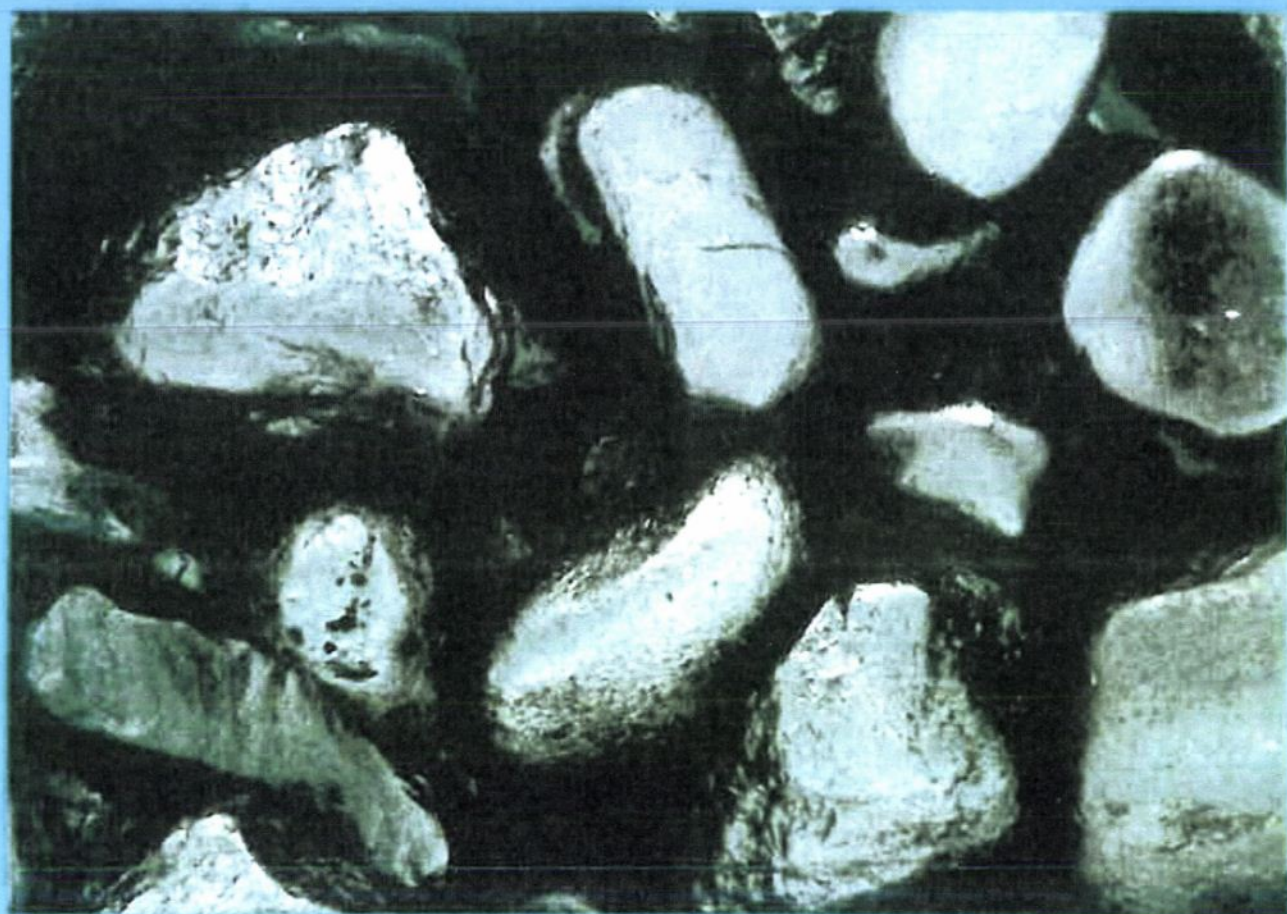


HOVEDFAGSOPPGAVE I KJEMI TIL
MATEMATISK-NATURVITENSKAPELIG
EMBETSEKSAMEN



*KREOSOTFORURENSNINGER
I TRØNDELAG*

*Prøvetaking og karakterisering av
polysykliske aromatiske forbindelser*

VED

NILS ARNE JENTOFT

UNIVERSITETET I TRONDHEIM, KJEMISK INSTITUTT NLHT 1982

HOVEDFAGSOPPGAVE I KJEMI TIL
MATEMATISK-NATURVITENSKAPELIG
EMBETSEKSAMEN

*KREOSOTFORURENSNINGER
I TRØNDELAG*

*Prøvetaking og karakterisering av
polysykliske aromatiske forbindelser*

VED

NILS ARNE JENTOFT

Til Speedy Creosotus

*Science is always wrong,
it never solves a problem
without creating ten more.*

(George Bernhard Shaw)

FORORD

Dette arbeidet er utført i perioden september 1980 - desember 1982 ved Kjemisk Institutt, NLHT, Universitetet i Trondheim, under faglig veiledning av førsteamanuensis Jostein Krane. Jeg vil her benytte anledningen til å takke ham for all hjelp, og for å ha lagt mulighetene til rette for en utrolig interessant og lærerik hovedfagsoppgave.

Jeg vil også rette en takk til førsteamanuensis Jon-Arne Sneli, Biologisk Stasjon, Det Kongelige Norske Videnskabers Selskab, Museet, for å ha stilt forskningsfartøyet "Harry Borten I" til disposisjon, og til forsker Jens Schei, Norsk Institutt for Vannforskning, for vederlagsfritt utlån av "Niemistö-coreren". Dessuten er jeg førstelaborant Kari Tanem stor takk skyldig for opparbeidelse av en del av Gudå-prøvene.

Jeg vil rette en spesiell takk til dr. ing. Liv Schou og førsteamanuensis Rudolf Schmid for uvurderlig hjelp og støtte til alle døgnets tider, både med faglige diskusjoner og praktiske råd.

Sist, men ikke minst, en stor bukett røde roser til alle som har bidratt til å gjøre denne tiden til en uforglemmelig opplevelse, og til Speedy Creosotus som har holdt ut med meg når det har røynet på som verst.

Trondheim, den 12. desember 1982

Nils Arne Jentoft

SAMMENDRAG

Det ble i september 1980 kjent at det i forbindelse med nedleggelsen av NSB's impregneringsverk i Hommelvik var blitt gravd ned 200 000 liter kreosotavfall på verkets eiendom på Nygården i Hommelvik.

Under den påfølgende debatten kom det fram at NSB i 1966 hadde deponert kreosotavfall i Gudå i Meråker kommune, og i 1969 i Mostadmarka i Malvik kommune. Mengdene var henholdsvis 200 og 160 tonn. Videre hadde 150 000 liter kreosotolje gått på sjøen i 1955 da lagertanken for kreosotoljen på impregneringsverket sprang lekk.

I Gudå ble det foruten prøver av kreosotavfallet, hentet inn jordprøver fra området mellom avfallsdeponiet og Stjørdalselva. I jordprøvene inngår profilkjerner og en blindprøve.

Tilsvarende prøver ble hentet inn i Mostadmarka, men disse er ikke analysert. Det antas at forholdene her har stor likhet med forholdene i Gudå.

I Hommelvik ble det hentet inn prøver fra til sammen 68 stasjoner på land, i vann og på havbunnen. Hovedvekten av prøvene er grabbprøver og profilkjerner av sedimenter fra havbunnen. Det ble funnet få tegn til levende organismer i fjæra og på havbunnen.

Analyser av kreosotavfall fra Gudå viser at avfallet for en stor del består av polysykliske aromatiske

hydrokarboner (PAH) og PAH-analoge heterosykliske forbindelser. PAH-blandingen er svært kompleks, og det er påvist 59 forbindelser fra og med naftalen med molekylvekt 128 til dibenzantracener med molekylvekt 278. Det er en overvekt av lavmolekylære PAH i blandingen.

En rekke av disse forbindelsene er kjent for å være carcinogene og/eller mutagene, og er i miljøsammenheng svært interessante.

Jordprøvene fra Gudå har tildels høye innhold av PAH, og den kvalitative sammensetningen av PAH-fraksjonen har stor likhet med kreosotavfall. Den relative fordelingen av komponentene er forskjellig fra prøve til prøve, men i hovedsak er det en konsentrasjonsforskyvning mot den høymolekylære fraksjonen sammenliknet med rent kreosotavfall.

Som for prøvene fra Gudå, viser sedimentprøvene fra havbunnen i Hommelvik seg å inneholde en svært kompleks blanding av PAH og analoge forbindelser. I de fleste prøvene finnes hele spekteret av kreosotkomponenter, og for noen prøver er konsentrasjonene ekstremt høye. Den relative fordelingen av komponentene er forskjellig fra prøve til prøve. Mens fordelingen i prøver med høye total-konsentrasjoner er lik fordelingen i rent kreosotavfall, er det for prøver med lave total-konsentrasjoner en konsentrasjonsforskyvning mot de mer høymolekylære forbindelsene.

Det er også påvist store variasjoner i total-konsentrasjonene fra et prøvetaksingssted til et annet. Dette, sammen med det faktum at det er funnet en kompleks PAH-blanding i sedimenter hentet utenfor en naturlig barriere

i Trondheimsfjorden, gjør at det er nærliggende å tro at det i tillegg til utsig fra land også er dumpet avfall på sjøen.

Analyser av en profilkjerne av sedimenter fra Hommelvikbukta har påvist at en lekkasje av 150 000 liter kreosotolje i 1955 har forårsaket betydelige konsentrasjoner av kreosotkomponenter i sedimentene. Analyser av samme kjerne har også bekreftet en naturlig dannelse av perylen i sedimentene.

Konsekvensene av forurensningsbelastningen på naturmiljøet som følge av kreosotdeponeringene, er også vurdert i oppgaven.

INNHALDSFORTEGNELSE

FORORD	iii
SAMMENDRAG	iv
INNHALDSFORTEGNELSE	vii
FORKLARINGER TIL FORKORTELSER, ORD OG UTTRYKK I TEKSTEN.....	xii
 Kapittel 1	
INNLEDNING	1
1.1. BAKGRUNNEN FOR ARBEIDET.....	1
1.2. MÅLSETTINGEN MED ARBEIDET.....	5
 Kapittel 2	
TEORI	6
2.1. KJEMISK CARCINOGENESE - ET HISTORISK RESYMÉ..	6
2.2. FOREKOMST AV POLYSYKLISKE AROMATISKE FORBINDELSER	7
2.3. BESKRIVELSE AV KREOSOT.....	10
 Kapittel 3	
PAH I JORD OG SEDIMENTER - EN LITTERATURUNDERSØKELSE	14
3.1. BAKGRUNNEN FOR LITTERATURUNDERSØKELSEN.....	14
3.2. PAH I JORD OG SEDIMENTER.....	15

Kapittel 4

EKSPERIMENTELL UTFØRELSE	39
4.1. BESKRIVELSE AV PRØVETAKINGSSTELENE I HOMMELVIK, GUDÅ OG MOSTADMARKA.....	39
4.2. PRØVETAKING; METODER OG UTSTYR.....	44
4.2.1. Jord- og sandprøver.....	44
4.2.2. Jordprofiler.....	45
4.2.3. Grabbprøver av sedimenter.....	46
4.2.4. Sedimentprofiler.....	46
4.2.5. Vannprøver.....	49
4.2.6. Levende organismer.....	49
4.2.7. Lagring av prøvematerialet.....	49
4.3. PRØVETAKING I HOMMELVIK.....	50
4.3.1. Prøver av jord, sand og vann.....	50
4.3.2. Prøver av levende organismer.....	50
4.3.3. Grabbprøver av sedimenter.....	53
4.3.4. Sedimentprofiler.....	61
4.4. PRØVETAKING I GUDÅ.....	63
4.4.1. Prøver av avfall, jord og vann.....	63
4.4.2. Jordprofiler.....	65
4.5. PRØVETAKING I MOSTADMARKA.....	66
4.6. OPPARBEIDELSE AV PRØVER FOR GC- OG GC/MS- ANALYSER.....	67
4.6.1. Separasjon av alifatiske hydrokarboner fra PAH.....	67
4.6.2. Isolering av klasser av organiske forbindelser i kreosotavfall.....	69
4.7. KVALITATIVE ANALYSER.....	72
4.7.1. GC ² - og GC/MS-analyser.....	72
4.7.2. SIM-analyser.....	73

