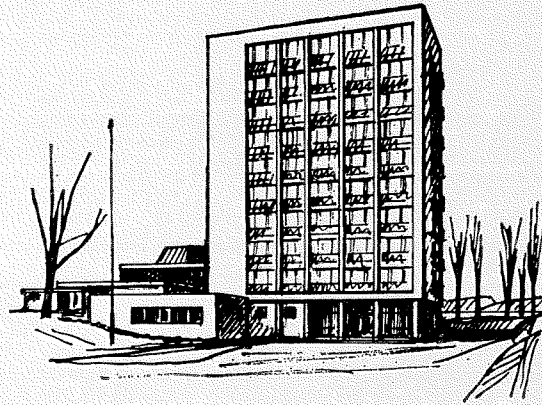


FISKERIDIREKTORATET  
BIBLIOTEKET

*Eles. 2*

# Fisken og Havet

RAPPORTER OG MELDINGER FRA FISKERIDIREKTORATETS  
HAVFORSKNINGSINSTITUTT BERGEN



SERIE B NR. 3

1972

Begrenset distribusjon,  
varierende etter innhold.  
(Restricted distribution)

POLYCYCLISKE AROMATISKE HYDROKARBONER I DET  
MARINE MILJØ

---

EN FORURENSNING FRA ALUMINIUM-INDUSTRIENS  
SMELTEVERK

Av

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

SERIE B NR. 3

1972

September 1972

le 3704

A/S Ärdal og Sunndal Verk takkes for hjelp og økonomisk  
bistand til gjennomføringen av undersøkelsen.

I forbindelse med A/S Årdal og Sunndal Verks påtenkte deponering av brukte ovnsbunner i sjøen og den utspyling av slam fra gassvaske-anlegg som foregår i dag, har det vært foretatt orienterende undersøkelser av virkninger i det marine miljø.

Det er foretatt utlutningsforsøk av finknust materiale fra gamle (lagrede) ovnsbunner (NESTAAS og WIIG 1970). Vannutvekslingen og vannfornyningen i fjordsystemet er vurdert (GADE et al. 1971), og det har vært utført biotester med finknust materiale fra brukte ovnsbunner og slam fra gassvaskeanlegg (BJERK et al. 1970, 1971a, 1971b), hvor det er rapportert hvilke konsentrasjoner som gir en akutt toksisk virkning på fisk, samt hemning av byssustrådvæksten hos O-skjell.

På bakgrunn av disse resultatene ble det satt i gang et analyseprosjekt for å undersøke mulighetene for tilstedeværelse av fluorerte hydrokarboner. Under forbrenningen av elektrodene er det høy temperatur og rikelig tilgang på fluor, og en vet at det dannes tetrafluorometan.

Havforskningsinstituttet påtok seg å gjøre forundersøkelser av dette problemet.

Det ble ikke påvist organiske fluor-forbindelser, men det var tydelig ut fra tynnskikt kromatografiske undersøkelser at andre forbindelser fra elektrode-materialet var tilstede i slammet.

Under arbeid med isolering av de forskjellige organiske komponenter som kunne ekstraheres fra råmaterialet for fremstilling av elektroder, kom det frem ca. 20 forskjellige komponenter som kunne skilles gaskromatografisk, mens tynnskikt kromatografi også viser flere høyere kokende komponenter. De organiske forbindelsene er vesentlig polycykliske aromatiske hydrokarboner (PAH).

En nøyere kvalitativ undersøkelse av disse forbindelser ble derfor satt i gang ved hjelp av kombinasjonen gaskromatografi massespektrometer. Etter at metodikken var klarlagt, ble det i mai 1972 samlet

inn marine organismer, sedimenter og sjøvann i umiddelbar nærhet av slamutslippet. Det ble samlet 24 forskjellige arter benthos organismer ved hjelp av froskemann. Dessuten ble det tatt vannprøver og sedimenter fra bunnen. I tillegg ble det i juni 1972 tatt prøver av bunnsedimenter fra forskjellige lokaliteter i Sørfjorden ved Odda, der det også er aluminiumproduksjon.

