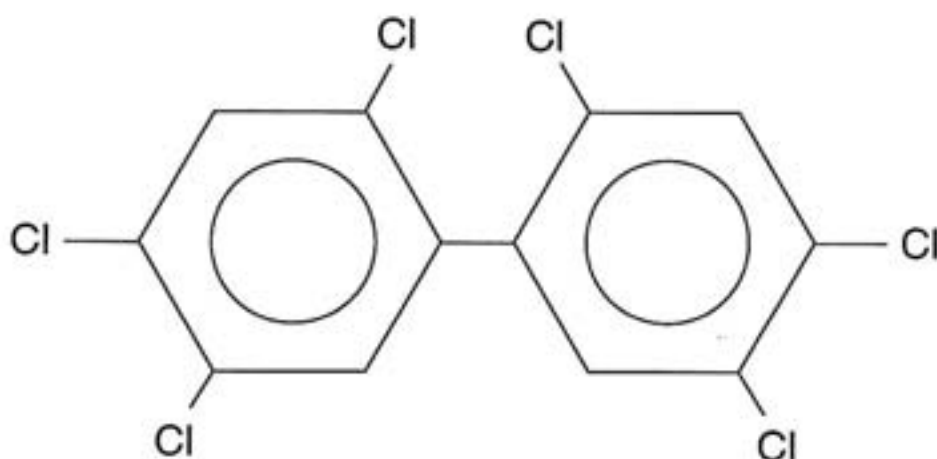


RAPPORT LNR 3986-99

Omregningsfaktorer for bestemmelse av total-PCB i ulike sedimentprøver

Historikk og GC-AED
bestemmelse av PCB:



Hovedkontor

Postboks 173, Kjelsås
0411 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internet: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Televeien 1
4890 Grimstad
Telefon (47) 37 29 50 55
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 41
2312 Ottestad
Telefon (47) 62 57 64 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Nordnesboder 5
5008 Bergen
Telefon (47) 55 30 22 50
Telefax (47) 55 30 22 51

Akvaplan-NIVA A/S

9015 Tromsø
Telefon (47) 77 68 52 80
Telefax (47) 77 68 05 09

Tittel Omregningsfaktorer for bestemmelse av total-PCB i ulike sedimenttyper.	Løpnr. (for bestilling) 3986-99	Dato 15.01.99
	Prosjektnr. Undernr. O-97095	Sider Pris 36
Forfatter(e) Svein Ingar Semb Einar Magne Brevik	Fagområde Analytisk	Distribusjon Åpen
	Geografisk område Oslo, Drammen, Haakonsvern/Bergen	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Statens Forurensningstilsyn	Oppdragsreferanse 96/5433-2, PEI, 742.0
---	---

Sammendrag Historisk klargjøring rundt bruken av begrepet total-PCB og dagens 7-PCB betegnelse. Omregningsfaktorer for å relatere 7-PCB til total PCB i sedimenter fra Oslofjorden, Drammensfjorden og Haakonsvern/Bergen er blitt estimert. Omregningsfaktorene beregnet for disse sedimentene ligger i intervallet 2,8 – 5,1 med et snitt på 3,5 (n=22). Ekstremalverdier på ca. 5 ble funnet i to prøver (Oslofjorden og Haakonsvern/Bergen). Generelt vil en omregningsfaktor på 3,5 vil gi et godt estimat på den totale PCB belastningen i undersøkte områder.

Fire norske emneord 1. Miljøgifter 2. Sediment 3. PCB 4. Kvantifisering	Fire engelske emneord 1. Environmental pollutants 2. Sediments 3. PCB 4. Quantification
---	---



Einar Magne Brevik
Prosjektleder

ISBN 82-577-3582-5



Rainer Lichtenthaler
Forskningsjef

O-97095

Handlingsplan for forurensede sedimenter,

SFT ref. 96/5433-2, PEI, 742.0

**Omregningsfaktorer for bestemmelse av total-PCB i
ulike sedimenttyper**

Svein Ingar Semb og Einar Magne Brevik
NIVA

Forord

1. Forord

Den praktiske delen av det foreliggende arbeidet ble utført i 1997 og 1998 med økonomisk støtte fra Statens forurensningstilsyn (SFT) som et prosjekt under "Handlingsplan for forurensede sedimenter". Planlegging og rapportskrivning er delfinansiert med interne midler (NIVA-prosjekt E-98428)

Sedimentprøver fra Oslofjorden, Drammensfjorden og Bergensområdet er tatt som del av andre overvåkingsprosjekter i NIVA-regi og det rettes en takk til Jens Skei, Line Andersen, Roger M. Konieczny og Tom Tellefsen for å ha stilt egnede sedimentprøver fra de aktuelle områdene til disposisjon.

Oslo 15. januar 1999

Einar Magne Brevik

Innhold

1. FORORD.....	3
Sammendrag.....	5
Summary.....	6
2. INNLEDNING.....	7
3. POLYKLORETE BIFENYLER (PCB): EN HISTORISK GJENNOMGANG.....	7
3.1.1 Generelt.....	7
3.1.2 Produksjon og bruk av PCB-blandinger.....	7
3.1.3 Tekniske forutsetninger for PCB analyser.....	8
3.1.4 Bakgrunn for påvisning av PCB i miljøprøver.....	10
3.1.5 Kvantifiseringsproblematikk på 1970 tallet:.....	10
3.1.6 Bruk av kjemisk stabilitet relatert til gasskromatografi.....	11
3.1.7 Kvantifisering på 1980/90-tallet.....	11
3.1.8 Sammensetning av PCB-blandinger.....	13
3.1.9 Kvalitetssikring.....	13
3.1.10 Ny og gammel metodikk for bestemmelse av total PCB.....	15
3.1.11 Definerings av 7-PCB kongenene.....	15
4. MATERIALE OG METODER.....	17
4.1 PRØVELOKALITETER.....	17
4.2 PRØVETAKING.....	17
4.2.1 Oslofjorden.....	17
4.2.2 Drammensfjorden.....	17
4.2.3 Bergen, Haakonsvern.....	17
4.3 ANALYTISKE METODER.....	17
4.3.1 Proveopparbeiding.....	17
4.3.2 Analysemetodikk - Polyklorete bifenyler (PCB).....	18
4.3.3 Deteksjonsgrens.....	18
4.3.4 Bly-210-datering.....	18
5. RESULTATER OG DISKUSJON.....	19
5.1 DATERING OG SEDIMENTAKKUMULASJON FOR REELLE PRØVER.....	19
5.1.1 Drammensfjorden.....	19
5.1.2 Oslofjorden.....	19
5.1.3 Haakonsvern.....	19
5.2 TOTAL PCB OG 7-PCB KONGENER I TEKNISKE BLANDINGER.....	19
5.3 ANALYSE AV REELLE PRØVER FOR 7-PCB OG TOTAL PCB.....	23
5.3.1 Oslofjorden.....	23
5.3.2 Drammensfjorden.....	25
5.3.3 Haakonsvern.....	26
5.4 OPPSUMERENDE KOMMENTARER.....	28
6. REFERANSER.....	29
Vedlegg A. Vedleggstabeller.....	31

Sammendrag

Utstrakt bruk av tekniske PCB-blandinger har ført til omfattende kontaminering av miljøet. For å kunne danne seg et godt bilde av omfang og nivå av slik forurensning er det viktig med avanserte analysemetoder for identifisering og kvantifisering. I denne undersøkelsen har en gasskromatografi koblet med atomemisjonsdeteksjon (GC-AED) blitt benyttet for identifisering og kvantifisering av PCB kongener. Denne analyseteknikken gjør det mulig å kvantifisere alle PCB-kongenene som er tilstede i en prøve ved hjelp av en svært enkel kalibreringsprosedyre. Dette til forskjell fra andre analysemetoder (GC-MS og GC-ECD) som krever en svært omfattende kalibrering.

Teoretisk kan det dannes 209 forskjellige PCB-kongener, men i tekniske blandinger finner man vanligvis 60-90 av disse. Ved analyse av marine miljøprøver har det vist seg at 7 av disse ofte er tilstede i relativt høye nivåer. Disse syv går ofte under felles betegnelsen 7-PCB og utgjør følgende kongener: PCB nr. 28, 52, 101, 118, 138, 153 og 180. Ved undersøkelser av PCB i norske fjordområder har det vært vanlig å kvantifisere 7-PCB og tillegg til noen få andre kongener. For å danne seg et inntrykk av det totale nivået av PCB har det vært vanlig å multiplisere summen av 7-PCB med et forholdstall på 2,0. Flere omfattende undersøkelser av tekniske PCB-blandinger har derimot vist at forholdet mellom sum 7-PCB og total PCB er avhengig av kloreringsgraden til blandingen. En av de mest brukte PCB-blandinger Aroclor 1254 har f.eks. en kloreringsgrad på ca. 54% og et forholdstall på ca. 3,8.

I denne undersøkelsen har det blitt fokusert på å estimere forholdet mellom sum 7-PCB og total PCB i sedimenter fra tre forskjellige områder i Norge, hhv. Oslofjorden, Drammensfjorden og Haakonsvern utenfor Bergen. I sedimentkjernene fra Oslofjorden og Drammensfjorden varierer redoksforholdene nedover i kjernen. Resultatene for disse kjernene tyder imidlertid ikke på noen stor variasjon i forholdstall pga. av forskjellig redoksforhold. For sedimentkjernen fra Oslofjorden ligger forholdstallet i de 7 øverste sedimentsnittene i intervallet 3,0 - 3,8, med et gjennomsnitt på 3,4.

Resultatene for forholdet mellom sum 7-PCB og total PCB for alle prøvene i disse tre områdene ligger i intervallet 2,8 - 5,1 med et gjennomsnitt på 3,5 (n=22). Både høyeste og laveste verdi finnes i sedimenter fra Oslofjorden. To tekniske blandinger som tidligere var mye benyttet (Aroclor 1254 og 1260) har ifølge publiserte undersøkelser ett forholdstall på hhv. 3,8 og 3,5. Dette er i god overensstemmelse med gjennomsnittet for undersøkte sedimenter og tyder på at disse fjordområdene er kontaminerte med tekniske PCB-blandinger som har kloreringsgrad rundt 50%. Selv om det i enkelte av sedimentene har blitt funnet ekstremalverdier på 5,1 og 5,0 (Oslofjorden og Haakonsvern-området), vil beregninger basert på et forholdstall på ca. 3,5 gi et godt estimat for total PCB belastning i de undersøkte områdene. Ytterligere undersøkelser av PCB-kontaminert sediment vil være påkrevet for å kunne si om dette forholdstallet er et estimat som med rimelig sikkerhet kan benyttes generelt ved beregning av total-PCB i kontaminerte sedimenter fra andre deler av Norskekysten.

Summary

Title: Estimation of conversion factors for determination of total-PCB in different type of sediments

Year: 1998

Author: Svein Ingar Semb and Einar Magne Brevik

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 82-577-3582-5

Extensive use of commercial PCB mixtures has led to comprehensive contamination of the environment. In order to understand the extent and level of such contamination it is imperative to have access to sophisticated chemical analysis procedures. In this investigation, gas chromatography coupled with atomic emission chromatography (GC-AED) has been utilized for identification and quantification of PCB congeners. In contrast to GC-MS or GC-ECD based techniques, the calibration procedure needed for GC-AED quantification is much less time consuming.

In theory 209 different PCB congeners can be synthesized, but commercial mixtures consist usually of only 60-90 congeners. Analyses of marine environmental samples have revealed that seven of these congeners usually dominate. These congeners are often referred to as 7-PCB and consist of PCB no. 28, 52, 101, 118, 138, 153, and 180. When performing environmental assessments in Norwegian fjords and coastal water, usually the 7-PCB congeners are considered. In order to obtain an estimate of the total PCB loading in an area the sum of the 7-PCB congeners are multiplied with a factor of 2. Several extensive investigations have shown that the ratio between sum 7-PCB and total PCB depends on the degree of chlorination. One of the most utilized commercial mixtures, Aroclor 1254 has a degree of chlorination of 54 % and the ratio between sum 7-PCB and total PCB is estimated to ca. 3,8.

In this investigation, the ratio between sum 7-PCB and total PCB for sediment from Oslofjorden, Drammensfjorden and Haakonsvern close to Bergen have been estimated. The sediment cores from Oslofjorden and Drammensfjorden had vertical variation in the redox-potential, but the results indicate no difference due to this. Estimated ratio for the 7 sections of the sediment core from Oslofjorden was in the range of 3,0 - 3,8, with average of 3,4.

