

Undersøkelse av hydrogenerte terfenyler i o-skjell fra Årdalsfjorden



RAPPORT

Hovedkontor

Gaustadalléen 21
0349 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internett: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Jon Lilletuns vei 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 59
2312 Ottestad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Thormøhlensgate 53 D
5006 Bergen
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 55 31 22 14

NIVA Midt-Norge

Pirsenteret, Havnegata 9
Postboks 1266
7462 Trondheim
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 73 54 63 87

Tittel Undersøkelse av hydrogenerte terfenyler i o-skjell fra Årdalsfjorden.	Løpenr. (for bestilling) 6393-2012	Dato 25.6.2012
	Prosjektnr. O-12205	Sider 14
Forfatter(e) Sigurd Øxnevad	Fagområde Miljøgifter i marint miljø	Distribusjon Fri
	Geografisk område Sogn og Fjordane	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Hydro Aluminium Årdal	Oppdragsreferanse Hanne Hoel Pedersen
---	--

Sammendrag

Natt til 26. desember 2011 skjedde det et oljeutslipp til Årdalsfjorden ved Årdalstangen. Det var olje av typen Therminol 66 som rant ut i fjorden. Hovedbestanddelen i denne oljen er hydrogenerte terfenyler som er bioakkumulerende og følgelig har potensiale for å oppkonsentreres i næringskjeden. I denne undersøkelsen er o-skjell fra 5 stasjoner fra innerst til ytterst i Årdalsfjorden analysert for hydrogenerte terfenyler. Det ble påvist hydrogenerte terfenyler i o-skjellene fra alle stasjoner og med høyeste konsentrasjoner i skjellene fra de to stasjonene nærmest utslippspunktet innerst i fjorden. Eventuelt bakgrunnsnivå for oljetyper i kystnære områder er ikke kjent og et enkelt litteratursøk ga ingen relevante resultater. Oljetyper er rapportert å være lite toksisk for fisk, plankton og alger. Eventuelle langtidseffekter av hydrogenerte terfenyler på bunndyr vil mest sannsynlig være begrenset til et lite område helt innerst ved Årdalstangen.

<p>Fire norske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Årdalsfjorden 2. O-skjell 3. Therminol olje 4. Hydrogenerte terfenyler 	<p>Fire engelske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Årdalsfjorden 2. Horse mussel 3. Therminol oil 4. Hydrogenated terhenyls
---	---



Sigurd Øxnevad
Prosjektleder



Morten Schaanning
Forskningsleder



Kristoffer Næs
Forskningsdirektør

Undersøkelse av hydrogenerte terfenyler i o-skjell fra Årdalsfjorden

Forord

Hydro Aluminium Årdal har fått pålegg av Klima- og forurensningsdirektoratet (Klif) om å analysere lokale o-skjell for hydrogenerte terfenyler for å dokumentere eventuelle effekter av oljeutslippet i desember 2011. NIVA har på oppdrag for Hydro Aluminium Årdal undersøkt o-skjell fra Årdalsfjorden for hydrogenerte terfenyler. Innsamlingen av o-skjell ble gjennomført av Sogndal Dykkerklubb v/Helge Reksnes og Terje Fimreite. De kjemiske analysene ble utført av Molab as, og Kine Bæk ved seksjon Kjemisk Analyse på NIVA, har hatt kontakten med Molab. Rapporten er utarbeidet av Sigurd Øxnevad. Kontaktperson hos Hydro Aluminium Årdal har vært Hanne Hoel Pedersen.