4.6.	KVANTITATIVE ANALYSER.....	75
4.8.1.	Gasskromatografisk kvantifisering...	75
4.8.2.	Kvantifisering ved bruk av SIM.....	77
4.9.	INSTRUMENTERING, FORSØKSBETINGELSER OG REAGENSER.....	79
4.9.1.	Gasskromatografiske analyser.....	79
4.9.2.	Gasskromatografiske/massespektro- metriske analyser.....	80
4.9.3.	Annet utstyr og reagenser.....	81
4.10.	VURDERING AV ANALYSEMETODENE.....	83
 Kapittel 5		
	RESULTATER	85
5.1.	KARAKTERISERING AV NØYTRAL FRAKSJON AV KREOSOTAVFALL.....	87
5.2.	RESULTATER AV KVALITATIVE ANALYSER.....	90
5.2.1.	Prøver fra Gudå.....	90
5.2.2.	Prøver fra Hommelvik.....	90
5.3.	RESULTATER AV KVANTITATIVE ANALYSER.....	96
5.3.1.	Kvantifisering av nøytral aromat- fraksjon av kreosotavfall.....	97
5.3.2.	Kvantifisering av prøver fra Gudå...	97
5.3.3.	Kvantifisering av prøver fra Hommelvik.....	101
5.4.	VANNINNHold I SEDIMENTPRØVER.....	106
5.5.	ANDRE FORBINDELSER I KREOSOTAVFALL.....	107
5.5.1.	Alifatiske hydrokarboner i kreosotavfall.....	108
5.5.2.	Nitrogen-polysykliske aromatiske forbindelser i kreosotavfall.....	108

5.6. VURDERING AV EKSTRAKSJONSEFFEKTIVITET, GJENVINNING UNDER OPPARBEIDELSE, TØR KING AV SEDIMENTER OG REPRODUSERBARHET VED INSTRUMENTELLE ANALYSER.....	109
---	-----

Kapittel 6

DISKUSJONER	112
6.1. DISKUSJON AV DET EKSPERIMENTELLE ARBEIDET...	112
6.1.1. Prøvetaking.....	112
6.1.2. Opparbeidelse.....	113
6.1.3. Instrumentelle analyser.....	115
6.2. DISKUSJON AV RESULTATER.....	117
6.2.1. Prøver fra Gudå.....	117
6.2.2. Prøver fra Hommelvik.....	118
6.3. HVA ER KONSEKVENSENE AV KREOSOTAVFALLS- DEPONERINGENE I GUDÅ ?.....	127
6.4. HVA ER KONSEKVENSENE AV DEPONERINGENE OG UTSLIPPENE AV KREOSOTAVFALL OG KREOSOTOLJE I HOMMELVIK ?.....	130

Kapittel 7

KONKLUSJONER	134
LITTERATURREFERANSER	138

A P P E N D I K S	145
I. STRUKTURFORMLER FOR POLYSYKLISKE AROMATISKE FORBINDELSER	146
II. MASSESPEKTRA AV POLYSYKLISKE AROMATISKE FORBINDELSER	151
III-1. GASSKROMATOGRAM AV REFERANSEPRØVEN, PRØVE G-1-A	157
III-2. GASSKROMATOGRAM AV TJÆRESTANDARDEN	158
III-3. GASSKROMATOGRAM AV NØYTRAL ALIFATFRAKSJON AV PRØVE G-14-JP(33-46)	159
III-4. GASSKROMATOGRAM AV NØYTRALE KOMPONENTER I PRØVE G-9-JP(45-50)	160
III-5. GASSKROMATOGRAM AV NØYTRALE KOMPONENTER I PRØVE H-27-FD-SED(23)	161
III-6. GASSKROMATOGRAM AV NØYTRALE KOMPONENTER I PRØVE H-32-FD-SED(31)	162
III-7. GASSKROMATOGRAM AV NØYTRALE KOMPONENTER I PRØVE H-47-FD-SED(44)	163
III-8. GASSKROMATOGRAM AV NØYTRALE KOMPONENTER I PRØVE H-42-FD-SED(37)	164
III-9. GASSKROMATOGRAM AV NØYTRALE KOMPONENTER I PRØVE H-61-FD-SED(36)	165
IV-1. MASSEFRAGMENTOGRAM FRA SIM-ANALYSE AV PAH-STANDARD	166
IV-2. MASSEFRAGMENTOGRAM FRA SIM-ANALYSE AV PRØVE H-67-FD-SP(30, 10-15)	167
IV-3. MASSEFRAGMENTOGRAM FRA SIM-ANALYSE AV PRØVE H-67-FD-SP(30, 15-20)	168
IV-4. MASSEFRAGMENTOGRAM FRA SIM-ANALYSE AV PRØVE H-67-FD-SP(30, 20-25)	169

FORKLARINGER TIL FORKORTELSER, ORD OG UTTRYKK I TEKSTEN.

antagonisme	- motsatt virkning av substanser som hemmer eller opphever virkningene av hverandre
antibiotikum	- legemiddel som brukes mot sykdommer fremkalt av mikroorganismer
antropogen	- forårsaket av menneskelig aktivitet
APAH	- amino-PAH
BaP	- benzo(a)pyren
biosfæren	- den delen av jorden hvor det kan eksistere liv
β, β' -BN	- β, β' -binaftyl
carcinogen	- kreftfremkallende, eller kreftfremkallende substans, dvs. som kan forårsake en permanent genetisk forandring av celler ved dannelse av ondartede svulster
DCM	- diklormetan
diagenese	- geologisk omdanning av sedimenter til faste bergarter
DMF	- dimetylformamid
3,6-DMP	- 3,6-dimetylfenantren
fungisid	- soppdrepende middel
HPAH	- hydroksyl-PAH
insektisid	- insektdrepende middel
in situ	- på stedet

- massefragmentogram - utskrift på bakgrunn av lagrede data fra SIM-analyser. Det kreves at massespektrometeret er forhånds-fokusert på de masser ioneintensiteten skal måles /74/
- massekromatografi - analyse av data fra gjentatte opptak av massespektra som er lagret på magnetbånd eller disk, og som gjør det mulig å rekonstruere en kurve av en spesifikk ioneintensitet som funksjon av tiden /74/
- metabolitt - stoffskifteprodukt
- mutagen - substans som forårsaker mutasjoner, dvs. overførbare, irreversible, forandringer i genetisk informasjon fra generasjon til generasjon
- NIVA - Norsk Institutt for Vannforskning
- N-PAC - nitrogen-PAC
- NSB - Norges Statsbaner
- PAC - "polycyclic aromatic compounds"
- PAH - polysykliske aromatiske hydrokarboner
- 2^o-PANH - sekundære nitrogen polysykliske aromatiske heterosykler
- 3^o-PANH - tertiære nitrogen polysykliske aromatiske heterosykler
- PAOH - polysykliske aromatiske oksygenheterosykler
- PASH - polysykliske aromatiske svovelheterosykler

pyrolyse	- omdanning ved høy temperatur
SFT	- Statens Forurensningstilsyn
SI	- Sentralinstitutt for Industriell Forskning
SIM	- "selected ion monitoring"
synergisme	- gjensidig forsterkende samvirke
troposfæren	- den laveste delen av atmosfæren, hvor temperaturen avtar med høyden

INNLEDNING

1.1. BAKGRUNNEN FOR ARBEIDET.

Norges Statsbaner (NSB) har i omlag seksti år drevet et impregneringsverk for jernbanesviller i Hommelvik i Malvik kommune, Sør-Trøndelag. I september 1980 ble det kjent at i forbindelse med nedleggelsen av NSB's impregneringsverk var 200 000 liter kreosotavfall blitt gravd ned på verkets eiendom på Nygården i Hommelvik /1/. Nedgravningen skjedde visstnok uten tillatelse fra Statens Forurensningstilsyn (SFT).

Disse nyhetene fikk bred pressedekning og det ble raskt klart at denne saken hadde et langt større omfang enn først antatt. De 200 000 litrene med nedgravd avfall i Hommelvik utgjorde kun en del av det avfall som var blitt deponert i løpet av de siste tiår.

En tidligere driftsbestyrer ved impregneringsverket kunne opplyse til pressen at i løpet av de ca. seksti år Hommelvik Impregneringsverk var i drift var flere hundre tonn kreosotolje og kreosotavfall blitt deponert eller "kommet på avveie" /2/. Det ble kjent at mellom fire og fem tonn kreosotavfall ble fjernet fra impregneringssovnene hvert halvannet år. Med en del års mellomrom var det "storrengjøringer", og da ble det fjernet hundre tonn eller mer. I 1969 ble 160 tonn deponert i

Mostadmarka i Malvik kommune. Tre år tidligere, i 1966, var 200 tonn blitt deponert i Gudå i Meråker, Nord-Trøndelag. Videre ble det kjent at i 1955 rant 150 000 liter kreosotolje rett ut i fjorden da lagertanken for kreosotoljen sprang lekk. Alt dette skjedde i løpet av en relativt kort periode av impregneringsverkets virksomhet. Hvor avfallet har tatt veien i alle de resterende år var det ingen som kunne gi noe svar på.

Et intervju med tidligere driftsbestyrer ved impregneringsverket, Arvid Falck, ga en viss avklaring på hvilke mengder og når kreosotavfall var blitt fjernet fra anlegget /3/. Han bekreftet at tilsammen vel 800 tonn kreosotolje og kreosotavfall var blitt deponert i henholdsvis Hommelvik i 1955 (150 tonn), Gudå i 1966 (200 tonn), Mostadmarka i 1969 (160 tonn) og Hommelvik i 1980 (200 tonn). Det siste bestod av avfall som var lagret på fat med tanke på destruering, samt rester av kreosot fra tanker i bedriften. Dette ble gravd ned på eiendommen ved nedleggelsen av bedriften.

Fra årene før 1955 kunne han opplyse følgende. Fram til 1939 ble det brukt et åpent impregneringssystem, slik at det hver dag rant kreosot utover tomta. Dette medførte at eiendommen ble gjennomsyret av kreosoten. Etter 1939 ble dette forhindre ved overgang til et lukket system. Videre kunne Falck opplyse at de fire - fem tonn avfall som ble fjernet fra impregneringssovnene hvert halvannet år, ble blandet opp med sagflis og brent. Restene etter forbrenningen ble deponert på tomta.

I 1941 ble lagertanken for kreosot tømt, og da

ble innholdet solgt til et Trondheimsfirma innen papp-industrien. Under krigen ble tanken brukt som diesel-depot av tyskerne. Foruten dette skulle tanken ha blitt tømt i 1930, uten at det er klart hva som da skjedde med innholdet. Ut over det som her er nevnt, mente Falck at det ikke var deponert større mengder kreosot før uhellet i 1955. Likeledes var det ikke blitt deponert avfall i årene etterpå, utenom de tilfeller som allerede er kjent.

Kreosotsaken ble tatt opp av myndighetene, og blant annet redegjorde daværende miljøvernminister Rolf Hansen i Stortingets spørretime den 8. oktober 1980, hvor han påpekte at "kreosot må omgås med folkevett og ansvar" /4/, og "NSB må ta seg av kreosotsølet" /5/.

Adresseavisen i Trondheim kunne 1. oktober samme år referere en melding fra SFT hvor det het at "alle giftstoffer i kreosotoljen er gjenfunnet i sigevann fra Hommelvik, deriblant det kreftframkallende stoffet fenol" /6/. Samme avis meddelte den 13. samme måned at "det private firmaet A/S Norsk Resirkulasjonsselskap kjente til deponeringen av kreosotavfall allerede et halvt år tidligere. Folk fra firmaet var da på stedet og hentet inn prøver av avfallet, som i sin tur ble sendt til Sentralinstitutt for Industriell Forskning (SI) i Oslo for analysering. SI mente prøvene viste et høyt giftinnhold, og resultatene ble overlatt til SFT. I SFT er man senere kommet til at giftinnholdet ikke er foruroligende" /7/. Arbeider-Avisa i Trondheim kunne den 7. samme måned fortelle i fete typer om "mer fenol i hostesaft enn i Hommelvik", og at "kreosotskandalen er overdrevet".

Disse utsagnene skulle etter sigende komme fra avdelingsingeniør Morten Helle, SFT /8/.

Avisdebatten hadde hele tiden dreid seg om fenoler i kreosotavfallet. Fenoler er tildels vannløselige, og som rimelig er, kan en ikke forvente å finne disse i særlig grad etter lang tids utvasking. Det som ikke ble nevnt, er at kreosot for en stor del består av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH). Disse har lav løselighet i vann, og er svært resistente overfor utvasking og oppløsning.

Årsaken til at det knytter seg så stor interesse til kartlegging av PAH i naturmiljøet, er at mange PAH er kjent som, eller mistenkt som, carcinogener. Det er også vist at synergistiske og antagonistiske effekter kan opptre mellom PAH-forbindelser, samt at forbindelsene kan ha mutagen effekt.

Dette betyr ikke at fenoler ikke har toksisk effekt, men i denne sammenheng er effekten mer av akutt karakter i tiden etter avfallsdeponeringen. PAH derimot, vil ha en langsiktig toksisk effekt på omgivelsene på grunn av deres resistens overfor utvasking og oppløsning.

1.2. MÅLSETTINGEN MED ARBEIDET.

Målsettingen med dette arbeidet har vært å bestemme innholdet av PAH i kreosotavfall og å kartlegge omfanget av kreosotforurensningene som stammer fra NSB's impregneringsverk i Hommelvik.