Estimated ratios for all the sediments investigated were in the range of 2,8 - 5,1, with average of 3,5 (n=22). Both max/min values for the ratios were found in sediments from Oslofjorden. According to published results two commercial mixtures, which previously have been extensively used, (Aroclor 1254 and Aroclor 1260) have estimated ratios of 3,8 and 3,5 respectively. This is in good agreement with the estimated average for the investigated sediments and indicates that these areas are contaminated with commercial PCB mixtures with a degree of chlorination of about 50%. Even if ratios of 5,1 and 5,0 (Oslofjorden and Haakonsvern) were found, calculation based on a ratio of 3,5 will give a good estimate for the total PCB load in these areas. Further investigations had to be done on PCB-contaminated sediments to see if the estimated ratio of 3.5 might be valid for contaminated sediments all along the coast of Norway.

2. INNLEDNING

Påvisning av polyklorerte bifenyler (PCB) i naturen og akkumulering av disse forbindelsene i næringskjeden var ukjent inntil 1966, selv om denne polyklorerte komponentgruppen hadde vært i industrielt bruk siden 1929. Det var den svenske kjemikeren Søren Jensen som under sitt arbeid med å kvantifisere rester av plantevernmidlet DDT tilfeldigvis fant store mengder av en til da ukjent gruppe forbindelser, som senere ble identifisert som PCB (Jensen, 1972).

PCB er kanskje den mest stabile gruppen av klor-organiske forbindelser som noen gang er blitt syntetisert og PCB ble derfor tidlig ansett å kunne representere en alvorlig trusel mot miljøet. Av denne grunn ble bruk, import og framstilling av PCB forbudt i Sverige i 1972.

3. Polyklorerte bifenyler (PCB): En historisk gjennomgang

3.1.1 Generelt

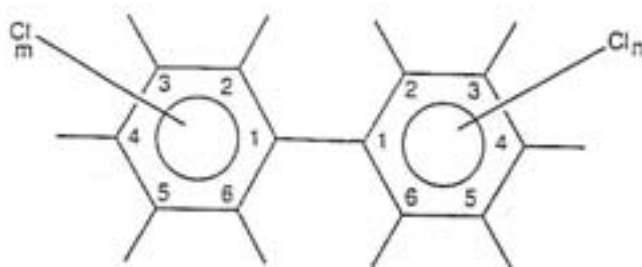
Mens kontaminering av miljøet med PCB først ble påvist i 1966 var biologisk akkumulering av DDT påvist allerede i 1950-årene. I slutten av 1950 og begynnelsen av 1960-årene ble en i økende grad klar over graden av miljøforurensning av DDT og kvikksølvforbindelser. Det at disse to komponentgruppene ble oppdaget før andre miljøforurensende forbindelser skyldes i stor grad den nære sammenhengen mellom tidspunktet for bruk av kvikksølvbehandlet såkorn og DDT som insektmiddel og påvisningen av akutt toksiske effekter på fugl som spiste dette kornet samt at fugl som spiste DDT-behandlede insekter forsvant fra lokalmiljøet. I disse tilfellene av akutt forgiftning syntes det således å være en klar sammenheng mellom årsak og virkning.

En slik klar årsak/virkning sammenheng var og er ikke mulig å påvise for en komponentgruppe som PCB. Disse forbindelsene ble i utgangspunktet syntetisert for industrielt bruk og har uforutsett forurenset naturen via diffuse utslipp relatert til ulike industrielt bruk og ulike punktkilder som f.eks. via kloakk og deponier.

3.1.2 Produksjon og bruk av PCB-blandinger

Produksjonen av polyklorerte bifenyler (PCB)-blandinger ble startet kommersielt i 1929 og ble i mange tilfeller avsluttet på 1970 tallet. Blandingene ble produsert ved direkte klorering av bifenyler med klorogass under varme og i nærvær av en jernklorid katalysator. Sammensetningen, dvs. kloreringsgraden ble bestemt ved å variere reaksjonstiden. Etter avsluttet reaksjon ble blandingene rensed ved bl.a. innblåsing av luft for å fjerne rester av HCl.

Ved denne produksjonsmetoden kan det teoretisk dannes 209 forskjellige enkeltforbindelser eller kongener. Disse kongenene har lik karbon-struktur, men antallet og posisjonen til klor-atomene varierer (Figur 1). Selv om det i teorien kan dannes 209 kongener, består de tekniske blandingene i praksis av bare 60-90 kongener. Av disse kongenene er det igjen vanligvis bare noen få (15-20 kongener) som utgjør hoveddelen av blandingen (70-80 %) (Erickson M.D., 1997).



Figur 1. Strukturformel for PCB, den kjemiske formelen kan presenteres som $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ der antall kloratomer i PCB-molekylet kan variere fra 1 til 10 og gi opphav til 209 teoretisk mulige PCB-komponenter (kongener).

Blandingene ble produsert i forskjellige land og ble solgt under flere forskjellige navn som f.eks. Aroclor (USA), Chlopen (Tyskland) og Kanechlor (Japan). Produksjonsmetodene var stort sett identiske slik at de forskjellige produsentene kunne levere blandinger med omtrent samme kloreringsgrad. Selv om kloreringsgraden var sammenlignbar kunne det være variasjoner med hensyn på sammensetningen av kongenerne. Når det gjelder navnssetting av Aroclor blandinger så indikerer de to første sifferene i produktnummeret at molekylet består av 12 C-atomer, og de to siste sifferene gjennomsnittlig kloreringsgrad i prosent.

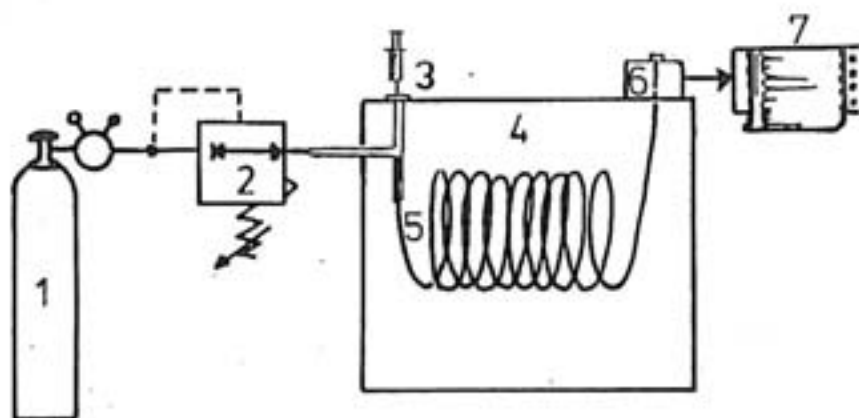
PCB-blandingene hadde egenskaper som gjorde dem svært etterspurt til bl.a industrielle formål. Disse egenskapene omfattet bl.a. kjemisk stabilitet, liten brennbarhet og isolerende egenskaper. Blandingene hadde svært mange anvendelsesområder og ble mye brukt bl.a. i forbindelse med kondensatorer, transformatorer, hydraulikk, maling, kopieringspapir og plastikk. Av disse bruksområdene var anvendelse i kondensatorer og transformatorer mest utbredt (Environmental Health Perspectives 140).

3.1.3 Tekniske forutsetninger for PCB analyser

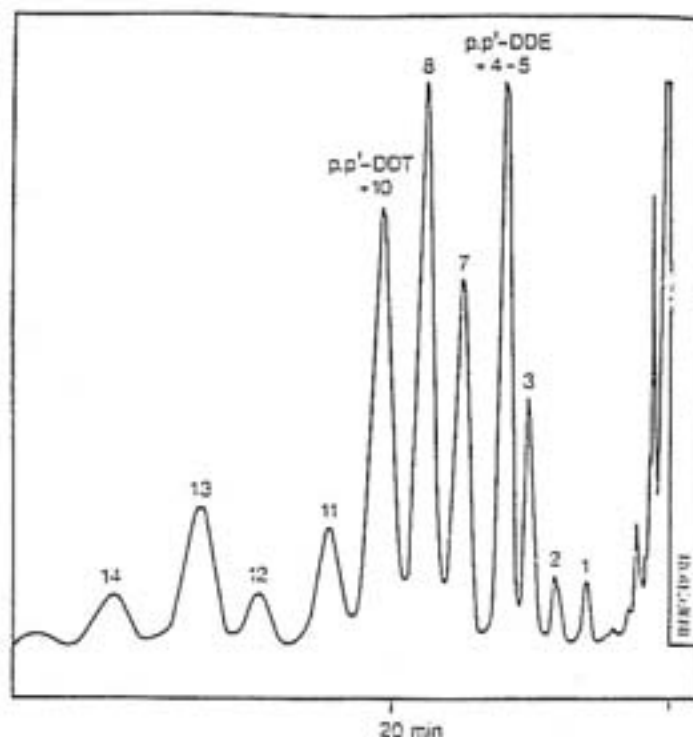
I slutten av 1950-årene ble det utviklet en teknologi (gasskromatografi koblet med elektronaffinitetsdetektor) som var følsom nok til å bestemme mengder ned mot en milliarddel av et milligram (picogram-nivå) av klorerte forbindelser som f.eks. DDT og PCB (Lovelock and Lipsky, 1960). Kvantifisering med denne teknikken forutsatte at en hadde rene forbindelser av den aktuelle forbindelsen slik at bl.a. retensjonstiden til forbindelsen på kolonnen kunne bestemmes. Bruk av gasskromatografi som analysemetode gjorde det mulig for analytikere å bestemme nivåer av for eksempel DDT og PCB i miljøprøver.

Svært forenklet består en gasskromatograf av en ovn med svært god temperaturkontroll. I denne ovnen var det frem til 1980-årene innmontert en pakket glasskolonne, senere ble det mest vanlig å benytte åpne kapillærkolonner (**Figur 2**). Disse kolonnene har en indre diameter på 0.1 - 0.4 mm og lengder på 10 til 120 m med et indre belegg (stasjonærfase) som kan ha varierende polaritet og tykkelse. Prøveekstraktet (1 - 10 μ l) blir introdusert på kolonnen med en sprøyte og presset gjennom kolonnen med en bæregass, vanligvis nitrogen, helium eller hydrogen. Ved oppvarming av kolonnen fordampes forbindelsene i prøven og fordeler seg slik at de er i likevekt med gass-/ stasjonærfasen. Bæregass-strømmen gjør at forbindelsene blir forflyttet i kolonnen og at de etablerer likevekt med gass-/ stasjonærfasen en rekke ganger. Antall likevektsstadier angis som en kolonnes antall teoretiske

plater. De første glasskolonnenen hadde teoretiske plater i størrelsesorden 2000, mens dagens moderne kapillærkolonner kan ha ca. 200 000 teoretiske plater. I praksis betyr dette at de kjemiske ulikhetene i sistnevnte kolonnetyper forsterkes ca. 100 ganger sett i forhold til glasskolonner. Dersom kolonnen har tilstrekkelig antall teoretiske plater vil forbindelsene i prøveekstraktet komme ut av kolonnen som separate, veldefinerte topper.



Figur 2. Skjematisk fremstilling av en gasskromatograf, 1 = beholder for bæregass, 2 = gassregulator, 3 = injektor 4 = kolonneovn, 5 = kolonne, 6 = detektor, 7 = datamaskin



Figur 3. Kromatogram av havørn-ekstrakt, (Jensen, 1972)

I enden av kolonnen er det montert en detektor og oppfinnelsen av elektronaffinitetsdetektoren (EC-detektor) som er svært følsom for blant annet klorholdige organiske forbindelser, ga mulighet for å kunne analysere lave nivåer av persistente klorholdige miljøgifter. Signalet fra EC-detektoren blir

eksempel på et gasskromatogram fra 1960-tallet, slik det så ut med en pakket kolonne med lengde på 1.5 m , indre diameter på 2 mm og med en stasjonærfase av type SF-96 er gitt i **Figur 3**.