Oslo, 25.6.2012

Sigurd Øxnevad

Innhold

Sammendrag	5
1. Innledning	7
2. Materiale og metoder	8
2.1 Prøvetaking av o-skjell	8
2.2 Kjemiske analyser	9
3. Resultater og diskusjon	10
4. Referanser	11
5. Vedlegg	12

Sammendrag

Natt til 26. desember 2011 skjedde det et oljeutslipp til Årdalsfjorden ved Årdalstangen. Olje av typen Therminol 66 lakk ut i fjorden som følge av at en oljeledning ble slått løs under stormen Dagmar. Det er estimert at ca 6800 liter olje rant ut i Årdalsfjorden. Hovedbestanddelen i denne oljen er hydrogenerte terfenyler som er bioakkumulerende og har potensiale for å oppkonsentreres i næringskjeden. I denne undersøkelsen er o-skjell (*Modiolus modiolus*) fra fem stasjoner i Årdalsfjorden analysert for hydrogenerte terfenyler. Det ble påvist hydrogenerte terfenyler i o-skjellene fra alle stasjoner, og med høyeste konsentrasjoner i skjellene fra de to stasjonene nærmest utslippspunktet innerst i fjorden. Eventuelt bakgrunnsnivå for oljetypen i kystnære områder er ikke kjent og et enkelt litteratursøk ga ingen relevante resultater. Oljetypen er rapportert å være lite toksisk for fisk, plankton og alger. Eventuelle langtidseffekter på bunndyr vil mest sannsynlig være begrenset til et lite område helt innerst ved Årdalstangen.

Summary

Title: Investigation of hydrogenated terphenyls in horse mussel from Årdalsfjorden

Year: 2012

Author: Sigurd Øxnevad

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 978-82-577-6128-8

On the 26th of December 2011 a pipeline at Hydro Aluminium Årdal was damaged during the storm Dagmar, causing an acute spill of approximately 6800 litres of Therminol oil to the Årdalsfjord. The main component of this oil is hydrogenated terphenyls which has a high bioaccumulative potential. In this investigation horse mussels (*Modiolus modiolus*) from five stations in the Årdalsfjord were analysed. Hydrogenated terphenyls were detected in horse mussels from all stations, with highest concentrations in the samples from the two innermost stations where the oil spill occurred. We have no knowledge about possible background levels of this oil in coastal areas, and a literature study did not provide any useful results. The oil type is not considered toxic to aquatic organisms. Any possible long term effects of hydrogenated terphenyls on bottom fauna are likely to be limited to a small area of the fjord at Årdalstangen.

1. Innledning

Natt til 26. desember 2011 skjedde det et oljeutslipp til Årdalsfjorden ved Årdalstangen. Olje av typen Therminol 66 lakk ut i fjorden som følge av at en oljeledning ble slått løs under stormen Dagmar. Det er estimert at ca 6800 liter Therminol 66 rant ut i Årdalsfjorden. Hovedbestanddelen i denne oljen er hydrogenerte terfenyler. Oljetypen er rapportert å være lite toksisk for fisk, plankton og alger. I januar 2012 utførte NIVA en konsekvensvurdering av oljeutslippet (Øxnevad m.fl.2012). Da ble det vurdert som usannsynlig at oljekonsentrasjonen i vannmassene hadde vært høy nok til å skade økosystemet i fjorden. Videre ble det vurdert at det kunne være en risiko for langtidseffekter av hydrogenerte terfenyler som er bioakkumulerende og vil ha potensiale for å oppkonsentreres i næringskjeden.

Hydro Aluminium Årdal har fått pålegg av Klima- og forurensningsdirektoratet (Klif) om å analysere o-skjell (*Modiolus modiolus*) for hydrogenerte terfenyler for å dokumentere eventuelle effekter av oljeutslippet.

2. Materiale og metoder

2.1 Prøvetaking av o-skjell

O-skjell ble samlet inn den 21. mai 2012 av Sogndal Dykkerklubb. Det ble samlet inn o-skjell fra fem stasjoner (figur 1 og tabell 1), på 15-20 meters dyp. Stasjonene G1 og G2 ligger helt innerst i fjorden hvor utslippet skjedde, og de andre tre stasjonene ligger i økende avstand utover fjorden.



Figur 1. Kart over prøvetakingsstasjonene i Årdalsfjorden hvor det ble samlet inn o-skjell. Stasjonene G1, G2, G5, G6 og Ytre Årdalsfjorden er merket av med røde punkter. Kartet er laget fra GisLink Karttjeneste.

Tabell 1. Oversikt over posisjonene hvor det ble samlet inn o-skjell i Årdalsfjorden.

