

Rapport/motal BKO 8801

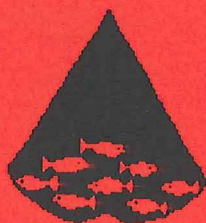
Rapport fra Pilotprosjektet:
Oljeforurensset fisk i Nordsjøen.

Fiskeridirektoratet
Biblioteket

KJEMISK ANALYSE AV FISK
FRÅ
STÅTFJÖRD ÖMRÅDET

ved

KARSTEN H. DALMÖRK OG KJELL WESTRHEIM



HAVFORSKNINGSINSTITUTTET

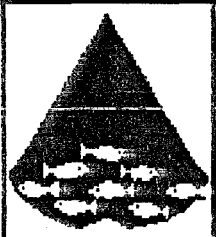
NORDNESPARKEN 2

N-5024-Bergen

Mai 1988

Dato: 11. Mai 1988

Rapport/Notat Nr. BKO 8801



HAUFORSKNINGSINSTITUTTET

Nordnesparken 2, Postboks 1870, N-5024 Bergen. Telefon: 05-32 77 60
Telefax: 05-32 13 59

Rapportens tittel:

KJEMISK ANALYSE AV FISK FRA STATFJORD OMRÅDET

RAPPORT FRA PILOTPROSJEKTET: OLJEFORURENSET FISK I NORDSJØEN

Forfattere/Saksbehandlere K. H. PALMORK OG K. WESTRHEIM	Avdeling: Biologisk og Kjemisk Oseanografi
	Prosjekt Nr.: BKO 8801
Oppdragsgiver ref.: FISKERIDIREKTØREN	Ansvarlig: Karsten H. Palmork

Sammendrag:

I årsrapport for 1986 "Miljøundersøkelser rundt oljeplattformer i norsk sektor" fra SFT, som kom ut i januar 1988, ble det påpekt at fisk var forurenset av oljebasert boreslam. Undersøkelser for å finne omfanget av problemet har vært foretatt som et pilotprosjekt. Kjemiske analyser har stadfestet at fisk med oljesmak (organoleptiske analyser) har innhold av bl.a. dekaliner fra boreslam.

Analyse er foretatt ved hjelp av datastyrt gasskromatograf/ masse-spektrometer system.

Stikkord:

Forurensning av fisk i Nordsjøen
Kjemisk analyse

Sendt til:

Fiskeridepartementet
Fiskeridirektør og Dir O. Nakken

INNHALDSFORTEGNELSE

	SIDE
INNLEDNING	2
MATERIALE OG METODE	3
INNSAMLING AV PRØYENE	3
RETTLEDNING FOR INNSAMLING AV FISK	3
FANGSTDAGBØKER FRA "PILOTPROSJEKTET"	4
PRØYENES BESKAFFENHET	7
KJEMILALIER SOM ER BENYTTET	8
MATERIALE FOR KJEMISK ANALYSE	8
METODIKK	9
KYANTISERING AV DEKALINER YED HJELP AV GC/MS	13
KYANTISERING AV "BASISOLJE" ELLER "HUMP" YED HJELP AV GC	13
BLANK	13
RESULTATER OG DISKUSJON	14
KONKLUDERENDE BEMERKNINGER	26
LITTERATURLISTE	27
APPENDIX I, MASSESPEKTRE AV BROSMELEYER AV FISK No. 592 og BASISOLJE	28
APPENDIX II, GASSKROMATOGRAMMER, UTSKRIFTER AV SIM-ANALYSER m.m.. 22 sider	122

INNLEDNING

Tainting eller smak av olje og fremmedstoffer på fisk har vært et kjent fenomen i mange år. I "Impact of Oil on the Marine Environment", som kom ut i 1977, var den litteratur som omhandlet dette problemet referert og diskutert. Dette arbeidet ble gjort av Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution (GESAMP), der følgende FN-organisasjoner er representert: IMCO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN deltok ⁽¹⁾.

Vi har i den senere tid fått rapporter om oljesmak på fisk i våre tilgrensede farvann; bl.a. fra Danmark ^(2, 3) og i rapporter fra overvåkingen av norske installasjoner i Nordsjøen ⁽⁴⁾.

I den siste tiden er en ny type forurensning som kan forårsake smak på fisk og fiskeprodukter rapportert og det er de forskjellige stoffer som tas i bruk ved oljeboring på kontinentalsokkelen, e.g. dekaliner d.v.s. decahydro-naftalen og dens mono-, di- og tri-metylerede forbindelser. Hva brukes så disse forbindelsene til? De har vært benyttet til mange formål gjennom en årrekke.

I Merck Index opplyses at Decalin[®] har vært anvendt til:

1. Oppløsningsmiddel for naftalen, resiner oljer og voks.
2. Anvendt i stedet for terpentin i lakk, skokrem, bonevoks.
3. Til motoroljer og smøreljer (lubricants).

Nå har forbindelsen også fått anvendelse som basisolje for boreslam (Drilling Mud) og finnes derfor også i borekaks som dumpes ved boreplattformene som anvender den spesielle metoden.

I en rapport fra Statens Forurensningstilsyn 1988 vedr. rutineovervåkingen av bl.a. Statfjord C plattformen, fremkom det opplysninger om oljesmak (tainting) på fisk i nærheten av plattformer som har brukt eller bruker oljebasert boreslam. På bakgrunn av denne rapporten ble det sendt ut en pressemelding om saken fra Statens Forurensningstilsyn (SFT).

Etter et møte i SFT mellom representanter fra Fiskeridepartementet, Havforskningsinstituttet og SFT, ble det besluttet å danne en departemental arbeidsgruppe for å undersøke omfanget av dette problemet.

På bakgrunn av en henvendelse fra Fiskeridepartementet nedsatte Fiskeridirektøren en intern planleggingsgruppe bestående av representanter fra Fiskeridirektoratets Vrakervesen, Fiskeridirektoratets Sentrallaboratori-

um, Institutt for Fangstforskning og Havforskningsinstituttet. Som et ledd i denne gruppens arbeide ble det diskutert å gjennomføre et pilotprosjekt

med innsamling av fisk fra området rundt Statfjord C. Denne innsamlingen ble utført 26. og 27. mars.

MATERIALE OG METODE

Innsamling av prøvene

En rettleiding for innsamling av fisk for organoleptisk og kjemisk analyse med hensyn på komponenter av boreslamsolje og prøvetagningsutstyr, (plastposer og merkelapper) ble sammen med en skisse over prøvetagningsområdet (se figur 1) sent ut på feltet med Kystvaktskipet fredag kveld den 25.03 og overført til "Rørbuen" neste dag. I rettleidingen sto følgende:

RETTLEDNING FOR INNSAMLING AV FISK FOR ORGANOLEPTISK OG KJEMISK ANALYSE MED HENSYN PÅ KOMPONENTER AV BORESLAM SOLJE.

I forbindelse med rapporter om oljesmak på fisk, torsk og lange, skal det settes igang et Pilotforsøk for å finne ut omfanget av problemet. Dette Pilotforsøket skulle utføres etter følgende rettleiding:

1. Utstyr for prøvetagning må ikke komme i kontakt med oljesøl eller grease fra båten eller andre kilder.
2. Fisk, minimum 20 stk. torsk skal samles inn i tre bestemte posisjoner (se vedlagte kart og skisse). Disse posisjoner er bestemt slik at selve Plattform C er stasjon nr. 1, stasjon nr.2 ligger 5 000 meter fra og stasjon 3 ligger ca. 10 000 meter fra Plattformen.
3. Når fisken er ombord, må den ikke slenges på dekk først, men umiddelbart pakkes som ubløgget rundfisk .
4. Fisken pakkes inn i aluminiumsfolie med engang og deretter i en plast beskyttelsespose.
5. Prøvene må journalføres, merkes med stasjonsnummer dato, prøvenummer, art og omtrentlig lengdemål. Merkelapp må legges inn i plast beskyttelsesposen, som så lukkes.

6. SÅ fort prøven er merket og pakket fryses den.
7. Etter at fangsten er ferdig og fartøyet kommet til lands, (Måløy) overføres fiske prøvene til Fiskeridirektoratets Sentrallaboratorium, hvor prøver av hver enkelt fisk blir tatt ut for smaksprøver (organoleptiske analyser). Dette blir gjort av et smakspanel med erfaring i kvalitetsbedømmelse av konsumfisk.
8. Samtidig som det blir tatt prøver av den innsamlede fisken for smaksbedømmning, skal det tas ut prøver for kjemisk analyse for å verifisere eventuelle funn av fisk med oljesmak.

Det var planlagt å fiske fra 3 områder, se figur 1, hvor område 1 skulle være selve plattformen, men det var ikke tillatt å gå så nær opptil plattformen. Det ble derfor ordnet med at M/S "Normand Draupne", Stand-by fartøyet ved Statfjord C satte line, fisket og leverte fangsten til "RØYRBUEN".

