

A+

eks. 6

Biologisk institutt

Bibliotek

11.11.1989

Rapporter og meldinger

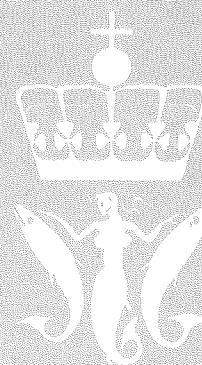
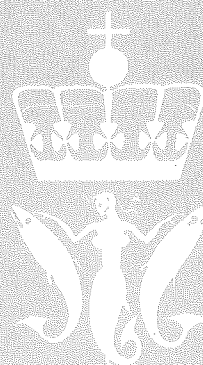
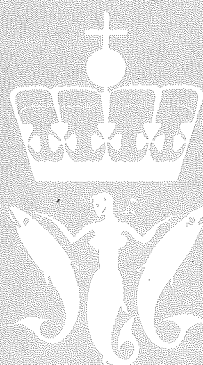
Nr. 5/89

ANALYSE AV POLYCYCLISKE AROMATISKE HYDROKARBONER
I FISK FRA VEFSNFJORDEN OG RANAFJORDEN.

av

Bjarne Bøe

FISKERIDIREKTORATET



FISKERIDIREKTORATET
SENTRALLABORATORIET

Nr. 5/89

Analyse av polycykliske aromatiske
hydrokarboner i fisk fra Vefsnfjorden
og Ranafjorden.

Bjarne Bøe

FISKERIDIREKTORATET
BERGEN, JUNI 1989

1387/89

INNLEDNING

Spørsmål angående forurensning av matvarer i sin alminnelighet blir stadig oftere gjenstand for offentlig debatt, og forurensning av det marine miljø har vært i fokus den senere tid. Fisk fanget i norske industribelastede fjorder, og fisk fanget i nærheten av oljeinstallasjoner i Nordsjøen har vist seg å være forurenset.

Sett fra et konsumentsynspunkt kan forurenset fisk og skalldyr inndeles i tre grupper :

- A). Konsum av matvaren innebærer helserisiko på grunn av innhold av skadelige stoffer.
- B). Matvaren er av dårlig sensorisk kvalitet på grunn av fremmedstoffer.
- C). Matvaren er ikke helseskadelig og er av normal sensorisk kvalitet. Forurensning kan bare påvises ved laboratoriemessig undersøkelse.

For gruppe A) eksisterer en kjent sammenheng mellom helserisiko og mengde av vedkommende stoff i matvaren. På dette grunnlag kan det etableres grenseverdier for inntak. Dette arbeid skjer hovedsakelig i internasjonale fora som WHO og FAO. Basert på aksepterte grenseverdier kan nasjonale organer regulere omsetningen av vedkommende matvare.

Gruppe B) inkluderer hovedsakelig matvarer av dårlig kvalitet med hensyn til lukt, smak og konsistens. Ønsker en å opprettholde et ry for god kvalitet, bør derfor fisk og skalldyr i gruppe B) ikke omsettes.

I gruppe C) finnes forurensete matvarer der fremmedstoff bare kan påvises ved f.eks. kjemisk analyse. Dersom fangst av viltlevende fisk og skalldyr oppfattes som et høstningsbruk følger det at ressursene ikke skal være påvirket av menneskelig aktivitet. Dette innebærer at fremmedstoffer ikke skal påvises over et nærmere angitt bakgrunnsnivå som representerer den ikke-påvirkete ressurs.

For å undersøke forurensningssituasjonen i Vefsn-fjorden og Rana-fjorden fikk Kontrollverket ved distriktskontoret i Nordland tatt ut prøver av ulike fiskeslag i mai 1988. Innholdet av polycykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) ble bestemt ved koblet gasskromatografi/massespektrometri. PAH er en gruppe forbindelser som består av sammenkoblede benzenringer. Det er særlig gruppen med 4 - 7 ringer som er av størst interesse når det gjelder helseskadelige effekter. PAH finnes i olje og dannes blant annet ved ufullstendig forbrenning av fossilt materiale og i industrielle prosesser der karbon utsettes for høye temperaturer.

Stoffene er fettløselige og kan akkumuleres i marine organismer.

EKSPERIMENTELT

Prøvemateriale.

