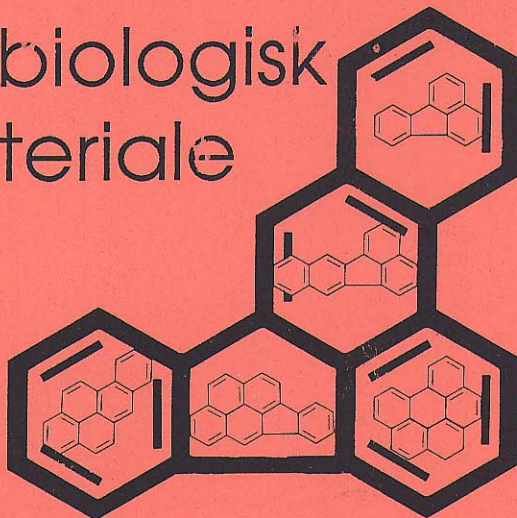


O-90133

Metoder for
prøvetaking og analyse av
polyaromatiske hydrokarboner
(PAH) i vann, sedimenter
og biologisk
materiale



NIVA – RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Hovedkontor

Postboks 69, Korsvoll
0808 Oslo 8
Telefon (02) 23 52 80
Telefax (02) 39 41 89

Sørlandsavdelingen

Televeien 1
4890 Grimstad
Telefon (041) 43 033
Telefax (041) 43 033

Østlandsavdelingen

Rute 866
2312 Ottestad
Telefon (065) 76 752
Telefax (065) 78 402

Vestlandsavdelingen

Breiviken 5
5035 Bergen-Sandviken
Telefon (05) 95 17 00
Telefax (05) 25 78 90

Prosjektnr.:

0-90133

Undernummer:

Løpenummer:

2566

Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel:	Dato:
Metoder for prøvetaking og analyse av polyaromatiske hydrokarboner (PAH) i vann, sedimenter og biologisk materiale.	06.06.1991
Forfatter (e):	Prosjektnummer:
Einar Magne Brevik	0-90133
	Faggruppe:
	Analyse
	Geografisk område:
	Oslo
	Antall sider (inkl. bilag):

Oppdragsgiver:	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
Statens forurensningstilsyn SFT	G. Sorte

Ekstrakt: Selv om PAH-komponenter i lang tid har vært et sentralt tema i miljøforurensningsdebatten, finnes det sparsomt med data spesielt for PAH-nivåer i fisk. Dette kan gjenspeile manglende kunnskap når det gjelder prøvetaking og analysemetodikk for PAH i vann, sedimenter og biologisk materiale. Rapporten omtaler eksisterende prøvetakings- og analyseteknikker samt diskuterer ulike problemstillinger relatert til PAH-kartlegging for til slutt å komme med forslag til tiltak for å høyne analysekvaliteten. For å oppnå dette settes det klare krav til målrettet prøvetakingsstrategi, kvalitetssikring av analysene og behov for uttesting av analysemetodikk, samt nødvendigheten av å relatere PAH-nivåer til hjelpeparametre, som f.eks. totalt karboninnhold.

4 emneord, norske:

1. PAH
2. Analysemetoder
3. Prøvetaking
4. Oversikt

4 emneord, engelske:

1. PAH
2. Analytical Methods
3. Sampling
4. Review

Prosjektleder:

Einar M. Brevik

Einar M. Brevik

For administrasjonen:

Rainer G. Lichtenthaler

Rainer G. Lichtenthaler

ISBN 82-577-1894-7

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

METODER FOR PRØVETAKING OG ANALYSE

AV

POLYAROMATISKE HYDROKARBONER (PAH)

I

VANN, SEDIMENTER OG BIOLOGISK MATERIALE

0 - 90133

Prosjektleder: Einar Magne Brevik
Medarbeider : Rainer G. Lichtenthaler

1. INNLEDNING.

Polyaromatiske hydrokarboner (PAH) har både naturlig og antropogen opprinnelse, med sistnevnte som den antatt langt viktigste.

Primært tilføres PAH miljøet fra ulike former for ufullstendig forbrenning av organisk materiale. Typiske kilder er bl.a. bileksos, sigarettøyk og avgass fra forbrenning av petroleumsprodukter. I tillegg kommer utslipp fra til industrielle elektrolyseprosesser hvor karbonelektroder benyttes.

I Norge spiller avløp fra gass-vaskeanlegg ved smelteverk en viktig rolle for PAH-kontaminering av lokale resipienter. For vurdering av ulike kilders relative betydning vises til oversikter av NRC/Canada (1983), Neff (1985), Eisler (1987) og Knutzen (1989).

PAH er ringformede molekyler som kun er bygget opp av karbon og hydrogen. Komponentgruppen blir også kalt PNA : polynukleære aromatiske hydrokarboner. Orientering om molekylstruktur og nomenklatur med en rekke referanser er bl.a. gitt av Knutzen (1989). PAH omfatter komponentgruppen bestående av minst tre benzenringer, men ofte regnes naftalen og andre bisykliske forbindelser med i sum-PAH.