Prøvene fra de tre innsamlingsområdene besto av torsk, sei, flyndre, brosme og lange (tabell I.).

Tabell I. Fangst og fordeling av fisk på innsamlingsområdene til "Pilotprosjektet"

Art	Område 1	Område 2	Område 3
Torsk		10	4
Lange			2
Brosme	15		
Sei		1	2
Flyndre			1
Umerket	1		

FANGSTDAGBØKER FRA "PILOTPROSJEKTET"

"RØYRBUEN"

Lørdag 26.03.88

Ankom Statfjord for Pilotprosjekt. Forsøk med garn. Kl. 21.40. Mottatt instruksjons papirer og emballasje. Går i anngitte posisjoner og setter 9 garnlenker. 4 stk. torskegarn og 5 stk. seiegarn. Setting avsluttet kl. 24.00.

Søndag 27.03.88

Startet haling kl. 08.00. Ferdig kl. 19.10. Kurs for Måløy. Drar lenke nr. 9, ca. 5.6 n.m. til 5 n.m. av stasjon. Fangst: 3 lange, 1 torsk, 1 sei og 1 breiflabb. Tar to prøver:

Prøve nr. 1 1 torsk 80 cm.
Prøve nr. 2 1 sei 47 cm.

Drar lenke nr. 6, 5.0 n.m. til 4.9 n.m. av stasjon. Fangst: 15 lange, 1 sei og 2 hyse. Tar en prøve:

prøve nr. 3 1 sei 70 cm.

Drar lenke nr. 7, 5.4 n.m. til 5.0 n.m. av stasjon. Fangst: 5 lange og 1 sei. Tar to prøver:

prøve nr. 4 2 lange 90 cm og 90 cm.

Drar lenke nr. 1, 2.7 n.m. til 2.4 n.m. av stasjon. Fangst: 5 lange og 5 torsk. Tar tre prøver av torsk og en prøve flyndre:

prøve nr. 5	1 torsk		90	cm
ca. 4.8 n.m.				
prøve nr. 6	1 torsk	70 cm		ca. 4.8 n.m.
prøve nr. 7	1 torsk	70 cm		ca. 4.7 n.m.
prøve nr. 0	1 flyndre			

Drar lenke nr. 2, 3.0 n.m. til 2.7 n.m. av stasjon. Fangst: 10 lange, 20 torsk og 2 sei. Tar fire prøver:

prøve nr. 8	1 torsk	85 cm		3.0 n.m.
prøve nr. 9	1 torsk	68 cm		3.0 n.m.
prøve nr. 10	1 torsk	68 cm		2.9 n.m.
prøve nr. 11	1 sei	68 cm		2.8 n.m.

Drar lenke nr. 3, 2.9 n.m. til 2.5 n.m. av stasjon. Fangst: 10 lange og 3 torsk. Tar en prøve:

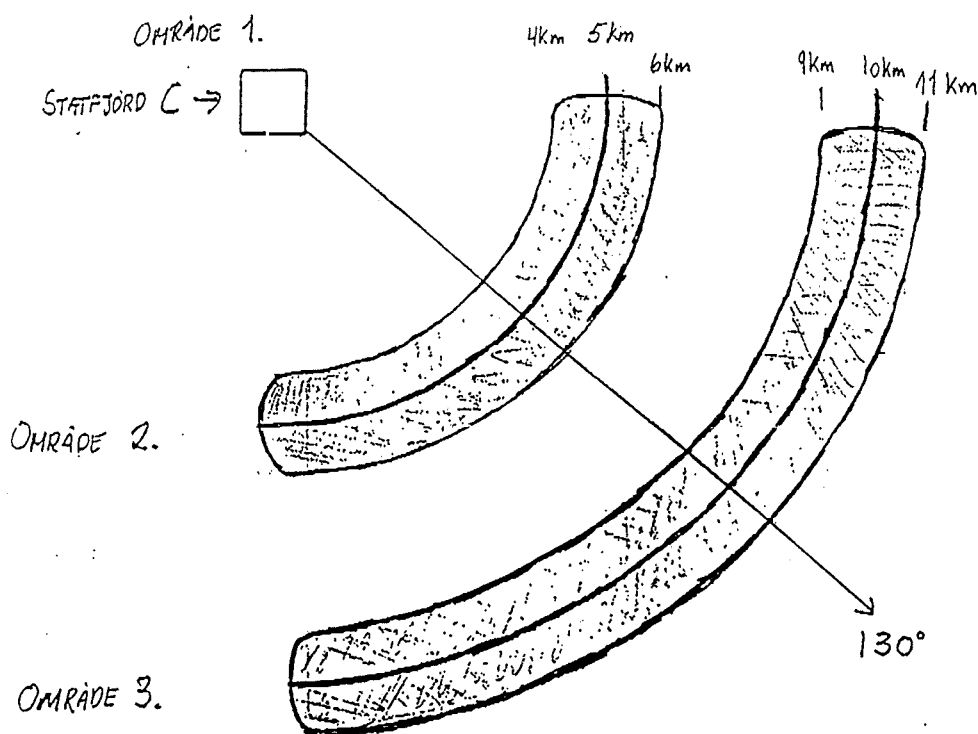
prøve nr. 12 1 torsk 80 cm ca. 2.7 n.m.

Drar lenke nr. 4, 3.1 n.m. til 2.7 n.m. av stasjon. Fangst: 2 lange og 2 torsk. Tar to prøver:

SKISSE OVER PRØVETAKINGSOMRÅDE

OMRÅDE 1 TAES PRØVE FRA PLATTFORM.

OMRÅDE 2 OG 3 TAES PRØVE FRA "RURBUEN"



PRØVETAKINGEN ER DELT I 3 OMRÅDER.

OMRÅDE 2: 5 km (2,7 n.m) FRA PLATTFORMEN, DER EN ØNSKER GARNLENKEN SATT LANGS 5 km LINJEN FRA PLATTFORMEN. VISS EKKOLODD VISER FOREKOMSTER AV FISK INNENFOR OMRÅDE 4-6 KM TOLERERES DETTE. DET MÅ OPPLYSES HVOR GARNLENKE HAR STÅTT PÅ EN SKISSE OG AVSTAND FRA PLATTFORMEN.

OMRÅDE 3: 10 KM (5,4 n.m) FRA PLATTFORMEN. DET TOLERERES INNENFOR 9-11 KM, LIK JILLÅRENE SOM OMRÅDE 1.

Figur 1. Viser prøvetagningsområdene for fisk til pilotprosjektet.

prøve nr. 13	1 torsk	81 cm	3.0 n.m.
prøve nr. 14	1 torsk	91 cm	2.7 n.m.

Drar lenke nr. 5, 2.6 n.m. til 2.3 n.m. av stasjon. Fangst: 30 lange, 4 torsk og 1 sei.

Tar fem prøver:

prøve nr. 15	1 torsk	55 cm	2.6 n.m.
prøve nr. 16	1 torsk	55 cm	2.5 n.m.
prøve nr. 17	1 torsk	60 cm	2.3 n.m.
prøve nr. 18	1 sei	80 cm	2.4 n.m.
prøve nr. 19	1 torsk	65 cm	2.3 n.m.

M/S "NORMAND DRAUPNE" - LINEFISKE

Søndag 27.03.88

Line satt kl. 05.30 200 meter 250 \pm av Statfjord C. Dratt kl. 09.30.

Fangsten ble straks pakket, merket og frosset ned. Levert "Røyrbuen" kl. 15.00. 16 stk. fisk.

Prøvenes beskaffenhet

Kvaliteten på det innsamlende materiale var ikke slik som ønsket. Pilotforsøket viser at materialet, som besto av tildels stor fisk, nok burde ha vært bløgget og sløyet før innfrysning. Ved eventuell videre undersøkelser bør fiskeprøvene taes av folk fra laboratoriene som skal analysere materialet.

I følge den foreløbige rapport fra Avdeling for kvalitetskontroll, Sentrallaboratoriet ved Fiskeridirektoratet, var beskrivelsen av lukt følgende: harsk, syrlig, gammel, mudder, kloakk, gammel stikkende, jod-aktig, besk og sur.

Det var tilsvarende uttalelser om smak: stram, besk, søtaktig, jod-aktig, råttent, dårlig, harsk, gammel, ved siden av lukt og smak av basisolje på de fisk som hadde det.

Ved opptining av prøvemateriale her ved Kjemilaboratoriet kunne vi bare bekrefte at fiskeprøvene var av dårlig kvalitet.

Dette kan ha redusert mulighetene for å oppdage eventuell smak og lukt av basisolje ved den organoleptiske prøven.

Kjemikalier som er benyttet

Tabell II. Kjemikalier og standarder som er benyttet under analysene av fiskeprøvene.