3.1.4 Metode for påvisning av PCB i miljøprøver

Arbeidet med å bestemme DDT i miljøprøver ble påbegynt i Sverige av S. Jensen i 1964. Metodeutviklingen tok utgangspunkt i at DDT er fettløselig og en antok at tørket homogenat av muskelpøve var egnet utgangsmateriale for analysene. Etter at prøvene var ekstrahert med eter ble prøvene rensert opp ved bruk av tynnskikt-kromatografi. Sluttekstraktet hvor alt fett var fjernet, ble så injisert på en gasskromatograf som var utstyrt med en elektroninnfangningsdetektor (GC/ECD). Det viste seg imidlertid at en 100 % positiv identifikasjon ved bruk av dette analyseverktøyet ikke var mulig, siden ulike forbindelser kan ha samme retensjonstid på en enkelt gasskromatografikolonne. Sannsynligheten for å foreta en falsk identifikasjon minsker ved å bruke to kolonner, men muligheten for feilslutninger vil allikevel være tilstede. Dette bilde kompliseres av at selv om denne detektoren er svært følsom for forbindelser som inneholder klor, så responderer den også i ulik grad på alle forbindelser som har evne til å trekke til seg elektroner, slik at komponenter som inneholder oksygen, fosfor og svovel også har en relativ god respons.

Når prøver på slutten av 60-tallet, ble analysert for bestemmelse av DDT og nedbrytningsproduktet DDE, resulterte arbeidet i gasskromatogramer som angitt i **Figur 3**. DDT og DDE ble identifisert utfra deres respektive retensjonstider på kolonnen. I tillegg til toppene for DDT og DDE besto gasskromatogrammene av flere ukjente forbindelser (topper). Det viste seg også at dersom en benyttet en annen stasjonærfase på kolonnen hadde toppen for DDT bidrag fra andre ukjente forbindelser. Disse ukjente toppene ble nummerert fra 1 til 14 alt etter deres relative retensjonstid, med topp nr. 1 som første topp.

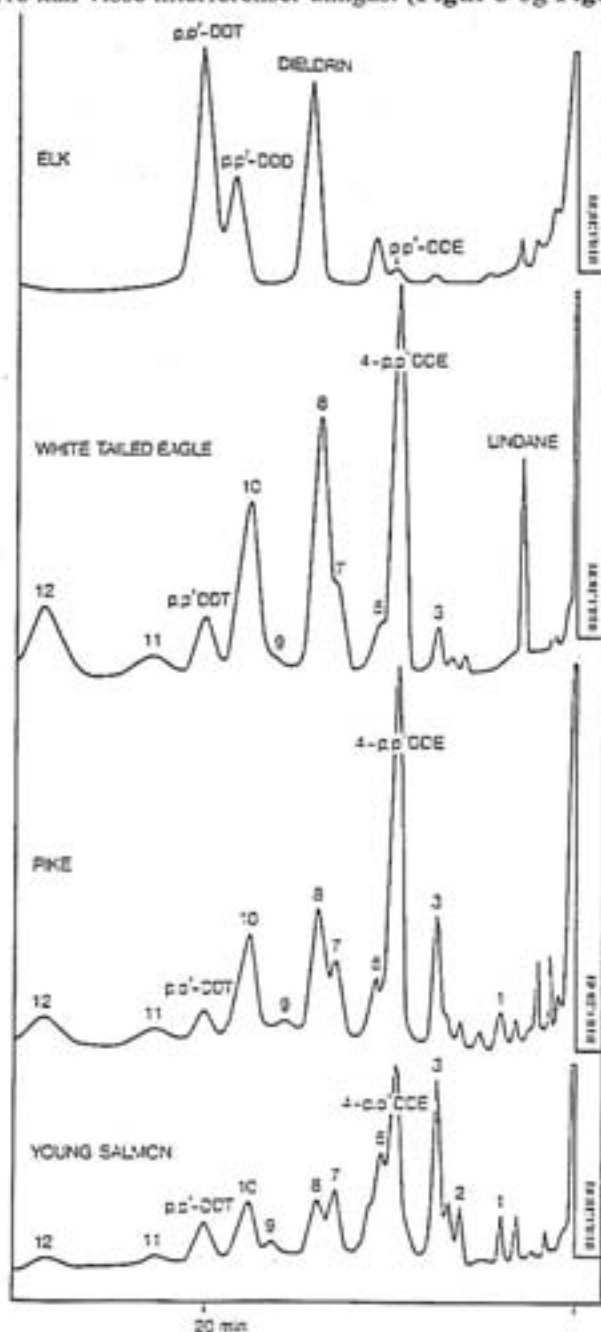
En havørn som ble funnet død i Stockholms skjærgård ble analysert av S. Jensen og han fant i tillegg til DDT, enorme mengder av ukjente forbindelser (**Figur 3**). Mengden av denne ukjente komponentgruppen var så stor at en med daværende massespektrometrisk teknologi klarte å identifisere de ukjente forbindelsene til å være polyklorerte bifenyl, en komponentgruppe som vanligvis betegnes som PCB. (Jensen, 1972)

3.1.5 Kvantifiseringsproblematikk på 1970 tallet:

Påvisning av PCB i miljøprøver førte til behov for egnede analyseverktøy. En av metodene som ble utviklet baserte seg på sammenligne topp-mønsteret i kromatogrammet for prøve og standard. Bakgrunnen for denne metoden er at ulike prøvetyper ofte har varierende mønstre av PCB-kongener. Dette indikerer at det er et visst selektivt opptak / uskillelse av PCB-kongenere, slik at hver prøvetype får sitt karakteristiske PCB-mønster. Som tidligerer nevnt i 3.1.2 er det stor variasjoner i sammensetningen av PCB-kongenene i forskjellige tekniske blandinger. Denne egenskapen ble forsøkt benyttet for å kunne kvantifisere PCB i miljøprøver, og gikk ut på å kombinere forskjellige PCB blandinger for å oppnå samme PCB-mønster som i reelle prøver. Det viste seg imidlertid at variasjonene i PCB-mønstre i miljøprøver var så stort at en slik angrepsvinkelen fikk relativt liten utbredelse. Det ble isteden mer vanlig å summere arealet av de 3-5 mest dominerende toppene og kvantifisere dette mot en kalibreringskurve basert på f.eks Aroclor 1254.

3.1.6 Bruk av kjemisk stabilitet relatert til gaskromatografi.

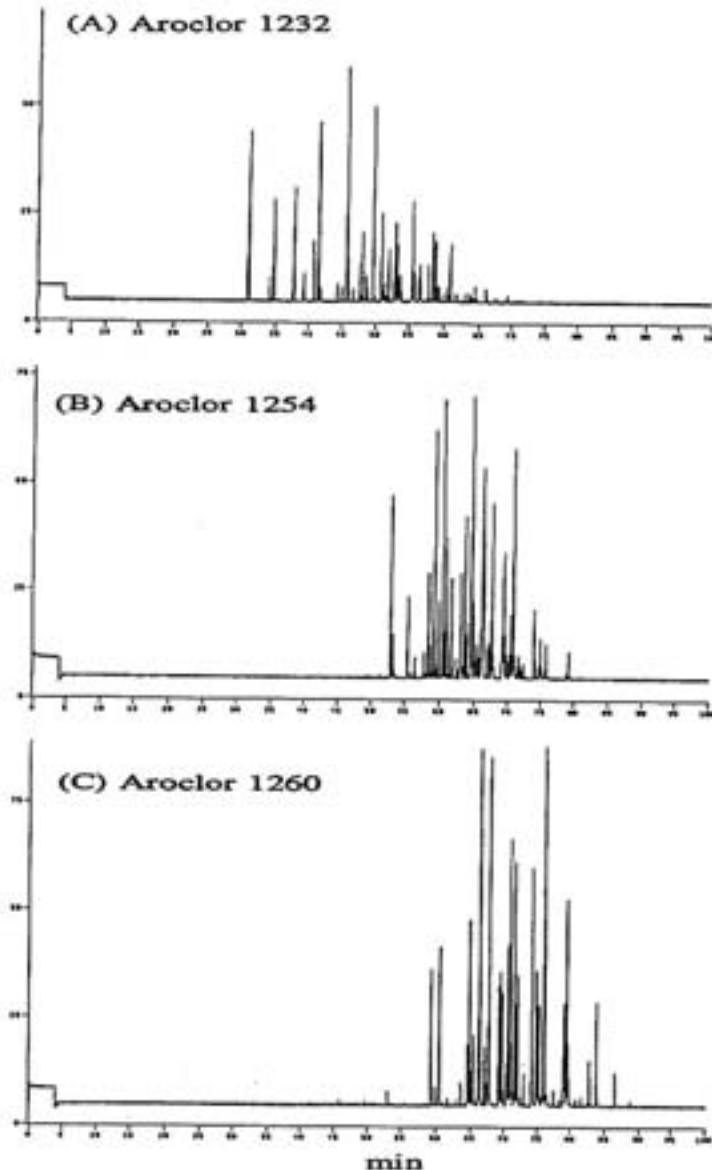
PCB er ekstremt stabilt både mot kjemisk og biologisk nedbrytning og kan behandles både med kaliumhydroksyd i etanol og konsentrert svovelsyre uten å bli brutt ned. Dette til forskjell fra f.eks DDT som hovedsakelig brytes ned til DDD i anaerobt biologisk miljø eller ved alkoholisk lutbehandling. Dersom en ved opprensing av prøveekstraktet også benytter basisk etanoløsning og/eller kons. svovelsyre kan visse interferenser unngås. (Figur 3 og Figur 4)



Figur 4. Kromatogram av fett ekstrakt fra forskjellige økologiske nivåer, (Jensen 1972)

3.1.7 Kvantifisering på 1980/90-tallet

Den teknologiske utvikling i disse årene resulterte i generelt bedre gasskromatografisk teknologi og mer datastyring av instrumentet. Men den største nyvinning var antagelig innføring av kapillærkolonner. I praksis førte dette til at vi fikk kromatografi med en helt annen oppløsning av toppene enn det en oppnådde ved bruk av pakkede glasskolonner. Kapillærkolonneteknikken betegnes som høyoppløselig gasskromatografi (HRGC) og eksempler på slike gasskromatogram er gitt i **Figur 5**.



Figur 5. Klor-selektive GC-AED kromatogrammer av tekniske blandinger med kloreringsgrad på h.h.v. 32%, 54% og 60%.

Figur 5 viser kromatogrammer av Aroclor blandingene 1232, 1254 og 1260, og viser at økende kloreringsgrad fører til en generell økning av retensjonstiden. Av de forskjellige blandingene på markedet, antas det at Aroclor 1254 og 1260 er mest benyttet. Dette fordi kromatogrammet til disse to standardene oftest samsvarer med PCB-mønsteret som påvises i miljøprøver.

mulige kongenene. Dette pionerarbeidet ble utført av Ballschmiter et. al. (1980) og har senere blitt akseptert som internasjonal IUPAC-standard for navnsetting av PCB forbindelser.

Ved evaluering av tallmateriale basert på analyser utført på marint biologisk materiale har det vist seg at enkelte kongener er mer dominerende enn andre. Dette er kongener som det i utgangspunktet er mye av i tekniske blandinger, men som også pga. selektivt opptak/utskillelse blir oppkonsentrert i biologisk materiale. Denne gruppen omfatter følgende syv kongener: PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 og 180. Disse syv har blitt mye benyttet som overvåkingsparametre og går under navnet 7-PCB (Kinghorn R. M., et.al, 1996). Av disse syv er det normalt mest av de tre kongenene PCB 118, PCB 138 og PCB 153. Kongenene inngår også som hovedkomponenter i de tre mest markante toppene i kromatogrammer for biologiske prøver analysert på pakkede kolonner.

En forenklet relasjon mellom nomenklatur og sammensetning av topper i kromatogram for pakkede kolonner og dagens kappilær-teknologi er som følger:

Pakket kolonne - topp nr ^a	Kappilær kolonne - dominerende PCB ^b
7	PCB 118
8	PCB 153
10	PCB 138

^a Jensen (1972) nomenklatur

^b IUPAC nomenklatur

3.1.8 Sammensetning av PCB-blandinger

Som tidligere nevnt kan det dannes 209 forskjellige kongener ved klorering av bifenyler. Men selv med dagens analyseteknikk må det benyttes flere kolonner med forskjellige egenskaper for å kunne separere og identifisere de ulike kongenene som er tilstede i PCB-blandinger.

Det finnes flere publikasjoner der det har blitt gjort forsøk på å kvantifisere kongenene i tekniske blandinger. De best karakteriserte blandingene er Aroclor, og det vil derfor bare bli presentert tall for disse blandingene.