For å gjøre dette ble det høsten 1980 foretatt en omfattende prøvetaking i Hommelvik, Gudå og Mostadmarka. Prøvene omfattet jord, sedimenter og vann. Videre ble det gjort forsøk på å finne levende organismer, fortrinnsvis blåskjell, langs stranden og på havbunnen i Hommelvik. Et interessant aspekt ved dette er at mens o-skjell bryter ned PAH, så akkumulerer blåskjell disse forbindelsene i organismen.

De innledende analysene av sedimenter fra Hommelvik viste såvidt oppsiktsvekkende resultater at myndighetene ble kontaktet, og på oppdrag fra SFT ble det besluttet å utvide prosjektet til å omfatte hele Hommelvikbukta med fjorden utenfor. Denne delen av prosjektet ble delvis finansiert av NSB. I denne delen, som ble gjennomført sommeren og høsten 1981, inngår profilkjerner av sedimenter fra havbunnen.

TEORI

2.1. KJEMISK CARCINOGENESE - ET HISTORISK RESYMÉ.

Kjemisk carcinogenese, eller kjemisk betinget kreft, ble første gang oppdaget i 1776, da den britiske legen Percival Pott gjorde oppmerksom på det høye antall krefttilfeller i kjønnsorganene hos skorsteinsfeiere i London, og som han tilskrev deres langvarige kontakt med sot /9/.

Senere ble det oppdaget at arbeidere i kulltjæreindustrien, i oljeskiferindustrien og i bomullspinneriene også hadde en høyere forekomst av hudkreft enn befolkningen generelt. Dette førte til undersøkelse av sot, tjære og mineralolje som eventuelle kreftfaktorer /10/.

I 1930 viste Kennaway at PAH-forbindelsen dibenz(a,h)antracen kunne forårsake hudsvulster hos mus. Tre år senere ble en sammenheng mellom PAH-forbindelser, forbrenning og kreft stadfestet av Cook og medarbeidere da de isolerte carcinogenet benzo(a)pyren (BaP) fra et steinkulltjæreekstrakt. BaP ble også syntetisert /11/.

På den tiden syntes det som om BaP kunne være ansvarlig for mange av tilfellene av industrielt betinget kreft, men ingen informasjon var tilgjengelig som kunne stadfeste at den var en medvirkende årsak til "spontan" kreft hos mennesker. I de senere år har imidlertid BaP og andre carcinogener blitt funnet overalt i omgivelsene.

2.2. FOREKOMST AV POLYSYKLISKE AROMATISKE FORBINDELSER.

Polysykliske aromatiske forbindelser, forkortet til PAC etter den engelske betegnelsen "polycyclic aromatic compounds", forekommer omtrent overalt i biosfæren, og selv om de er dannet fra både naturlige og antropogene kilder, er sistnevnte den langt største /12, 13/. Mange PAC er enten kjent som, eller mistenkt som, carcinogener og/eller mutagener /9, 14/. Carcinogeniteten av PAC avhenger av strukturen, som bestemmer reaktiviteten av de carcinogene metabolittene. Mens Benzo(a)pyren er et meget sterkt carcinogen, er isomeren benzo(e)pyren kun et svakt carcinogen. Det er derfor viktig å foreta en utvetydig identifikasjon av de enkelte PAC i hver prøve.

Naturlige kilder til PAC inkluderer skog- og prairiebranner /15/, vulkaner /16/ og "in situ" syntese fra degradert biologisk materiale /17, 18/, som har ført til dannelsen av disse forbindelsene i ulike sedimenter /19 - 22/, fossiler /23, 24/ og fossile brensler /25/. Visse sjeldne PAC-mineraler som pendletonitt, curtisitt og idrialitt er også påvist /16/.












Av antropogene kilder kommer hovedmengden fra avgasser fra ulike forbrenningsprosesser; petroleumsdestillater, emmisjon fra kraftproduserende industri og bileksos. En mindre kilde, i forhold til total PAC-produksjon, men av vesentlig betydning for den menneskelige helse, er tobakksrøyking /9/. Inntil begynnelsen av dette århundre var det en naturlig balanse mellom

produksjon og naturlig nedbryting av PAC, som holdt bakgrunnskonsentrasjonen lav og konstant /26/. Med den økende industrielle utvikling over hele verden er den naturlige balansen blitt forstyrret. Dette har ført til at produksjons- og akkumuleringshastighetene av PAC i dag er konstant økende.

I løpet av de siste tretti år er det gjort mange studier for å karakterisere innholdet av polisykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i partikkulært materiale /27 - 32/, industriutslipp og arbeidsplassatmosfære /30 - 33/, vann /26, 34/, sedimenter /15, 18 - 22, 29, 35 - 39/, matvarer /9, 14/ og tobakksrøyk /40, 41/. Bakgrunnen for disse arbeidene er den påviste carcinogene og/eller mutagene aktivitet av mange PAC /14/. PAC finnes vanligvis i naturmiljøet som svært komplekse

Tabell 2.2-1.

Klassifisering av PAC i naturmiljøet.

Struktur	Navn	Klasse	Forkortelse
	Antracenen	Polisykliske aromatiske hydrokarboner	PAH
	Acridin	Polisykliske aromatiske nitrogenheterosykler	PANH
	Carbazol		
	2-aminoantracenen	Amino polisykliske aromatiske hydrokarboner	APAH
	2-nitroantracenen	Nitro polisykliske aromatiske hydrokarboner	NPAH
	2-cyanoantracenen	Cyano polisykliske aromatiske hydrokarboner	CPAH
	Dibenzothiofen	Polisykliske aromatiske svovelheterosykler	PASH
	Dibenzofuran	Polisykliske aromatiske oksygenheterosykler	PAOH
	Antraquinon	Polisykliske aromatiske quinoner	PAQ
	2-hydroksyantracenen	Hydroksy polisykliske aromatiske hydrokarboner	HPAH
	2-karboksyanttracenen	Karboksy polisykliske aromatiske hydrokarboner	CXPAH

blandinger som varierer sterkt i relative konsentrasjoner av enkeltkomponentene. Tabell 2.2-1 gir strukturen av representative forbindelser i hovedklassene av PAC som er funnet i naturmiljøet. Struktur, substitusjonsposisjon og heteroatomer i ringen er alle påvist å ha effekt på de carcinogene og/eller mutagene egenskapene hos disse aromatiske forbindelsene, og det er derfor nødvendig med eksakt strukturell kjennskap til komponentene i blandingen for å bestemme det fullstendige carcinogene potensiale i en prøve.

2.3. BESKRIVELSE AV KREOSOT.

Kreosotolje, eller kreosot, er et destillasjonsprodukt av steinkulltjære, kokepunkt mellom 175 og 450 °C, og er en gul til mørk grønnbrun oljeaktig væske med karakteristisk lukt. Kreosot har vært kjent brukt til impregnering av trematerialer fra langt tilbake i tiden. Kreosot anvendes også som desinfeksjonsmiddel, insektisid, fungisid og antibiotikum.

Kreosotens sammensetning har lenge ikke vært kjent i detalj, inntil gasskromatografen som analyseinnstrument ble introdusert kommersielt på midten av femtitallet. Det finnes ulike typer av kreosot avhengig av tjæretype og destillasjonstemperatur. Disse forskjellene består i at mengdefordelingen mellom komponentene kan variere, mens komponentsammensetningen er konstant.

Måten kreosot virker impregnerende på tre har ikke blitt klart definert. Det er kjent at dens toksisitet har sammenheng med tilstedværelsen av "aromatiske" forbindelser, men aromatisitet i seg selv er et relativt begrep. De mettede, alifatiske hydrokarbonene har ingen toksisk effekt /42/. En liste over alle forbindelser som er tilstede i kreosot ville klart definere dens sammensetning, men informasjonen ville ikke nødvendigvis si noe om toksisiteten, på grunn av synergismen mellom forbindelser i kreosoten /44/.

Komponentene i kreosot tilhører et relativt lite antall kjemiske grupper. En av disse, polysykliske aromatiske hydrokarboner, utgjør vanligvis omtrent 90

Fig. 2.3-1.

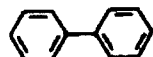
Grupper av kjemiske forbindelser i kulltjære.

I. Usubstituerte seksring-aromatiske systemer

a. Ukondenserte

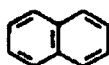


Benzen

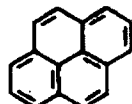


Bifenyl

b. Kondenserte

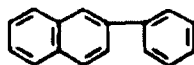


Naftalen



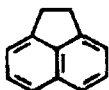
Pyren

c. Blandede

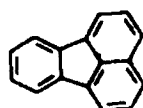


2-fenylnaftalen

II. Usubstituerte aromatiske ringsystemer som inneholder femringer

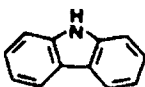


Acenaften

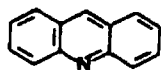


Fluorantøn

III. Heterosykliske nitrogenbaser



Karbazol

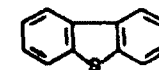


Acridin

IV. Heterosykliske oksygen- og svovelforbindelser

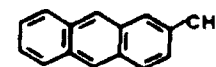


Dibenzofuran



Dibenzothiofen

V. Alkylsubstituerte forbindelser (av gruppene I til IV)

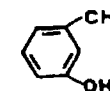


2-metylantracen

VI. Hydroksylforbindelser (av gruppene I til V)

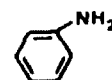


Fenol

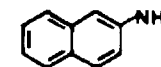


m-cresol

VII. Primære aminer

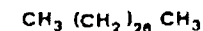


Anilin



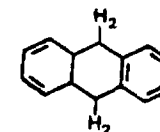
2-naftylamin

VIII. Parafiner og naftener^a



n-oktacean

^a Hybridstrukturer hvor en eller flere dobbelbindinger i benzenringen er mettet, forekommer også, f.eks.



9, 0-dihydroantracen
































prosent. Hovedkomponentene i denne gruppen bærer ingen substituentgrupper.

Eksempel på åtte typer av kjemiske forbindelser som forekommer i kulltjære er illustrert i Fig. 2.3-1. Alle, med unntak av benzen, som har kokepunkt langt under kreosots destillasjonsområde, har blitt rapportert funnet i kreosot, eller kan forventes å bli funnet.

LORENTZ og GJOVIK /43/ har studert sammensetningen av kreosot. Tabell 2.3-1 og Fig. 2.3-2 viser henholdsvis en liste over hovedkomponentene i en typisk kreosotprøve og gaskromatogrammet av denne.

Tabell 2.3-1.

Oversikt over hovedkomponentene i kreosot /43/.

Topp nr.	Forbindelse	% av total ^a	Fysikalske data ^b		Mol.-vekt	Strukturformel	
			kp ₇₆₀ (°C)	sp (°C)			
1	Naftalen	3.0	218	80.55	128.2		
2	2-metylnaftalen	1.2	241.05	24.58	142.2		
3	1-metylnaftalen	0.9	244.64	-22	142.2		
4	Bifenyl	0.8	255.9	71	154.2		
5	Dimetylnaftalener	2.0	268	7.66, 105	156.2	—	—
6	Acenaften	9.0	279	96.2	154.2		
7	Dibenzofuran	5.0	287	86-7	168.2		
8	Fluoren	10.0	293-5	116-7	166.2		
9	Metylfluorener	3.0	318	46-7	180.2	—	—
10	Fenantren	21.0	340	101	178.2		
11	Antracen	2.0	340	216.2-4	178.2		
12	Karbazol	2.0	355	247-8	167.2		
13	Metylfenantrener	3.0	354-5	65-123	192.2	—	—
14	Metylantracener	4.0	360	81.5-209.5	192.2		—
15	Fluoranten	10.0	382	111	202.3		
16	Pyren	8.5	393	156	202.3		
17	Benzofluorener	2.0	413	189-90	216.3		
18	Crysen	3.0	448	255-6	228.3		

^a ± 0.7 %

^b Verdier fra Handbook of Chemistry and Physics, 1971-72, 52nd ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio.
kp₇₆₀ = kokepunkt ved 760 mm Hg, sp = smeltepunkt

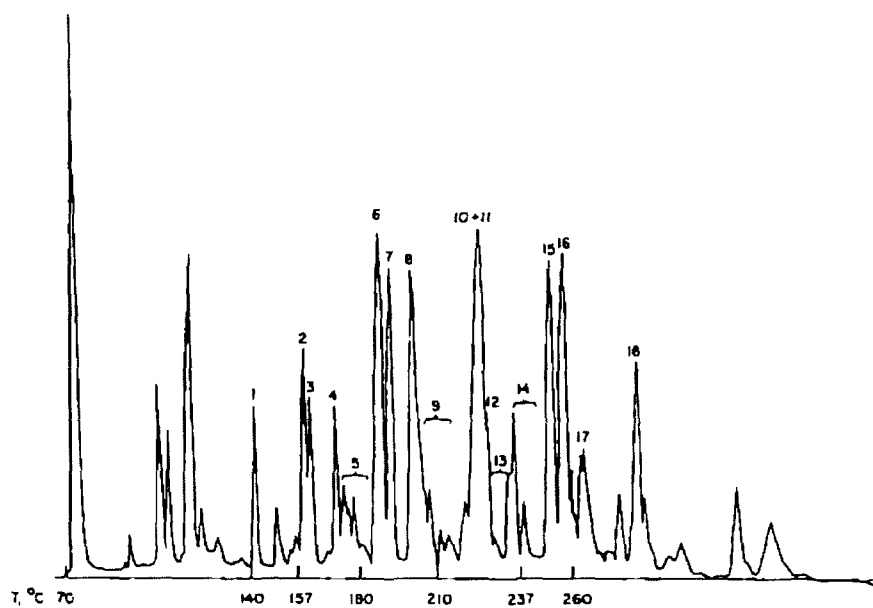


Fig. 2.3-2.