Kjemikalier	:	Grad av renhet
KOH	:	Merck, Art. 5033, pro analysis
Metanol	:	Destillert technical grade
Pentan	:	Merck, Art. 7179, Uvasol
Silica	:	Merck, Art. 7734, 63-200 µm
Hexan	:	Destillert technical grad
Diklorometan	:	Destillert technical grade
Nitrogen	:	99.99% purity

Material for kjemisk analyse.

Prøver av fiskemuskel og lever, som hadde vært dypfrosset, ble hentet på Fiskeridirektoratets Sentrallaboratorium. Hver fiskeprøve (ca. 20 gram) ble frosset ned i en på forhånd vasket og glødet 250 ml glasskrukke.

Et utvalg av fiskeprøvene, tabell III, ble analysert kjemisk for å undersøke om det kunne påvises komponenter fra boreslam.

Tabell III. Utvalgte fisk til kjemisk analyse.

Art	Område 1	Område 2	Område 3
Torsk		2	1
Lange			
Brosme	3		
Sei		1	
Flyndre			1
Torsk som referanse		Øygarden???	

METODIKK.

Prøvene ble opparbeidet etter standard prosedyre for PAH analyse i biologisk materiale. Skinn ble fjernet fra fiskeprøvene før videre behandling. Etter tining i romtemperatur ble prøvene kuttet opp i små biter med skalpell, (p.g.a. at hurtigmikseren klikket). Muskelprøver på 10-15 gram, lever prøver på 2-5 gram, ble forsåpet i to timer i 100 ml (0.5 N) KOH i metanol. Som intern standard ble det tilsatt deuterert bifenyld₁₀, antracend₁₀ og pyren-d₁₀ før forsåpningen. For tørrvekt bestemmelse ble det tatt ut egne prøver.

Tabell IV. Komponenter av PAH som det er søkt etter i denne analysen.

Komponent	Molekylvekt
Naphthalene	:128
C1-naphtalenes	:142
C2-naphtalenes	:156
C3-naphtalenes	:170
Biphenyl-d10	:164
Fluorene	:166
Phenanthrene	:178
Anthracene	:178
Dibenzothiophene	:184
Anthracene-d10	:188
C1-phenanthrenes	:192
C1-dibenzothiophenes	:198
Fluoranthene	:202
Pyrene	:202
C2-phenanthrenes	:206
C2-dibenzothiophenes	:212
Pyrene-d10	:212
C3-dibenzothiophenes	:226
Benz[a]anthracene	:228
Chrysene	:228
Benz[b+j+k]fluoranthenes	:252
Benz[e]pyrene	:252
Benz[a]pyrene	:252
Perylene	:252
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	:276
Benzo[ghi]perylene	:276
Dibenz[a,c+a,h]anthracenes.	278

Etter avkjøling ble metanolfasen dekantert over i skilletrakt og ekstrahert med 2x30 ml pentan. Pentanfasen ble konsentrert i en rotavapor ved romtemperatur under redusert trykk og tatt ned videre med tørr nitrogen til ca. 0.2 ml. Det konsentrerte ekstraktet ble rensert v.h.a. en kort silica kolonne (5 % deaktivert) med 10 ml 10 % diklormetan i pentan som elueringsmiddel. Eluatet ble dampet inn ved hjelp av tørr nitrogen og tatt opp i 50 µl heksan før injeksjon på GC og GC/MS.

Det viste seg å være nødvendig å rense enkelte prøver to ganger. Det ble da bare benyttet pentan som elueringsmiddel. I første omgang antok vi at eventuell oljesmak/lukt kunne forårsakes av PAH-komponenter. Forhøyede verdier av disse komponenter har vært målt både i fisk og sediment i Statfjord området tidligere (SFT rapport 1988).

Før analysene startet ble borekaks fra Gullfaks A (eneste tilgjengelige på dette tidspunkt), analysert m.h.p. PAH-komponenter. Borekaks fra Gullfaks A viste seg å inneholde disse karakteristiske PAH komponentene og naftalen og naftalenderivater.

Komponenter det ble søkt etter i prøvene vises i tabell IV. GC/MS ble operert i SIM-mode (selected ion monitoring), betingelser er vist i Tabell V.

Alle prøvene ble også analysert ved hjelp av gasskromatografi.

Prøvene ble kvantisert etter basisolje som en ekstern standard. En aliquot av ekstraktet 1-2 µl ble injisert på gasskromatograf som ble operert under betingelser som er vist i tabell VI.

Den tilsendte basisoljen ble analysert på GC/MS i lineært scan i masseområdet 50-400 amu.

Det ble foretatt biblioteksøk på spektrene, resultatene er vist i APPENDIKS I.

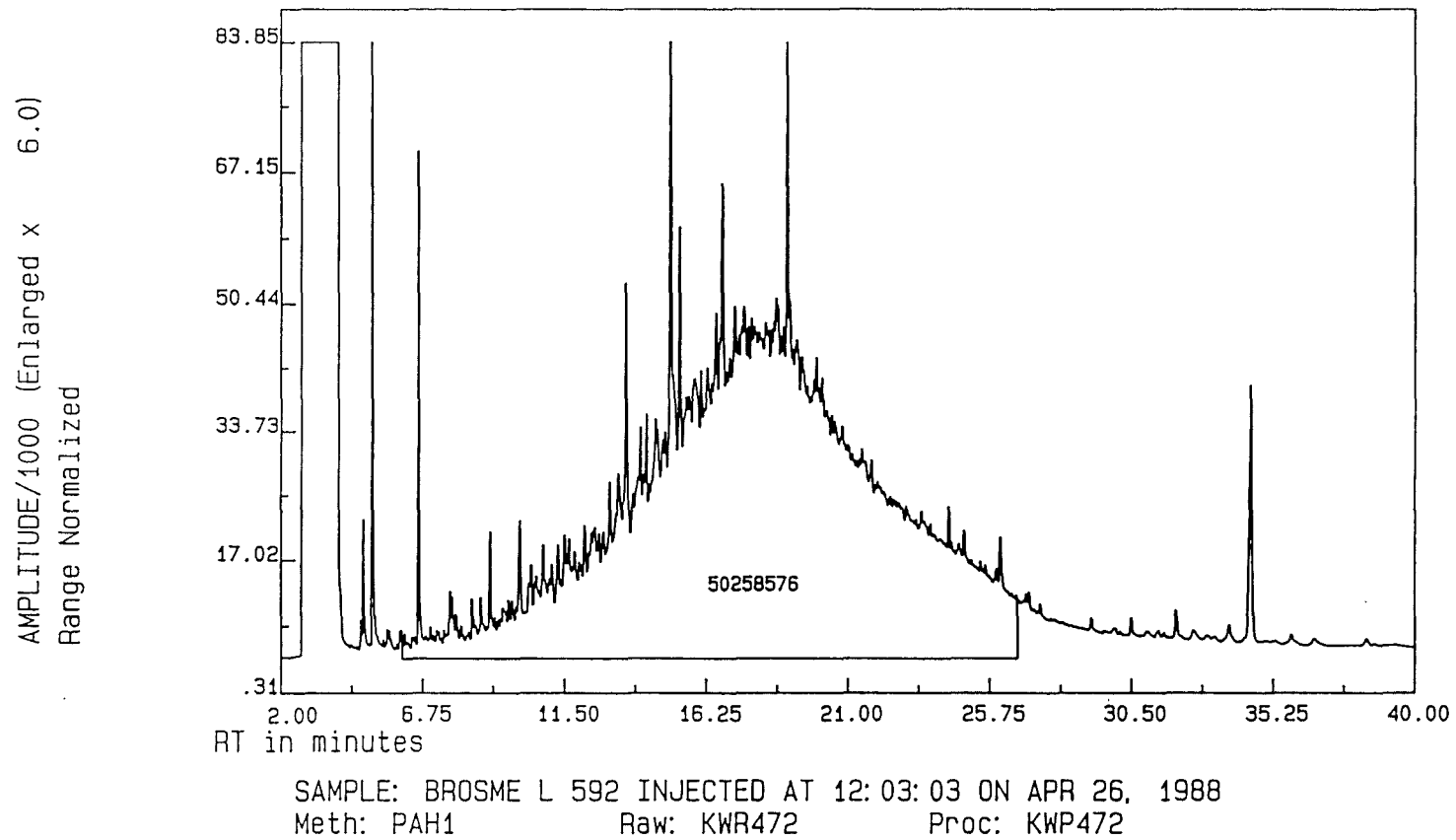
Basisoljen viste seg bl.a. å inneholde dekalin og metylerte dekaliner. Analyse av brosme-lever, prøve nr. 592, ga stort utslag i samme området som basisoljen på GC. Den ble analysert ved hjelp av GC/MS på samme måte som basisoljen. Som det fremgår av massespektrene i APPENDIKS I inneholder også brosme-lever dekaliner. Av denne grunn ble det undersøkt på dekaliner i prøvene v.h.a. GC/MS operert i SIM-mode, betingelsene er vist i tabell V.