Kvantifisering av alle kongenene er en meget komplisert og omfattende jobb og resultatene fra forskjellige undersøkelser er ikke alltid i samsvar. Dette kan skyldes bruk av forskjellig instrumentering, samt at analysene har blitt utført på tekniske blandinger av forskjellige produksjoner. I Tabell 9 er resultatene fra forskjellige undersøkelser listet opp, og i senere diskusjoner vil et gjennomsnitt av disse bli benyttet.

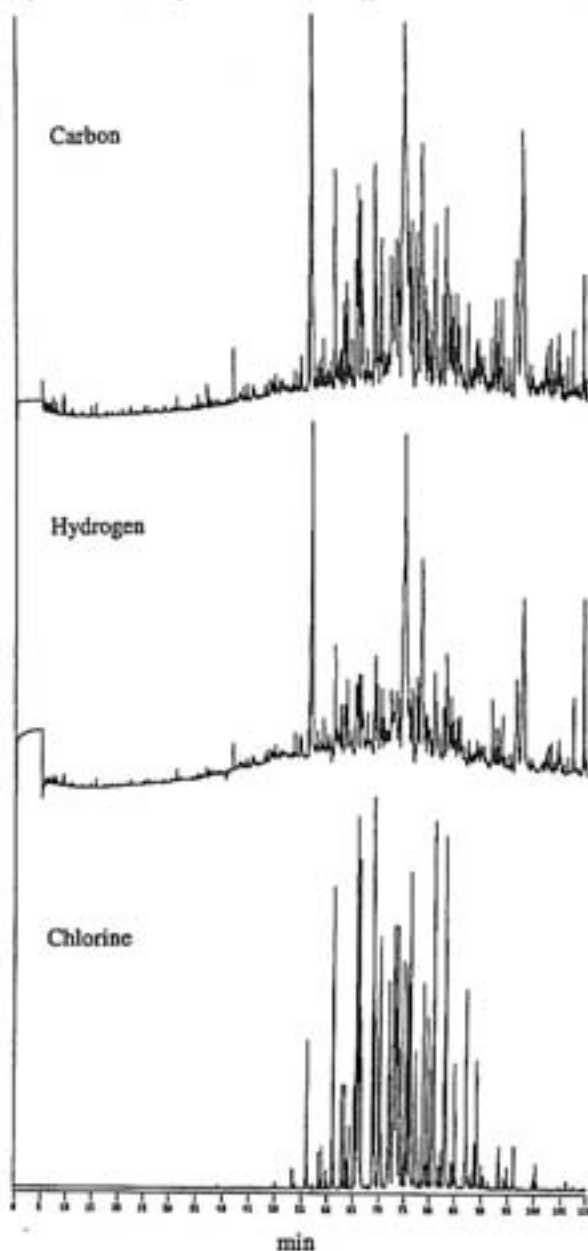
3.1.9 Kvalitetssikring

Når det gjelder muligheten for å sammenligne nivåer av PCB påvist i ulike land, er det av den største viktighet at det finnes internasjonalt godkjent referansemateriale som alle kan kontrollere metodene sine mot. For bestemmelse av PCB-innhold i biologisk materiale blir CRM 350 : "Chlorbiphenyls in mackrel oil" ofte benyttet. Denne standarden er til nå bare sertifisert for seks av de sju PCB-kongenene i 7-PCB. Dette indikerer at det er interferensproblemer for bestemmelse av PCB-kongenene selv ved bruk av moderne HRGC-teknikk og at det dermed kun er et mindretall av PCB-kongenene som strengt tatt kan rapporteres med dokumenterbar analysekvalitet. Dette på tross av at det i rapporter er vanlig å se oppgitt et tyvetalls PCB-kongenene.

Ved PCB analyser er det i dag mest vanlig å benytte ECD eller MSD detektorer. Som tidligere nevnt kan det oppnås svært lave deteksjonsgrenser med disse detektorene, men nøyaktig kvantifisering

strengt tatt kan rapporteres med dokumenterbar analysekvalitet. Dette på tross av at det i rapporter er vanlig å se oppgitt et tyvetalls PCB-kongenere.

Ved PCB analyser er det i dag mest vanlig å benytte ECD eller MSD detektorer. Som tidligere nevnt kan det oppnås svært lave deteksjonsgrenser med disse detektorene, men nøyaktig kvantifisering forutsetter en omfattende kalibrering før bruk. Dette skyldes at alle de 209 PCB-kongenene har forskjellig respons, slik at samme mengde av kongenene gir forskjellig høyde/areal på toppene i kromatogrammet (Cigánek et. al., 1994). For hver enkelt av de kongenene som ønskes kvantifisert er det derfor nødvendig å etablere en standardkurve. Dette gjøres på NIVA ved å analysere 8 forskjellige løsninger, med stigende konsentrasjon av kongenene. Ved total bestemmelse av PCB i miljøprøver må det derfor etableres kalibreringskurver for alle de 60-90 kongenene som kan være av interesse. Dette er en så stor og omfattende jobb at det i praksis ikke er gjennomførbart ved rutineanalyser av PCB i miljøprøver.



Figur 6. Karbon, hydrogen og klor-spesifikt GC-AED kromatogram av sedimentekstrakt.

(Figur 6). Dette deteksjonsprinsippet baserer seg på emisjon fra frie atomer, slik at responsen er tilnærmet uavhengig av strukturen til molekylet atomet inngår i. I praksis betyr dette at detektoren kan kalibreres for generell PCB-bestemmelse ved å standardisere for kun en PCB-kongener. En slik fremgangsmåte kalles universell kalibrering. Metoden har med hell blitt benyttet for å kvantifisere både enkelt kongener og total PCB i rene standarder og reelle miljøprøver (Pedersen-Bjergaard et.al., 1996).

3.1.10 Ny og gammel metodikk for bestemmelse av total PCB

Den teknologien som var tilgjengelig før 1980 var som tidligere nevnt ikke god nok til å kunne separere de enkelte forbindelser av PCB. I kromatogram basert på analyser med pakkekolonner, inneholdt hver topp i kromatogrammet en eller flere PCB-kongener. Utfra S. Jensens beregninger utgjorde kongenene i toppene 7, 8 og 10 omtrent 40% av den totale mengden PCB i blandingen Aroclor 1254. Følgelig antok en at en fikk et rimelig god verdi for total-PCB nivå ved å multiplisere sum-PCB (PCB 7 + 8+ 10) med en faktor på 2.5.

Med dagens kapillærteknologi, som gjør det mulig å separere og kvantifisere enkelt kongener, kan det oppstått forvirring med hensyn på hva som skjuler seg bak f.eks. begrepet sum PCB. Det er vanlig at laboratorier kvantifiserer og rapporterer 10-20 PCB kongener og summen av disse blir ofte rapportert som sum PCB. Ved sammenligning av tall basert på analyser ved forskjellige laboratorier, kan det lett oppstå uklarhet om hvilke kongener som blir omfattet av begrepet sum PCB. Det er derfor svært viktig at det klart fremgår hvilke kongener som inngår i tallet sum PCB.

I overvåkingsstudier er ofte aktuelt å sammenligne tall fra flere år for å undersøke om det er en oppad- eller nedad-gående trend mhp. PCB kontaminering. Dagens tall som er basert på analyser med kapillærkolonner blir da forsøkt sammenliknet med tall basert på analyser utført på pakkekolonner. For å muliggjøre en slik sammenlikning må summen av enkelt kongenene multipliseres med et forholdstall. Det blir da antatt at summen av de aktuelle kongenene utgjør en viss prosent av den totale PCB mengden.

3.1.11 Definerings av 7-PCB kongenene

Ved NIVA er det vanlig å summere 7-PCB kongenene (PCB nr. 28, 52, 101, 118, 138, 153) og disse blir oppgitt som sum 7-PCB. Det har blitt utført flere undersøkelser der det har blitt gjort forsøk på å relatere sum 7-PCB til den total PCB belastningen i biologisk materiale. Martinsen et. al. (1991) angir total PCB som 1,5 x sum 7-PCB, mens Berge et. al. (1991) mener en faktor på 1,5 er for lav og foreslår en faktor på 2,4, dvs. total PCB = 2,4 x sum 7-PCB. Selv om disse faktorene er bestemt for biologisk materiale har det vært vanlig ved bestemmele av total PCB i sedimenter å benytte et gjennomsnitt av disse to faktorene, altså sum PCB = 2 x sum 7-PCB (Konieczny 1994b).

Forholdet mellom total PCB og sum 7-PCB i biologiske prøver vil ofte være annerledes enn i sedimentprøver. Dette skyldes at opptak av PCB i biologiske organismer er styrt av en selektiv prosess. Det har også bli vist at det skjer en viss utskillelse/metabolisering av enkelte PCB kongener. Mønsteret og mengden av PCB i en organisme vil derfor være et resultat av opptak / utskillelse og ikke gi et direkte "bilde" av kontamineringen i området (Erickson M.D., 1997). Dette gjør at en faktor som er estimert på bakgrunn av funn i biologiske organismer ikke nødvendigvis kan benyttes for PCB i sedimenter, men må bestemmes for det aktuelle sedimentet. Dersom kilden til PCB-kontamineringen er kjent kan man ved å benytte litteraturverdier kunne estimere et grov forholdstall mellom sum 7-PCB

og total-PCB. Beregning av forholdstall mellom sum 7-PCB og total PCB i tekniske PCB blandinger og reelle sedimentprøver vil bli diskutert nærmere i resultat og diskusjonsdelen.

Som tidligere nevnt kan en total bestemmelse vanskelig utføres ved bruk av ECD og MS-detektorer utfra praktiske begrensninger relatert til ulike responsfaktorer for de 209 individuelle teoretisk mulige PCB-kongenerene. Denne rapporten omhandler vår erfaring med bestemmelse av total-PCB ved bruk av AED-detektor. Denne detektoren skal teoretisk sett kun være følsom overfor det enkelte element som f.eks. klor og ikke påvirkes av hvilket molekyl klor er bundet til. Vår hypotese er da at en ved å benytte en gasskromatograf med AED-detektor skal kunne bestemme total PCB utfra total klorinnhold i samtlige detekterbare PCB-kongener i prøvene.

4. MATERIALE OG METODER

4.1 Prøvelokaliteter

Prøvematerialet benyttet i denne undersøkelsen, baserer seg på allerede innsamlet materiale. Materialet stammer fra tre forskjellige geografiske områder, Oslofjorden, Drammensfjorden og Haakonsvern-området utenfor Bergen. Selv om det er relativt stor geografisk spredning på områdene, så har de til felles at alle tre blir klassifisert som relativt sterkt forurensede områder. Prøvemateriale tilgjengelig fra de forskjellige lokalitetene varierte. Fra Haakonsvern-området og Oslofjorden var det både kjerne og overflate-prøver, mens det fra Drammensfjorden bare var kjerneprøver tilgjengelig.

4.2 Prøvetaking

4.2.1 Oslofjorden

Innsamling av overflatesedimentprøver fra Kongshavn ble gjennomført i tidsrommet 05. - 12.10.1992 fra "F/F Trygve Braarud" tilhørende Universitetet i Oslo. Sedimentmaterialet ble samlet med en gravitasjonsprøvetaker (Niemistö 1974). Det øverste laget (0-2 cm) ble snittet av og overført til glødede prøveglass.

Innsamling av kjerneprøven (Kongshavn) ble foretatt 27/2-92 fra "F/F Bjørn Føyn" tilhørende Universitetet i Oslo. Prøvetakingen ble gjort med en gravitasjonsprøvetaker (Niemistö 1974). Kjernen ble snittet opp i 5 cm snitt ned til 20 cm, deretter i 4 cm snitt ned til 36 cm og overført til glødede prøveglass.

4.2.2 Drammensfjorden

Sedimenter fra Drammensfjorden ble samlet inn 19. og 20. september 1994 av Line Andersen i forbindelse med sin hovedfagsoppgave ved Biologisk institutt, Universitetet i Oslo. Sedimentkjernene ble tatt med gravity corer (Niemistö 1974). De to kjernene som ble brukt i denne undersøkelsen (kjerne D2 og D3) ble snittet opp i 5 cm snitt ned til og med 30 cm og overført til glødede prøveglass.

4.2.3 Bergen, Haakonsvern

Innsamling av prøvemateriale ble foretatt i oktober og desember 1993. Sedimentprøvene ble innsamlet av lettdykkere tilknyttet sjøforsvaret. Prøvene ble overført direkte på prøveglass, men nærmere informasjon om materialet foreligger ikke.