Stasjon	Posisjon
G1	61° 13,789'N 7° 42,741'Ø
G2	61° 14,112'N 7° 41,706'Ø
G5	61° 13,358'N 7° 39,835'Ø
G6	61° 12,681'N 7° 34,472'Ø
Ytre Årdalsfjorden	61° 12,057'N 7° 27,732'Ø

O-skjellene var i størrelsen 10 til 16 cm lange, og det ble samlet inn 8-15 skjell fra hver stasjon. O-skjellene ble fryst ned etter innsamling, og deretter sendt til NIVA. På NIVA ble det laget blandprøver av hele skallinnmaten, som deretter ble homogenisert.

2.2 Kjemiske analyser

Prøvene av o-skjell ble analysert av Molab as. En kjent mengde prøve av bløtdelene ble veid, og tilsatt isopropanol, sykoheksan og internstandard (d10-fenatren), for så å bli behandlet med ultralyd, risting og sentrifugering. Den organiske fasen ble ekstrahert ut og vasket med saltvann, før fjerning av polare komponenter med Bond Elute. Ekstraktet ble kjørt på GC-MS i SIM/Scan mode. For å bestemme analyseutsikkerheten ble det gjort et såkalt «spiking»-forsøk der en referanseprøven (fra Ytre Årdalsfjord) ble tilsatt en kjent mengde Therminol olje og analysert. Det ble også funnet Therminol olje i referanseprøven uten tilsetning, og mengden varierte i de forskjellige parallellene. Både deteksjonsgrense og usikkerhet blir høyere p.g.a. dette, enn om Therminolfritt materiale hadde blitt benyttet i spikingsforsøkene. Deteksjonsgrensen på 0,1 mg/kg ble regnet ut fra spiket referanseprøve.

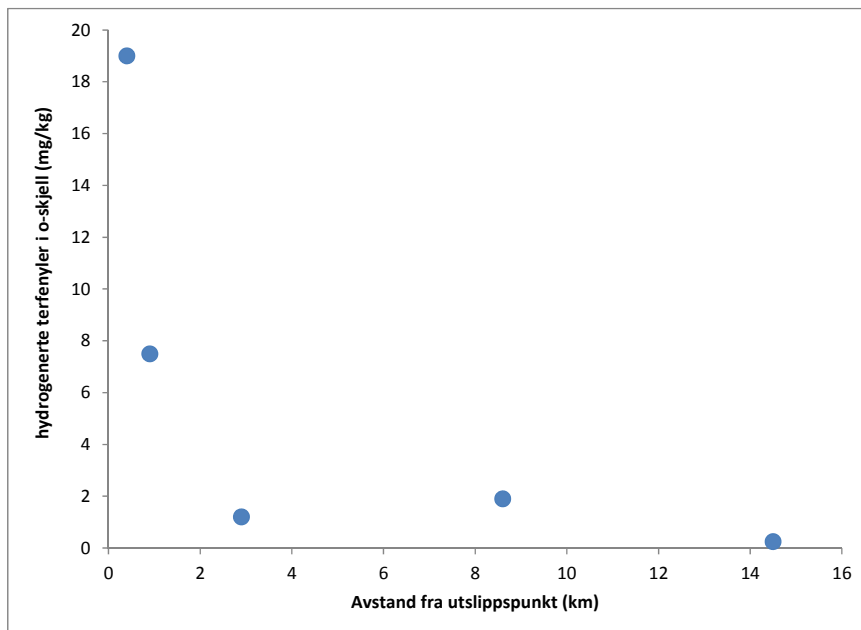
En prøve av oljen ble analysert for å finne retensjonstider og ioneforhold. Ut fra sannsynlig fragmenteringsmønster ble fem ulike toppler identifisert til å være ulike isomerer av forbindelsen hydrogenerte terfenyler.