De krystallinske PAH-forbindelsene er karakterisert ved høyt smelte- og kokepunkt, lavt damptrykk og liten vannløselighet. Generelt avtar damptrykket og vannløseligheten med økende molekylvekt. I tillegg er lineære molekyler mindre vannløselig enn de vinklede. Løseligheten øker med vanntemperaturen og vannets innhold av humusstoffer, noe som indikerer adsorpsjon mellom PAH og humus. Denne effekten har vist seg å ha betydning både for ekstraksjonseffektiviteten av PAH fra vann og for biotilgjengelighet og derved også giftighet av PAH. (Knutzen, 1989, Berglind & Gjessing, 1980).

Generelt fører de nevnte fysikalsk/kjemiske egenskaper, spesielt for PAH-komponenter bestående av fire eller flere ringer, til at PAH hovedsakelig adsorberes til partikler og i liten grad foreligger i fri form. Videre kan den lipofile karakter føre til akkumulering i ulike organismer. PAH-forbindelser har vist seg å være bestandige i sedimenter mens de brytes ned relativt hurtig når de utsettes for lys.

Kjennskap til PAH-komponentenes fysikalsk/kjemiske egenskaper og komplekse vannkjemi er en forutsetning for å forstå den kompleksitet temaet representativ prøvetaking og kvantitativ analyse av vann, sedimenter og biologisk materiale innebærer for denne komponentgruppen.

I det følgende vil det bli gitt en oversikt over status for prøvetaking, konservering og kjemisk analysemetodikk for PAH i de nevnte prøvetyper. Videre har en lagt vekt på å belyse de ulike problemer som kan oppstå i forbindelse med kartlegging av PAH-nivåer for til slutt å skissere forslag som kan gi mere representative data for PAH-nivåer i industriutslipp i et gitt økosystem.

2. STATUS

I det følgende vil det bli gitt en oversikt over ulike metoder som benyttes for å kartlegge nivået av PAH-komponenter i prøver av vann, sedimenter og biologisk materiale.

2.1. Vannprøver

Det finnes en rikholdig litteratur som omhandler emnet representativ prøvetaking samt oppbevaring og analyse av organiske mikroforurensninger som PAH i vannprøver (EPA-1979, ISO-1989, IMP-1990).

Generelt bør all prøvetaking være representativ for at en skal kunne slutte noe om påvirkning/belastning av miljøet.

For at en tilfredsstillende vannanalyse skal utføres må følgende trinn være oppfylt så godt som mulig:

- Prøveholdere/utstyr klargjøres forskriftsmessig.
- Prøvetakingen bør være mest mulig representativ.
- Konservering/behandling av prøven gjøres etter gitte retningslinjer.
- Prøven analyseres ifølge prosedyrer og med godkjent apparatur.

En mest mulig detaljert feltrapport bør følge prøvene. Særlig viktig er dette når spesielle forhold har vært tilstede, slik at dataene kan tolkes på best mulig måte. (Holtan et al., 1980).

2.1.1. Prøvetaking.

Dette tema er omfattende og kan deles i følgende avsnitt:

2.1.1.1. Prøveholdere.

- Mørke glassflasker bør benyttes siden PAH-forbindelser brytes ned ved påvirkningen av lys (kan også dekkes med Al.folie).

- Flaskene må ha teflonkorker (evt. Al.folie mot prøven), og skal fylles helt for å unngå fritt volum.
- De skal ikke skylles i felt pga. adsorpsjon til overflater.

2.1.1.2. Befaring.

Av generelle forholdsregler nevnes:

- Forundersøkelse med befaring bør utføres for å avdekke inhomogene prøvetakingsforhold.
- Generelt må en være oppmerksom på at en vannstrøm er inhomogen og at tyngre partikler felles.
- Videre bør en unngå overflatesjikt (organisk materiale) og skumdannelse.
- Prøvesteder med maksimal turbulens velges og prøver tas ved 60% av strømdybden (tar da ikke hensyn til sedimentering og flytende "partikulært" materiale). (Newburn, 1988, Harris og Keffer, 1974).

2.1.1.3. Metodikk (hovedprinsipper).

- Når utslippene er homogene kan det være tilstrekkelig å ta stikkprøver.
- Ved beregning av stofftransport bør det tas mengdeproporsjonale prøver (NS 4730).
- Kontinuerlig prøvetaking kan utføres ved bruk av bl.a. automatiske prøvetakere. Disse kan programmeres til både å ta enkeltprøver innen gitte tidsrom, og eventuelt slå prøver sammen i større beholdere.
- Angående metodikk for vannføringsmålinger og bruk av målerenner for å øke målenøyaktigheten, vises til Mosevoll og Wedum (1985).

2.1.1.4. Utstyrsbeskrivelse.

- EPA fant ingen signifikant forskjell mellom vanndata innsamlet ved bruk av vakuum prøvetakere og prøvetakere som benytter peristaltiske pumper.
- Ved bruk av peristaltiske pumper må kun teflon og glass benyttes. Slangene til selve pumpa er av spesiell kvalitet silicongummi.
- Prøvetakere med mulighet for nedkjøling av prøveflaskene (4^o C) anbefales.
- Inntakstrømmen bør være 1.5 - 3 ft/min. I praksis bør inntakstrømmen være like stor som vannhastigheten. (Shelly og Kirkpatrick, 1976).