4.3 Analytiske metoder

4.3.1 Prøveopparbeiding

Prøvene ble tilsatt indre standard og ekstrahert med organiske løsemidler. Ekstraktene gjennomgikk ulike rensetrinn for å fjerne interfererende stoffer. Tilslutt ble ekstraktene analysert ved bruk av gasskromatograf utstyrt med atomemisjonsdetektor. De klor-organiske forbindelsene ble identifisert

utfra de respektives retensjonstider på kolonnen samt emisjonsprofilen til klor-toppene i kromatogrammet. Kvantifiseringen ble utført ved hjelp av indre standard.

4.3.2 Analysemetodikk - Polyklorerte bifenyl (PCB)

Etter endt opparbeiding og inndamping til sluttvolum, ble ekstraktene injisert på en gasskromatograf koblet med en atomemisjonsdetektor. PCB kongenene ble identifisert utfra de respektives retensjonstider, sammenliknet med retensjonstider til PCB kongener i rene blandinger. Identifikasjon ble også foretatt ved å sjekke emisjonsspekteret for de aktuelle toppene m.h.p. klor emisjon. (sette inn figur av emisjonsspekter til klor). Ved gasskromatografisk analyse av PCB er det ikke mulig å separere alle PCB kongenene som enkelttopper ved en enkelt analyse, dette fordi flere av kongenene har egenskaper som er tilnærmet identiske. Ved kvantifisering av koeluerende PCB kongener blir ett gjennomsnitt av kloreringsgraden for de aktuelle kongenene benyttet (Pedersen-Bjergaard et. al., 1996).

4.3.3 Deteksjonsgrense

AED-detektoren har relativt lav følsomhet for klor. I praksis betyr det at deteksjonsgrensen for PCB kongenene er ca. 700 pg. For å kompensere for den høye deteksjonsgrensen blir det veid ut mer sediment til opparbeiding for AED-analyser enn for ECD-analyser. I tillegg kan det ved å benytte trykkstyrt injeksjon (Semb et.al., 1998) injiserer volumer opp til 5 µl. Dette gjør at deteksjonsgrensen for PCB kongener i reelle prøver ligger rundt 1 µg/kg tørr vekt.

4.3.4 Bly-210-datering

Datering av sedimentkjerner utføres etter CRS-metoden ved hjelp av 210-isotopen av bly (CRS: Constant Rate of Supply av Pb-210). Metoden for bestemmelse av Pb-210-konsentrasjonen i sedimenter, samt prinsippene for CRS-datering er nærmere beskrevet i Pfeiffer Madsen og Sørensen (1979)

5. Resultater og diskusjon

5.1 Datering og sedimentakkumulasjon for reelle prøver

5.1.1 Drammensfjorden

Det er foretatt Pb-210 datering av begge kjernene fra Drammensfjorden (D2 og D3), for å bestemme sedimenteringshastigheten. Den lineære akkumulasjonsraten ble beregnet til henholdsvis 8,0 mm/år på stasjon D2 og 1,7 mm på stasjon D3 pr år. Kvaliteten på dateringen på kjerne D2 er klassifisert som god, men for kjerne D3 er den klassifisert som mindre god og dette skyldes trolig at det har foregått en omblending av sedimentene (Andersen, 1997).

5.1.2 Oslofjorden

Ved datering (Pb-210) av en sedimentkjerne fra Kongshavn, ble en sedimentasjonshastighet på 5 mm/år oppgitt. Relative beregninger ut fra historiske data og miljøgift konsentrasjonene målt vertikalt i sedimentene støtter dette og antyder en akkumulasjonsrate på 5-10 mm/år for de indre områder i Oslo havn. (Konieczny 1994)

5.1.3 Haakonsvern

Haakonsvern-området har en kort forurensningshistorie, byggingen av basen ble startet i 1958 og den offisielle åpningen fant ikke sted før i 1963. Dette skulle tilsa at forurensningen kan ha pågått i ca 30 år, men det fins ikke data som kan beskrive sedimenteringshastigheten i havneområdene.

5.2 Total PCB og 7-PCB kongener i tekniske blandinger

Tekniske blandinger av PCB består av 60-90 forskjellige kongener. Som tidligere nevnt er det svært vanskelig å bestemme den totale mengden av PCB i slike prøver med ECD eller MSD detektor. Derimot er det ved å anvende gasskromatografi koblet med atomemisjonsdetektor (GC-AED) mulig å kvantifisere alle påvisbare kongener i et ekstrakt. Dette skyldes at klor-responsen for alle kongenene er konstant og universell kalibrering dermed kan benyttes (Pedersen-Bjergaard et.al., 1996). Tre tekniske blandinger, Aroclor 1232, 1254 og 1260 med kjent sammensetning og konsentrasjon ble analysert på GC-AED for å bestemme total PCB.

Total PCB

De tre tekniske blandingerne Aroclor 1232, 1254 og 1260 ble fortynnet til en konsentrasjon på ca. 1000 ng/µl i cycloheksan og injisert på GC-AED. Etter at toppene i kromatogrammet var identifisert utfra de respektive kongeneres retensjonstid på kolonnen, ble mengde klor i hver topp beregnet ved å dividere på responsfaktoren for klor. For å bestemme mengden av hver kongener ble mengde klor multiplisert med et forholdstall for å inkludere vekten av karbon- og hydrogen-atomene. Som det fremgår av tabell 1. er det god overenstemmelse mellom faktisk konsentrasjon og bestemt konsentrasjon ved å analysere med GC-AED.

Tabell 1. Estimering av total PCB i fortynninger av Aroclor 1232, 1254 og 1260

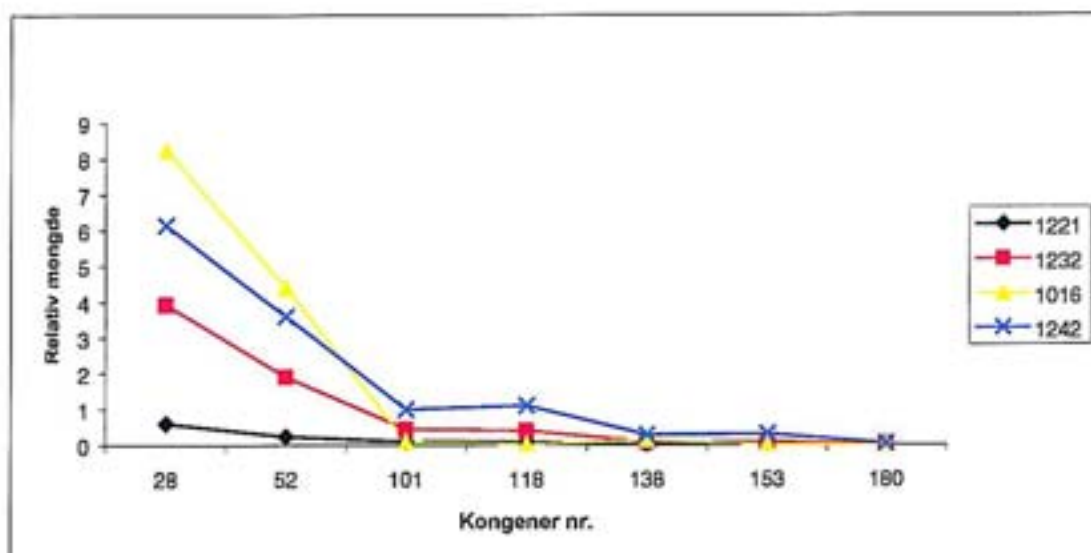
Aroclor	Faktisk konsentrasjon	Bestemt konsentrasjon	Avvik
	ng/μl	ng/μl	%
1232	1000	922	-7,8
1254	931	866	-7,5
1260	1000	1006	+0,6

7-PCB kongener i tekniske PCB blandinger

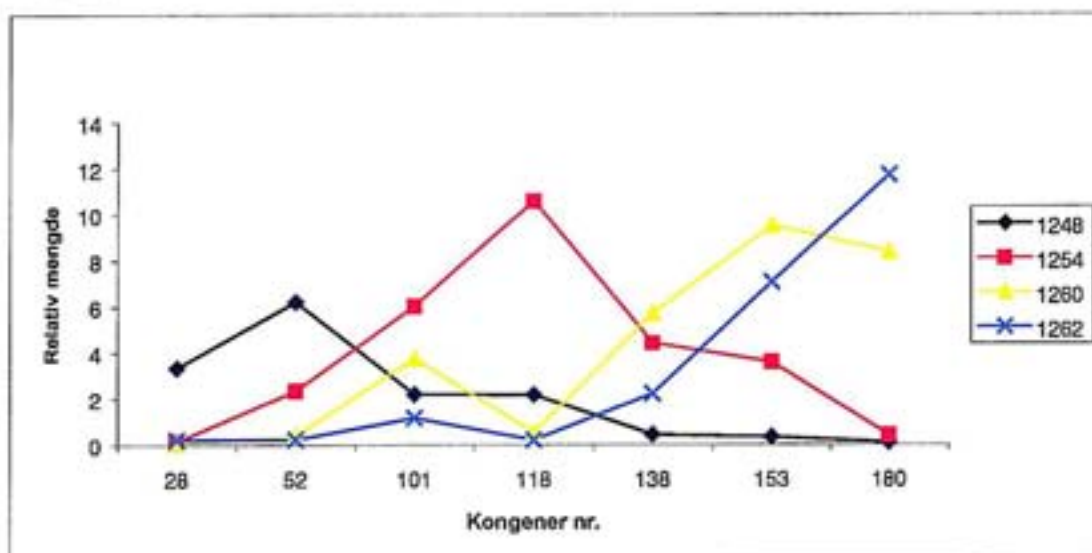
Aroclor var blant de PCB blandningene som ble mest anvendt til industrielle formål. Den utstrakte bruken har gjort at disse blandningene ofte blir satt i forbindelse med funn av PCB i miljøprøver. Diverse undersøkelser har blitt publisert der det har blitt gjort forsøk på gi en fullstendig oversikt over hvilke kongener som er tilstede i Aroclor-blandningene og ved hvilket nivå. I de senere år har det imidlertid vist seg at det i enkelte arbeider har blitt gjort mindre feil ved identifisering og kvantifisering, men stort sett gir disse arbeidene en god oversikt over kongener sammensetningen. Gjennomsnittstall fra undersøkelsene finnes i **Tabell 2** og i **Tabell 9** er rådataene for undersøkelsene oppført. Som det fremgår av tabellen er det store variasjoner i forholdet mellom total PCB og sum 7-PCB for tekniske blandinger med forskjellig kloreringsgrad.

Tabell 2. Beregnet forhold mellom total PCB og sum 7-PCB i Aroclor blandinger, basert på publiserte undersøkelser

Aroclor blanding		1232	1242	1016	1248	1254	1260	1262
antall undersøkelser, n=		1	5	4	2	5	5	2
Forhold total PCB / Sum 7- PCB	Lavest	14,5	5,6	5,1	6,7	3,5	3,2	4,2
	Høyest	14,5	9,2	8,1	9,5	4,4	3,9	4,6
	Gjennomsnitt	14,5	7,2	7,1	8,1	3,8	3,5	4,4



Figur 7. Sammensetning av 7-PCB kongener (PCB nr. 28, 52, 101, 118, 138, 153 og 180) i forskjellige Aroclor-blandingene 1221, 1232, 1016 og 1242.