Gasskromatogram av en typisk kreosotprøve. Nummereringen refererer til Tabell 2.3-1 /43/.

De fleste av de over to hundre forbindelsene i kreosot er PAH. Bare et begrenset antall av disse — mindre enn tjue — utgjør i mengde mer enn én prosent. De hoved-PAH som er listet i Tabell 2.3-1 utgjør vanligvis minst 75 prosent av kreosot.

Samme arbeid konkluderer også med at kreosot, selv etter å ha vært utsatt for sjøvann i lang tid, kan ha en sammensetning som er lik den for ren kreosot. Dette gjelder også for de lavtkokende komponentene. Analysene indikerte at totalmengden av aromatiske hydrokarboner i kreosotbehandlet tre var blitt redusert, men de relative mengdene av hovedkomponentene forble uforandret.

PAH I JORD OG SEDIMENTER – EN LITTERATURUNDERSØKELSE

3.1. BAKGRUNN FOR LITTERATURUNDERSØKELSEN.

For at analyser av PAH i jord og sedimenter som følge av forurensning skal ha verdi, er det en forutsetning at en kjenner det naturlige bakgrunnsnivå for disse forbindelsene i prøvene. For å danne seg et bilde av dette er det gjennomført en litteraturundersøkelse over tidligere arbeider på dette området. De fleste arbeidene omfatter sterkt industrielt utviklede områder i USA og Mellom-Europa, og er derfor lite sammenlignbare med forholdene i Norge. Det er imidlertid rimelig å anta at bakgrunnsnivået i Norge er vesentlig lavere.

3.2. PAH I JORD OG SEDIMENTER.

Det er i løpet av det siste tiåret gjort en rekke studier av PAH i jord og sedimenter, men så tidlig som i 1961 kunne BLUMER rapportere om benzo(a)pyren i jord /45/. I 1967 rapporterte ORR og GRADY studier av fordelingen av perylen i bunnsedimenter fra Sør-California /19/. Det er antatt at perylen kan dannes ved reduksjon av peri-hydroksy-perylenquinonpigmenter av biologisk opprinnelse. Reduksjonen til perylen finner sted i anaerobe sedimenter etter at materialet er begravd i sedimentene.

Sedimenter fra to stasjoner i Buzzards Bay, Massachusetts, USA, ble analysert av GIGER og BLUMER /35/.

Tabell 3.2-1.

Polysykliske aromatiske hydrokarboner i sedimenter fra Buzzards Bay, Massachusetts, USA /35/ ^a.

Forbindelse	Stasjon A ^b	Stasjon B ^c
Fenantren	33	i.d. ^d
Antracen	8	170
Pyren	100	960
Fluoranten	110	790
Benz(a)antracen	41	330
Crysen	40	240
Perylen	26	94
Benzo(a)pyren	75	370
Benzo(e)pyren	59	310
Antantren	7	34
Benzo(ghi)perylene	66	280
Coronen	5	20
Total	570	3600

^a Vekt beregnet fra UV-spektra, µg/kg tørt sediment.

^b West Palmouth.

^c Nær innløpet til New Bedford Harbour.

^d Ikke detektert.

Buzzards Bay er et typisk kystområde i det nordøstlige USA. Husholdnings- og industriavfall er hovedkildene til forurensning i området, med unntak av et utslipp av 600 - 700 tonn dieselolje ved West Falmouth i 1969. Resultater fra analysene foreligger i Tabell 3.2-1.

BLUMER og YOUNGBLOOD /15/ slår fast at jord og nyere sedimenter inneholder en kompleks blanding av PAH. Det er en høy grad av likhet i molekylvektfordeling i de mange serier av alkylhomologer av disse aromatiske hydrokarbonene. Denne fordelingen varierer lite over et vidt spekter av avsetningsområder. Det er antatt at disse hydrokarbonene ble dannet ved naturlige branner, spredt og blandet ved lufttransport, og eventuelt avsatt i overflatesedimenter. Inntil denne tid var det antatt at denne sedimentære PAH-fraksjonen besto av et begrenset antall usubstituerte hydrokarboner, men nyere analyser har påvist en langt mer kompleks sammensetning med blant annet utvidede serier av alkylhomologer. De marine sedimentene fra Buzzards Bay inneholdt i tillegg til de tidligere kjente hydrokarbonene, homologer opp til minst C_{12} og utvidede serier av naftenologer og thienologer. Oppdagelsen av disse komplekse PAH-blandinger i nyere sedimenter har betydelig geokjemisk og miljømessig betydning.

For å studere de regionale variasjonene av PAH-fraksjonen og for å fastslå dens opprinnelse, ble det analysert prøver som dekket avsetningsområder og kjemiske omgivelser fra kontinentale og kyst-jordprøver til myr og marine avsetninger under lavvannsnivå, og fra høye til

lave oksydasjons-reduksjonspotensialer.

Analysene viste at molekylvektfordelingen innen alle homologe PAH-serier er ensartet; mønsteret i Fig. 3.2-1 for crysen-, trifenylen- og benzantracen-seriene (molekylvekt 228) er omtrent identiske med andre serier. I hver serie dominerer det usubstituerte hydrokarbonet, og for hvert ekstra alkylkarbon-atom er det nesten en halvering i den totale konsentrasjonen av den isomere homologen. Molekylvektfordelingen synes å være uavhengig av avsetningsområdet, og dessuten, den varierer sterkt fra fordelingen i råolje og gamle sedimenter, som likner mønsteret for "South Louisiana råolje" (Fig. 3.2-1).

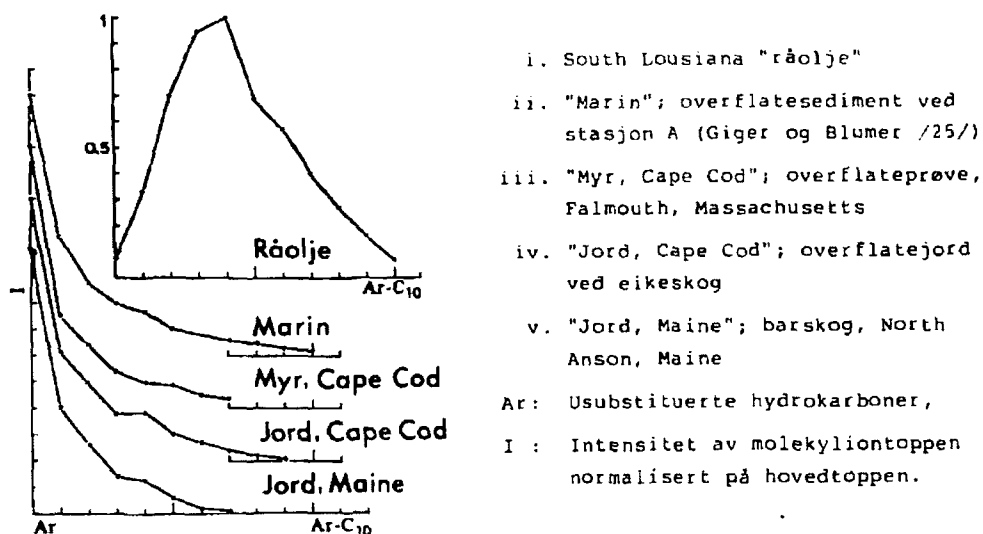


Fig. 3.2-1.

Relativ intensitet av usubstituerte aromatiske hydrokarboner og deres C_1 til C_{10} alkylhomologer i crysen-, trifenylen- og benz(a)antracen-serien i råolje og nyere sedimenter. Homologplottene av nyere sedimenter er vertikalt forskjøvet med like avstander /15/.

Disse resultatene gir holdepunkter for opprinnelsen av denne nyere sedimentære PAH-fraksjonen. I prinsippet kan mange kilder være involvert, hver karakterisert ved sitt eget typiske sammensetningsmønster. Men sammenfallenheten i PAH-fordeling over flere prøver tyder på én dominerende kilde. Den alternative antagelsen av en uniform fordeling fra ulike kilder synes mindre plausibel i lys av det vide spekter av avsetnings- og kjemiske områder disse analysene dekker. De mulige kildene for PAH-fordelingen i jord- og sedimenter er gitt i Tabell 3.2-2. Fossile brensler og eldre bergarter er rike på polysykliske aromater, men de kan ikke være hovedkilden til PAH-fraksjonen i nyere sedimenter på grunn av de betydelige forskjeller i sammensetning. Et likt bidrag av fossile brensler over hele prøveområdet er heller lite sannsynlig.

Tabell 3.2-2.

Homologe polysykliske aromatiske hydrokarboner i jord og nyere sedimenter /15/.

MULIGE KILDER	KOMMENTAR
Fossile hydrokarboner	Usannsynlig, unntatt hvor det er dokumentert ved molekylvektfordeling.
Forvitring	Ingen vesentlige bidrag i det aktuelle området.
Tilsig, spill	Ingen bidrag til jord i det aktuelle området.
Biosyntese	Tvilsom i lys av den ekstreme kompleksitet og likheten over det vide spekter av avsetningsområder.
Tidlig diagenese	Tvilsom i lys av det vide spekter av kildemateriale og avsetningsområder; skulle favorisere høy grad av alkylsubstitusjon.
Pyrolyse	Mulig, hovedhydrokarboner favoriseres ved høy pyrolysetemperatur.
In situ	Usannsynlig i lys av det vide spekter av avsetningsområder.
"Urbane luftpartikler"	Tvilsom; analyser har vist en liten grad av alkylhomologer.
Skogbranner	Mulig, men ikke bevist; lavtemperatur pyrolyse kunne gi homologitet, lufttransport på karbon kunne bevare likhet over et stort område.

Det har blitt foreslått at PAH er dannet av organismer, men dette er fortsatt et kontroversielt tema. Antagelsen av en biosyntetisk opprinnelse for nyere sedimentære PAH ville medføre en syntese av en kompleks hydrokarbonblanding med konstant sammensetning av et vidt spekter av organismer, uavhengig av miljømessige betingelser. Det er imidlertid vanskelig å forene denne ideen med de etablerte prinsippene om biosyntetisk selektivitet og det vi vet om kjemiske stoffer fra planter og dyr og deres avhengighet av arts- og miljøforhold. Blumer og Youngblood bekrefter derfor bare viktigheten av biosyntese som en primærkilde for den totale sedimentære PAH-fraksjonen, uten fullstendig å klargjøre den biokjemiske opprinnelsen.

Termisk dannelse av PAH er bedre forstått; denne dannelsesmåten er energetisk favorisert, og omdanningshastigheten og sluttproduktsammensetningen avhenger av omdanningstemperaturen. Lave temperaturer favoriserer alkylerte produkter, derfor vil sedimentær diagenese ved lave til middels temperaturer produsere en høyt alkylert PAH-blanding. En enda høyere grad av alkylering vil være resultatet fra den tidlige ikke-biokjemiske omdanning av sedimentært organisk materiale ved miljøtemperaturer. Slik utstrakt alkylering ble ikke påvist i Blumer og Youngbloods analyser. Det antas derfor, sammen med den konstante prøvesammensetningen over et vidt avsetningsområde, at tidlig diagenese ikke er primærkilden til den nyere sedimentære PAH-fraksjonen. Likeledes, det faktum at marine prøver under lavvannsnivå, som ikke er direkte

utsatt for branner, inneholder PAH-blandinger som likner de i jord, peker i retning av "in situ" pyrolyse som primærkilde for disse hydrokarbonene.