2.1.2. Oppbevaring og transport.

- Alle prøver må oppbevares kjølig (4^o C) og mørkt.
- Bedding et.al. (1988) anbefaler konservering med formaldehyd for at spesielt ikke lav-molekylære PAH-komponenter skal gå tapt. De fant at konserverte prøver ga reproducerbare PAH-resultater etter 56 døgns lagring ved 15^o C. Alternativt anbefales nedkjøling (+ 4^o C) og rask forsendelse til laboratoriet hvor prøven ekstraheres raskest mulig (helst innen 24 timer).
- Generelt settes det strenge krav til hvor lang tid prøven kan lagres før den bearbeides. I følge Code of federal regulations, (40 CFR 264) skal prøver ekstraheres innen 7 døgn etter prøvetaking og ekstraktet skal analyseres innen 40 dager etter ekstraksjon.

2.1.3. Analyse.

Den instrumentelle analysedelen vil ikke bli behandlet i detalj; det vises til f.eks. EPA-metode 610, (1982).

En hyppig benyttet opparbeidingsmetode går i korthet ut på:

- a) Ekstraksjon med sykloheksan
- b) Rensing med væske/væske fordeling (sykloheksan/DMF/vann)
- c) Rensing ved bruk av kolonne kromatografi

Kvantifisering av PAH-komponenter ved bruk av ulike gaskromatografiske teknikker er ikke problemfritt. Internasjonale ringtester utføres med jevne mellomrom for å forbedre analysekvaliteten. Bedding et al. (1988a,b) fant at manglende kalibrering av selve analyseutstyret utgjorde en betydelig del av analyseunøyaktigheten.

2.2. Sedimenter

Naturlige og antropogene kontaminanter, både i løsning og bundet til partikler, tilføres kontinuerlig det marine miljø. Analyser av marine sedimenter er verdifullt i kartleggingsøyemed og fordi sedimenter er både mat- og kontamineringskilde for marine organismer. Videre oppkonsentreres forurensning over tid i sedimentene og vil være en stasjonær prøvematriks relativt til vann og biota. Sedimenter utgjør således en nyttig matriks for kartlegging av gradienter både avstandsmessig i forhold til et punktutslipp, og over tid (dybdeprofiler).

Angående opptak av PAH fra sedimenter har det vist seg vanskelig å anslå hvilket potensiale og grad av biotilgjengelighet de ulike PAH-

komponenter representerer for akvatiske organismer. (Knutzen 1989).

2.2.1. Prøvetaking.

Anbefalte retningslinjer for prøvetaking og analyse er gitt av JMP (1990). Retningslinjene er gitt ut fra følgende målformuleringer:

- Kontroll av nåværende nivå av forurensning.
- Påvise redusert marin forurensning.

Detaljerte prosedyreforslag finnes i Annex 6, JMP 9/151/1. Kort kan nevnes noen av de minimumskrav som settes til prøvetakingsprosedyren:

- Finfraksjonen analyseres, (partikler < 63 μ) og prosentdel finfraksjon av hele prøven beregnes.
- Skal dataene benyttes til kartleggingsformål, beregnes totalnivået av den aktuelle komponentgruppe.
- Informasjon om prøvetakingsområde innhentes og akkumulasjonsbunn velges. Parametre som depositions hastighet, salinitet og oksiske/anoksiske forhold bestemmes.
- Ved kjerneprøvetaking skal prøvedybde fra sedimentoverflaten angis.
- Karboninnhold skal bestemmes.
- Visuell beskrivelse av prøven skal utføres.

Ulike prøvetakere benyttes til forskjellige formål. Generelt kan nevnes:

- Kjerneprøvetakere benyttes spesielt til "historiske" undersøkelser. Metoden forutsetter faste sedimenter.
- Kjerneprøvetakere anbefales under forutsetning av at hele prøven tas slik at ikke finfraksjonen unnslipper når prøven hentes opp. Finfraksjonsdelen er spesielt viktig for studie av lipofile organiske komponenter.
- Bruk av grab-prøvetaker kan gi informasjon om nivået i øvre sedimentlag og kan avdekke det nåværende kontamineringsnivå. En forutsetning er at prøvetakeren er konstruert slik at finfordelt

materiale ikke går tapt. (JMP-1990).

2.2.2. Oppbevaring og transport.

Detaljerte retningslinjer for behandling av sedimentprøver for kjemisk analyse er bl.a. gitt av JMP-1990.

Noen generelle punkter kan nevnes:

- Emballasje: Bruk glassflasker med teflonkroker. Alt utstyr skal rengjøres etter detaljerte vaske- og renseprosedyrer.
- I delprøver skal fysikalske parametre som f.eks. kornstørrelsesfordeling bestemmes umiddelbart etter prøvetaking. Prøvene lagres kaldt/fryses.
- Kornfordelingsanalyse : Prøven deles i partikler større/mindre enn 63 μ . Prosentdel mindre enn 63 μ bestemmes.
- Alle prøver til kjemisk analyse fryses/ frysetørres og analyseres raskest mulig etter prøvetaking.
- Til analyse av organiske komponenter anbefales våte prøver. Vanninnhold bestemmes i en parallell prøve.

