Nr. 5 Didrik S. Danielssen og Svein Arnholt Iversen: Temperaturenns innvirkning på hummerens (Homarus gammarus L.) dødelighet og vekst i første leveår.
- 1976 Nr. 6 Einar Dahl, Else Ellingsen og Stein Tveite: Fiskeribiologiske undersøkelser i Langesundsområdet, august 1974 - oktober 1975.
- 1976 Nr. 7 Bjørn Bøhle: Dødelighet av sei (Gadus virens), hvitting (Gadus merlangus) og brisling (Clupea sprattus) i oppvarmet sjøvann og dødelighet av torsk (Gadus morhua L.) ved korttidseksponering i oppvarmet sjøvann.

- 1976 Nr. 8 Bjørn Bøhle: Temperatureffekt på embryonalutvikling og klekking av egg hos dypvannsreke (Pandalus borealis KRØYER).
- 1976 Nr. 9 Bjørn Bøhle: Eksperimenter med temperaturpreferanse i horisontale gradienter hos marine fisk - en midlertidig rapport.
- 1976 Nr. 10 Svein Sundby: Akvakultur i Vest-Finnmark. Lokalisering av velegnede steder.
- 1976 Nr. 11 Kr. Fr. Wiborg: Undersøkelser av dyreplankton i området Malangsgrunnen - Fugløybanken - Tromsøflaket i mai - oktober 1975.