Aromatiske hydrokarboner dannes ved høye temperaturer ved ufullstendig forbrenning, og de er tilstede i forurenset luft. I samsvar med den høye dannelsesstemperaturen er mangelen på alkylderivater, for eksempel i urbane luftpartikler, hvor kun C_1 - til C_3 -homologer er funnet, med C_2 - og C_3 -homologene langt mindre forekommende enn C_1 -homologene. Blumer og Youngblood trekker derav den konklusjonen at luftforurensninger ikke er primærkilden til den sedimentære PAH-fraksjonen, såsant ikke framtidige analyser skulle påvise en mer kompleks sammensetning.

Store mengder PAH er dannet i skog- og prairiebranner. Forbrenningsprodukter fra disse kildene er spredt vidt omkring i biosfæren. I lys av de store variasjoner i forbrenningstemperaturer ved skog- og prairiebranner, skulle en større grad av alkylderivater kunne dannes enn i høytemperaturprosesser som de diskutert foran. I den kalde gassmassen over brannene, vil nydannede aktivt-kull partikler skjerme de aromatiske hydrokarbonene og hindre dem fra fotooksydasjon gjennom utstrakt lufttransport. Troposfærisk blanding kunne tale for den relativt uniforme sammensetning av den sedimentære PAH-fraksjonen og for det faktum at dens sammensetning er uavhengig av biotopen og de kjemiske forhold i sedimenteringsområdet. Det ble derfor antatt at naturlige branner danner, og at luftstrømmer sprer, en kompleks blanding

av PAH som så eventuelt akkumuleres i jord og sedimenter.

Blumer og Youngbloods arbeid viste at i realiteten er en fullstendig oppløsning av enkeltkomponentene og deres kvantitative bestemmelse vanskelig, om ikke umulig. Videre viste analysene at PAH-fraksjonen inneholdt, i tillegg til allerede kjente carcinogener som benzo(a)pyren og benz(a)antracen, andre ikke tidligere kjente carcinogener som dibenzothiofen, metylcrysener med flere, samt en mengde andre polysykliske forbindelser som kan innfatte mange biologisk aktive forbindelser.

YOUNGBLOOD og BLUMER /37/ påpeker igjen den komplekse natur og den enormt strukturelle variasjon av den sedimentære PAH-fraksjonen. Deres resultater bygger på analyser av en rekke ulike prøver, og disse resultatene bekrefter at jord og sedimenter inneholder alkylerte aromatiske hydrokarboner med homologer opp til minst syv alkylkarbon i alle prøver. I tillegg viste de at trisykliske aromater dominerer over fire-ring hydrokarboner i langt større grad i eldre enn i nyere prøver.

En bemerkelsesverdig ensartethet i molekylvektfordeling er observert innenfor det område av prøver som er analysert. Molekylvektfordelingsmønsteret for PAH-fraksjonen fra råolje og oljeskifer er likeledes overensstemmende innenfor denne gruppen, men de er vesentlig forskjellig fra mønsteret for jord og nyere sedimenter.

Av GREINER, SPYCKERELLE og ALBRECHT's arbeid /25/ går det fram at det rundt 1970 ble påvist i oljeskifer en serie av pentasykliske forbindelser med ulik grad av aromatisering (en til fire aromatiske ringer).

Crysenderivatet (Fig. 3.2-1) ble senere identifisert i ulike eldre sedimenter og én råolje. Men det at disse forbindelsene ikke kunne påvises i to nyere sedimenter kan tyde på at disse aromatiseringsprosessene ikke skjer i de første trinn av sedimentdannelsen. Den mest sannsynlige hypotesen er at strukturene 1 og 2 i Fig. 3.2-2 oppstår fra trinnvis aromatisering av hopanderivater 3 (hopan: $R=CH_3$). Den rike forekomst av hopanderivater kan forklares ut fra en mikrobiologisk opprinnelse.

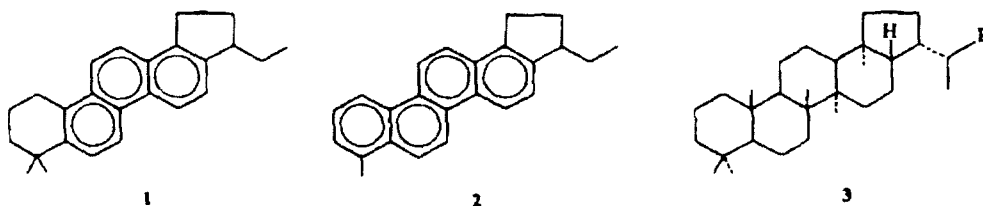


Fig. 3.2-2.

Strukturer av (1) fenantren-, (2) crysen- og (3) hopanderivater /25/.

HASE og HITES har i sitt arbeid /17/ studert den mulige biosyntesen av PAH i nyere sedimenter. GRÄF og DIEHL /46/ fant allerede på sekstitallet indikasjoner på at dette var en mulig kilde til i hvert fall noen PAH. Hase og Hites forsøkte å dyrke anaerøbe bakterier tatt fra sedimenter fra Charles River i laboratoriet under strengt anaerobe betingelser. Arbeidet ga ingen visshet for at biosyntese av PAH finner sted. En bioakkumulering av PAH fra mediet ble imidlertid stadfestet. Disse resultatene er i direkte konflikt med flere tidligere studier som har kunnet rapportere om biosyntese av PAH fra anaerobe

og aerobe bakterier. De fleste av disse studiene var utført med rene, spesifiserte bakteriekulturer, og ikke som i Hase og Hites' arbeid, hvor en blandet uidentifisert kultur ble brukt. Selv om deres bakteriekulturer var hentet fra steder hvor det skulle være gunstige betingelser for mange av de tidligere studerte forbindelsene, og også hvor PAH var tilstede, var det ingen klare indikasjoner på en biosyntese av disse forbindelsene.

Et arbeid av HITES, LAFLAMME og FARRINGTON /47/ tar for seg PAH i tre deler av en datert sedimentkjerne fra Buzzards Bay, Massachusetts. Denne historiske informasjonen taler for at sedimentære PAH, i hvert fall på dette stedet, er et resultat av antropogen forbrenning av fossile brensler. En tidligere studie av alkaner, sykloalkaner og fenantrener i en annen sedimentkjerne fra samme sted viste en trend med avtakende konsentrasjoner mellom de øvre 2 cm og 54 til 58 cm, noe som pekte i retning av forbrenning av fossile brensler som hovedkilde til hydrokarboner i disse overflatesedimentene. Hites et al. så på de øverste 4 cm, 20 til 24 cm og 38 til 42 cm, som svarer til henholdsvis avsetningsårene 1970, 1900 og 1850. De absolutte og relative konsentrasjonene av de usubstituerte PAH-forbindelsene i de tre nevnte snittene av denne kjernen er gitt i Tabell 3.2-3.

To framtrepende trekk ved disse dataene er:

i. Over de siste 125 år har PAH-fordelingen vært kvalitativt konstant. For eksempel har pyren utgjort 11 til 15 prosent av de totale usubstituerte PAH uavhengig av kjernens alder.

ii. De absolutte konsentrasjoner av PAH i snittene for 1970 og 1900 er omtrent like, men overstiger i høy grad tallene fra 1850. Disse data tyder på at kildens natur har vært konstant siden 1850 (som gir lik kvalitativ PAH-fordeling), men at intensiteten av kilden har økt sterkt mellom 1850 og 1900 og at den siden ikke har forandret seg vesentlig.

Tabell 3.2-3.

Konsentrasjoner av PAH (tørr vekt) i tre snitt av en sedimentkjerne fra Buzzards Bay. Estimerte feil i PAH-konsentrasjoner er ± 20 %. Relative mengder av PAH er uttrykt som prosent av total usubstituert PAH (verdier i parentes) /47/.

Avsetnings- år	Dybde (cm)	PAH-konsentrasjon (ppb) og relativ mengde					Total ^Y
		Fenan- tren	Fluor- anten	Pyren	C ₁₈ H ₁₂ ^a	C ₂₀ H ₁₂ ^B	
1970	0-4	53	130	120	160	340	800
		(7)	(16)	(15)	(20)	(43)	
1900	20-24	42	130	120	200	380	870
		(5)	(15)	(14)	(23)	(44)	
1850	38-42	8	11	7	12	26	64
		(13)	(17)	(11)	(19)	(41)	

^a C₁₈H₁₂ inkluderer crysen, benzantracener og trifenylen.

^B C₂₀H₁₂ inkluderer benzofluorantener og benzopyrener.

^Y Total usubstituerte PAH-konsentrasjoner, tørr vekt basis.

Hva kan denne kilden være? Alt peker i retning av forbrenning, men er denne kilden naturlig eller antropogen? For det første, det synes rimelig å forkaste naturlige kilder som for eksempel skogbranner. Disse kildene skulle ha vært omtrent konstante i perioden fra 1850 til 1970. Disse kildene skulle derfor ikke kunne være årsak til den observerte økningen i PAH-konsentrasjonen mellom 1850 og 1900.

Antropogen forbrenning har utvilsomt økt kontinuerlig i denne perioden, men den har ikke vært konstant etter 1900 slik de sedimentære PAH-konsentrasjonene har. Forbruksmønsteret av brensler har imidlertid endret seg vesentlig i dette tidsrommet. Tabell 3.2-4 gir total energimengde avgitt fra ulike brensler i perioden fra 1850 til 1970. Den årlige frigivelse av PAH som følge av denne energiproduksjonen er også gitt i Tabell 3.2-4.

Tabell 3.2-4.

Energi produsert fra ulike brensler og PAH-produksjonen som følge av dette som en funksjon av årstall /47/.

År	Energi (i 10^{15} Btu) [†]							Vilkårlig	Normalisert
	Kull	Tre	Olje	Vannkraft	Gass	Kjerne-kraft			
1850	0.22	2.1						2.3	9
1860	0.52	2.7						3.2	12
1870	1.0	2.9						3.9	15
1880	2.0	2.8						4.8	18
1890	4.0	2.5	0.15		0.25			6.6	25
1900	7.0	2.0	0.25	0.25	0.25			9.1	34
1910	13	1.8	1.0	0.58	0.58			15.2	57
1920	15	1.6	2.7	0.78	0.78			17.7	67
1930	14	1.4	5.8	0.76	1.9			17.7	67
1940	13	1.3	7.8	0.90	2.7			17.4	66
1950	13	1.2	13	1.6	6.0			19.4	73
1960	10	1.0	20	1.7	13			19.0	72
1970	14	0.84	29	2.6	23	0.21		26.4	100

[†] 1 Btu = 1055 joule

PAH-mengden fra brenselforbruk er beregnet ut fra en omregningsfaktor som er spesifikk for hvert brensel. Energiproduksjon basert på kjernekraft, vannkraft og naturgass er antatt ikke å produsere PAH, kull og tre er antatt å produsere like mengder PAH pr.Btu (1 Btu = 1055 joule). Olje har hovedsakelig blitt brukt som transport-

brensel, og det er antatt at transportkilder produserer neglisjerbare mengder av PAH i forhold til stasjonære kilder.

Det går fram av Fig. 3.2-3 at PAH-produksjonen økte med en konstant hastighet på omtrent tre prosent pr. år inntil 1910, hvorfra den har vært omtrent konstant.

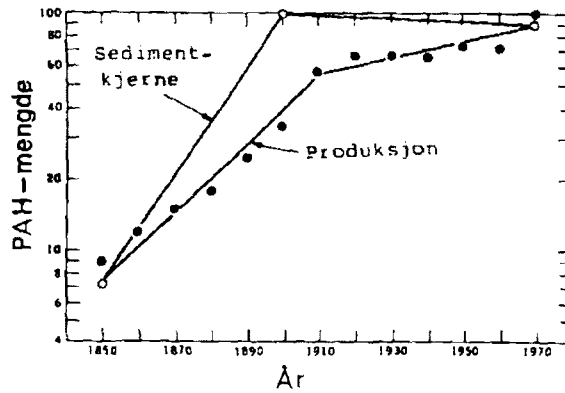


Fig. 3.2-3.

Total relativ mengde av usubstituerte PAH observert i tre daterte snitt av en sedimentkjerne fra Buzzards Bay, Massachusetts (åpne sirkler), og beregnet PAH-produksjon (lukkede sirkler) som en funksjon av tid /47/.

Dette er i samsvar med analyseresultatene fra Buzzards Bay. Denne samstemmigheten mellom disse to trendene er spesielt interessant når en tar i betraktning at sedimenteringsdataene har en usikkerhet på ± 15 år i dateringen og ± 20 prosent i PAH-mengden, og i lys av den enkle modell som lå til grunn for beregningen av verdiene for den historiske PAH-produksjonen.

Hites et al. konkluderer med at forbrenning av fossile brensler har vært primærkilden til PAH i Buzzards Bay's avsetningsområde. Dog kan det være en lavnivå

bakgrunn av PAH fra naturlige kilder, men det synes klart at hovedkilden til PAH i disse overflatesedimentene er antropogen forbrenning.