2.2.3. Analyseprosedyre.

Det vises til generelle retningslinjer gitt av JMP(1990), EPA(1982) og Onuska(1989).

I nevnte utredning anbefales ulike ekstraksjons-, opprensings- og analysemetodikker hvor bruk av gass- og væskechromatografi inngår. Det presiseres at elementært svovel må fjernes fra sedimentprøvene før analyse pga. interferens med de benyttede GC-teknikker. I stedet for ulike væske/væskeekstraksjonsteknikker, benyttes gelchromatografi i økende grad til separasjon/fjerning av lipider fra prøvematriksen.

2.3. Biologisk materiale.

Med tanke på den interesse som det har vært for PAH-gruppen finnes det få data for PAH-nivåer i fisk. Det eksisterer heller ikke noe standard referansemateriale for PAH i fisk. Av denne grunn er det vanskelig å vurdere ulike analyseprosedyrer, noe som igjen fører til usikkerhet i tolkingen av eksisterende tallmateriale.

2.3.1. Prøvetaking

Retningslinjer for kartlegging biota, herunder prøvetakingsstrategi, er gitt av JMP (1990). Det presiseres her at ulike målsettinger er avgjørende for den prøvestrategi som velges. Følgende målsettinger er nevnt:

- Studere effekter på human helse og marint miljø.
- Kartlegging av eksisterende nivåer.
- Måle effekter av tiltak for å redusere utslipp til marint miljø.

Avhengig av målsetting beskriver JMP ulike prøvetakingsstrategier. Variable som art og antall fisk (rund, flat), krepsdyr og skjell, samt informasjon om størrelse, vekt, kjønn, alderssammensetning og individuelle-/kontra samleprøver velges utfra den målsetting kartleggingsprogrammet har.

For eksempel kan nevnes:

- For å måle effekter av tiltak, kreves den mest utførlige datainn-samling av de tre nevnte målsettinger. Bl.a. kreves da analyse av individuelle prøver av et nærmere spesifisert antall fisk (25 stk.) og skjell (50 stk.). Det vises til JMP-rapporten for nærmere informasjon om prøvestrategi.

2.3.2. Oppbevaring/transport.

Retningslinjer for lagring og behandling av biologiske prøver er gitt av forskjellige forfattere. Her nevnes noen eksempler på prøvebehandling etter JMP (1990) og ICES (1983-1990).

Fisk : Fryses så raskt som mulig. Lengde og vekt bestemmes før frysing.

- Oppbevares ved -20° C
- Andre råd for arkivering og lagringsrutiner er gitt av JMP 7/Info 1.

Musling : Holdes i live i "rent" sjøvann i 12-24 timer for å få skilt ut pseudo-fæses.

- Lengden måles (uansett orientering)
- Væskeinnholdet i skjellet fjernes ved å åpne skjellet og plassere det 5 min. i trakt.
- Analyseres individuelt eller som samleprøve avhengig av målsetting.

Reker : Kokes i sjøvann i 10 min. etter prøvetaking, renses og homogeniseres før lagring eller analyse.

Parametre : Våtvekt av prøveuttak angis, samt alder, kjønn, størrelse og vekt av individuelle prøver. Videre er ulike forslag til erstatninger for førstevalg gitt dersom en art ikke kan fanges i tilstrekkelig antall.

2.3.3. Analyseprosedyre.

En detaljert kvantitativ analyseprosedyre for PAH-komponenter i avløpsvann er gitt av EPA (Metode 610). Prosedyren omfatter 16 PAH-komponenter som alle er blitt påvist i industriutslipp.

- Metoden beskriver bruk av høytrykksvæske-kromatografiske (HPLC) og gasskromatografiske (GC)-teknikker. Metoden benyttet pakkede gasskromatografikolonner som ga noe dårlig separasjon for de valgte PAH-komponenter. Bruk av HPLC og høyt oppløselig kapillær GC kan løse dette problemet. I tillegg til de nevnte metoder anbefales å bruke en uavhengig metode som GC/MS for identifikasjon av de ulike komponentene.
- I EPA-metoden er ulike ekstraksjonsteknikker og opprensingsmetoder vurdert. I tillegg diskuteres interferensproblemer som følge av kontaminering fra løsningsmidler og glassutstyr, og det gis retningslinjer for å unngå slike problemer.
- EPA gir videre retningslinjer for generell kvalitetssikring av analysene, som f.eks. bruk av intern standard og ulike statistiske kriterier. Det henvises til EPA-rapport nr. 160 for ytterligere informasjon. (1982).

3. PROBLEMER

3.1. Vannprøver

Generelt er vannstrømmer inhomogene når det gjelder partikkelfordeling, og en vil nå komme nærmere inn på dette tema.