## ANALYSE METODIKK

### a. Isolering

De tørre prøvene, finknust materiale fra elektroder, gamle ovnsbunner o.l. ble ekstrahert ca. 4 timer i Soxlet apparatur, ekstraksjonsmiddel kloroform.

Vannprøvene ble ekstrahert med 3 x 20 ml kloroform.

Slamprøvene ble dekantert, tørket v/90°C og ekstrahert.

De biologiske prøvene ble tørket v/90°C, oppkuttet og ekstrahert.

Kloroformekstraktene ble tørket over vannfri natriumsulfat og inndampet under redusert trykk.

### b. Separering

Separeringen ble foretatt gasskromatografisk på en SCOT kolonne pakket med polyphenylether, OS-138.

Betingelser:	Inj. temp.:	240°C
	Kolonne temp.:	150-240°C
	Prog. med	2°/min.
	Bæregass:	ca. 1.5 ml He/min.

c. Dokumentering

Påvisning av polycykliske aromatiske hydrokarboner ble gjort ved hjelp av tynnskiktskromatografi.

Tynnskiktsplatene var ferdig coated med Kiselgel G og kjørt i 2 systemer.

System I : Hexan

System II : Benzen : Pentan : Eddiksyre

50            30            2

De fleste polycykliske aromatiske hydrokarboner fluoriserer i UV-lys og små mengder kan detekteres.

d. Identifisering

Identifiseringen ble foretatt ved hjelp av massespektrometer direkte koblet til gasskromatograf.

APPARATUR

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 100 ft. x 0,5 mm ID  
Polyphenylether OS - 138

Temp. program:    150° - 240°C, 2°C/min.

Injeksjonsport:    240°C

Carrier gas:        Helium 1,5 ml/min. gjennom kolonne

Sample split:      1 : 20

Kjernebor:        Beskrevet av MOORE og NEIL (1930)  
ID 18 mm lengde 660 mm.

Materiale fra Årdal, Sognefjorden

Råstoffer: Anthracen-olje, antrasitt, koksgrus, petrolkoks og bek som benyttes til fremstilling av elektrodemateriale.

Biprodukt: Lurgitjære, et biprodukt fra elektrode-"brenningen".

Avfallstoffer: Finknust materiale fra anoderester og gamle ovnsbunner. Slam fra røkgassvaske-anlegg i Øvre Årdal. Avløpsvann fra Årdalstangen.

Prøver fra fjorden:

Prøver av vann, sedimenter og marine organismer fra området nye "tippen" v/hundshammaren til Storeskredet. Referanse, vannprøve fra Midtfjords v/Nærøyfjorden.

ÅSV - 2 "Slam-lag" fra overflaten ca. 90-100 meter fra land over slam utløpsrør.

ÅSV - 3 Vannprøve, sjøstjerne og O-skjell tatt ved Storeskredet.

ÅSV - 4 50 meter utenfor nye "tippen", O-skjell prøver.

ÅSV - 5 Ved den nye "tippen", prøver av fjordsediment, sjøstjerne og pyntekrabbe.

ÅSV - 6 Skumlag på overflaten.

Marine organismer fra lokalitetene ÅSV - 3, 4 og 5 er samlet inn og artsbestemt.

Materiale fra Sørfjorden, Hardanger.

Sediment-prøver: Sediment-kjerner fra 5 forskjellige lokaliteter fra Odda i sør til Utne i nord.

Oversikt over marine organismer som ble funnet i det undersøkte området i Sognefjorden.

O-skjell, *Modiolus modiolus*, over 15-20 år.

Skjell, *Hiatella arctica*.

Eremittkreps, *Eupagurus pubescens*.

Musling, *Monia petelliformis*.

Vanlig sjøstjerne, *Asterias rubens*.

Strandsnegl, *Littorina* sp. (tom).