Tabell V. Instrument betingelser under GC/MS analysene ved bruk av kapillærkolonne. (Hewlett Packard (HP-5880 A) med gasskromatograf koblet til et datastyrt (HP-1000E) masse spektrometer (HP-5987A).

Computer	:	HP-1000E
Massespektrometer	:	HP-5987A
Gasskromatograf	:	HP-5880A
Bæregass	:	Helium, 40 cm/sec.
Kolonne	:	Fused silica, SE-54, 25 m x 0.32 mm, 0.17µm
Temperatur program. Level 1:		
	:	Initial temp.: 40 °C
	:	Initial time : 1 min.
	:	Progr. rate : 15 °C/min.
	:	Final temp. :100 °C
	:	Final time : 0 min.
Level 2:	:	
	:	Prog. rate : 6°C/min
	:	Final temp.. :270 °C
	:	Final time. : 10 min.
Ionization	:	Electronimpact, 70eV
Scanrange	:	50-400amu

Tabell VI. Instrumentbetingelser under gasskromatografi analysene.

Gasskromatograf	:	Hewlett Packard HP-5890
Detektor	:	Flammeionisasjon
Kolonne	:	Fused silica, SE-54 CB. 40 m x 0.32 mm, 0.17 µm
Bæregass	:	Nitrogen 24 cm/sec.
Make up gass	:	Nitrogen 40 cm/sec.
Temperatur program. Level 1:		
	:	Initial temp. : 60 °C
	:	Initial time : 1 min.
	:	Progr. rate : 8 °C/min.
	:	Slutt temp. : 270 °C
	:	Slutt tid : 25 min.
Injeksjon	:	Splitless med splitliner
Detektorluft	:	400 ml/min.
Detektor hydrogen	:	30 ml/min.
Splitventil	:	20 ml/min.
Septum purge	:	4 ml/min.



Figur 2. Gasskromatogram av brosmelever Nr. 592, vindu 6.5 til 26 min. der "Humpen" er integrert.

Det ble under analyse av muskel og lever av fisk søkt etter følgende Dekalin fragmenter:

dekalin	M.W.=138,
metyldekalin	M.W.=152,
dimetyldekalin	M.W.=166,
trimetyldekalin	M.W.=180,
tetrametyldekalin	M.W.=194
bifenyl-d ₁₀	M.W.=164.

KVANTIFISERING AV DEKALINER VED HJELP AV GC/MS

Vi hadde ikke dekalin-standarder, derfor ble mengden av de målte dekaliner korrelert til total basisolje ved hjelp av bifenyld₁₀ som intern standard. Basisolje (51.8 µg)+ bifenyld₁₀ (0.52 µg) ble opparbeidet etter samme prosedyre som prøvene og analysert i SIM-mode.

Responsfaktorene for dekalinene i forhold til bifenyld₁₀ ble korrelert til total basisolje. Disse faktorene ble så benyttet til utregning av mengde basisolje i prøvene.

Kvantifisering av "basisolje" eller "hump" ved hjelp av GC

De gasskromatografiske analysene ble kvantisert ved å integrere alle signaler i et vindu mellom 6.5 min og 26 min. Som referanse ble benyttet basisolje som hadde gjennomgått den samme opparbeidelsesprosedyren som prøvene. Absolutt gjenvinning av basisoljen var 72 %. Ved å integrere totalsignalet i et bestemt vindu, får vi et mål på alle komponenter som elueres i dette området. Metoden er uspesifikk. Det som er kvantisert i prøvene har fått benevnningen "hump", se Figur 2. Gasskromatogrammer av prøvene er vist i APPENDIKS II.

Blank

Det ble opparbeidet tre serier med prøver. For hver av de tre seriene ble det opparbeidet en blank prøve, ved å gjennomgå hele opparbeidelsesprosedyren.

RESULTATER OG DISKUSJON

Samlet oversikt over analyseresultatene er vist i tabell VII. Som det fremgår av tabellen, er det særlig to fisk som skiller seg ut med høy konsentrasjon av basisolje. Det gjelder brosme Nr. 592 fra område 1 og torsk Nr. 531, fra område 3. Innholdet av basisolje i lever er ca. 40 ganger høyere enn i muskel.

Tabell VII. Oversikt som viser "Hump" best. v/ GC og NPD og basisolje best v/GC/MS i område 1), 2) og 3).

1)			ng/g	µg/g	Basis-GC/MS µg/g			
PRØVE	F.nr		NPD/PAH	HUMP	olje	RSD %	SMAK	LUKT
BROSME M	193		9.0	7.0	1.3	46, n = 3		
BROSME M	388		8.1	4.0	1.8	19, n = 3		
BROSME M	592		12.8	13.1	3.3	48, n = 3	+	+
BROSME L	592		100.5	144.0	111.5	54, n = 3		
BLANK	1		3.7	1.6	0.05	n = 1		

2)			ng/g	µg/g	Basis-GC/MS µg/g			
PRØVE	F.nr		NPD/PAH	HUMP	olje	RSD %	SMAK	LUKT
TORSK M	575		22.5	10.5	1.7	65, n = 3		
TORSK M	572		6.6	4.6	1.5	30, n = 3		
SEI M	932		25.0	5.0	1.8	71, n = 3		
BLANK	2		3.5	2.6	0.05	n = 1		

3)			ng/g	µg/g	Basis-GC/MS µg/g			
PRØVE	F.nr		NPD/PAH	HUMP	olje	RSD %	SMAK	LUKT
TORSK M	531		16.7	6.5	2,6	36, n = 3		
TORSK L	531		72.2	65.0	115.3	37, n = 3		
FLYNDRE M	388		67.6	4.5	2.0	58, n = 3		
FLYNDRE L	388		33.8	4.8	1.0	51, n = 3		
TORSK M	REF.		29.0	3.3	0.2	25, n = 2		
BLANK	3		2.5	2.6	0.1	n = 1		

Sum av naftalen, fenantren og dibenzotiofen samt deres metylerte forbindelser, NPD-komponentene og andre utvalgte PAH-komponenter, er vist i tabell VII. Enkeltkomponenter av NPD er vist i tabell VIII-XI. Eksempler på utskrift av NPD-komponentene i flyndre Nr. 388 M og referansetorsk er vist i APPENDIKS II.

Tabell VIII. Komponenter i ng/g fra olje som det ble søkt etter i område 1.

Komponent	Brosme Nr. 193 M	Brosme Nr. 388 M	Brosme Nr. 592 L	Brosme Nr. 193 M
Naphthalene	1.3	1.0	2.9	1.1
C1-naphtalenes	1.9	1.7	14.3	1.8
C2-naphtalenes	1.8	2.7	33.0	3.5
C3-naphtalenes	0.2	1.5	16.8	0.8
Biphenyl-d ₁₀				
Fluorene	0.5			0.5
Phenanthrene	1.0	0.9		1.0
Anthracene				
Dibenzothiophene			1.1	
Anthracene-d ₁₀				
C1-phenanthrenes	1.2			1.1
C1-dibenzothiophenes			5.5	0.3
Fluoranthene	0.5	0.3	0.6	0.4
Pyrene	0.6		6.8	0.2
C2-phenanthrene			1.2	0.4
C2-dibenzothiophenes			0.4	
Pyrene-d ₁₀				
C3-dibenzothiophenes			9.2	0.8
Benz[a]anthracene				
Chrysene				
Benz[b+j+k]fluoranthenes			8.6	0.5
Benz[e]pyren				
Benz[a]pyrene				
Perylene				
Indeno[1,2,3-cd]pyrene				
Benzo[ghi]perylene				
Total kvantifiserte PAH- komponenter i ng/g	9.0	8.1	100.5	12.8

Tabell IX. Komponenter i ng/g fra olje som det ble søkt etter i område 2.