- Undersøkelser har vist at opptil 2/3 av PAH-komponentene bindes til partikler som er mindre enn 3 μ . Partikler med spesifikk vekt litt større enn vann, er vanligvis av organisk opprinnelse og forblir suspendert i vannmassene. Partikulært materiale og

"oljer" som flyter på vann er nesten alltid av organisk opprinnelse. Ulike prøver av suspendert tørrstoff og gløderest tyder på at sjiktingen i strømmingstverrsnitt er større for organisk materiale enn for uorganiske komponenter. (Knutzen, 1989, Thurman, 1985).

- Videre vil en stor del av de organiske komponenter i vann ha en størrelse på $< 0.45 \mu$. Denne verdien (0.45μ) kan brukes som en operasjonell definisjon på oppløst organisk materiale (DOC). Størstedelen av disse "partiklene" er ofte humussyrer. I tillegg omtales gjerne kolloidalt organisk materiale - med en diameter fra 2-50 nm - som en adsorbent for PAH. Kolloider bunnfelles i svært liten grad og bidrar følgelig til å transportere PAH-komponenter langt bort fra et punktutslipp.
- Generelt kan det være vanskelig å få tatt representative prøver fra partikkelholdig avløpsvann. I følge Knutzen (1989) eksisterer det svært få pålitelige data for analyse av PAH i vannprøver, og det foreslås å knytte kartlegging av PAH til nivåer av PAH og organisk karbon i sedimentprøver.
- De skisserte problemer når det gjelder inhomogen fordeling av PAH-komponenter i avløpsvann, medfører at representativ prøvetaking av avløpsvann innebærer hyppig prøvetaking ved ulike dybdeverrsnitt av vannstrømmen, samt over ulike tidsintervaller - spesielt dersom målingene relateres til industriutslipp hvor både vannmengde, partikkeltype og mengde vann kan variere sterkt over tid.

3.1.2. og 3.1.3. Oppbevaring transport og analyse.;

Det vises til omtale under pkt. 2.1.2. og 2.1.3.

- I praksis kan det være vanskelig å holde vannprøver nedkjølt ved 4°C . Det forutsetter egnet apparatur samt tilgang på elektrisk strøm. En nærmere uttesting av foraldehyd til konservering av vannprøver bør derfor utføres siden vannprøver konservert på denne måten er rapportert å være stabile når det gjelder PAH-komponenter ved lagring ved 15°C .
- Videre er det rapportert at PAH-adsorberes så godt til humus at det fører til redusert ekstraherbarhet, og følgelig for lave verdier for PAH-innhold i vannprøver.

3.2. SEDIMENTER.

3.2.1. Prøvetaking.

Knutzen 1989, behandler utførlig ulike problemer som opptrer ved tolking av data for PAH-nivåer i sedimenter.

Generelt er det for dårlige rutiner ved selve prøvetakingen:

- Det må angis hvilket sedimentlag som undersøkes. Ofte gjelder rapporter øvre sedimentlag 0-2 (5) cm, men p.g.a. varierende prøvetakingsmetodikk kan dette være usikkert.
- Kornfordeling må angis for å indikere avsetning og transport av partikulært materiale på prøvestedet.
- Det er påvist positiv korrelasjon mellom PAH-nivå og karboninnhold i sedimenter, og sistnevnte parameter bør derfor bestemmes.
- Fingerprint-studier av PAH-komponenter bør utføres for å se om belastningsområder utfra punktkilder kan kartlegges.
- Behovet for ekstra paralleller og antall stasjoner må vurderes i forhold til målet for prøvetakingen.
- Konklusjon : Analyseproblemer og for få målte parametre har ført til problemer med å definere bakgrunnsnivåer av PAH i sedimenter, samt foreta sammenlikninger av nivåer fra ulike geografiske områder. Slike sammenligninger vil kunne bli bedre om PAH-nivået relateres til mengden organisk karbon i sedimentene. (Foster og Wright, 1988).

3.2.2. Oppbevaring og transport.

Det vises til avsnitt 2.2.2.

3.2.3. Analyseprosedyrer.

Generelt eksisterer det en rekke ulike måter å ekstrahere, opprense og analysere sedimentprøver på. For sedimenter eksisterer standard referansemateriale, slik at egenkontroll kan legges inn rutinemessig som en del av kvalitetssikringen for analyse av PAH i sedimenter. (NRC/Canada).

Imidlertid kan de usikre data for PAH-nivåer i sedimenter (Knutzen,

1989) tyde på manglende standardisering og kontroll av analyseprosedyrene.

3.3. Biologisk materiale.

I tillegg til de nevnte retningslinjer gitt av JMP og EPA for prøvetaking, oppbevaring og analysemetoder for PAH i bl.a. biologisk materiale, benyttes en rekke andre analyseprosedyrer i Norge i dag. Disse prosedyrene skiller seg vesentlig på flere trinn som ekstraksjon, oppkonsentrering, isolering og instrumentell analyse. Tildels kan problemet ved eventuelle uoverensstemmelser mellom ulike metoder omgås ved å benytte standard referansemateriale med sertifiserte verdier for de enkelte PAH-komponenter, men referansemateriale finnes kun for PAH i sediment.

Knutzen (1989) etterlyser i sin utredning pålitelige og/eller sammenlignbare data for PAH i biologisk materiale. Spesielt påpekes det at mangel på data, særlig kartlegging av "bakgrunnsnivåer" av PAH i sedimenter og organismer, vanskeliggjør muligheten til å vurdere hva som er belastede/ikke belastede områder.