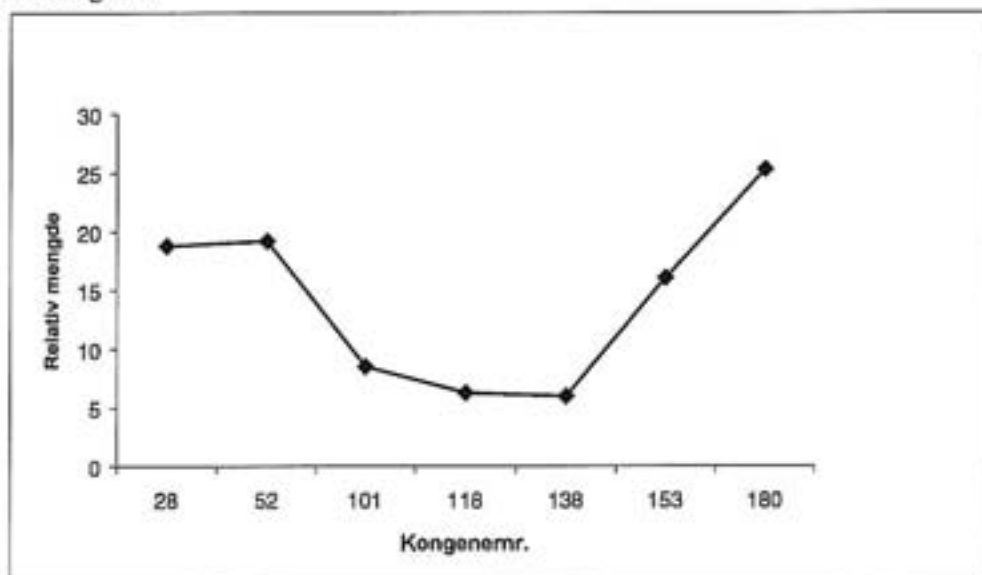
Figur 8. Sammensetning av 7-PCB kongener (PCB nr. 28, 52, 101, 118, 138, 153 og 180) i forskjellige Aroclor-blandingene 1248, 1254, 1260 og 1262.

Som det fremgår av

Figur 7 og Figur 8 så varierer tyngdepunktet for de forskjellige blandingene. De lavklorerte blandingene har generelt mest av de lavklorerte kongenene, med hovedvekt på PCB 28. Ved en kloreringsgrad på 48 % begynner tyngdepunktet å bli forskjøvet over mot høyre. 1254 blandinge har PCB 118 som hovedkongener mens for blandingene 1260 og 1262 er det h.h.v. PCB 153 og 180 som det er mest av.

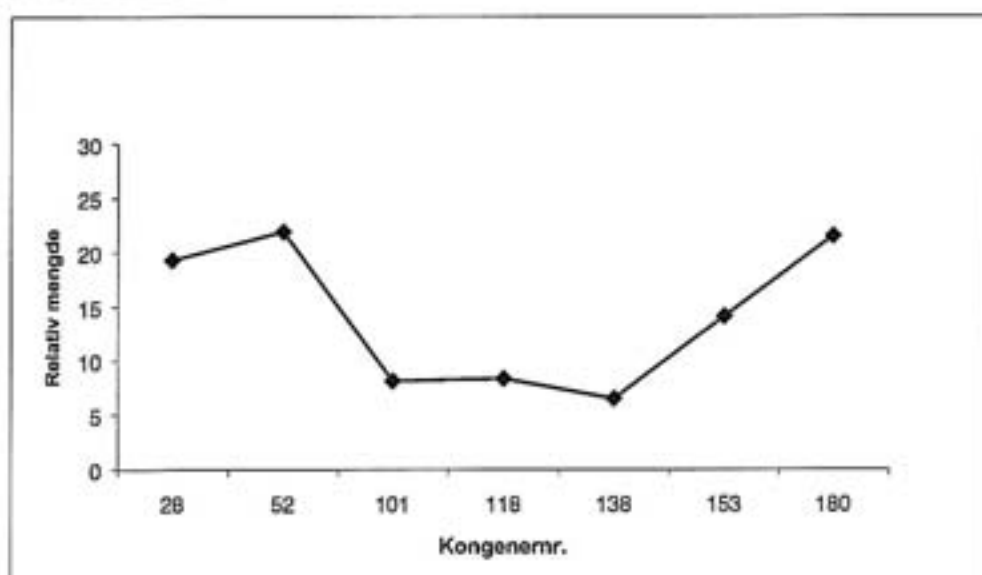
Ved å kombinere to eller flere av disse blandingene kunne man få egenskaper som var helt tilpasset bruksområdet. Slike blandinger gjør at kongener sammensetningen bli mer komplisert. Et eksempel på en slik blanding er blandingen "Green Bay Calibration Standard" og den er sammensatt av

Aroclor 1232, 1248 og 1262 i forhold 40:30:30 prosent (Frame G.M., 1997b). Dette forholdet er resultat av forsøk på å lage kalibreringsblandinger med en kongener sammensetning som mest mulig er likt det som ble funnet i miljøprøver. Publiserte arbeider gjør det mulig å beregne den teoretiske kongener sammensetningen til en slik blanding. Resultatet av beregningene er fremstilt i **Figur 9** og det er helt tydelig at kongener mønsteret er helt annerledes enn hva som er tilfelle for de rene tekniske blandingene.



Figur 9. 7-PCB kongener i blanding av Aroclor 1232,1248,1262

En GC-AED analyse av blandingen ble utført for å sjekke om den beregnede kongener fordeling stemte overens med sammensetning i en reell blanding. Fordelingen av 7-PCB kongener i Figur 10 er i god overenstemmelse med den teoretiske sammensetningen. Den forskjellen som observeres kan skyldes flere faktorer. Tallene som lå til grunn for den beregnede sammensetningen hadde utgangspunkt i gjennomsnitt av flere undersøkelser. I tillegg er det stor sannsynlighet for at den blandingen som ble analysert er av en annen produksjon, slik at det kan være små endringer i kongener sammensetningen.



Figur 10. Sammensetning av 7-PCB kongener i Aroclor blanding av 1232,1248 og 1262 basert på GC-AED analyse

5.3 GC-AED analyse av reelle prøver for 7-PCB og total PCB

I forbindelse med kvantifisering av 7-PCB kongenene i de reelle prøvene ble total PCB også estimert. Flest mulig av toppene i klor-kromatogrammet ble forsøkt identifisert og kvantifisert. Selve identifikasjonen ble utført ved å sammenlikne retensjonstidene for forbindelser i en standard blanding med retensjonstidene til toppene i klor-kromatogrammet. Som tidligere nevnt er det umulig å separere alle kongenene på en kapillærkolonne. Den stasjonærfasen som ble benyttet (95% dimetyl - 5% diphenyl polysiloxane) er godt karakterisert, slik at hvilke forbindelser som ikke er tilstrekkelig separert er kjent. Kvantifisering av ikke-separerte forbindelser ble basert på å beregne den gjennomsnittlige sammensetningen av toppen mhp. klor. Slik at en topp som bestod av en 5 og en 6 klorert bifenyli ble kvantifisert som en 5,5 klorert bifenyli.

5.3.1 Oslofjorden

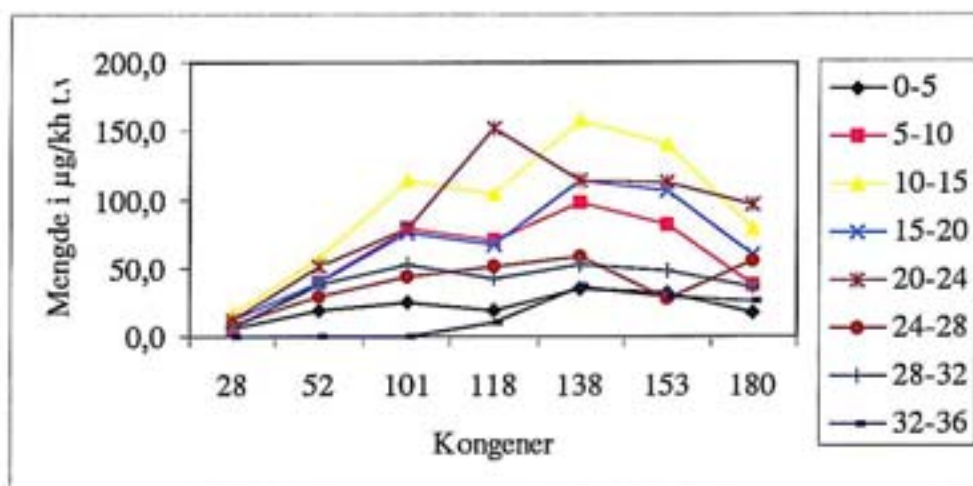
De første registreringer av PCB i sedimentene i Indre Oslofjord ble gjort av Skei (1977) hvor det ble målt 170-300 µg/kg tørrvekt i Bekkelagsbassenget. I starten av 1980-tallet ble det rapportert undersøkelser av hele fjorden innenfor Slemmestad (Abdullah et. al. 1982, Ringstad 1983). Konsentrasjonene for total PCB varierte mellom 40-450 µg/kg tørrvekt i overflatesedimentene, mens det i sedimentdypet ble registrert inntil ca. 700 µg/kg tørrvekt. Disse tallene for total-PCB er basert på gammel metodikk, dvs. bruk av pakkekolonner. Det høyeste nivået av total PCB er registrert i Bjørvika i et sedimentlag som ble datert til 1955-1965, her ble total PCB estimert til 6510 µg/kg tørrvekt. Total PCB estimeringen ble i dette tilfellet gjort ved å multiplisere sum 7-PCB med en faktor på 2 (Koniczny 1992).

Kjerneprøve:

I kjerneprøven fra Oslofjorden ble det påvist PCB i hele kjernen, dvs. til og med snitt 32-36 cm. Men i dette snittet var det betydelig lavere nivå enn i snittene over, noe som kan indikere at sedimentet ikke er kontaminert særlig dypere. Ved beregning av forholdet mellom Sum 7-PCB og total PCB skilte dette snittet seg også ut, fordi forholdet ble estimert til 5,1. Kongenene 28, 52 og 101 var tilstede ved så lave nivåer at de ikke var kvantifiserbare, slik at dette snittet ikke er representativt for resten av kjernen. I de syv andre snittene (0-32 cm) ble forholdet mellom sum 7-PCB og total PCB estimert til å ligge i intervallet 3,0-3,8, med et gjennomsnitt på 3,4 (snitt 32-36 cm utelatt). Ved å sammenligne dette gjennomsnittet med forholdstall for tekniske blandinger (Tabell 2) indikerer dette en utstrakt bruk av PCB-blandinger med kloreringsgrad på 50-60 %. I Figur 11 er fordelingen av 7-PCB kongenene fremstilt grafisk og det er tydelig at det er de høyklorerte kongenene som dominerer. Av fordelingen til kongenene er det klart at kontamineringen ikke skyldes bruk av en bestemt PCB-blanding men mest sannsynlig en kombinasjon av blandinger med forskjellig kloreringsgrad.

Tabell 3. Nivå av 7-PCB og total PCB i sedimentkjerner fra Kongshavn, Oslofjorden, µg/kg t.v.

Stasjon Sedimentsnitt	O-1 0-5	O-1 5-10	O-1 10-15	O-1 15-20	O-1 20-24	O-1 24-28	O-1 28-32	O-1 32-36
Sum 7-PCB	151	410	667	475	616	274	276	102
Total PCB	504	1216	2176	1639	1896	1039	990	523
Forhold Total PCB/Sum 7-PCB	3,3	3,0	3,3	3,5	3,1	3,8	3,6	5,1



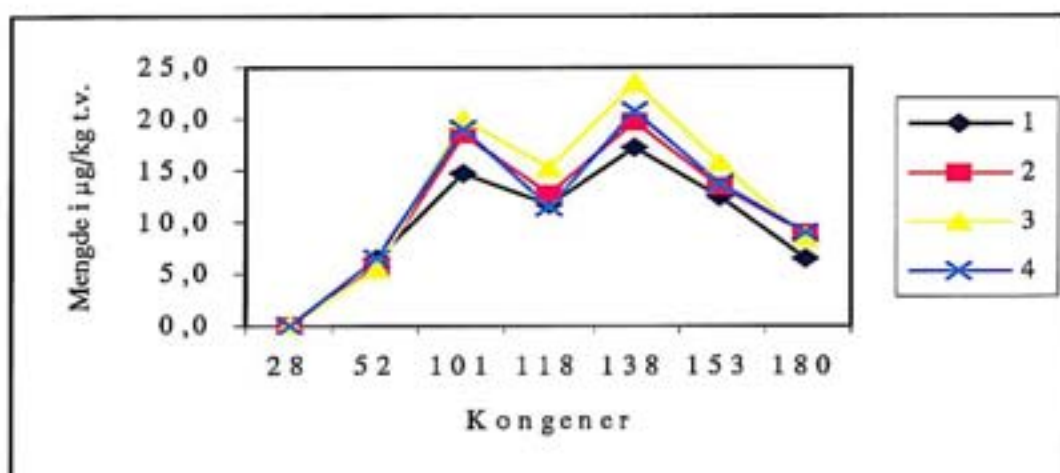
Figur 11. Fordeling av 7-PCB kongener i kjerneprøve fra Oslofjorden, stasjon O-1,

Overflateprøver:

Analysen av sedimentkjernen gir informasjon om hvordan forholdet mellom sum 7-PCB og total PCB varierer nedover i sedimentlagene. For å få ett inntrykk av hvordan forholdet varierer på overflaten av sedimentene, ble 4 sediment prøver fra samme lokalitet analysert. Disse 4 prøvene er prøvetatt innen for et område av sjøbunnen på ca 100 m². Gjennomsnittlig forholdstall for disse fire lokalitetene er 3,0 og indikerer bruk av relativt høyklorerte blandinger. Fordelingen av de 7-PCB kongenene er litt annerledes enn for sedimentkjernen, men også her dominerer de høyklorerte kongenene.