3. Resultater og diskusjon

Det ble påvist hydrogenerte terfenyler i prøvene av o-skjell (tabell 2). Det var høyest konsentrasjon i prøvene fra de to innerste stasjonene, høyest ved stasjon G1 med 19 mg/kg våtvekt. O-skjell fra stasjonene G5 og G6 hadde lavere og omtrent likt innhold av terfenyler, henholdsvis 1,2 og 1,9 mg/kg våtvekt. Det ble også påvist hydrogenerte terfenyler i prøven samlet inn fra den ytre delen av Årdalsfjorden. Denne stasjonen som ligger ca 14 km fra utslippsstedet hadde skjell som inneholdt 0,25 mg/kg hydrogenerte terfenyler (tabell 2 og figur 2).

Tabell 2. Konsentrasjon av hydrogenerte terfenyler i o-skjell fra Årdalsfjorden.

Stasjon	Hydrogenerte terfenyler (mg/kg våtvekt)
G1	19,0
G2	7,5
G5	1,2
G6	1,9
Ytre Årdalsfjorden	0,25



Figur 2. Plott som viser konsentrasjon av hydrogenerte terfenyler i o-skjell som funksjon av avstand ut fjorden.

Vi vet lite om hydrogenerte terfenyler i marint miljø, og om stoffet finnes i andre oljetyper enn den som rant ut i fjorden under oljeutslippet ved Årdalstangen. Vi vet ikke om det kan være et «bakgrunnsnivå» av dette stoffet i Årdalsfjorden. O-skjell og utsatte blåskjell har tidligere blitt funnet å inneholde høye konsentrasjoner av PAH (Næs m.fl. 2001, Schøyen og Næs 2008, Øxnevad m.fl. 2011). Det er imidlertid ikke tidligere utført analyser av hydrogenerte terfenyler i skjell fra Årdalsfjorden og vi har ikke kjennskap til analyser fra andre lokaliteter som kunne belyse hvorvidt

konsentrasjonene målt ytterst i fjorden skal betraktes som et rimelig bakgrunnsnivå eller en eventuell påvirkning fra uhellsutslippet eller andre lokale kilder.

Resultatene viser at hydrogenerte terfenyler har blitt tatt opp i o-skjell i Årdalsfjorden og at det er skjell i nærområdet hvor utslippet skjedde som har fått høyest konsentrasjon av stoffet.

Hydrogenerte terfenyler er vist å være bioakkumulerende. Eventuelle langtidseffekter av stoffet på bunndyr vil mest sannsynlig være begrenset til et lite område helt innerst ved Årdalstangen.

Vi har lite kunnskap om effekter av hydrogenerte terfenyler i marine organismer. Blant virvelløse dyr er evnen til å omdanne og skille ut fremmedstoffer (slik som PAH) veldig variabel (Meador 2003) og forskjellene er nok særlig forbundet med ulik aktivitet av enzymsystemet cytokrom P450. Disse enzymene setter inn oksygen i hydrofobe molekyler for å gjøre disse mer polare (mer vannløselige) og gjør de enklere å skille ut med galle eller urin. Det er vanskelig å anslå hvor lang tid det tar å bryte ned hydrogenerte terfenyler i o-skjellene. En ny analyse av o-skjell samlet inn sent på høsten i 2012 vil kunne gi mer informasjon om dette.

4. Referanser

Meador, J.P. 2003. Bioaccumulation of PAHs in Marine Invertebrates. In: Douben PET, editor, PAHs: An Ecotoxicological Perspective. 1 ed. West Sussex: Wiley.

Næs, K., Knutzen, J., Oug, E., Rygg, B., Håvardstun, J., Tveiten, L., Lie, M. 2001. Overvåking av Vefsnfjorden, Sundalsfjorden og Årdalsfjorden 2000. PAH, klorerte forbindelser og metaller i organismer og sedimenter, sammensetning av bløtbunnsfauna. NIVA-rapport 4440-2001.

Schøyen, M., Næs, K. 2008. O-skjell fra Årdalsfjorden. Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i o-skjell fra Årdalsfjorden 2006 og 2007. NIVA-rapport 5553-2008.

Øxnevad, S., Beylic, B., Oug, E., Allan, I., Brkljacic, M., Borgersen, G. 2011. Overvåking av Årdalsfjorden i 2011. NIVA-rapport 6185-2011.