3.3.1. Prøvetaking.

Som tidligere nevnt har JMP gitt retningslinjer for prøvetakingsstrategi. Valg av arter som skal benyttes vil både være avhengig av artsmangfoldet samt hvilke komponenter som skal analyseres.

Knutzen (1989) har gitt en oversikt over forskjellige arters ulike evne til å skille ut/metabolisere PAH-komponenter, og han setter dette i sammenheng med ulike utviklede enzymssystem hos artene. Det framgår at enkelte fiskearter halverer sitt PAH-nivå i løpet av fra noen timer til et par dager. Ved siden av eventuelle svakheter ved analyseteknikker kan dette også være en årsak til at så få data forekommer for PAH i fisk.

Videre framgår det av samme rapport at muslinger har en halveringstid for PAH-komponenter som varierer fra noen dager til et par uker. I en foreløpig rapport om O-skjell påvises en halveringstid på nærmere ett år. Tilsvarende lange halveringstider for PAH-komponenter er påvist for hummer i Canada (Uthe et al. 1984).

Utfra nevnte vurderinger er musling og snegler valgt som norske/europeiske indikatorarter når det gjelder kartlegging av PAH-nivå i akvatisk miljø. Begge arter er stedbundne og kan akkumulere PAH-komponenter i høyere grad enn fisk og krepsdyr, og er derfor

egnet til å kartlegge f.eks. kontaminering av fjordområder.

3.3.2. Oppbevaring og forsendelse.

Det vises her til pkt. 2.3.2.

3.3.3. Analysemetode.

Det mangler en sertifisert standard for PAH-komponenter i biologisk materiale. Videre eksisterer en lang rekke ulike ekstraksjons-, opparbeidings- og analysemetoder, og det er mistanke om at eksisterende ekstraksjonsmetoder gir for lavt utbytte. Manglende referansemateriale for biologiske prøver kan skyldes inhomogene delprøver med tilhørende stor spredning i analysedata i ringtester Norris (1988) nevner at en grunn til dette kan være bruk av hurtige homogenisatorer som kan gi fraksjonering av fettinnholdet i prøvene.

Når det gjelder kvantitativ analyse av PAH-komponenter i biologisk materiale, må antallet variasjonsmuligheter begrenses. Det må arbeides med standardisering av analyseprosedyrene for ulikt prøvemateriale, og det bør tas hensyn til internasjonale anbefalinger og pågående utredninger på området. Dette gjelder spesielt opparbeiding av biologiske prøver fram til instrumentell analyse.

Manglende kalibrering av selve analyseapparatene kan også bidra betydelig til den totale spredning i analysedata. (Bedding et al. 1988). Ringtester må benyttes for å sikre analysekvaliteten. (Bjørseth og Olufsen. 1978).

4. OPPSUMMERING MED LØSNINGSFORSLAG

Generelt er prøvetaking og analyse av PAH i prøver av vann, sedimenter og biologisk materiale et så omfattende tema at det forutsetter tverrfaglig samarbeid mellom biologer, limnologer og kjemikere for å oppnå et best mulig bilde av en forurensningssituasjon.

En forutsetning for at en undersøkelse skal bli vellykket er at prøvetaking og analysemetodikk er standardisert eller i hvertfall klart definert. Videre må målsettingen for undersøkelsen være klarlagt på forhånd siden denne bl.a. har betydning for den prøvetakingsstrategi som velges.

En fylldig datarapport angående metodikk, prøvetaking og deltakelse i internasjonale ringtester kreves av JMP (1990) som en del av

kvalitetssikringsrutinene.

4.1. Vannprøver.

4.1.1. Prøvetakingsstrategi.

Valg av prøvetakingsstrategi og -frekvens forutsetter at størrelsesordenen på problemene er kjente. En forundersøkelse angående parametre som varierende vannmengde, partikkelinnhold (turbiditetsmålinger) og partikkelkarakterisering som funksjon av industrielle driftsbedingungen må utføres.

4.1.2. Partikkeldiskriminering.

PAH-komponenter adsorberes til partikkeloverflater. Siden partikulært materiale generelt er inhomogent fordelt i vannmassene kan analyse av PAH i vann i stor grad betraktes som et prøvetakingsproblem.

I det følgende skisseres et forslag til prøvetakingsstrategi samt en anbefaling til metodevalg utfra nåværende forutsetninger:

- Graden av partikkeldiskriminering studeres ved parallelle forsøk med automat- og grabbprøvetakere.
- Dersom partikkeldiskriminering opptrer i den aktuelle prøvetakingssituasjon, anbefales grabbprøver.
- Dersom det ikke, eller i liten grad, påvises partikkeldiskriminering, anbefales automatiske flowproporsjonale prøvetakere hvor prøvene oppbevares mørkt og kjølig, eventuelt med konserveringsmiddel i prøveflasken.