BLUMER, DORSEY og SASS /48/ rapporterte i 1977 at den komplekse aromatfraksjonen i nyere marine sedimenter også inneholdt en kompleks blanding av nitrogenholdige aromatiske forbindelser. Disse azaarenene hadde fra tre til åtte aromatiske ringer, med homologer opp til åtte alkylkarboner. Før dette var det oppdaget en rik kilde av azaarener og av deres alkylanaloger i curtisitt og idrialitt, to fossile hydrokarbonmineraler som er tenkt dannet fra plantemateriale ved pyrolyse i dypere sedimenter.

Blumer et al. analyserte prøver fra to stasjoner i Buzzards Bay, Massachusetts, samt fra en myr i samme kystområde. Prøvene hadde en tilnærmet identisk sammensetning. Mangel på referansemateriale umuliggjorde kvantifisering av enkeltkomponenter, men totalvekten av azafraksjonen lå ti til hundre ganger lavere enn PAH-fraksjonen for samme område. Vekten av total azafraksjon (tørrvekt av sediment) for de to områdene var henholdsvis 0.14 mg/kg (Buzzards Bay) og 0.22 mg/kg (myr, Wild Harbor River, North Falmouth). Det antas også at kildene til azafraksjonen er de samme som for PAH-fraksjonen. Azaarener med lav molekylvekt er velkjente pyrolyseprodukter, og de tyngre analogene kan forventes å dannes under ufullstendig forbrenning av plantemateriale.

Andre PAH-kilder som industri, boligoppvarming og biltrafikk kan være av større betydning enn den

naturlige bakgrunn i noen områder. Bensin og brenseloljer har et lavt nitrogeninnhold sammenliknet med plantemateriale. Disse skulle derfor gi en PAC-blanding med lavt aza-bidrag. I samsvar med dette er også at analyser av sot fra bilmotorer viste en rik PAH-blanding men med ingen detekterbare azaarener.

Den biologiske aktiviteten av azaarener med lav molekylvekt er velkjent, og den er ofte høyere enn for PAH-analogene. Toksisiteten av tyngre azaarener og deres alkylderivater er ikke undersøkt.

De forannevnte undersøkelser har alle vært gjort på sedimenter fra det nordøstlige USA. GRIMMER og BÖHNKE's arbeid fra 1975 /49/ tar for seg daterte sedimentkjerne fra Grosser Plöner See i området Schleswig-Holstein, Vest-Tyskland. De stilte seg spørsmålet om hvorvidt PAH i de årlige sedimentlag i en kjerne kunne stamme fra partikulær luftforurensning.

Prøvelag fra en kjerne fra den sydlige delen av sjøen, som har en ikke-utbygde, skogkledd strand, viste ingen markant forandring i perioden 1915 til 1970. Derimot, prøver fra den nordlige del av sjøen, som har et utbygde strandområde med en motorvei og en jernbanelinje, viste i 1970 en PAH-mengde som var fem ganger så høy som den var i 1915. (Samme trend ble observert i Zn-innhold, mens Pb-, Fe-, Cr-, Ni-, Cu- og Mn-nivået var konstant.)

Grimmer og Böhnke's arbeider omfatter sekstifire identifiserte PAH. Konsentrasjonene i disse to kjernene er gitt i Tabellene 3.2-5 og 3.2-6. Fig. 3.2-4 illustrerer

Tabell 3.2-5.

PAH-innhold i de årlige sedimentlag 100 m fra stranden i et utbygd område (nordlige del). Konsentrasjoner i ppm (tørr vekt). (Vanddybde 44 m, kjernelengde 63 cm) /49/.

Forbindelse	Dybde (cm)		År										
	4-6	10-12	1969	1963	1951	1945	1934	1929	1924	1921	1918	1915	1913
Fenantren	1.88	-	-	-	-	2.74	1.71	-	1.33	-	0.55	-	0.26
Antracen	0.34	-	-	-	-	0.65	0.33	-	0.25	-	0.11	-	0.07
2-metylfenantren	0.36	-	-	-	-	0.51	0.30	-	0.24	-	0.10	-	0.06
-metylfenantrener	0.46	-	-	-	-	0.66	0.47	-	0.36	-	0.18	-	0.10
Fluoranten	3.00	-	-	-	-	4.87	4.40	-	3.12	-	1.31	-	0.65
Pyren	2.86	-	-	-	-	3.94	2.65	-	1.94	-	0.90	-	0.43
Benzo(a)fluoren	0.92	-	-	-	-	1.40	0.80	-	0.59	-	0.29	-	0.15
Benzo(b/c)fluoren	0.61	-	-	-	-	0.93	0.48	-	0.37	-	0.18	-	0.09
Benzo(ghi)fluoranten	0.23	0.16	0.31	0.27	0.26	0.19	0.20	0.14	0.08	0.04	0.05	0.05	
Crysen/benzo(a)antracen	2.20	1.59	3.53	3.14	1.88	1.47	1.39	1.12	0.59	0.27	0.33	0.33	
Benzo(b/j/k)fluoranten	3.52	2.74	4.08	3.96	2.78	2.30	2.28	1.86	0.98	0.50	0.58	0.58	
Benzo(e)pyren	1.73	1.32	2.01	2.00	1.38	1.13	1.11	0.91	0.49	0.24	0.28	0.28	
Benzo(a)pyren	1.61	1.14	2.21	2.38	1.44	1.10	1.12	0.93	0.48	0.24	0.27	0.27	
Perylen	0.45	0.30	0.62	0.68	0.41	0.31	0.34	0.31	0.24	0.16	0.15	0.15	
Indenofluoranten	0.55	0.43	0.64	0.67	0.47	0.42	0.43	0.34	0.20	0.11	0.12	0.12	
Indeno(1,2,3-cd)pyren	1.69	1.29	2.01	2.07	1.50	1.29	1.36	1.08	0.60	0.31	0.36	0.36	
Benzo(ghi)perylene	1.66	1.24	1.87	1.93	1.44	1.23	1.36	1.08	0.62	0.32	0.36	0.36	
Antantren	0.28	0.21	0.46	0.50	0.32	0.22	0.29	0.20	0.11	0.06	0.07	0.07	
PAH-M 302a	0.71	0.54	0.84	0.87	0.60	0.50	0.53	0.44	0.24	0.13	0.15	0.15	
PAH-M 302b	0.76	0.58	0.97	1.08	0.65	0.53	0.58	0.47	0.24	0.14	0.16	0.16	
Coronen	0.40	0.36	0.52	0.61	0.43	0.34	0.43	0.33	0.20	0.10	0.11	0.11	
Dibenzo(fg,op)tetracen	0.72	0.55	0.92	1.03	0.63	0.47	0.54	0.43	0.23	0.13	0.14	0.14	
Benzo(cst)pentafen	0.13	0.09	0.20	0.26	0.14	0.09	0.11	0.08	0.05	0.02	0.02	0.02	
Benzo(b,def)crysen	0.05	0.04	0.10	0.12	0.06	0.03	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	

konsentrasjonen av benzo(a)pyren som funksjon av tiden for nordlige og sydlige del av sjøen. Hypotesen at PAH hovedsakelig stammer fra luftforurensning, støttes her av det faktum at PAH-konsentrasjonen har avtatt de siste tiår. I løpet av denne perioden har kullfyrte lokomotiv blitt byttet ut i dette området.

MÜLLER, GRIMMER og BÖHNKE /50/ har studert daterte sedimenter fra Lake Constance i de nordlige alper fra de siste 75 år. Et interessant aspekt ved denne

Tabell 3.2-6.

PAH-innhold i de årlige sedimentlag 100 m fra stranden i et skogsområde (sydlige del). Konsentrasjoner i ppm (tørr vekt). (Vanddybde 59 m, kjernelengde 60 cm) /49/.

Forbindelse	Dybde (cm)		År										
	0-3	5-7	1972	1968	1963	1958	1953	1949	1943	1938	1933	1928	1919
Fenantren	0.23	0.23	0.29	0.36	0.45	0.39	0.36	0.25	0.26	0.36	0.14		
Antracen	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.05	0.05	0.03	0.06	0.05	0.03		
2-metylfenantren	0.04	0.05	0.07	0.08	0.12	0.10	0.09	0.07	0.08	0.11	0.06		
-metylfenantrener	0.06	0.10	0.12	0.16	0.22	0.18	0.17	0.17	0.18	0.22	0.12		
Fluoranten	0.56	0.87	1.21	1.55	2.29	1.65	1.51	1.67	1.63	2.77	1.26		
Pyren	0.41	0.65	0.73	1.08	0.93	0.82	0.82	0.78	0.76	1.02	0.61		
Benzo(a)fluoren	0.10	0.19	0.25	0.29	0.31	0.30	0.30	0.25	0.28	0.36	0.21		
Benzo(b/c)fluoren	0.05	0.12	0.16	0.21	0.20	0.19	0.20	0.16	0.20	0.23	0.15		
Benzo(ghi)fluoranten	0.05	0.07	0.10	-	0.10	0.11	0.11	0.12	-	0.12	0.10		
Crysen/benzo(a)antracen	0.36	0.51	0.72	-	0.62	0.69	0.71	0.72	0.68	0.89	0.56		
Benzo(b/j/k)fluoranten	0.94	1.27	1.58	1.84	1.32	1.44	1.49	1.54	1.31	1.85	1.14		
Benzo(e)pyren	0.46	0.61	0.75	0.77	0.63	0.69	0.71	0.73	0.68	0.88	0.53		
Benzo(a)pyren	0.26	0.34	0.46	0.50	0.40	0.48	0.47	0.43	0.40	0.58	0.35		
Perylen	0.10	0.13	0.15	0.14	0.15	0.17	0.16	0.14	0.14	0.18	0.15		
Indenofluoranten	0.18	0.23	0.25	0.29	0.26	0.26	0.28	0.28	0.25	0.31	0.24		
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0.50	0.65	0.70	0.85	0.76	0.76	0.79	0.81	0.72	0.89	0.65		
Benzo(ghi)perylene	0.50	0.64	0.69	0.84	0.78	0.78	0.82	0.84	0.74	0.90	0.73		
Antantren	0.04	0.04	0.07	0.09	0.10	0.09	0.09	0.07	0.11	0.10	0.10		
PAH-M 302a	0.25	0.30	0.31	0.38	0.32	0.35	0.35	0.36	0.32	0.42	0.29		
PAH-M 302b	0.24	0.29	0.32	0.40	0.33	0.37	0.36	0.37	0.31	0.43	0.30		
Coronen	0.16	0.19	0.19	0.25	0.29	0.26	0.29	0.27	0.27	0.29	0.26		
Dibenzo(fg,op)tetracen	0.18	0.23	0.26	0.34	0.28	0.31	0.29	0.31	0.27	0.36	0.26		

undersøkelsen er at Müller et al. fant at økningen i PAH-innhold fulgte et nærmest identisk forløp med økningen i tungmetaller. Kull er antatt å være hovedkilde til tungmetall-anrikning, og ufullstendig forbrenning (pyrolyse) synes å være ansvarlig for den meget betydelige økningen i PAH. De fant altså en klar sammenheng mellom økningen i PAH- og tungmetallinnholdet i løpet av de siste 75 årene, og den generelle økningen i europeisk kullforbruk i samme tidsrom. Disse resultatene

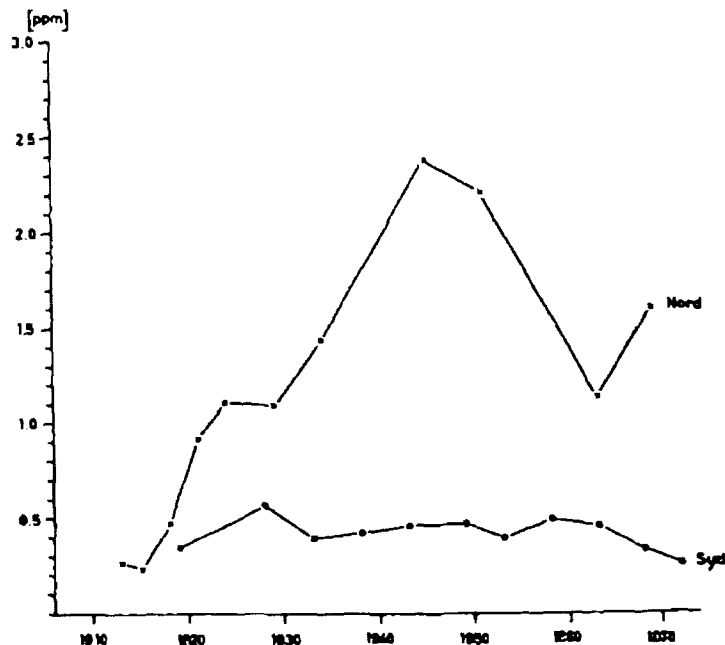


Fig. 3.2-4.