Sjøpinnsvin, *Echnius esculentus*.

Sjøpinnsvin, *Strongylocentrotus droebachiensis*.

Alge, *Fucus serratus*.

Trollkrabbe, *Lithodes maja*.

Pyntekrabbe, *Hyas coarctatus*.

Rur, *Balanus balanoides*.

Skall-lus, *Ichnochiton albus*.

Mosdyr, *Cribrilina punctata*.

" *Callopora lineata*.

" *Cibrillina annulata*

" *Stomatopora diastoporides*.

" *Escharella ventricosa*.

" *Tubulipora* sp.

" *Electra catenularia*.

Rørorm, *Spirorbis* sp.

" *Hydroides norvegicus*.

" *Pomatoceros triqueter*.

Sekkedyr, *Corella parallellogramma*.

Resultater og diskusjon.

Resultatet av de kjemiske undersøkelsene, som omfatter både tynnskiktkromatografiske, gasskromatografiske og massespektro-



metriske analyser, er overveiende presentert i Tabell I til V, og viser tilstedeværelse og mengder av polycycliske aromatiske hydrokarboner.

Fig. 1 er tatt med for å vise anthracenoljens "mønster" og Fig. 2 og 3 for å vise likheten mellom anthracenoljen og ekstrakt fra fjordsediment og pyntekrabbe.

Fig. 4 viser tynnskikt kromatogram av O-skjell og sjøstjerner, samt referanseprøver fra akvariet i Bergen. Kromatogrammet dokumenterer at marine organismer fra det undersøkte området inneholder de samme anthracenolje-komponenter som finnes i råstoff og avfalls-stoffer fra bedriften.

Fig. 5 viser tynnskikt kromatogram av ekstrakt fra 1 liters vannprøver fra det undersøkte området, avløpsvann fra bedriften og referanseprøve fra en nabofjord. Kromatogrammet dokumenterer at vannet i det undersøkte området også inneholder anthracenolje-komponenter i små mengder.

Tabell II gir en oversikt over identifiserte polycycliske aromatiske hydrokarboner i slam, gamle bunner, antrasitt, anoderester, koksgrus, lurgitjære, fjordsediment og pyntekrabbe.

Det framgår at fjordsedimentet og pyntekrabben inneholder flere komponenter fra anthracenolje enn de som er funnet i slam fra røkgassvaskeanlegg. Disse komponentene må tilskrives utspyling av koksslam og avløpsvann fra gassvaskeanlegg fra anodemassefabrikk.

Kvantitativ bestemmelse av komponentene phenathren + anthracen, fluoranthen og pyren, hovedkomponentene, er foretatt i slam fra røkgassvaskeanlegg og fjordsediment fra bedriftens umiddelbare nærhet (Tabell III og IV) og viser ubetydelig nedbrytning.

Dersom vi går ut fra en slammengde på 10 000 tonn pr. år med 20% tørrstoff, vil det ifølge tabell II, bli ca. 20 tonn ekstraher-

bart organisk materiale. Av dette vil pyren utgjøre ca. 450 kg, fluoranthen ca. 500 kg og anthracen + phenanthren ca. 500 kg pr. år.

Undersøkelser er også foretatt i Sørfjorden i Hardanger. De øvre 10 cm av sedimentkjerner fra 5 lokaliteter er analysert. Tabell V viser konsentrasjonen i mg/kg sediment (våtvekt) av phenanthren + anthracen, fluoranthen og pyren. Resultatet av denne orienterende undersøkelsen indikerer at disse avfallstoffene kan transporteres over store avstander (Fig. 6).

En lignende utbredelse av polycykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) må vi vente å finne i alle områder hvor det produseres og/eller benyttes Søderberg elektroder.