4.1.3. Hjelpeparametre.

For å korrelere PAH-nivåer til ulike partikkeltyper og lagringbetingelser, må ulike hjelpeparametre bestemmes:

- Partikkelmengde og type (organisk/uorganisk) samt størrelsesfordeling må kartlegges.
- Totalt organisk karbon må bestemmes og korreleres med påvist mengde av PAH-komponenter.
- Om mulig bestemmes hvor stor prosentvis del av PAH-komponentene som er adsorbent til partikler mindre enn 0.45 μ .

- Lagringsforsøk bør utføres hvor en studerer konservering av prøven ved bruk av formaldehyd kontra oppbevaring av prøven i mørke ved 4 °C.

4.2. Sedimenter.

Det må stilles store krav til standardisering av prøvetakingsprosedyrene. Følgende parametre bør være klart spesifisert:

Sedimentdybde, partikkelfraksjon mindre enn 63 μ , partikkelstørrelsesfordeling, partikkelkarakterisering, salinitet og organisk karboninnhold.

- En må legge vekt på å ta prøver av øvre sedimentlag (0-1, evt. 0-2 cm) og relatere dette til studier av dagens belastning. Det hele settes i tiltaksorientert sammenheng.
- Fjordområder som hovedsakelig er forurenset av PAH bør benyttes i modellstudiesammenheng. Effekter av ulike tiltak mot forurensning kan da kartlegges.
- Statistisk analyse bør benyttes ved vurdering av tallmaterialet. Antall paralleller pr. prøvetakingssted avhenger av problemstilling og lokalitet (JMP, 1990, Næs og Rygg, 1990).
- Studier av opptak i organismer av PAH adsorbent til sedimenter bør oppmuntres og inngå som en del av en total miljøvurdering som følge av ulike tiltak.

4.3. Biologisk materiale.

- Ulike studier har vist at arter som snegler, blåskjell og krepsdyr er egnet i forbindelse med PAH-overvåking av marint miljø.
- Prøvetakingsstrategi (antall individer samt de parametre som skal bestemmes) er avhengig av målsettingen for undersøkelsen. (IMP 1990).

4.4. Ekstraksjon og opparbeiding.

Det eksisterer ulike metoder som bør uttestes i forhold til hverandre.

4.4.1. Ekstraksjonsutbytte.

Ulike metoder kan gi forskjellig ekstraksjonsutbytte. En bør derfor teste følgende oppsett og variasjonsmuligheter og benytte f.eks. blåskjell som prøvemateriale:

- Benytte vanlig soxhlet ekstraksjon med ulike organiske løsningsmidler og ekstraksjonstider.
- Utteste Dean-stark ekstraksjon (en type soxhlet ekstraksjon). Broman, 1991.

4.4.2. Opparbeiding.

Både ved rensing av prøver og oppkonsentrering av PAH-komponenter kan ulike PAH-forbindelser gå tapt. I stor utsreking benyttes en prosedyre gitt av Grimmer og Bøhnke (1972) til opparbeiding av PAH. Metoden innebærer en væske/væske-ekstraksjon, og en får et ekstrakt som det i mange tilfelle er nødvendig å rense ytterligere ved bruk av HPLC-teknikk (Thrane et al. 1982).

Denne opparbeidingsmetoden bør testes relativt til andre prosedyrer for eventuelt å finne fram til bedre og enklere metodikk:

- Benytte Grimmer og Bøhnke metoden med/uten ekstra HPLC-silica-kolonne opprensing.
- Separere PAH-komponenter fra fettfaser ved bruk av gelpermeasjonskromatografi.
- Benytte direkte forsåpning av prøven med lut. (Klungsoyr, et al. 1988).

4.5. Analysemetodikker.

Bruk av GC, GC/MS og HPLC til kvantitativ bestemmelse av PAH-forbindelser er godt innarbeidet, og selve kvantifiseringen anses ofte å bidra med en relativt liten del til den totale analyseusikkerhet. Dette forutsetter imidlertid at det utføres kontinuerlig kontroll med analysekvaliteten via interne laboratoriekontroller (standard referansemateriale) og hyppig deltakelse i internasjonale/nasjonale ringtester.

Generelt må det settes krav til deltakelse i ringtester som en del av ulike kvalitetssikringsrutiner (JMP, 1990, ICE, 1983-90). Derfor bør

det organiseres en ringtest som i første omgang omfatter rene standardblandinger av 16 PAH-komponenter (EPA "priority pollutants"), for å sikre kvaliteten på analysene til de aktuelle laboratorier. Deretter bør ringtesten utvides til å analysere reelle prøver av f.eks. blåskjell.

Videre bør en inkludere "Di-benzo pyrener" i programmet for PAH-analyser. Disse komponentene er meget høyt kokende - noe som kan føre til termisk degradering ved GC eller GC/MS-analyse. Problemene rundt dette er lite undersøkt, og det bør settes i gang arbeid for å vurdere om HPLC er en bedre egnet metode for disse komponentene.

LITTERATURLISTE.

