

11  
RAPPORT / NOTAT BKO 8805

"Bruk av kjølevann til oppdrett av piggvar"

# HALOGENERTE ORGANISKE FORBINDELSER

I

## PIGGVAR.

FRA FORSØKSKAR MED SJØVANN KLORERT VED HJELP AV  
ELEKTROLYSE OG DEKLORERT MED NATRIUMBISULFITT

RAPPORT Nr. 3

Analyse av piggvar fra Statoil's gassterminal på Kårstø

av

Karsten H. Palmork og Svein Wilhelmsen

Fiskeridirektoratets Havforskningsinstitutt  
Nordnesparken 2, N-5024 Bergen  
November 1988

Dato: 28. November 1988

Rapport/Notat Nr. BKO 88 05



# HAVFORSKNINGSINSTITUTTET

Nordnesparken 2, Postboks 1870, Nordnes, N-5024 Bergen. Telefon: 05-32 77 60

## Rapportens tittel:

**HALOGENERTE ORGANISKE FORBINDELSER  
I PIGGVAR  
FRA FORSØK MED SJØYANN KLORETT VED HJELP AV ELEKTROLYSE OG  
DEKLORETT MED NATRIUMBISULFITT.  
RAPPORT Nr. 3**

Forfattere/Saksbehandlere  
**K. H. Palmork og S. Wilhelmsen**

Avdeling:  
**Biologisk og Kjemisk Oseanografi**

Oppdragsgiver ref.:

Prosjekt Nr.: **BKO 8805 under  
0012-0000-290/P.5.8.3.**

**Avdeling for Akvakultur**

Ansvarlig: **Karsten H. Palmork**

**Sammendrag:** Prøver samlet inn 15 oktober 1988 er analysert med hensyn på halogenerte forbindelser. Det er foretatt analyser av klorert sjøvann og isolert ca. 20 halogenerte forbindelser. Etter deklorering med natriumbisulfitt har det gått piggvar i forsøks- og kontrollkar. Prøver av lever og muskel er analysert ved hjelp av gasskromatografi og gasskromatografi/massespektrometri.

Resultatet av denne undersøkelsen er at det er isolert tre komponenter, men bare en av disse er i så stor konsentrasjon at det er mulig å identifisere den. Dette er gjort, det er bromoform,  $\text{CHBr}_3$ . Måling av akkumulering og eliminering av denne forbindelsen i fisk må være neste steg i prosjektet. Giftigheten av stoffet må også fastslås.

Forsøket startet 18. mai 1988.

### Stikkord:

Akvakultur, Piggvar, Kjølervann  
Kjemisk analyse av organohalogener

### Sendt til:

Forskningsjef Grim Berge, Biblioteket  
Forskningsjef Snorre Tilseth, T. Kleppe  
Direktør O. Nakken, I. Rønnestad, I. Huse.

## **Innledning.**

Under et møte i april d.å. ble det lagt planer for videre arbeid i prosjektet: "**Bruk av kjølevann til oppdrett av piggvar**" ved Gassterminalen på Kårstø. Første prøveinnsamling av sjøvann etter elektrolyse ble foretatt 18. og 19. mai. Den 15. oktober 1988 ble det tatt prøver av muskel og lever fra fisk i kontrollkar og forsøkskar på Kårstø. Disse prøvene skulle også benyttes til organoleptisk analyse (smaksprøve). Denne rapporten beskriver prøvetagning, analyse og forsøk på identifisering av halogenerte organiske forbindelser i forsøksfisken.

## **Prøvetagning.**

Det ble tatt fem lever og fem muskelprøver av piggvar fra kontrollkar (K<sub>1-5</sub>) og forsøkskar (F<sub>1-5</sub>), Denne fisken skulle også benyttes til organoleptisk analyse på Sentrallaboratoriet.

## **Prøve opparbeidelse.**

Leverprøvene (ca. 2.5 gr.) ble homogenisert med 20 ml. pentan inneholdende 10 % diklormetan v.h.a. en Ultra Turrax. Etter at de faste partiklene var sunket til bunns, ble 8 ml. pentan-ekstrakt vasket med 2 ml. konsentrert svovelsyre for å fjerne fett. Pentanfasen ble inndampet og løst i 100 µl. hexan.

Muskelprøvene (ca.10 g.) ble tilsatt 20 g. vannfri natriumsulfat og 50 ml. pentan inneholdende 10 % diklormetan. Det hele ble homogenisert v.h.a. en hurtigmixer og behandlet videre som beskrevet for leverprøvene.

## Kjemiske analyser.

Prøvene ble analysert m.h.p. de halogenerte forbindelser som ble påvist i vann tappet fra elektrolyseanlegget som beskrevet i Rapport nr 2 (se tab. I ).