De polycykliske aromatiske hydrokarboner er funnet i vulkanske områder og i forbindelse med oljeraffinerier (WIDMARK, GARRETT and PALMORK 1972). Opptak av PAH i marine organismer fra oljeforurensete områder har vært undersøkt av bl.a. CAHNMANN og KURATSUNE (1957). De isolerte og bestemte mengder av benzo(a)pyren og andre polycykliske forbindelser (totalt nivå ca. 200 ppb) i østers. SACCINI - CICALTELLI (1965) observerte at en annelide (Tubifex) plassert i benzo(a)pyren forurenset miljø tok opp 88,2 ppm og selv etter lang tid i rent miljø hadde et innhold på 0,35 ppm.

Interessen omkring de polycykliske aromatiske hydrokarboner har tildels vært konsentrert om deres tilstedeværelse i matvarer (HOWARD and FAZIO 1969), fordi noen av disse forbindelsene, f.eks. pyren og benzo(a)pyren antas å ha carcinogen effekt (STECHEER, WINDHOLZ and LEAHY 1968).

Det foreligger en rekke arbeider (DIPALO, DONOVAN and NELSON 1971, MANNERING 1971, BENEDICT, GIELEN and NEBERT 1972) som beskriver den fysiologiske virkningen polycykliske aromatiske hydrokarboner har på organismer.

De marine organismer fra det undersøkte området så ut til å være i god form. O-skjell alder 20 år, ble sammenlignet med O-skjell fra akvariet i Bergen. Det var ingen synlig forskjell å observere, kjøttet så friskt ut. Mer detaljert sammenligning av organer og vev i organismer fra undersøkelsesområdet og referansene er ikke foretatt. De marine organismer representerer en typisk havbunns fauna. Hvorvidt forurensningskomponentene har forårsaket noen selektivtivering av biotopen må undersøkes systematisk.

### Konklusjon

Denne orienterende undersøkelsen viser noen av de organiske komponenter av aromatisk karakter som tilføres en biotop i umiddelbar nærhet av aluminiumsindustri. Annen industri som benytter Søderberg-elektroder, f.eks. ferrolegerings-, jernverks- og kalsiumcarbide-industri, vil sannsynligvis gi opphav til lignende forurensning. Samme forurensning må også regnes med i forbindelse med raffinering av råolje, som også inneholder polycykliske hydrokarboner, og i forbindelse med petrokjemisk industri. Det er derfor naturlig at videre undersøkelser av dette problemkompleks må utføres, og at det må omfatte undersøkelser av avløpsvann, avfallsprodukter og biologi i forbindelse med slik industri.

REFERANSER

NESTAAS, I. og WIIG, P.O. 1970. Utlutning av ovnsbunner. Rapport fra SINTEF, Norges Tekniske Høgskole, Trondheim, juni 1970 : 0-10 + 12 bilag. (Stens.)

GADE, H.G., MOLVÆR, J., HERMANSEN, H. og FJELDSTAD, N.P. 1971. Vannutveksling og vannforying i Sognefjorden. En vurdering av fortynning og transport av utlutnings-produkter fra ovnsbunner. Rapport fra Geofysisk Institutt, Universitetet i Bergen, mars 1971 : 0-41. (Stens.)

BJERK, Ø., CHRISTOPHERSEN, C.G. og LANGE, R. 1970. Akutt toxisitet av bunnkull på trepigget stingsild, *Gasterosteus aculeatus* L. Delrapport nr. 1, Instituttet for marin biologi, avd. A & C, Universitetet i Oslo, desember 1970 : 0-26. (Stens.)

BJERK, Ø., CHRISTOPHERSEN, C.G., NILSEN, G.B. og LANGE, R. 1971 a. Virkninger av bunnkull på primærproduksjon, torsk, strandkrabber, tanglopper og O-skjell. Delrapport nr. 2. Rapport nr. 4, Institutt for marin biologi, avd. A&C, Universitetet i Oslo, mai 1971 : 0-27. (Stens.)

BJERK, Ø., CHRISTOPHERSEN, C.G., NILSEN, G.B. og LANGE, R. 1971 b. Akutte virkninger av slamavskrap på primærproduksjon, torsk og O-skjell. Delrapport nr. 3. Rapport nr. 5. Institutt for marin biologi, avd. A & C, Universitetet i Oslo, juni 1971 : 0-18. (Stens.)