- Bedding, N.D., A.E. McIntyre, J.N. Lester og R. Perry. Analysis of Waste Waters for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. I. Method development and validation. J. Chrom. Sci. 26, 597-605 (1988a).
- Bedding, N.D., A.E. McIntyre, J.N. Lester og R. Perry. Analysis of Waste Waters for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. II. Errors, Sampling and Storage. J. Chrom, Sci. 26, 606-615 (1988b).
- Berglind, L. og E. Gjessing. Utprøving av analysemetoder for PAH og kartlegging av PAH-tilførsler til norske vannforekomster. NIVA-rapport L.nr. F. 378, 1980, 48 s.
- Bjørseth, A. og B. Olufsen: Resultat fra en nordisk interkalibrering av PAH-analyse. Nordisk PAH-prosjekt. Rapport nr. 1, ISBN-82-7267-000-3-1978.
- Broman, D.: Univ. i Stockholm, Privat meddelelse. 1991.
- EPA : Polynuclear Aromatic Hydrocarbons - Method 610 (1982) i "Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater. Eds: Longbottom, J.E. og J.J. Lichtenberg. EPA 440/4-82-057.
- EPA : Handbook for analytical quality control in water and wastewater laboratories 1979. Revidert. 1984.
- Eisler, R., 1987. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife and invertebrates: A. synoptic review. Fish and Wildlife Service/US Dept. of the Interior. Contaminant Hazard Reviews. Rep.No. 11. Biological Report 85 (1.11).
- Foster, G.D. og D.A. Wright, 1988. Unsubstituted polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments, clams and clam worms from Chesapeake Bay. Mar. Pollut. Bull. 19:459-465.
- Grimmer, G. og H. Böhnke: Bestimmung des Gesamt-gehaltes aller polyaromatische aromatischen Kohlenwasserstoffe in Luftstaub und Kraftfahrzeugabgas mit der Capillar-Gas-Chromatographie Z.Anal. Chemie. 261, 310-314 (1972).
- Harris, D.J., Keffer, W.J. Wastewater Sampling Methodologies and Flow

Measurement Techniques, U.S. Environmental Protection Agency: Kansas City, MO, 1974; EPA 907-974-005.

Holtan, H., K. Sørensen og G. Holtan: Prøvetakings- og feltinstruks. NIVA-rapport. L.nr. 1217, 1980, 16 s.

IMP : Oslo and Paris Commissions. Principles and methodology of the Joint Monitoring Programme. 1990.

ICES, Reports of the ICES Advisory Committee on Marine pollution, Cooperative research reports. (Årlig 1983-1990).

ISO : Water quality - Determination of six specified polynuclear hydrocarbons. Draft. ISO/DIS - 7981-1, 1989.

Klungesøyr, J., S. Wilhelmsen, K. Westrheim, E. Sætedt og K.H. Palmork. The GEEP Workshop: organic chemical analyses. Mar. Ecol.Prog.Ser. 46, 19-26 (1988).

Knutzen, J. PAH i det akvatiske miljø- opptak/utskillelse, effekter og bakgrunnsnivå. NIVA-rapport. L.nr. 2205/1989, 107 s.

Mosevoll, G. og K. Wedum: Håndbok for vannføringsmåling i vann og avløpsanlegg. Program for VAR-teknikk, ISBN 82-7337-034-8, 1985.

Neff, J.M., 1985. Polycyclic aromatic hydrocarbons. S. 416-454 i G.M.Rand og S.R. Petrocelli (red.): Fundamentals of aquatic toxicology. Methods and applications. Hemisphere Publ. Corp. Washington, etc.666 s.

NRC Canada. (National Research Council Canada), 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: Formation, sources, fate and effects on aquatic biota. NRCC No. 18981 209 s.

Newburn, L.H.: "Principles of environmental Sampling", Ed.: L.H. Keith, ASC Professional Reference Book, American Chemical Society, 1988.

NS : Norsk standard nr. 4730. Teknisk veiledning ved prøvetaking for kjemisk analyse av avløpsvann. 1983.

Norris, J.E.: Techniques for sampling surface and Industrial waters in "Principles of environmental sampling. Ed.: L.H. Keith, ACS Proff.ref.book, American Chemical Society, 1988.

- Næs, K., B. Rygg: Overvåking av Årdalsfjorden i 1989. Sedimenter og bløtbunnsfauna. NIVA rapport. L.nr. 2385, 1990.
- Onuska, F.I.,. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples in. Analysis of trace organics in the aquatic environment. Eds.: Afghan, B.K. og A.S.Y. Chau. CRC press, Florida. 1989.
- Shelly, P.E., G.A. Krikpatrick: An Assessment of Automatic Sewer Flow Sampler. EPA 122-73-261 (Oppdatert: Sampling of Water and Wastewater, 1976, EPA-600/4-77-039).
- Thrane, K.E., A. Mikalsen og H. Stray: Utvikling av målemetoder for utvalgte organiske luft-forurensninger. NILU, OR 28/82, Ref. 1580.
- Thurmann, E.M. Organic geochemistry of natural waters. Martinus Nijhoff/Dr.W. Junk publishers, ISBN.90-247-3143-7, 1985.
- Uthe, J.F., D.W. McLeese, G.R. Sirota og L.E. Burrige, 1984. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbon by lobster (Homarus americanus) held in a tidal pound. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 1059. 13 s.

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Postboks 69, 0808 Oslo

ISBN 82-577-1894-7