Øxnevad, S., Bakke, T., Finne, E. 2012. Konsekvensvurdering. Uhellsutslipp av olje til Årdalsfjorden. NIVA-rapport 6294-2012.

5. Vedlegg

Analyseresultater

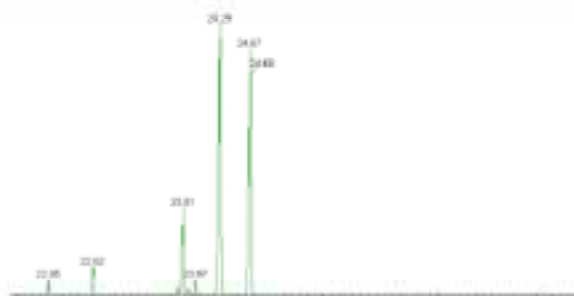
		Molab as, 8607 Mo i Rana Telefon: 75 13 63 50 Besøksadr. Mo i Rana: Mo Industripark Besøksadr. Oslo: Kjelsåsveien 174 Besøksadr. Glomfjord: Ølmesveien 3 Besøksadr. Porsgrunn: Herøya Forskningspark B&C Organisasjon nr.: NO 953 018 144 MVA	
Kunde: NIVA Att: Kine Bæk Gaustadalleen 21 NO-0349 Oslo		RAPPORT Analyse av hydrogenert terphenyl i o-skjell	
		Ordre nr.:	Antall sider + bilag:
		46961	3
		Rapport referanse:	Dato:
		KR-15401	6/18/2012
Rev. nr.:	Kundens bestilling nr. / ref.:	Utført:	Ansvarlig signatur:
0		Helene Tvette/Hege Karlsen	

Prøver mottatt dato: 6/18/2012

RESULTATER

Prøve merket:			STG1	STG2	STG5	STG6	Ytre Årdal
			1251-1	1251-2	1251-3	1251-4	1251-5
			KA-067981	KA-067982	KA-067983	KA-067984	(referanse)
Parameter	Enhet	Ana dato					
Hydrogenert terphenyl	mg/kg	Juni 2012	19	7,5	1,2	1,9	0,25

Olje merket "Terminol" ble analysert for å finne retensjonstider og ioneforhold. Ut fra sannsynlig fragmenteringsmønster, ble fem ulike topser identifisert til å være ulike isomerer av forbindelsen.



Utdrag av kromatogram: Terminol i Scan-mode (nederst), og ion m/z 236 i samme prøve (øverst)

Prøvesresultatene gjelder utelukkende de prøvede objektene. Rapporten må ikke gis ut som utdrag uten skriftlig godkjenning fra Molab as. Denne rapporten representerer eller inneholder ingen produktgodkjenning. Rapportenes i henhold Molabes standard leveringsbetingelser dersom ikke annet er sagt. Se www.molab.no for disse betingelser

Prøve merket "Ytre Årdal 1251-5" ble brukt som referanse.