MOORE, H.B. and NEIL, R.G. 1930. An instrument for sampling marine muds. J.mar.biol.Ass. U.K. XVI : 589-594.

WIDMARK, G.G., GARRETT, G.D. and PALMORK, K.H. 1972. Organic chemicals. Pp 59-80 in A guide to marine pollution, compiled by Goldberg, E.D. Gordon and Breach Science Publishers Inc., New York.

CHANMANN, H. J. and KURATSUNE, M. 1957. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters collected in polluted water. Analyt. Chem. 29 : 1312.

SACCINI-CICATELLI, M. 1965. Studio dei fenomeni de accumulo del benzo 3-4 pirene nell' organismo de tubifex. Boll. Pesca. Piscic. Idrobiol. 20 : 245-250.

HOWARD, J. W. and FAZIO, T. 1969. A review of polucyclic aromatic hydrocarbons in foods. J. agric. Fd Chem. 17 : 527-531.

STECHER, P. G., WINDHOLZ, M. and LEAHY, D. S. 1968. The Merck index. Eight edition. Merck & Co., Inc. Rahway, N. J., USA.

DIPALO, J. A., DONOVAN, P. J and NELSON, R. L. 1971. In vitro transformation of hamster cells by polycyclic hydrocarbons. Factors influencing the number of cells transformed. Nature, New Biol. Lond., 230 : 240-242.

MANNERING, G. J. 1971. Properties of cytochrome P-450 as affected by environmental factors. Qualitative changes due to administration of polycyclic hydrocarbons. Metabolism. 20 : 228-245.

BENEDICT, W. F., GIELEN, J. E. and NEBERT, D. W. 1972. Polycyclic hydrocarbon-produced toxicity, transformation, and chromosomal aberrations as a function of aryl hydrocarbon hydroxylase activity in cell cultures. Int. J. Cancer. 9 : 435-451.

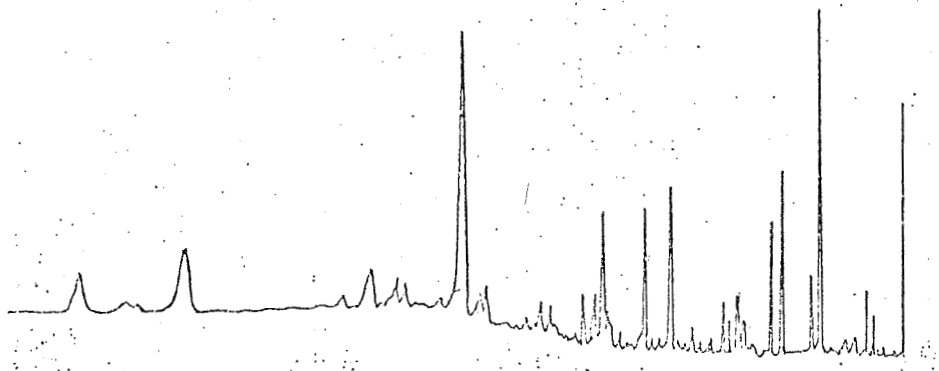


Fig. 1.

Gasskromatogram av  
Anthracenolje.