Konsentrasjoner av benzo(a)pyren i årlige sedimentlag fra nordlige (utbygd) og sydlige (skog) del av Grosser Plöner See fra 1913 til 1972 /49/.

bygger på analyser av en 40 cm lang sedimentkjerne tatt på 186 m dyp fire kilometer fra et elveutløp. Fig. 3.2-5 viser dybdefordelingen av tre tungmetaller (Pb, Zn og Cd) og to PAH som er kjent for sin carcinogenitet (indenopyren og benzo(a)pyren). Tabell 3.2-7 gir konsentrasjonsfordelingen av atten PAH i forhold til sedimentdybde.

TEAL, BURNS og FARRINGTON /51/ har gjort et arbeid på aromatiske forbindelser i sedimenter etter to oljespill i Buzzards Bay, Massachusetts. Det første tilfellet skjedde i Wild Harbor i september 1969, det andre i Windsor Cove i oktober 1974.

Konsentrasjonene av aromater i de øvre sedimentlag

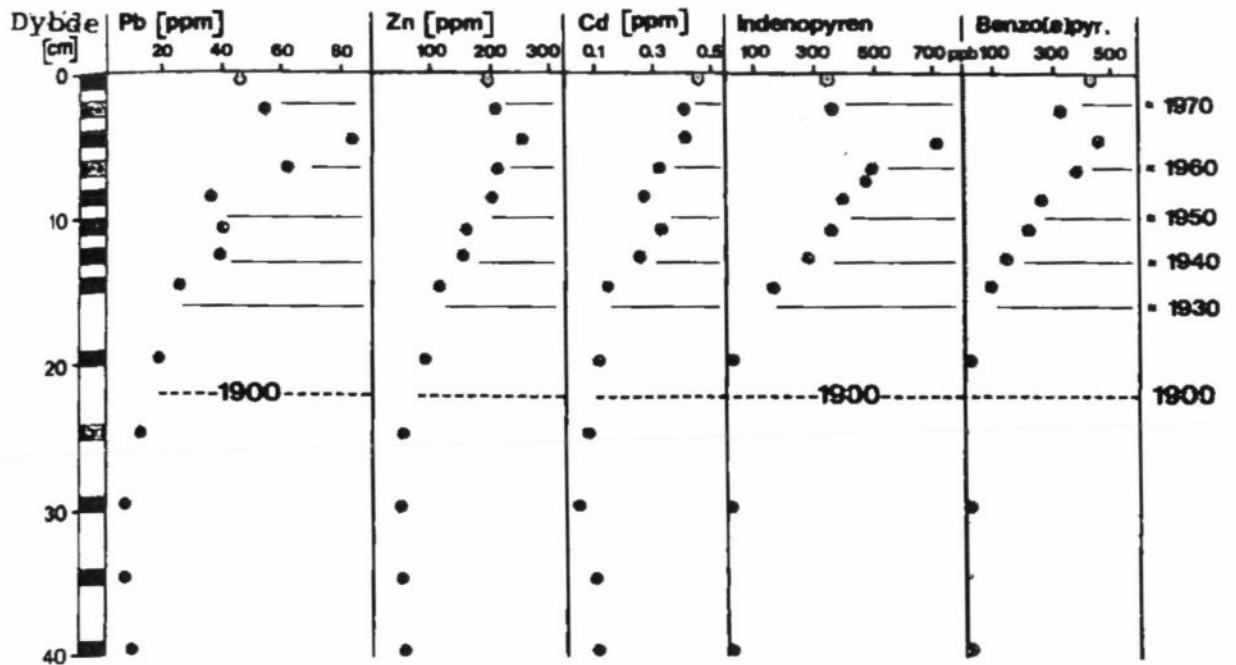


Fig. 3.2-5.

Fordeling av utvalgte tungmetaller og PAH i en sedimentkjerne fra Lake Constance /50/.

Tabell 3.2-7.

Konsentrasjon av PAH i forhold til sedimentdybde (ppb), Lake Constance /50/.

Dybde (cm)	0-1	2-3	4-5	6-7	8-9	10-11	12-13	14-15	19-20
Fluoranten	420	367	964	708	521	372	284	172	41
Pyren	383	351	370	522	389	281	201	138	36
Benzo(a)fluoren	112	99	209	156	107	70	55	38	8
Benzo(b/c)fluoren	88	88	129	106	55	43	30	22	4
Benzonafthiofen	111	114	179	134	82	69	50	34	7
Benzo(ghi)fluoranten	153	136	122	116	63	54	46	35	10
Crysen	356	370	609	489	630	319	218	143	25
Benzofluoranten	693	714	1187	883	658	590	417	260	31
Benzo(e)pyren	420	450	664	505	340	297	230	149	20
Benzo(a)pyren	443	316	484	397	268	120	151	99	16
Perylen	151	127	180	146	112	112	114	103	45
Indenofluoranten	80	104	218	131	106	108	86	50	4
Indenopyren	351	362	739	485	399	370	291	171	13
Benzo(ghi)perylene	335	308	600	393	346	307	253	154	11
Antantren			42	32	23	26	19	17	
Dibenzofluoranten	152		297	206	159	157	121	76	
Dibenzofluoranten	157		286	194	155	147	112	70	
Coronen	323		328	214	185	168	141	76	

fra Windsor Cove avtok med en faktor på fem mellom oktober 1974 (tre dager etter spillet) og mai 1975 (ca. seks måneder etter spillet). Et år senere var konsentrasjonene de samme som i mai 1975. I juni 1977 hadde imidlertid konsentrasjonene avtatt igjen med en faktor på ti. Konsentrasjonene av aromater fra Wild Harbor holdt et konstant nivå i prøveperioden, men her ble det ikke tatt prøver de første halvannet årene etter spillet. Disse dataene kan derfor vanskelig sammenliknes med dataene fra Windsor Cove.

Dette arbeidet hadde som hensikt å studere langtidseffektene av aromatiske hydrokarboner fra fossile brensler i overflatesedimenter. Hvis disse forbindelsene har en lang residenstid i overflatesedimentene kan de frigis fra sedimentene til organismer som lever i eller på sedimentene såvel som i de overliggende vannlag.

LAFHAMME og HITES /13/ har studert den globale fordelingen av PAH i nyere sedimenter. Undersøkelsen omfattet tjuefem stasjoner hvorav over halvparten var i New England-området (seks) og på det amerikanske kontinent (ti). Komplekse blandinger av PAH ble funnet i alle prøvene med unntak av to. Likeledes viser dataene en bemerkelsesverdig konstant kvalitativ fordeling av ualkylerte PAH for de fleste prøvene. Generelt viser det seg at de absolutte konsentrasjoner er høyest for prøver tatt nær menneskelig aktivitet (New England) og lavest i prøver fra mer uberørte områder (Alaska).

Det synes å være liten tvil om at hovedkilden til PAH i de fleste av disse prøvene er forbrenning. Det som

ikke er klart, er hvilken type forbrenning. Komplekse blandinger av PAH kan forekomme i jord og sedimenter utenfor industrialiserte strøk og i områder langt fra enhver antropogen innflytelse. Det kan også slås fast at disse har en felles kilde: avsetning av partikulært materiale dannet ved forbrenning og spredt ved lufttransport. To ikke-forbrenningskilder til PAH kan tenkes: dannelse av reten fra abietinsyre (Fig. 3.2-6), og dannelse av perylen trolig fra ulike pigmenter (Fig. 3.2-7).

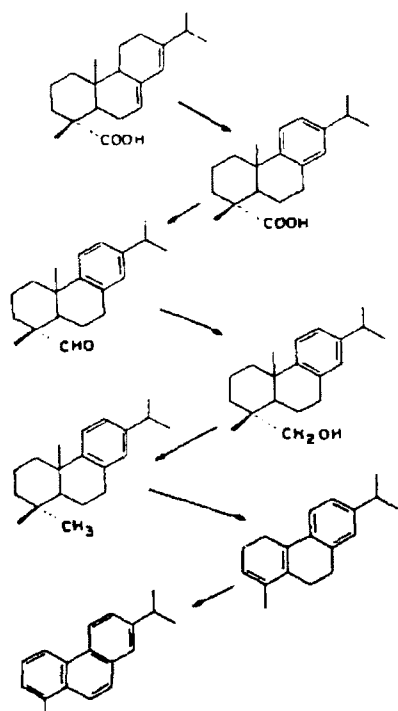


Fig. 3.2-6.

Hypotetisk nedbrytingsskjema av abietinsyre til reten /13/.

Hypotesen at perylen kan dannes i sedimenter støttes av WAKEHAM, SCHAFFNER, GIGER, BOON og DE LEEUW /52/. Sedimentkjerner fra to steder utenfor Namibia på sørvest-Afrika-kysten ble analysert. I alle prøver fantes perylen

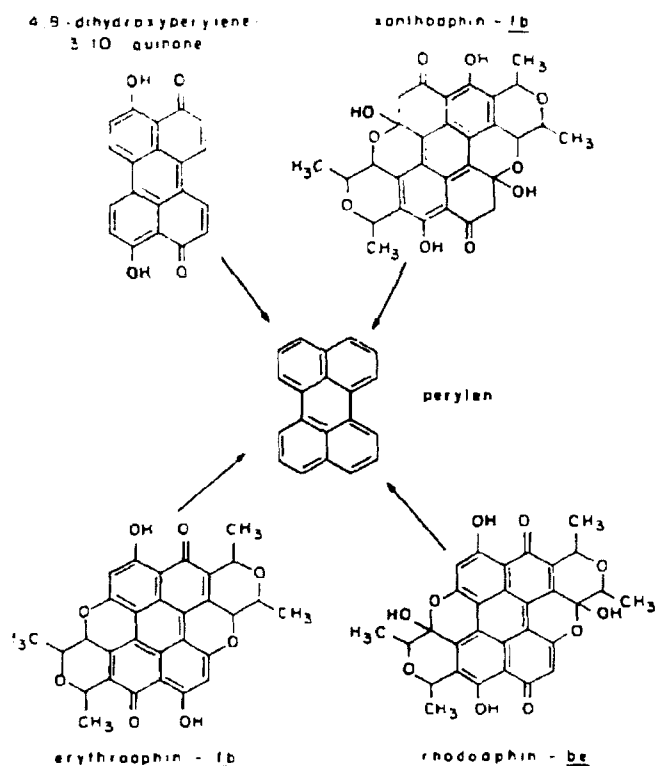


Fig. 3.2-7.

Strukturer av noen quinonpigmenter som kan være mulige forløpere for perylen i sedimenter /13/.

i betydelige mengder, og var det eneste høymolekylære PAH tilstede. Konsentrasjonene varierte fra 170 ng/g tørre sedimenter til 820 ng/g, og viste en økning mot maksimum konsentrasjoner i de dypere snitt av kjernene. LAFLAMME og HITES /53/ setter også fram hypoteser for naturlig dannelse av fire- og femring PAH i nyere sedimenter.

WINDSOR og HITES /54/ har analysert jordprøver fra Nova Scotia og sedimentprøver fra Charles River, Massachusetts Bay, Gulf of Maine og det nordvestlige Atlanterhav. Analysene omfattet ti PAH og totalt PAH-nivå var fra 18 ppb i dypsjø-sedimenter til 120.000 ppb

i Charles River-sedimenter. Konsentrasjonene av sedimentære PAH i Massachusetts Bay avtok raskt som funksjon av avstanden fra Boston (Fig. 3.2-8). Jord fra Nova Scotia hadde varierende PAH-innhold og dette skyldes

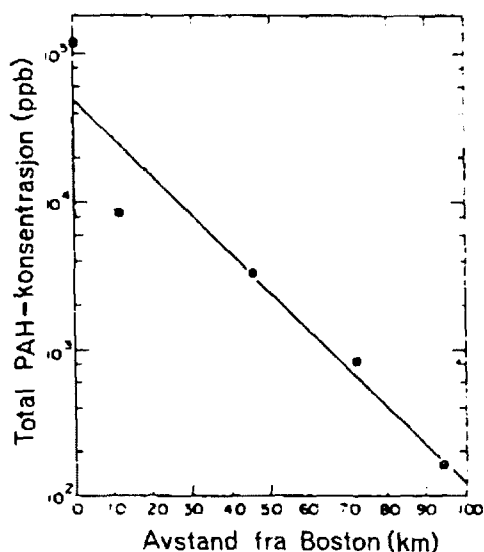


Fig. 3.2-8.

Total PAH-konsentrasjon som funksjon av avstanden fra Boston for prøver fra Massachusetts Bay /54/.

trolig forskjeller i jordporøsitet og humusinnhold. Det siste er i tråd med et senere arbeid av GJESSING og BERGLIND /55/ hvor de har påvist sterk adsorpsjon av visse viktige (carcinogene) PAH til vandig humus.