Komponent	Torsk Nr. 575 M	Sei Nr. 932 M	Torsk Nr. 572 M
Naphthalene	1.3	1.3	1.0
C1-naphtalenes	2.1	1.9	1.7
C2-naphtalenes	2.7	2.6	
C3-naphtalenes	2.2	1.5	
Biphenyl-d ₁₀			
Fluorene	1.2	0.8	0.4
Phenanthrene	1.9	1.3	1.5
Anthracene			
Dibenzothiophene	0.2		
Anthracene-d ₁₀			
C1-phenanthrenes	1.3		
C1-dibenzothiophenes	0.7	0.7	
Fluoranthene	1.9	0.7	0.5
Pyrene	3.7	1.0	0.3
C2-phenanthrene	0.7	0.5	
C2-dibenzothiophenes	0.9		
Pyrene-d ₁₀			
C3-dibenzothiophenes			
Benz[a]anthracene	0.2		
Chrysene	0.2	0.8	
Benz[b+j+k]fluoranthenes	0.7	4.6	
Benz[e]pyren	0.2	1.7	
Benz[a]pyrene	0.2		
Perylene	0.2		
Indeno[1,2,3-cd]pyrene		2.4	
Benzo[ghi]perylene		2.3	
Total kvantifiserte PAH- komponenter i ng/g	22.5	25.0	6.6

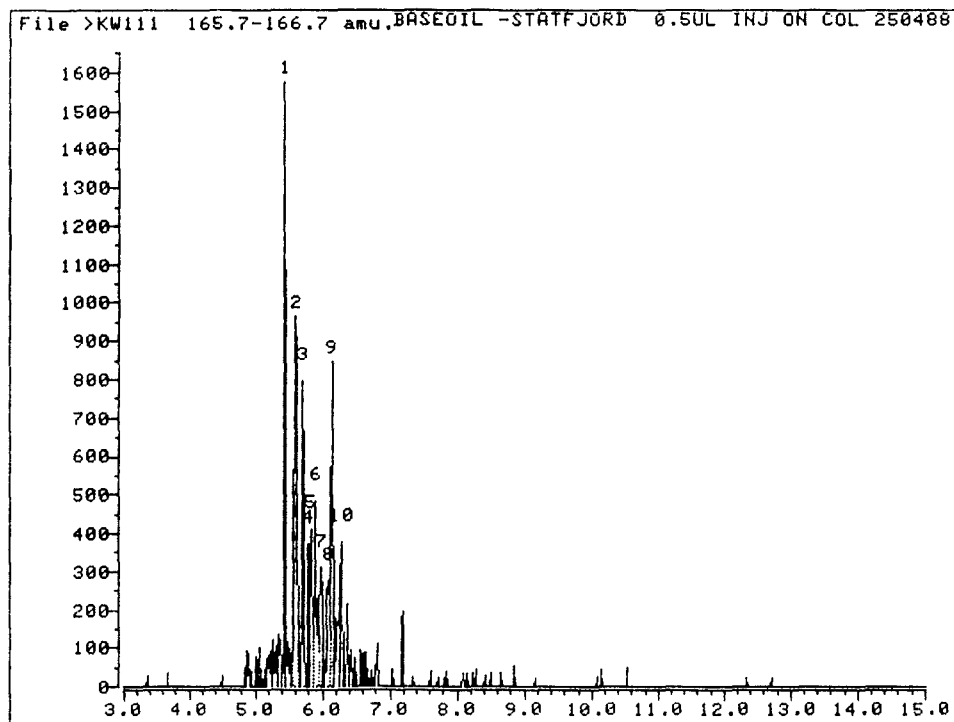
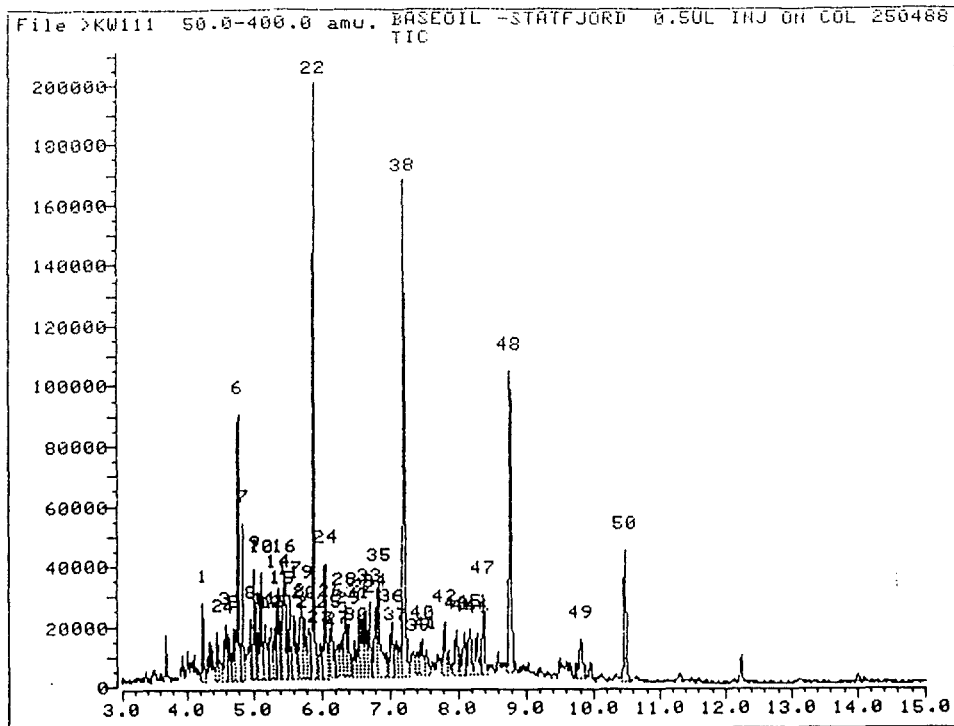
Tabell X. Komponenter i ng/g fra olje som det ble søkt etter i område 3.

Komponent	Flyndre Nr. 388 L	Flyndre Nr. 388 M	Torsk Nr. 531 L	Torsk Nr. 531 M
Naphthalene	2.7	3.6	5.8	1.4
C1-naphtalenes	6.3	8.3	15.6	2.4
C2-naphtalenes	9.2	17.4	25.9	3.4
C3-naphtalenes	3.9	10.9	14.6	3.4
Biphenyl-d ₁₀				
Fluorene	2.6	4.5		0.8
Phenanthrene	3.3	8.4	2.2	1.7
Anthracene	0.3	0.6		
Dibenzothiophene	2.2	1.1	0.4	
Anthracene-d ₁₀				
C1-phenanthrenes	0.9	1.9		1.8
C1-dibenzothiophenes	1.2	1.4	0.5	
Fluoranthene	0.7	2.2	1.0	0.7
Pyrene	0.3	1.4	1.2	0.4
C2-phenanthrene		3.4		0.7
C2-dibenzothiophenes				
Pyrene-d ₁₀				
C3-dibenzothiophenes		1.0		
Benz[a]anthracene				
Chrysene		1.5		
Benz[b+j+k]fluoranthenes	0.2			
Benz[e]pyren				
Benz[a]pyrene				
Perylene				
Indeno[1,2,3-cd]pyrene			5.0	
Benzo[ghi]perylene				
Total kvantifiserte PAH- komponenter i ng/g	33.8	67.6	72.2	16.7

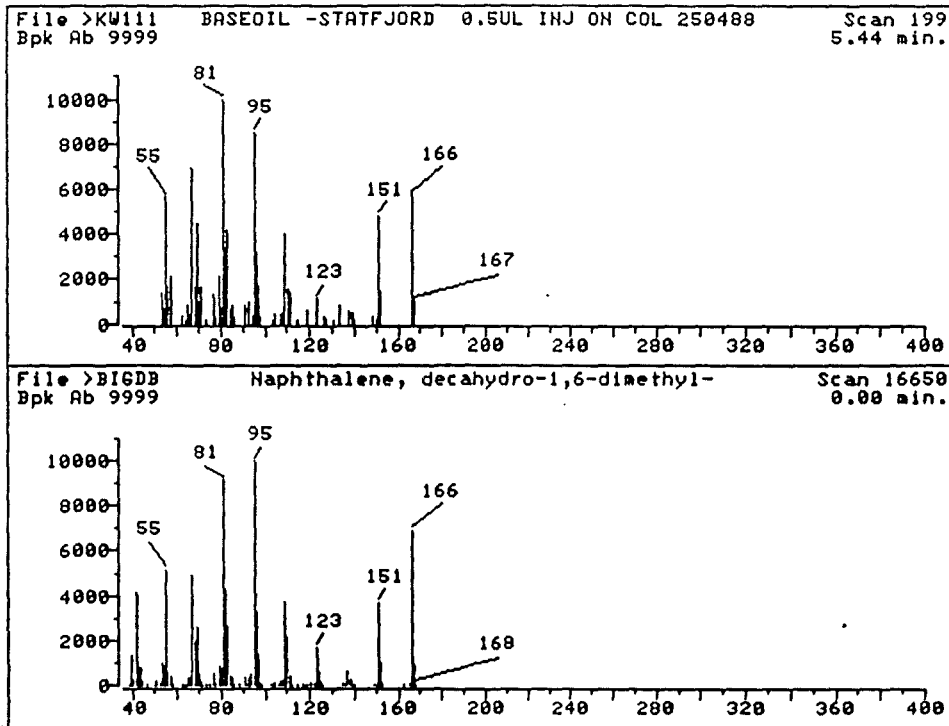
Tabell XI. Analyser av blankprøver og referansetorsk etter komponenter i ng/g fra olje som det ble søkt etter i innsamlet fisk.