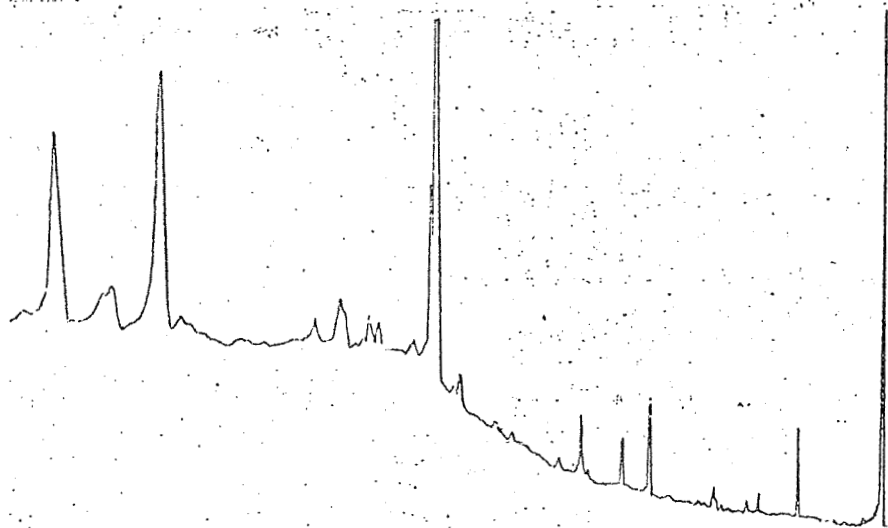


Fig. 2.

Gasskromatogram av  
kloroform-ekstrakt  
fra bunnsediment.

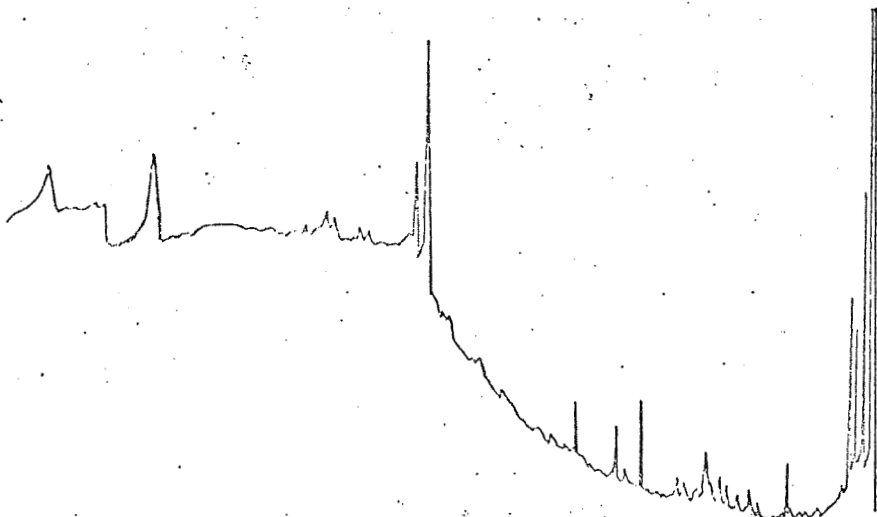


Fig. 3.

Gasskromatogram av  
kloroform-ekstrakt  
fra pyntekrabbe  
(*Hyas coarctatus*).

Fig. 4.

Tynnskiktskromatogram av kloroform-  
ekstrakt fra marine organismer.