I april 1988 ble det foretatt prøvefiske i indre og ytre deler av Vefsnfjorden og Ranafjorden. Prøver av torsk, lange, sild, skate, brisling, hyse, vassild, uer og flyndre ble fanget på dybder fra 88 til 480 meter. Prøvene fra Vefsnfjorden og fra Leirvika i Ranafjorden ble tatt på vanlige rekefelt, mens prøver fra Nordrana ble tatt i et område der det ikke foregår rekefiske. Fangststedene er vist på Figur 1.

Metoder.

Prøvene ble oppbevart i frossen tilstand før analyse. Stykker a ca. 10 gram ble skåret ut av fiskemuskel og ble forsåpet. Til forsåpning ble brukt 50 ml metanolisk KOH (0.5 N) ved koking i to timer. Hydrokarbonene ble ekstrahert over i 2 x 30 ml pentan og ekstraktet ble rensert ved kromatografiering på 50 x 6 mm ID kolonne pakket med 70 - 230 mesh silica gel, 5% deaktivert. Hydrokarbonene ble eluert med 10 ml 10 % dichlormethan i pentan. Prøvene ble deretter konsentrert med nitrogen til passende volum.

En mikroliter ble så injisert på et Hewlett - Packard 5992 koblet gasskromatograf/ massespektrometer. Analysen ble foretatt på en 25 x 0.32 mm ID Chrompack CP-Sil 5 CB 0.12 methyl silicone bonded phase kolonne. Temperaturbetingelser : injektor 40 grader, ovn 2 minutter ved 40 grader, deretter 8 grader/min til 280 grader. Bæregass 1,5 ml He/min. Ionisasjonsspenningen var 70 eV og massespektrometret var innstilt på følgende selektive ioner :128, 141, 142, 156, 166, 170, 178, 184, 192, 198, 202, 206, 212, 226, 228, 252 og 276. Ionet 141 tilsvarer (M-15) for Di-Me-Naphthalene, mens alle andre ioner representerer molekylionet M. Fluoren ble tilsatt som indre standard for den kvantitative analysen. Det ble søkt etter 22 komponenter i hver prøve som angitt i Tabell 1 - 4.

Relative kalibreringsfaktorer for de enkelte komponenter ble bestemt ved analyse av kjente prøver.

For de metylerte naphthalener og phenanthrener ble samme faktor brukt for alle isomere i en gitt klasse. Det ble funnet ved sammenlignende forsøk med FID og MS deteksjon at dette var en korrekt metode.

Tentative kalibreringsfaktorer for metylerte dibenzothiophener ble etablert i forhold til benzothiophene ved å bruke forholdstall fra metylerte phenanthrener.