Komponent	Blank-1	Blank-2	Blank-3	Torsk Ref-15 M
Naphthalene	0.5	0.6	0.5	2.0
C1-naphtalenes	0.5	0.8	0.4	5.7
C2-naphtalenes	1.2		0.5	9.7
C3-naphtalenes	3.9	10.9	14.6	3.4
Biphenyl-d ₁₀				
Fluorene	0.4			0.8
Phenanthrene	0.5	0.7	0.6	1.8
Anthracene				
Dibenzothiophene				0.2
Anthracene-d ₁₀				
C1-phenanthrenes	0.2	0.8	0.3	1.4
C1-dibenzothiophenes				0.4
Fluoranthene	0.3	0.4	0.2	0.5
Pyrene	0.6	0.4	0.2	0.5
C2-phenanthrene				0.6
C2-dibenzothiophenes				
Pyrene-d ₁₀				
C3-dibenzothiophenes				
Benz[a]anthracene				
Chrysene				
Benz(b+j+k)fluoranthenes				
Benz[e]pyren				
Benz[a]pyrene				
Perylene				
Indeno[1,2,3-cd]pyrene				
Benzo[ghi]perylene				
Total kvantifiserte PAH- komponenter i ng/g	3.7	3.5	2.5	29.0

Mengde total basisolje i samme prøve varierte etter hvilke molekylarion av dekaliner som ble benyttet. Dette skyldes at mønstrene ikke faller sammen mellom prøve og basisolje. Teoretisk skulle helt ny basisolje gi samme



Figur 3 a. Øverst: Totalionkromatogram (TIC) av basisolje. Underst: m/z 166 av basisolje



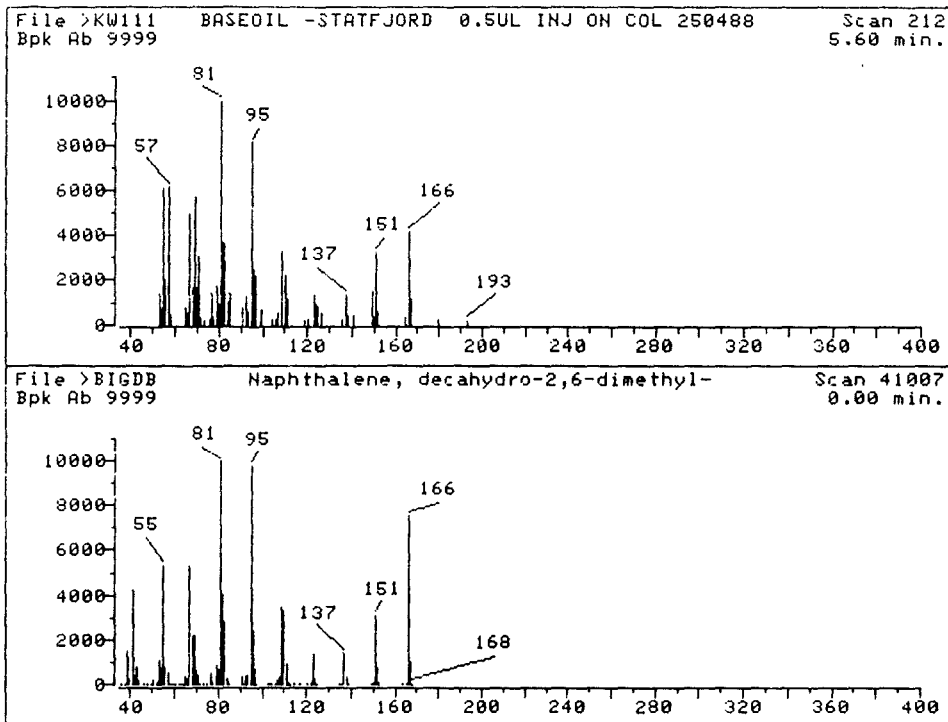
Data base search for peak number,1

- | | |
|--|-------------|
| 1. Naphthalene, decahydro-1,6-dimethyl- | 166 C12H22 |
| 2. Naphthalene, decahydro-1,5-dimethyl- | 166 C12H22 |
| 3. Naphthalene, decahydro-2,3-dimethyl- | 166 C12H22 |
| 4. Naphthalene, decahydro-2,6-dimethyl- | 166 C12H22 |
| 5. 2(1H)-Naphthalenone, octahydro-8a-methyl-, trans- | 166 C11H18O |

Sample file: >KW111 Spectrum #: 199
 Search speed: 1 Tilting option: N No. of ion ranges searched: 57

	Prob.	CAS #	CON #	ROOT	K	DK	#FLG	TILT	%	CON	C_I	R_IV
1.	82*	1750512	16650	"BIGDB	68	62	0	0	65	30	43	83
2.	79*	66552623	16270	"BIGDB	69	46	0	0	69	43	33	86
3.	72*	1008806	16272	"BIGDB	75	48	1	0	74	34	32	73
4.	64*	1618220	41007	"BIGDB	68	63	2	0	76	21	28	49
5.	28*	1197951	16648	"BIGDB	58	74	2	0	57	52	8	35

Figur 3 b. Massespekter av topp nr. 1 (inneholder m/z 166) av basisolje.



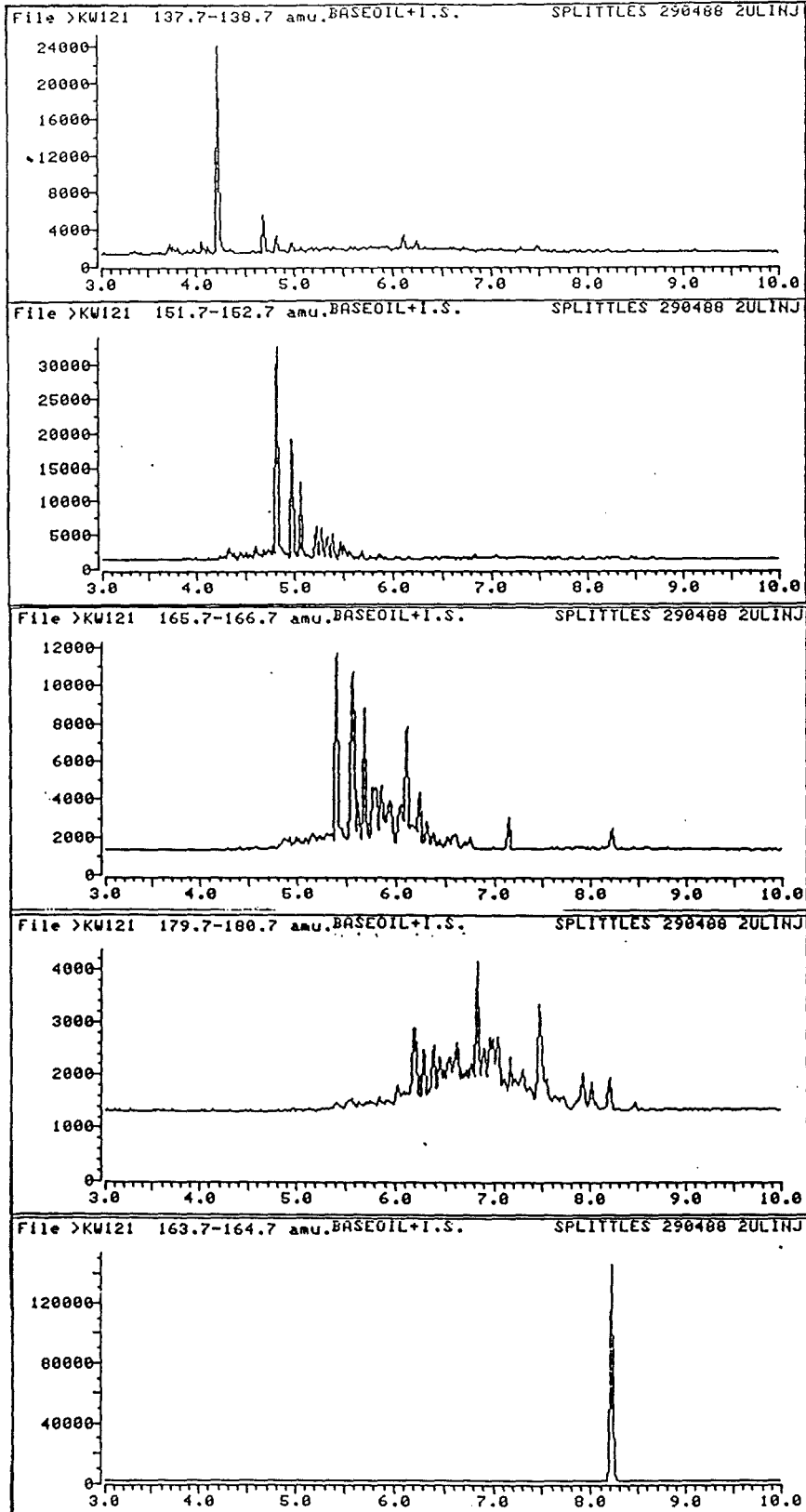
Data base search for peak number,2

- | | |
|--|-------------|
| 1. Naphthalene, decahydro-2,6-dimethyl- | 166 C12H22 |
| 2. Naphthalene, decahydro-1,6-dimethyl- | 166 C12H22 |
| 3. 2(1H)-Naphthalenone, octahydro-8a-methyl-, trans- | 166 C11H18O |
| 4. Naphthalene, decahydro-1,5-dimethyl- | 166 C12H22 |
| 5. Naphthalene, decahydro-1,6-dimethyl- | 166 C12H22 |