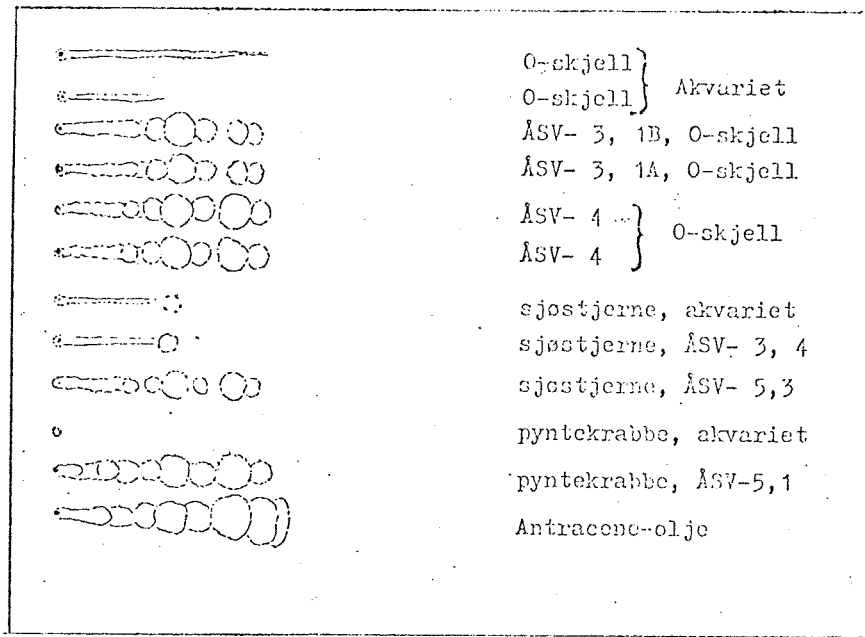
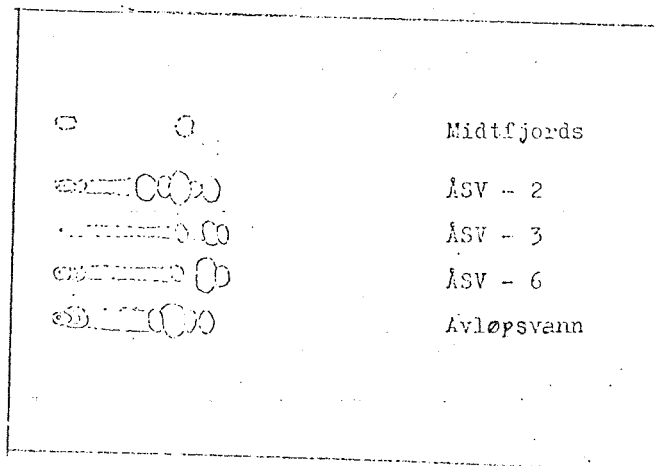


Fig. 5.

Tynnskiktskromatogram av kloroform-  
ekstrakt fra sjøvannsprøver og  
avløpsvann.



Tabell I.

Identifiserte polycycliske aromatiske hydrokarboner i anthracenolje.

Polycycliske aromatiske hydrokarboner	Koke punkt °C	Molekyl vekt	Sum formel	Struktur formel
Inden	182	116	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	
Naphtalen	218	128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	
β-methylnaphtalen	241	142	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	
Isoquinolin	243	129	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	
α-methylnaphtalen	245	142	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	
Biphenyl	256	154	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	
Dimethylnaphtalen	268	156	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	} isomere
"	"	"	"	
"	"	"	"	
Acenaphten	279	154	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	
Dibenzofuran	287	154	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	
Fluoren	293	166	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	
Phenanthren	340	178	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	
Anthracen	340	178	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	
Methylphenanthren	150 <sup>6</sup>	192	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	} isomere
"	"	"	"	
"	"	"	"	
Carbazol	355	167	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N	
Fluoranthen	375	167	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	
Pyren	393	202	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	



Tabell II. Oversikt over polycykliske aromatiske hydrokarboner som er identifisert i det analyserte materialet.

Polycykliske aromatiske hydrokarboner	Antracen olje	Slam	Gamle bunner	Antra-sitt	Anode-rester	Koks-grus	Lurgi-tjære	Fjord-sediment	Pynte-krabbe
Inden	+								
Naphtalen	+		+	+	+	+		+	+
$\beta$ -methylnaphtalen	+		+	+	+	+		+	+
Isoquinolin	+								
$\alpha$ -methylnaphtalen	+		+	+	+	+		+	+
Biphenyl	+		+	+	+	+		+	+
Dimethylnaphtalen	+					+			
"	+					+			
"	+					+			
Acenaphten	+		+	+	+	+		+	+
Dibenzofuran	+		+	+	+	+	+	+	+
Fluoren	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Phenanthren	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Anthracen	+	+	+	+		+	+	+	+
Methylphenanthren	+	+				+	+	+	+
"	+	+				+	+	+	+
"	+	+				+	+	+	+
Carbazol	+	+					+	+	+
Fluoranthren	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Pyren	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ekstraherbart organisk stoff i %	-	1,0	<0,01	0,03	0,02	0,15	-	4,0	-

Tabell III.