Tabell 4. Nivå av 7-PCB og total PCB i overflatesedimenter fra Kavringen, Oslofjorden, µg/kg t.v.

Stasjon	O-2	O-2	O-2	O-2
Paralell	1	2	3	4
Sedimentsnitt (cm)	0-2	0-2	0-2	0-2
Sum 7-PCB	69,6	79,2	88,7	80,5
Sum total PCB	205,0	233,1	223,3	226,7
Forhold Total PCB/Sum 7-PCB	3,0	2,9	3,2	2,8



Figur 12. Fordeling av 7-PCB kongener i prøver fra Oslofjorden, stasjon O-2, parallell 1-4

5.3.2 Drammensfjorden

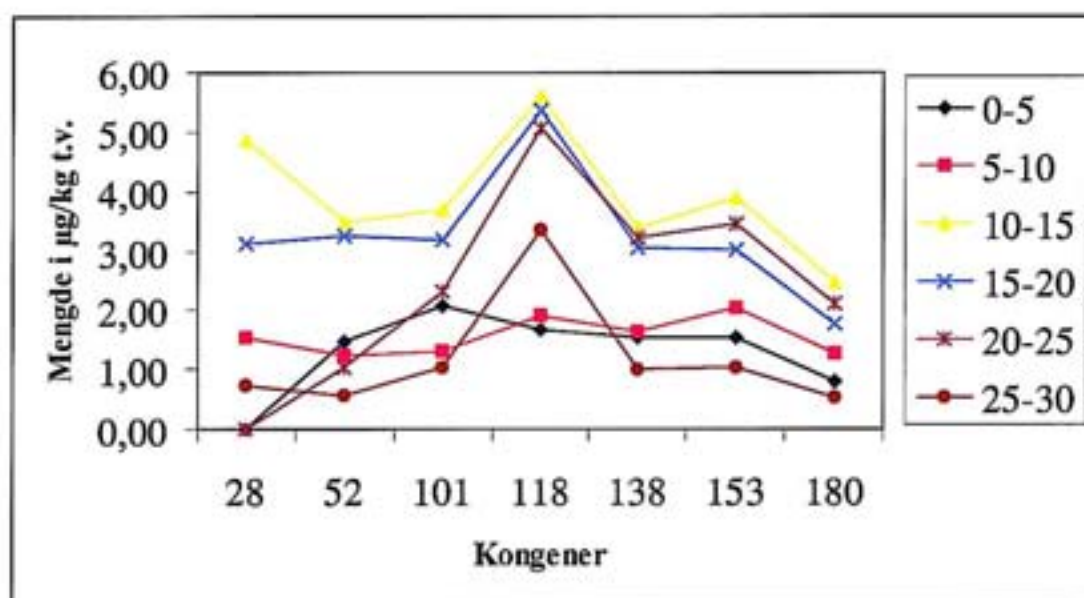
Undersøkelser utført i 1993, på oppdrag av Fylkesmannen i Buskerud, Miljøvernavdelingen, viste at sedimenter i Drammensfjorden hadde markerte overkonsentrasjoner av PCB, PAH og DDT (Koniczny et. al., 1994). Nivået for PCB kontaminering ble estimert til å være opp til 20 ganger antatt diffust bakgrunnsnivå. Sedimentene fra stasjon D3 og D2 (fra 5 cm og nedover) var anoksiske. (Andersen, 1997)

Mengde prøvemateriale tilgjengelig fra Drammensfjorden var begrenset. Dette gjorde at det ikke var mulig å veie ut ønsket mengde sediment for opparbeiding til analyse. I praksis førte dette til at en del topper i kromatogrammet var for små til kvantifisering. Dette gjør at bidraget til total PCB ikke ble fullstendig og at forholdstallet mellom sum 7-PCB og total PCB ikke ble helt representativt. Resultatet for de tre sedimentsnittene dette gjelder (0-5, 5-10, 20-25 og 25-30 cm) er allikevel tatt med for å gi en viss indikasjon på forholdet. Sedimentsnittene i de to kjernene som gav en representativ kvantifisering av total PCB hadde et forholdstall i intervallet 3,3-4,0 med 3,7 som gjennomsnitt. Fordelingen av 7-PCB kongenene i begge kjernene (Figur 13 og Figur 14) indikerer bruk av tekniske blandinger med en kloreringsgrad på 50-60 prosent. Dette fordi det i flere av sedimentsnittene er PCB kongener 118 som dominerer, og som det fremgår av Figur 8 er dette en hovedkongener i Aroclor 1254 som har en kloreringsgrad på ca. 54%.

Tabell 5. Nivå av 7-PCB og total PCB i sedimentkjerner fra Drammensfjorden, µg/kg t.v.

Stasjon	D2	D2	D2	D2	D2	D2
Sedimentsnitt	0-5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30
Sum 7-PCB	9,2	10,9	27,5	22,9	17,1	8,3
Total PCB	21,0 ^a	31,9 ^a	100,1	89,7	43,9 ^a	21,5 ^a
Forhold Total PCB/Sum 7-PCB	2,3	2,9	3,6	3,9	2,6	2,6

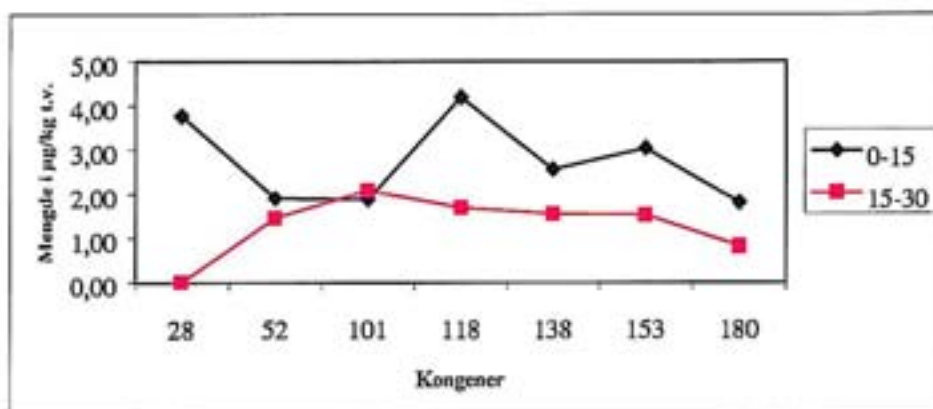
^a Flere av PCB-toppene i kromatogrammet gir et S/N<3, bidraget til total PCB blir derfor ikke representativt



Figur 13. Fordeling av 7-PCB kongener i kjernepøver fra Drammensfjorden, stasjon D2

Tabell 6. Nivå av 7-PCB og total PCB i sedimentkjerne fra Drammensfjorden, µg/kg t.v.

Stasjon Sedimentsnitt	D3 0-15	D3 15-30
Sum 7-PCB	19,3	36,8
Total PCB	63,0	146,3
Forhold Total PCB/Sum 7-PCB	3,3	4,0



Figur 14. Fordeling av 7-PCB kongenerer i kjerneprøver fra Drammensfjorden, stasjon D3

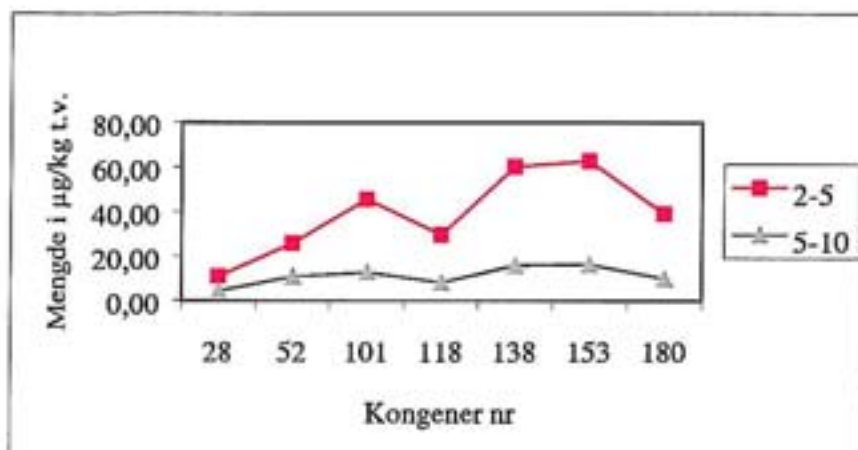
5.3.3 Haakonsvern

Prøvematerialet fra Haakonsvern bestod av en kort kjerne med to dybdesnitt og to prøver av overflatesediment. Kjerneprøven er prøvetatt ett stykke ut fra kaianleggene, mens de to andre er prøvetatt i nærheten av en båtslipp. Det ble målt svært høye verdier i overflatesedimentene, med høyeste verdi for total PCB på 1138 µg/kg t.v. Tidligere undersøkelser av området har også avdekket svært høye nivåer av PCB i dette området. (Koniczny 1994b).

I prøven merket H-2 ble det funnet en ekstremalverdi for forholdet mellom sum 7-PCB og total PCB på 5,0. Forholdstallet for denne prøven skiller seg vesentlig ut fra de andre prøvene der forholdet mellom sum 7-PCB og total PCB var i intervallet 3,2-3,9. Profilen til 7-PCB kongenene i denne prøven (Figur 16) skiller seg også ut fra profilen i de andre prøvene. I denne prøven (H-2) er det et større innslag av lavklorerte kongener enn i de andre prøvene. Profilen for denne prøven kan minne mye om profilen til Aroclor 1248 (Figur 8), men ett forholdstall på 5 er lavere enn hva litteraturverdiene indikerer. 7-PCB profilen for de andre prøvene er mer flat med hovedvekt på de høyklorerte kongenene. Forholdstallen indikerer en kloreringsgrad på 50-60% og utifra profilen tyder det på at kontamineringen skyldes bruk av forskjellige blandinger.

Tabell 7. Nivå av 7-PCB og total PCB i sedimentkjerne fra Haakonsvern, Bergen, µg/kg t.v.

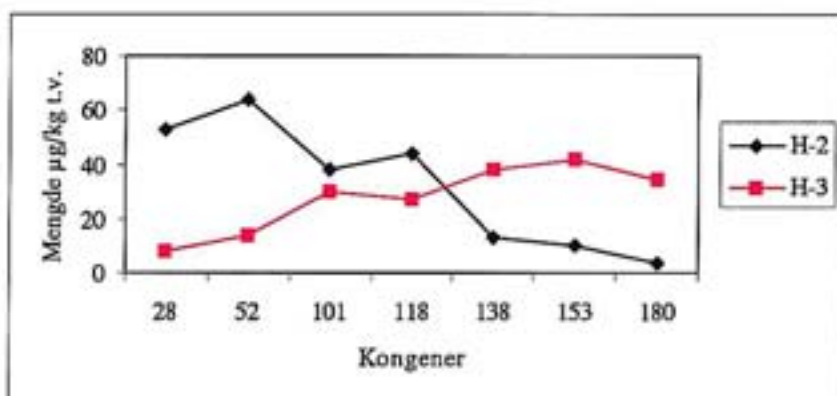
Stasjon Sedimentsnitt	H-1 2-5	H-1 5-10
Sum 7-PCB	109,6	30,9
Total PCB	349,3	121,4
Forhold Total PCB/Sum 7-PCB	3,2	3,9



Figur 15. Fordeling av 7-PCB kongenerer i kjerneprøver fra Haakonvern, Bergen, stasjon H-1

Tabell 8. Nivå av 7-PCB og total PCB i overflatesediment fra Haakonvern, Bergen, µg/kg t.v.