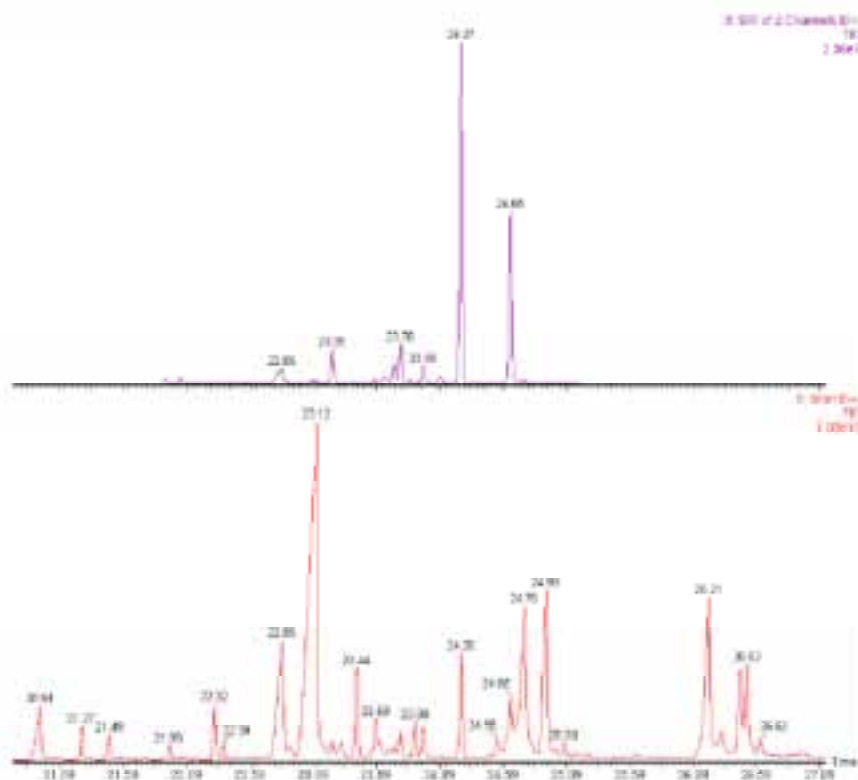
Opparbeidning:

Alle prøvene var knust og homogenisert ved mottak, og ble blandet godt før opparbeidelse. En kjent mengde prøve ble veid, og tilsatt isopropanol, sykloheksan og internstandard (d10-fenantren), for så å bli behandlet med ultralyd, risting og sentrifugering. Den organiske fasen ble ekstrahert ut og vasket med saltvann, før fjerning av polare komponenter med Bond Elute. Ekstraktet ble kjørt på GC-MS i SIM/Scan mode.

Referanseprøven ble tilsatt en kjent mengde Terminol olje, og usikkerheten ble bestemt ut fra gjenfinning i spikingsforsøk.

Det ble også funnet Terminol i uspiket referanseprøve, og mengde varierte i de forskjellige parallellene. Både deteksjonsgrense og usikkerhet blir høyere pga dette, enn om terminolfritt referansemateriale hadde blitt benyttet i spikingsforsøkene.

Deteksjonsgrensen ble også regnet ut fra spiket referanseprøve, og ble regnet ut til 0,1 mg/kg.



Utdrag av kromatogram: Prøve merket STG1 1251-1 scan (nederst), og SIM m/z 236 og 238 (øverst)

ANALYSEINFORMASJON

Parameter	Metode/Analyseteknikk	Akkrediterings-status	Relativ usikkerhet (%)	Deteksjonsgrense	Enhet

Prøveresultater gjelder utelukkende de prøvede objektene. Rapporten må ikke gis ut som offentlig godkjenning fra Molab as. Derive rapporten representerer eller inneholder ingen produktgodkjenning. Rapportenes i henhold Molabs standard leveringsbetingelser dersom ikke annet er satt. Se www.molab.no for disse betingelser.



Side 3 av 3

Ordrenummer: 46951

Parameter	Metode/Analyseteknikk	Akkrediteringsstatus	Relativ usikkerhet (%)	Deteksjonsgrense	Enhet
Hydrogenert terphenyl	GC-MS	-	40	0,1	mg/kg

A = Akkreditert prøving. Dersom ikke annet er oppgitt angis usikkerheten med 95 % konfidensnivå.

NIVA: Norges ledende kompetansesenter på vannmiljø

NIVA gir offentlig vannforvaltning, næringsliv og allmennheten grunnlag for god vannforvaltning gjennom oppdragsbasert forsknings-, utrednings- og utviklingsarbeid. NIVA kjennetegnes ved stor faglig bredde og godt kontaktnett til fagmiljøer i inn- og utland. Faglig tyngde, tverrfaglig arbeidsform og en helhetlig tilnæringsmåte er vårt grunnlag for å være en god rådgiver for forvaltning og samfunnsliv.



Norsk institutt for vannforskning

Gaustadalléen 21 • 0349 Oslo
Telefon: 02348 • Faks: 22 18 52 00
www.niva.no • post@niva.no