%-vis sammensetning av noen polycycliske aromatiske hydrokarboner i ekstraherbart materiale fra røkgassvaskeslam og fjordsediment.

Undersøkte komponenter	% -vis sammensetning i ekstrakt fra:	
	ÅSV - slam	Fjordsediment
Naphtalen	-	0,03
Anthracen + Phenanthren	2,4	1,4
Fluoranthren	2,5	1,7
Pyren	2,2	1,3

Tabell IV.

Konsentrasjonen av noen polycycliske aromatiske hydrokarboner i mg/kg tørrvekt av røkgassvaskeslam og fjordsediment.

Undersøkte komponenter	mg/kg tørrvekt	
	Slam	Fjordsediment
Anthracen + Phenanthren	240	560
Fluoranthren	250	680
Pyren	220	520

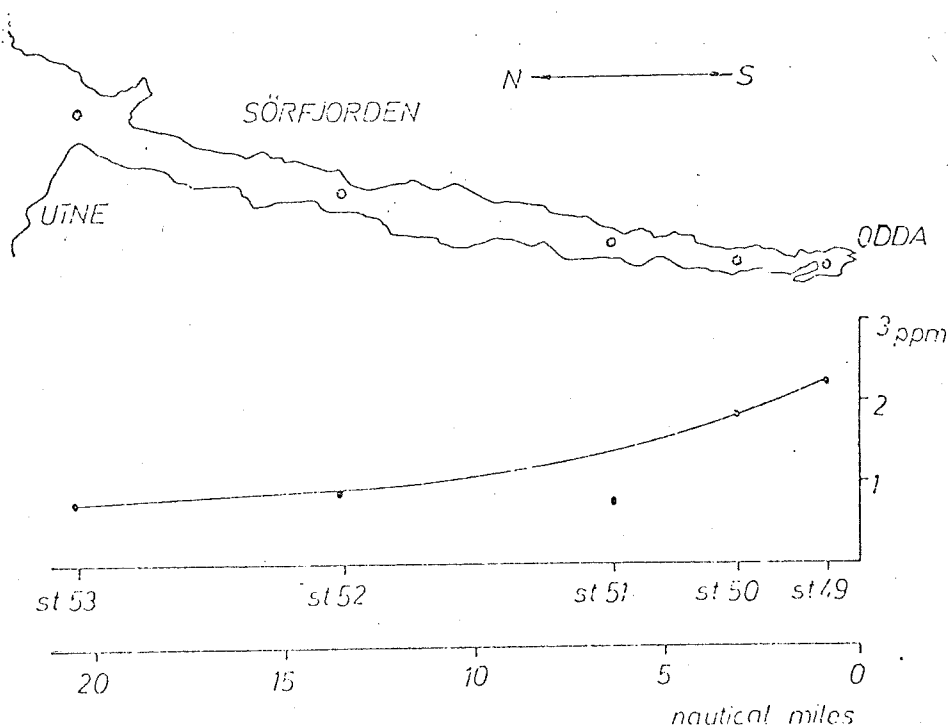
Tabell V.

Konsentrasjonen av noen polycycliske aromatiske hydrokarboner i mg/kg våtvekt av sediment-kjerner fra 5 lokaliteter i Sørfjorden med økende avstand fra bedriftene i Odda.

Undersøkte komponenter	mg/kg fjordsediment (våt vekt)				
	St. 49	St. 50	St. 51	St. 52	St. 53
Anthracen + Phenanthrene	1,4	0,79	0,63	0,76	0,66
Fluoranthene	0,4	0,64	0,08	0,11	0,06
Pyrene	0,5	0,50	0,05	0,06	0,06
$\Sigma$ ppm	2,3	1,9	0,8	0,9	0,8

Fig. 6.

Kart over Sørfjorden med stasjonsangivelse og gradient av de analyserte polycycliske aromatiske hydrokarboner i sediment-kjernene.



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.