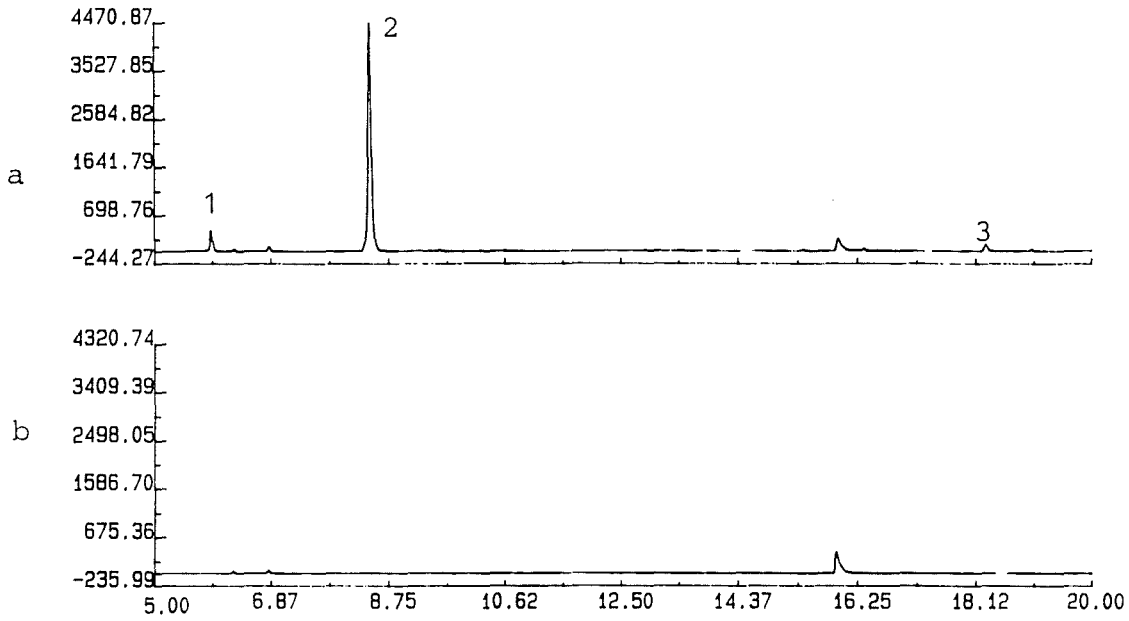
**Tabell I. Forslag til identifisering av forbindelser i klorert sjøvann (etter biblioteksøk).**

Topp nr.	Navn	Probability	Molekylvekt
1 + 2	Bromoform	93	250
4	1,1-diklorocyklopentan	25	138
6	1-bromo-2-klorocyklopentan	50	182
7	1-bromo-2-klorocyklopentan	46	82
8	1-bromo-2-klorocyklopentan	60	182
9	2,3-dikloro-2-metylpropanal	32	140
10	2,3-dikloro-2-metylpropanal	32	140
11	1-bromo-2-klorocyklopentan	30	182
12	1-bromo-2-klorocyklopentan	34	182
14	1-bromo-2-klorocyklopentan	36	182