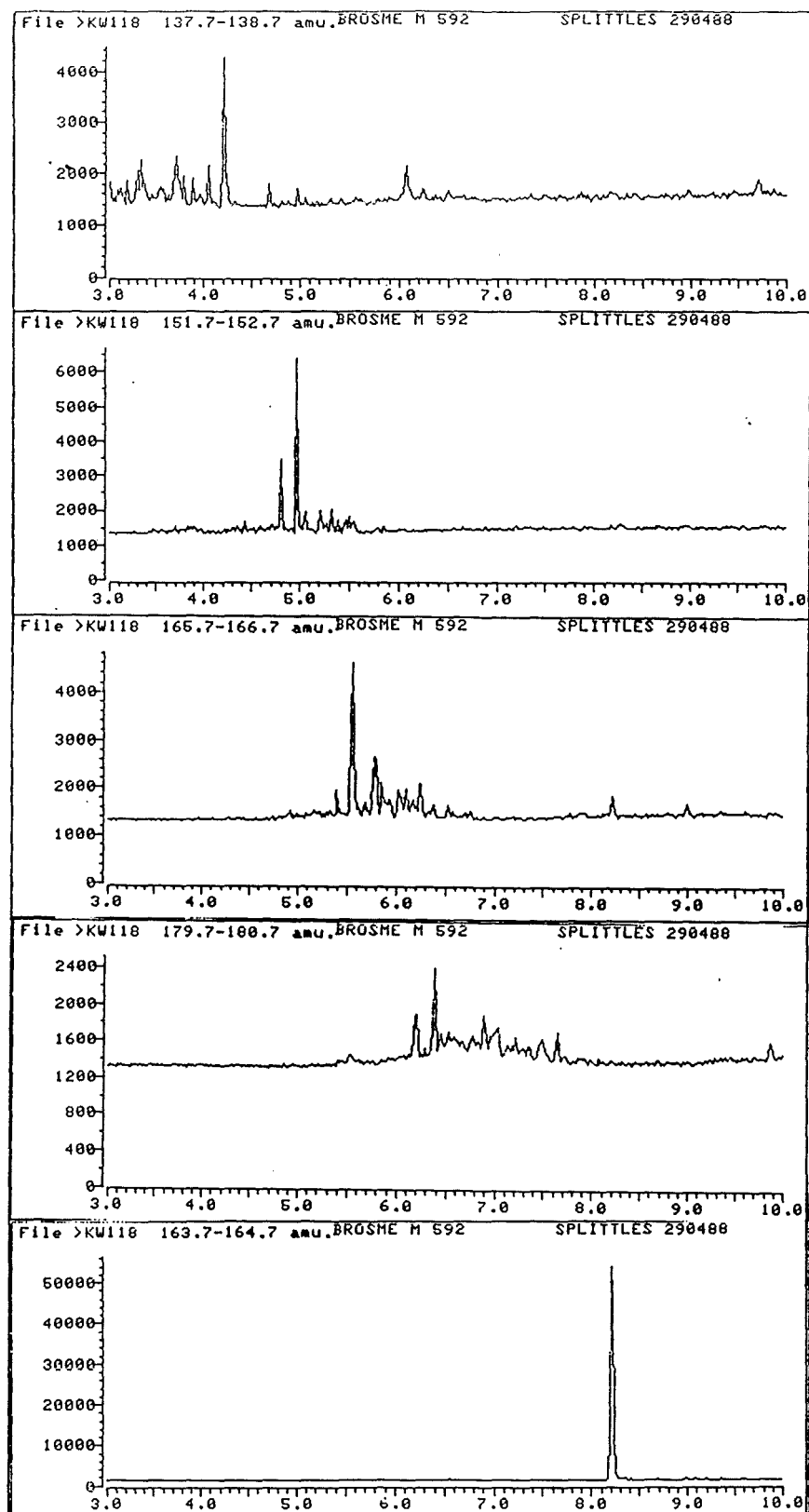
Sample file: >KW111 Spectrum #: 212
Search speed: 1 Tilting option: N No. of ion ranges searched: 57

	Prob.	CAS #	CON #	ROOT	K	OK	#FLG	TILT	%	CON	C_I	R_IV
1.	81*	1618220	41007	"BIGDB	64	67	0	0	55	25	41	77
2.	78*	1750512	16650	"BIGDB	77	53	1	0	60	23	41	74
3.	59*	1197951	16648	"BIGDB	72	60	2	0	63	40	21	54
4.	56*	66552623	16270	"BIGDB	49	66	0	0	54	44	17	59
5.	47*	1750512	16271	"BIGDB	40	70	0	0	81	45	16	41

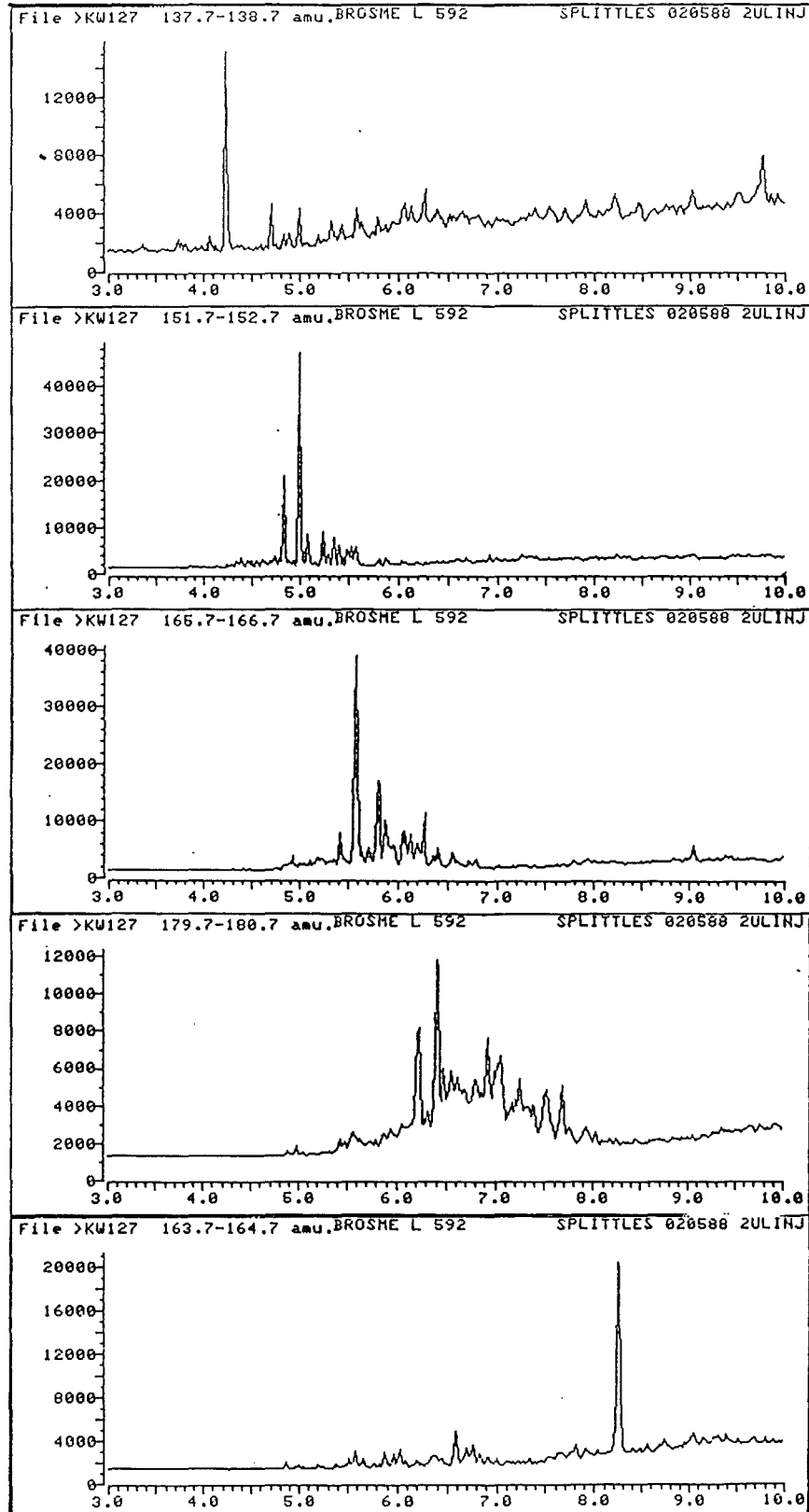
Figur 3 c. Massespekter av topp nr. 2 (inneholder m/z 166) av basisolje.