Stasjon	H-2	H-3
Sedimentsnitt	0-2	0-2
Sum 7-PCB	226	193,9
Total PCB	1138	737,4
Forhold Total PCB/Sum 7-PCB	5,0	3,8



Figur 16. Fordeling av 7-PCB kongenerer i overflatesediment fra Haakonvern, Bergen, stasjon H-2 og H-3

5.4 Oppsummerende kommentarer

I denne undersøkelsen har det blitt fokusert på å estimere forholdet mellom sum 7-PCB og total PCB i sedimenter fra tre forskjellige områder i Norge, hhv. Oslofjorden, Drammensfjorden og Haakonsvern utenfor Bergen. I sedimentkjernene fra Drammensfjorden avtok redokspotensielat (Eh) nedover i sedimentkjernen (Andersen, 1997). Resultatene for disse kjernene tyder imidlertid ikke på noen stor variasjon i forholdstall pga. av forskjellig redoksforhold. For sedimentkjernen fra Oslofjorden ligger forholdstallet i de 7 øverste sedimentsnittene i intervallet 3,0 - 3,8, med et gjennomsnitt på 3,4.

Resultatene for forholdet mellom sum 7-PCB og total PCB for alle prøvene i disse tre områdene ligger i intervallet 2,8 - 5,1 med et gjennomsnitt på 3,5 (n=22). Både høyeste og laveste verdi finnes i sedimenter fra Oslofjorden. To tekniske blandinger som var mye benyttet (Aroclor 1254 og 1260) har ifølge publiserte undersøkelser ett forholdstall på hhv. 3,8 og 3,5. Dette er i god overensstemmelse med gjennomsnittet for undersøkte sedimenter og tyder på at disse fjordområdene er kontaminerte med tekniske PCB-blandinger som har kloreringsgrad rundt 50%. Selv om det i enkelte av sedimentene har blitt funnet ekstremalverdier på 5,1 og 5,0 (Oslofjorden og Haakonsvern-området), vil beregninger basert på et forholdstall på 3,5 gi et godt estimat for total PCB belastning i de undersøkte områdene. Ytterligere undersøkelser av PCB-kontaminert sediment vil være påkrevet for å kunne si om dette forholdstallet er et estimat som med rimelig sikkerhet kan benyttes generelt ved beregning av total-PCB i kontaminerte sedimenter fra andre deler av Norskekysten.

6. Referanser

- Abdullah M.I., O. Ringstad og N.J. Kveseth, 1982**, Polychlorinated biphenyls in the sediments of the inner Oslofjord. *Water, Air and Soil Poll.*, 18, 485-97
- Andersen L., 1997**, DDT-forbindelser i marine sedimenter i Indre Drammensfjord - tilførsel, nedbrytning og bioakkumulering. C.scient oppgave ved Biologisk Institutt, Universitetet i Oslo
- Ballschmitter K. and M. Zell, 1980**, Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography. Composition of Technical Aroclor- and Clophen-PCB Mixtures, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 302:20-31
- Berge J.A., 1991**, Miljøgifter i organismer i Hvaler/Koster området. Overvåkningsrapport SFT nr. 446/91, NIVA-rapport nr. O-895501/O-900346, l. nr. 2560
- Cigánek M., M. Dressler and V. Lang, 1994**, Relative electron-capture detector response of selected polychlorinated biphenyl congeners, *J. of Chromatography A*, 668:441-448
- Environmental Health Criteria 140, 1993** Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls, World Health Organization, Geneva, 2 utgave.
- Erickson M.D., 1997**, Analytical chemistry of PCB, 2nd ed., ISBN 0-87371-923-9, Lewis Publishers, NY, USA
- Frame G.M., 1997**, A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns, *Fresenius J Anal Chem* 357 : 714-722, GC-ECD
- Frame G.M., 1997 b**, Congener-specific PCB analysis, *Analytical chemistry news & features*, August 1, 468A-475A
- Jensen S., 1972**, The PCB Story, *Ambio* 1(4):123-131
- Kinghorn R. M., P. J. Marriott, M. Cumbers, 1996**, Multidimensional capillary gas chromatography of polychlorinated biphenyl marker compounds, *J. High Resol. Chromatogr.* 19, 622-626
- Konieczny R.M., 1994 b**, Sedimentundersøkelser og tiltaksvurdering i forbindelse med kaiutbygging for mineryddingsfartøy (P-6084), Haakonsvem 1994, prosjektnr O-93040, l.nr, 3145
- Konieczny R.M., 1994**, Miljøgiftundersøkelser i Indre Oslofjord., Delrapport 4., Miljøgifter i sedimenter, NIVA-rapport nr. O-92131, l.nr. 3094
- Konieczny R.M., 1992**, Kartlegging og vurdering av forurensningssituasjonen i området Bjørvika-Bispevika, Oslo havn. NIVA-rapport nr. O-92024, l.nr. 2808, 87s.
- Konieczny R.M., Bruskeland O., Brønstad G., Helland A. og Hovde L.R., 1994**, Kartlegging av miljøgifter i sedimenter - Indre Drammensfjord 1993. Norsk institutt for vannforskning (NIVA), prosjektnr. O-93208, l.nr. 3034
- Martinsen I. Staveland G., Skåre J.U., Ugland K.L og Haugen A., 1991**, Levels of environmental pollutants in male and female Flounder (*Platichthys flesus* L.) and Cod (*Gadus morhua* L.)

caught during the year 1988 near or in the waterways of Glomma, the largest river of Norway. I. Polychlorinated biphenyls. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 20, 353-360

- Niemistö L., 1974**, A gravity corer for studies of soft sediments. Havforskningsinst., Skr., Helsinki, 238, 33-38
- Pheiffer Madsen P. and Sørensen J., 1979**, Validation of the lead-210 dating Method. J. Radioanal. Chem. 54, 39-48.
- Ringstad O., 1983**, PCB and DDT residues in sediments from the Inner Oslofjord, Cand. Real. Thesis., Univ. Oslo, 191s.
- Pedersen-Bjergaard S., S.L Semb, E.M. Brevik and T. Greibrokk, 1996**, Capillary gas chromatography combined with atomic emission detection for the analysis of polychlorinated biphenyls, Journal of Chromatography A, 723, 337-347
- Semb S.L, E.M. Brevik and S. Pedersen-Bjergaard, 1998**, Capillary gas chromatography combined with atomic emission detection for the analysis of DDT and metabolites, Chemosphere, vol. 36, 2, 213-224
- Schultz D. E., G. Petrick and J. C. Dunkier, 1989**, Complete Characterization of Polychlorinated Biphenyl Congeners in Commercial Aroclor and Clophen Mixtures by Multidimensional Gas Chromatography-Electron Capture Detection, Environmental Science and Technolog 23 : 852-859
- Skei, J., 1977**, Sedimentundersøkelser i Bekkelagsbassenget, NIVA-rapport, O-34/76,
- Voogt P. D.E. Wells, L. Reutergårdh, U. A. Th Brinkman, 1990**, Biological activity, determination and occurrence of planar, mono- and di-ortho PCBs, Int. J. Environ. Anal Chem 40,1, 1-46

Vedlegg A. Vedleggstabeller

Tabell 9. Forhold mellom sum 7-PCB kongenere og total PCB i tekniske blandinger

	Sum Tot PCB	Sum 7-PCB	Faktor	Ref.
Aroclor 1232	100	6,9	14,5	1
Aroclor 1242	100	11,7	8,5	1
	100	10,9	9,2	1
	100	14,8	6,8	2
	100	18,0	5,6	3
	100	17,4	5,7	4
Aroclor1016	100	12,7	7,9	1
	100	12,3	8,1	1
	100	13,5	7,4	2
	100	19,5	5,1	3
Aroclor 1248	100	14,9	6,7	1
	100	10,5	9,5	3
Aroclor 1254	100	28,6	3,5	1
	100	26,6	3,8	1
	100	27,6	3,6	2
	100	26,0	3,8	3
	100	22,6	4,4	4
Aroclor 1260	100	29,2	3,4	1
	100	25,9	3,9	1
	100	30,2	3,3	2
	100	31,1	3,2	3
	100	27,4	3,6	4
Aroclor 1262	100	24,0	4,2	1
	100	21,8	4,6	1

1 : Frame G.M., 1997,

2 : Schultz D. E., G. Petrick and J. C. Dunkier, 1989

3 : Environmental Health Criteria 140, 1993

4 : Voogt P. D.E. Wells, L. Reutergårdh, U. A. Th Brinkman, 1990,

Tabell 10. Resultater for kjemeprove fra Oslofjorden, alle tall i µg/kg tørt sediment

Stasjon Sedimentsnitt	O-1 0-5	O-1 5-10	O-1 10-15	O-1 15-20	O-1 20-24	O-1 24-28	O-1 28-32	O-1 32-36
PCB nr.								
28	6,1	5,8	16,2	11,9	12,4	8,2	5,9	-
52	18,4	39,7	56,4	39,5	50,4	28,6	38,7	-
101	24,2	78,1	113,7	76,5	78,4	43,6	52,6	-
118	18,7	69,9	104,0	67,4	152,2	51,6	42,1	10,3
138	35,3	97,2	158,1	113,2	113,5	58,8	52,6	36,9
153	31,4	81,5	140,3	106,1	112,4	27,7	47,5	29,3
180	17,2	37,9	78,4	59,9	96,3	55,6	36,4	25,7
sum 7-PCB	151	410	667	475	616	274	276	102
sum total	504	1216	2176	1639	1896	1039	990	523

Tabell 11. Resultater for paralleller fra Oslofjorden, alle tall i µg/kg tørt sediment

Stasjon Sedimentsnitt	O-2 1	O-2 2	O-2 3	O-2 4
PCB nr.				
28	-	-	-	-
52	6,5	5,7	5,5	6,5
101	14,7	18,5	20,1	18,9
118	11,8	12,7	15,3	11,5
138	17,3	19,8	23,6	20,7
153	12,6	13,6	15,7	13,9
180	6,6	8,9	8,5	9,0
Sum 7-PCB	69,6	79,2	88,7	80,5
Sum total PCB	205,0	233,1	223,3	226,7

Tabell 12. Resultater for kjerne D2 fra Drammensfjorden, alle tall i µg/kg tørt sediment

Stasjon	D2	D2	D2	D2	D2	D2
Sedimentsnitt	0-5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30
28	-	1,5	4,9	3,1	-	0,7
52	1,5	1,2	3,5	3,3	1,0	0,6
101	2,1	1,3	3,7	3,2	2,3	1,0
118	1,7	1,9	5,6	5,4	5,1	3,4
138	1,6	1,7	3,4	3,1	3,2	1,0
153	1,5	2,0	3,9	3,0	3,4	1,1
180	0,8	1,3	2,5	1,8	2,1	0,5
Sum 7-PCB	9,2	10,9	27,5	22,9	17,1	8,3
Total PCB	21,0	31,9	100,1	89,7	43,9	21,5

Tabell 13. Resultater for kjerne D3 fra Drammensfjorden, alle tall i µg/kg tørt sediment

Stasjon	D3	D3
Sedimentsnitt	0-15	15-30
28	3,8	7,2
52	1,9	5,1
101	1,9	4,0
118	4,2	8,3
138	2,6	4,5
153	3,1	4,7
180	1,8	2,7
Sum 7-PCB	19,3	36,8
Total PCB	63,0	146,3

Tabell 14. Resultater for sedimentkjerne fra Haakonsvern, alle tall $\mu\text{g}/\text{kg}$ tørt sediment

Stasjon	H-1	H-1
Sedimentsnitt	2-5	5-10
28	4,4	1,7
52	10,3	4,2
101	18,2	5,1
118	11,8	3,2
138	24,1	6,3
153	25,2	6,5
180	15,6	3,9
Sum 7-PCB	109,6	30,9
Total PCB	349,3	121,4

Tabell 15. Resultater for sedimentprøve fra Haakonsvern, alle tall $\mu\text{g}/\text{kg}$ tørt sediment

Stasjon	H-2	H-3
Sedimentsnitt	0-2	0-2
28	53	7,8
52	64	14,3
101	38	30,0
118	44	27,3
138	13	38,27
153	10	41,7
180	4	34,5
Sum 7-PCB	226	193,9
Total PCB	1138	737,4

Rådata til Ap- sedimenter Oslofjorden Ap1_4.xls
Rådata til Haav- sedimenter HAAV6.XLS
Rådata til FRX- sedimenter FRX5_18.XLS
Fordeling av 7-PCB kongener i FRX- kjerne 971031.XLS
Rådata for Aroclor- blandinger AROCLOR.XLS