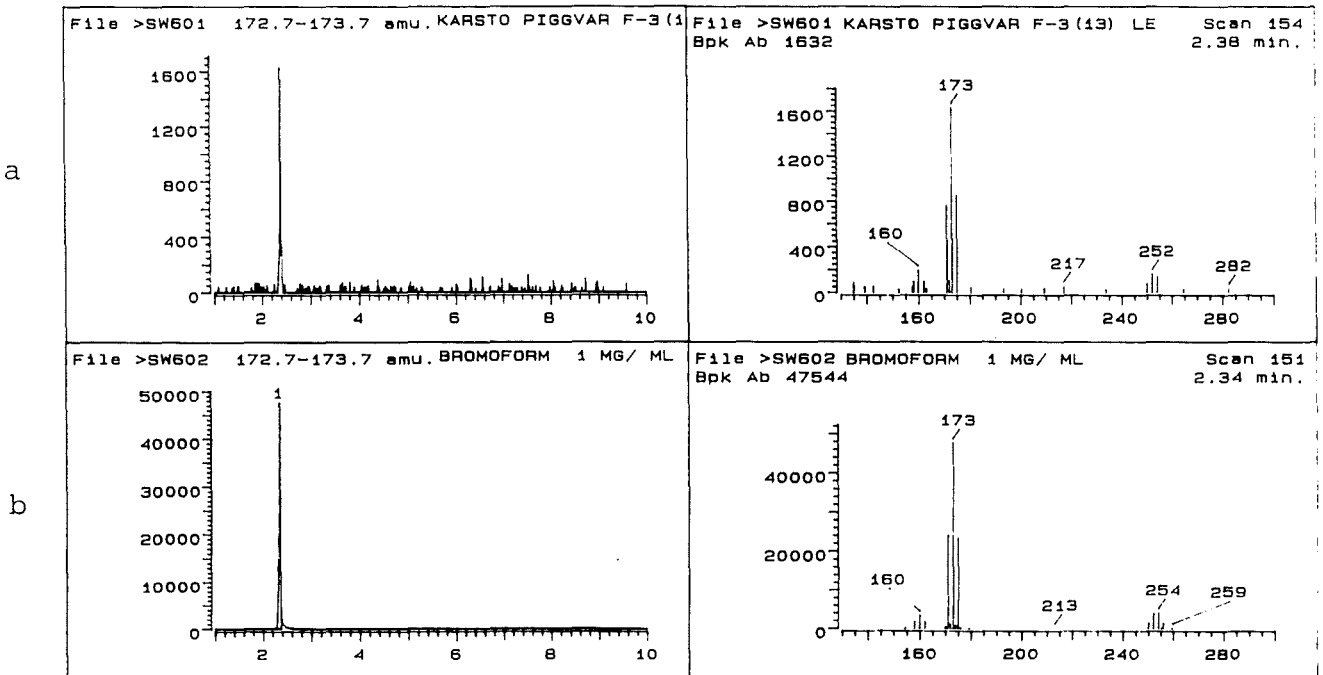
Prøvene ble analysert på gasskromatograf utstyrt med "electron capture" detektor. Det ble også foretatt analyse v.h.a. gasskromatograf/masses pek trometer ved negativ kjemisk ionisasjon (negativ ione dekteksjon). Instrumentbetingelsene er beskrevet i tabell II.

**Tabell II. Instrumentbetingelser under GC/MS analysen.**

Computer	:HP-1000E
Massespektrometer	:HP-5987A
Gasskromatograf	:HP-5880A
Bæregass	:Helium, 40 cm/sek.
Kolonne	:Fused silica, SE-54, CB, 25 m x 0,32 mm, 0,17 µm
Ovn temp. prog.	:5 min. 40 °C - 6 °C/min - 260 °C
Ionisasjon 1	:Electron Impact, 70 eV
Scan range	:40 - 400 amu.
Ionisasjon 2	:Chemical Ionisation, metan som reaksjonsgass.
Scan range	:30 - 300 amu.



Figur 1. ECD kromatogram av a) forsøksfisk og b) kontrollfisk.



Figur 2. Kromatogram og massespektre, a) forsøksfisk og b) bromoform.

Tabell III. Instrumentbetingelser under GC analysen.

---

Gasskromatograf	:	HP5880A
EC-detektor	:	Ni-63
Kolonne	:	Fused silica, SE-54, CB, 50 m x 0,32 mm, 017 µm
Bæregass	:	Nitrogen, 25 cm/sek.
Ovn temp. prog.	:	5 min. 50 °C - 6 °C/min. - 260 °C.
Injeksjon	:	Splitless, 2 µl.

---

## RESULTATER.

Kromatogrammene av forsøksfisk viser tre topper som kontrollfisken ikke har (Fig. 1). Massespektra av disse toppene (negativ ion deteksjon) viser at toppene 1 og 2 inneholder brom. Topp 2 er langt den største toppen og den er sannsynligvis bromform, ( $\text{CHBr}_3$ , kokepkt. 150°C, molekylvekt: 250). Identiteten av denne toppen ble verifisert ved å analysere ren bromoform under samme betingelser.

Retensjonstidene og massespektra (electron impact) viser god overensstemmelse, så identiteten av toppen er ganske sikker, (Fig.2). De to andre

Tabell IV, Konsentrasjon, i µg/g fett, av bromoform i muskel og lever av piggvar.

---

Prøve nr.	Lever	muskel
F-1	1.7	8.6
F-2	2.9	7.2
F-3	4.0	8.8
F-4	0.2	7.8
F-5	2.8	7.4
K-1	-	-
K-2	-	-
K-3	-	-
K-4	-	-
K-5	-	-

---

toppene er tilstede i så små mengder at identifisering ikke er mulig.

Konsentrasjonen av bromoform i fiskeprøvene er gitt i tabell IV.

Analysene ved hjelp av GC/MS med negativ kjemisk ionisasjon (CI) av ekstrakt av klorert sjøvann ved naturlig pH viste ca 20 komponenter. Dette kan da ikke være komponenter som akkumuleres i vesentlig grad i fiskemuskel eller lever.

Det som må gjøres nå, er å se hvor lang tid det tar før bromoform blir vasket ut eller nedbrudt i fiskemuskel og i lever.