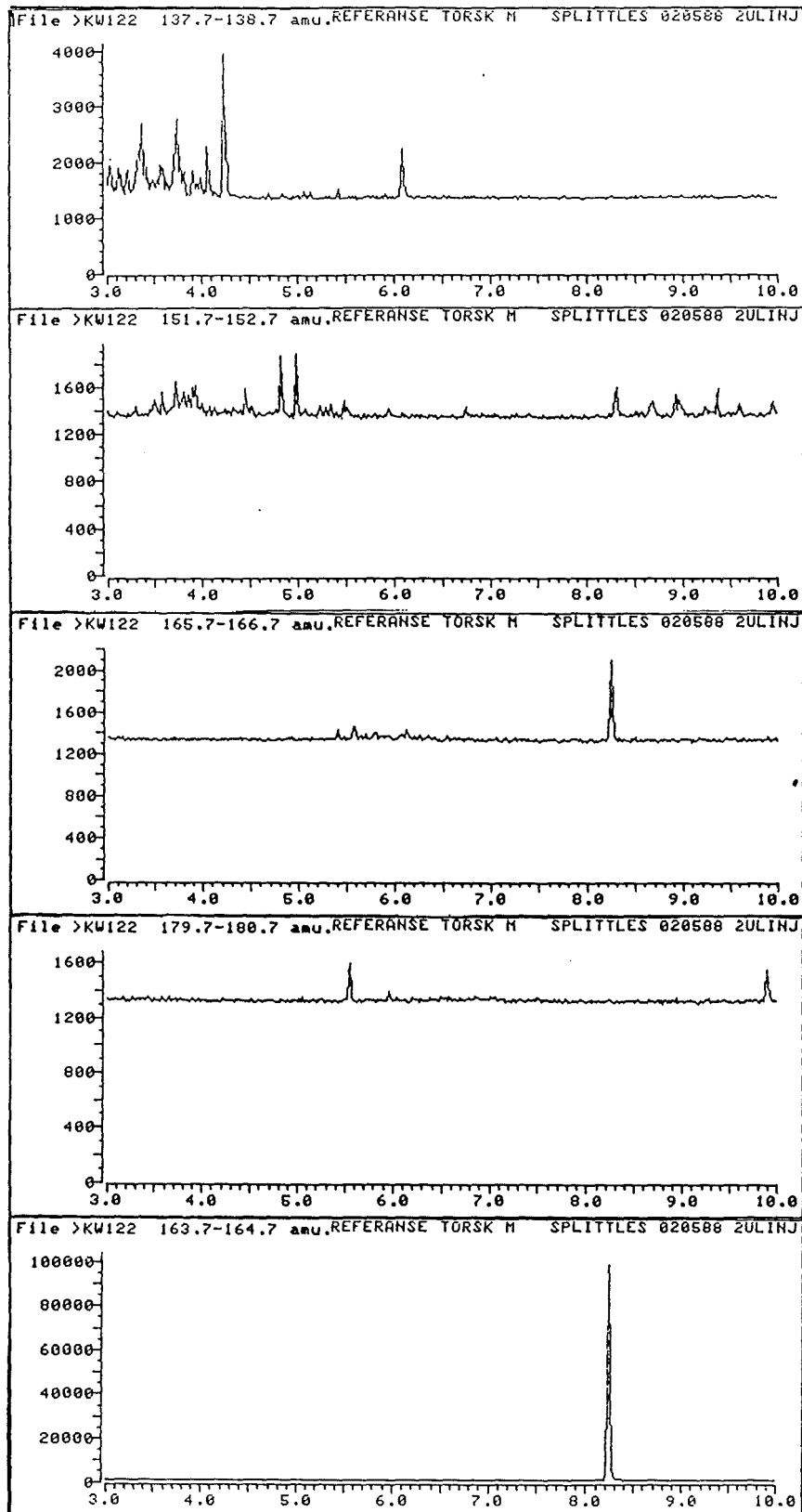
Figur 4 a. . SIM-analyse av basisolje.



Figur 4 b. . SIM-analyse av brosmemuskel No. 592.



Figur 4 c. . SIM-analyse av brosmelever No. 592.



Figur 4 d. SIM-analyse av torskemuskel No. 15, referanse fisk..

resultat på hvert av molekylarionene. **Et sikrere analyse resultat krever standarder av de komponentene som skal måles.**

Når vi ser på fraksjonen som representerer molekylarion 180, så består den ikke bare av alkylerte dekaliner, men også bisykliske metylerte alkaner og forgrenede alkaner, som gir fragmenter med molekylarion 180.

Det viste seg at blank prøven inneholdt et molekylarion på 138 tilsvarende dekalin. Ved GC/MS og biblioteksøk på blank 3, fikk vi ikke noe forslag på komponent med molekylarion 138. Det kan tenkes at konsentrasjonen er for lav ved kjøring i lineær scan. Generelt økes følsomheten 10 ganger ved SIM-analyse. Ionet 138 er ikke tatt med ved kvantisering til basisolje.

RSD % i tabell 7 er \bar{x} av basisolje kvantifisert etter molekylarionene 152, 166, og 180.

Identifisering av dekalinene ble foretatt ved å analysere basisolje og brosme-lever ved hjelp av GC/MS. Resultatet er vist i APPENDIKS 1.

Det ble også gjort biblioteksøk av topper som inneholdt de karakteristiske molekylarionene av dekaliner, f. eks. 166, dimetyldekalin, se figur 3 a, b og c, som ble funnet i basisolje og brosme-lever.

Etter dette ble de samme prøver analysert v.h.a. SIM etter dekalinmolekylarionene, som vist på side 13.

Figur 4a viser utskrift av basisolje ved SIM-analyse, figur 4b. viser utskrift av brosme-lever og figur 4c. viser utskrift av brosme-muskel av fisk Nr. 592 og figur 4d. viser utskrift av referanse torsk Nr. 15.

De resultatene som er presentert er ikke korrigert for blankverdier.

KONKLUDERENDE BEMERKNINGER

Dette pilotprosjektet har vist at det forekommer forurenset fisk i Statfjordområdet og at dette skyldes dumping av borekaks. Dette borekaket er resultatet av at det er brukt oljebasert boreslam.

Forurensningen i fisk er observert i et område som strekker seg fra Statfjord C plattformen til ca. 5 nautiske mil av (det observerte området).

Den basisolje vi har fått tilsendt, "Baseolje TR3", inneholder i tillegg til dekalinene en mengde andre komponenter (se APPENDIKS I). Dekalinene utgjør en relativ liten prosentdel av basisoljen. Arbeid med isolering og identifisering av de andre komponentene bør derfor fortsette, slik at hele spekteret av mulige smaksforingende stoffer blir klarlagt.

LITTERATURLISTE

1. IMCO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution (GESAMP), (PALMORK, K.H. m.fl.) 1977. *Impact of Oil on the Marine Environment. Rep.Stud.GESAMP, (6): 1-250.*
2. ANON., 1986 *Environmental Impact of Low-Toxic Oil-based Drilling Mud Taint in fish and Possibilities of Reduction of the Impact.* Mærsk Olje og Gas A/S; COWIconsult, Consulting Engineers and Planners AS
3. GRANBY, KIT 1987. *Report of the Marine Pollution Laboratory. Levels of Hydrocarbons and Chlorinated Compounds in the Danish Sea Areas, 1985-1986.* December 1987, No. 12. Marine Pollution Laboratory DK-2920 Charlottenlund, Denmark.
4. Anon., 1988. *MILJØUNDERSØKELSER RUNDT OLJEPLATTFORMER PÅ NORSK SEKTOR; ÅRSRAPPORT FOR 1988.* STATENS FORURENSNINGSTILSYN, oslo januar 1988.
5. BRANDAL, P.O., GRAHL-NIELSEN, O., NEPPELBERG, T., PALMORK, K.H., WESTRHEIM, K. and WILHELMSSEN, S., 1976. *Oil-tainting of fish. A laboratory test on salmon and saithe.* Coun. Meet. int. Coun. Exolor. Sea. 1976 (E:33): 1-6. (Mimeo.)
6. GRAHL-NIELSEN, O., NEPPELBERG, T., PALMORK, K.H., WESTRHEIM K. og WILHELMSSEN, S., 1976. *Oljespillet fra T/T "Drupa": Undersøkelser vedrørende olje, vann og fisk.* Tolftte Nordiska Symposiet om Vattenforskning, Visby, mai 1976, s. 221-240.
7. GRAHL-NIELSEN, O., NEPPELBERG, T., PALMORK, K.H., WESTRHEIM, K. and WILHELMSSEN, S., 1976. *On controlled discharges of oil hydrocarbons from the Ekofisk field terminal platform.* Coun. Meet. int. Coun. Exolor. Sea. 1976 (E:32): 1-16. (Mimeo.)