RESULTATER OG DISKUSJON

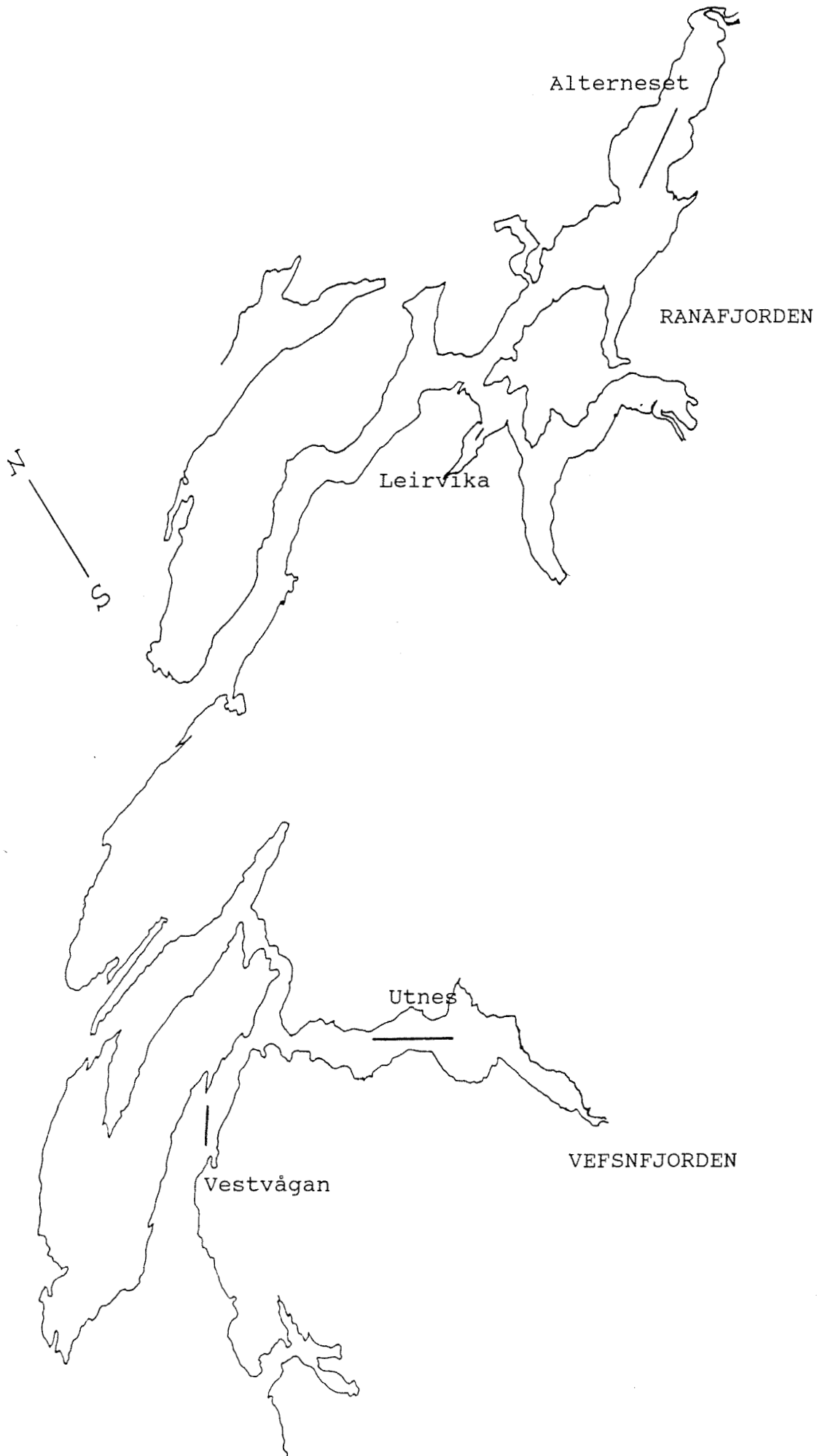
De funne mengder av polycykliske aromatiske forbindelser (PAH) er generelt meget lave. Rødspette fra Ranafjorden (tabell 2) og gapeflyndre fra indre Vefsnfjorden (tabell 3) viser de høyeste konsentrasjonene. Imidlertid er verdiene for smørflyndre fra de samme områder lavere og på linje med nivåene i andre fiskeslag. Det kan derfor med en viss usikkerhet hevdes at detaljert kjemisk analyse viser en svak forurensning av flyndre, mens de andre fiskeslag ikke er påvirket av PAH-forurensning.

Konsentrasjonene av påviste PAH-forbindelser er lavere enn det som kan finnes i diverse røkte fiskevarer. Særlig interessant er det å merke seg at høyere kondenserte PAH-er med 4-6 ringer ikke kunne påvises. Enkelte av disse stoffene er kreft- fremkallende, og det kan nevnes at Vest-Tyskland har satt en grenseverdi på 1 mikrogram/kg for Benzo(a)pyren i røkte kjøttvarer.

De høyeste funne konsentrasjoner av PAH i flyndre setter ikke lukt eller smak på fisken, og kan bare påvises ved kjemisk analyse. De representerer heller ikke noen helserisiko.

Imidlertid er vår oppfatning at fisk som omsettes for konsum, ikke må være forurenset. Det må derfor arbeides for at utslipp av PAH reduseres.

Figur 1. Fangststeder i Ranafjorden og Vefsnefjorden.



Tabell 1. PAH i filet av fisk fra Ranafjorden
(mikrogram/kg), fangststed Nordrana fra Alterneset og ca. 3
n.mil utover, dybde 460-480 m.

PAH	Lange	Sild	Reker, rå	Uer	Skate
Naphthalene					
Me-naphthalene			0,6		
Di-Me-naphthalene					
Tri-Me-naphthalene	3,1		1,5	1,8	2,2
Anthracene					
Phenanthrene	2,7	8,1	1,8	4,3	4,8
Me-phenanthrene	7,2	7,7	3,5	6,5	5,8
Di-Me-phenanthrene		0,6		0,9	
Dibenzothiophene	0,5		0,3		1,3
Me-dibenzothiophene					
Di-Me-dibenzothiophene					
Tri-Me-dibenzothiophene					
Pyrene	2,0	1,1	1,5	1,3	2,3
Fluoranthene	2,0	2,0	1,0	1,6	3,8
Chrysene					
Naphthacene					
Benzophenanthrene					
Benzo(e)pyrene					
Benzo(a)pyrene					
Benzfluoranthene					
Perylene					
Benzoperylene					

Tabell 2. PAH i filet av fisk fra Ranafjorden
(mikrogram/kg), fangststed Leirvika fra midten av L. og ca.
0,5 n.mil utover, dybde 88-91 m.

PAH	Torsk2		Torsk4		Smørflyndre	
	Torsk1	Torsk3	Torsk3	Rødspette		
Naphthalene	0,4					
Me-naphthalene	0,7		0,5			
Di-Me-naphthalene	2,6					
Tri-Me-naphthalene	4,4	1,6	1,3	1,3	9,0	5,7
Anthracene						
Phenanthrene	1,9	1,1	0,8	0,7	8,3	4,8
Me-phenanthrene	4,6	2,7	2,2	1,5	31,1	11,1
Di-Me-phenanthrene					1,9	0,7
Dibenzothiophene	0,4	0,4	0,2	0,4	1,4	1,1
Me-dibenzothiophene	0,1	0,1				
Di-Me-dibenzothiophene	1,2				19,6	7,2
Tri-Me-dibenzothiophene	1,9				21,5	2,1
Pyrene	0,4	0,1	0,1	0,3	2,3	1,1
Fluoranthene	0,7	0,3	0,1	0,3	4,4	1,3
Chrysene						
Naphthacene						
Benzophenanthrene						
Benzo(e)pyrene						
Benzo(a)pyrene						
Benzfluoranthene						
Perylene						
Benzoperylene						

Tabell 3. PAH i filet av fisk fra indre Vefsnfjorden (mikrogram/kg), fangststed fra Utnes og ca. 3 n.mil utover, dybde 440-444 m.

PAH	Torsk	Reker, rå	Smørflyndre	Gapeflyndre	Vassild
Naphthalene					
Me-naphthalene		0,4		1,0	
Di-Me-naphthalene					
Tri-Me-naphthalene	0,8	1,3	5,0	6,8	3,1
Anthracene					
Phenanthrene	0,6	1,6	3,2	3,4	3,2
Me-phenanthrene	1,9	2,9	9,0	17,4	5,4
Di-Me-phenanthrene			0,5	1,8	
Dibenzothiophene	0,1	0,2	1,3	2,5	
Me-dibenzothiophene					
Di-Me-dibenzothiophene			5,0	29,6	6,0
Tri-Me-dibenzothiophene			1,7	21,5	2,1
Pyrene	0,2	0,8	0,8	1,5	0,5
Fluoranthene	0,2	1,3	0,8	1,2	0,3
Chrysene					
Naphthacene					
Benzophenanthrene					
Benzo(e)pyrene					
Benzo(a)pyrene					
Benzfluoranthene					
Perylene					
Benzoperylene					

Tabell 4. PAH i filet av fisk fra ytre Vefsnfjorden
(mikrogram/kg), fangststed fra Vestvågan og ca. 1,5 n.mil
innover, dybde 185-227 m.

PAH	Torsk1	Torsk2	Reker,rå	Gapeflyndre	Vassild
Naphthalene	0,9				
Me-naphthalene				1,2	
Di-Me-naphthalene					
Tri-Me-naphthalene	2,4	1,5	1,8	2,7	2,6
Anthracene					
Phenanthrene	0,7	1,5	1,1	3,1	3,4
Me-phenanthrene	1,7	3,6	3,1	8,6	4,7
Di-Me-phenanthrene				0,7	
Dibenzothiophene	0,2	0,1		1,5	
Me-dibenzothiophene					
Di-Me-dibenzothiophene	2,2			8,3	2,9
Tri-Me-dibenzothiophene				9,1	1,8
Pyrene	0,5	0,3	0,7	0,6	0,4
Fluoranthene	0,5	0,2	0,6	0,4	0,5
Chrysene					
Naphthacene					
Benzophenanthrene					
Benzo(e)pyrene					
Benzo(a)pyrene					
Benzfluoranthene					
Perylene					
Benzoperylene					