WAKEHAM, SCHAFFNER og GIGER har rapportert analyser av PAH i sedimentkjerner fra Lake Lúcerne, Lake Zürich og Greifensee i Sveits og Lake Washington, USA /21/. Overflatesedimentene viste seg å være sterkt anriktet på PAH, opptil førti ganger, sammenliknet med dypere lag. I tillegg økte konsentrasjonene i øvre sedimentlag i samsvar med økende industrialisering og urbanisering i

nedfallsområdet for sjøene. Få PAH kunne detekteres i sedimenter fra før-industriell tid, noe som skulle indikere at bakgrunnsnivået for de fleste PAH i akvatiske systemer er ekstremt lavt.

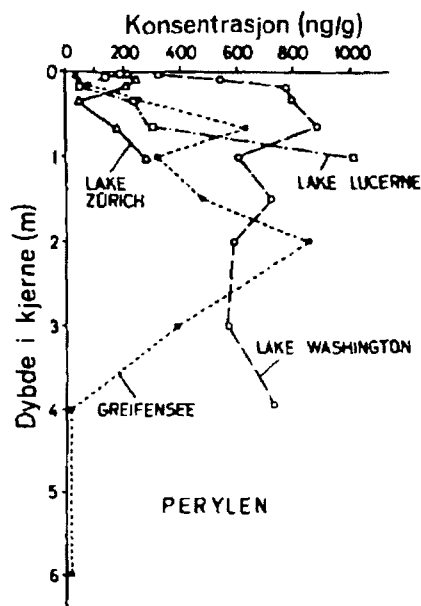


Fig. 3.2-9.

Dybdeprofiler av perylen i fire sjøer /18/.

WAKEHAM, SCHAFFNER og GIGER har i sedimenter fra de samme sjøene kunnet påvise fem grupper av PAH som er tenkt dannet ved tidlig diagenese /18/. Disse naturlige PAH omfatter: (i) perylen, (ii) utvide serier av fenantrenhomologer, (iii) reten- og pimantren-derivater fra triterpener, (iv) en serie av tetra- og pentasykliske PAH dannet fra pentasykliske triterpener av amyren-typen og (v) fire- og femsykliske PAH dannet fra andre pentasykliske triterpener. Fig. 3.2-9 viser dybdeprofiler av perylen i sedimenter fra de fire sjøene. Siden disse PAH

forekommer i svært unge sedimentlag, synes de involverte omdanningsreaksjonene å være raskere enn tidligere antatt, og kanskje med mikrobiell innvirkning. Det er ingen bevis for at antropogene og petrogene kilder kan forklare fordelingen av disse PAH-gruppene i kjerner fra nyere sedimenter.

EKSPERIMENTELL UTFØRELSE

4.1. BESKRIVELSE AV PRØVETAKINGSFELTENE I HOMMELVIK, GUDÅ OG MOSTADMARKA.

For de innledende undersøkelser høsten 1980 ble det foretatt en befaring til Hommelvik, Gudå og Mostadmarka den 11. oktober for å få dannet seg et bilde av forholdene på de steder kreosotavfall var deponert.

På impregneringsverkets tomt på Nygården i Hommelvik var det meste av bygningene revet. Fig. 4.1-1 viser et kart over NSB's eiendom med impregneringsverket slik det hadde stått, med lagertanken for kreosotoljen nærmest kaia. Det første inntrykket var at hele eiendommen rundt verket var bygd opp av en blanding bestående av jord, sagflis og kreosot. Spesielt var dette synlig i bakken ut mot fjæra. Flaten ovenfor var planert utover, og tilført et tynt gruslag hvor rygger av kreosotavfall stakk opp gjennom grusen. Rene avfallshauger fantes også. Tydelige oljeutsig kunne ses langs fjæra, og på to steder hadde dette et betydelig omfang, noe Fig. 4.1-2 viser.

I Gudå var avfallet deponert noen kilometer vest for Bithammer gård, like ved Stjørdalselva (Fig. 4.1-3). Fat med avfall var dumpet i et gammelt sandtak ovenfor jernbanelinja. Fatene var tildels åpnet, tildels opprustet, og det meget sterktluktede innholdet var fortsatt

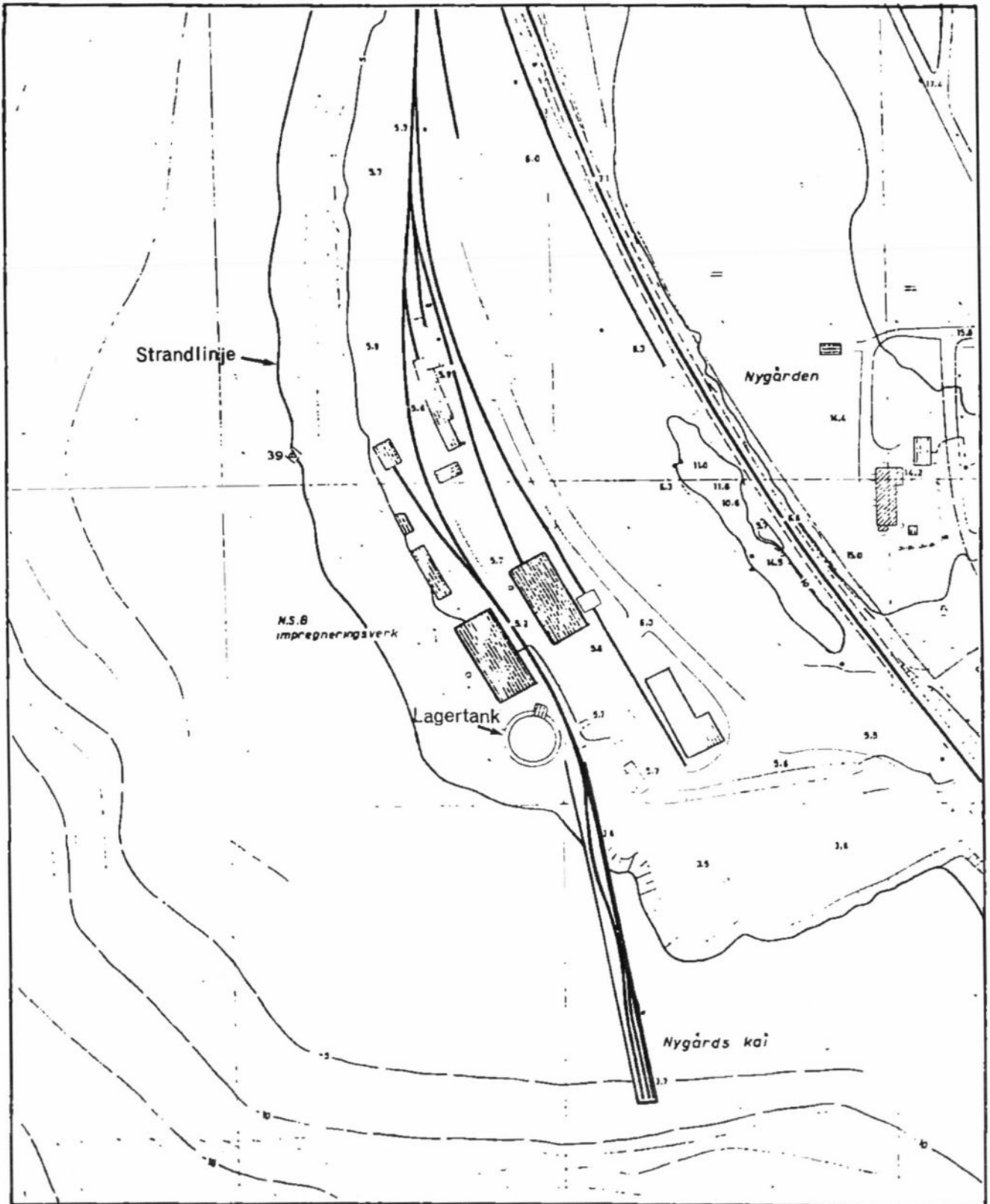


Fig. 4.1-1.

Kart over NSB's eiendom på Nygården i Hommelvik.

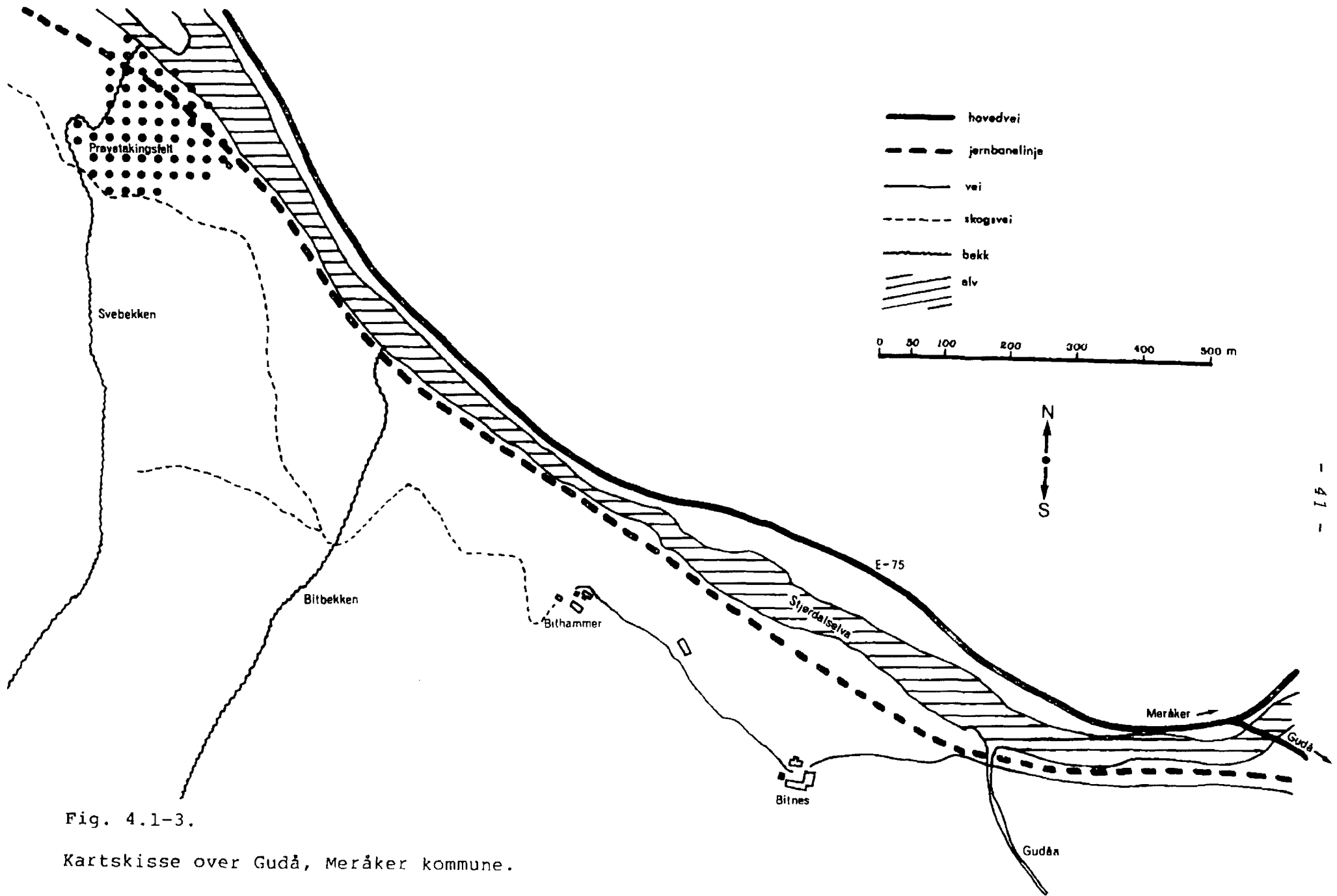


Fig. 4.1-3.

Kartskisse over Gudå, Meråker kommune.



Fig. 4.1-2.

Utsig av tung olje fra jordbakken ovenfor fjæra ved impregneringsverket i Hommelvik.



Fig. 4.1-4.

Fotografiet viser deler av avfalldeponiet i Gudå.

delvis i fatene eller spredt utover området (Fig. 4.1-4).

I Mostadmarka var kreosotavfallet deponert på Olav Vikens eiendom. Avfallet lå i en forsenkning i et plantefelt som skrånet ned mot et myrlendt område. Fra dette myrlendte området rant det en bekk ned mot dyrket mark.

4.2. PRØVETAKING; METODER OG UTSTYR.

Utgangspunktet for prøvetakingen var at prøvene skulle være mest mulig representative for de respektive prøvetakingsfeltene. Videre måtte prøvene behandles på en slik måte at disse ikke ble tilført forurensninger utenfra under prøvetaking, transport og lagring.

For å gjennomføre en representativ prøvetaking var det nødvendig å ta ulike typer av prøver, som kan inndeles i følgende grupper:

1. Jord- og sandprøver
2. Jordprofiler
3. Grabbprøver av sedimenter
4. Sedimentprofiler
5. Vannprøver
6. Levende organismer

4.2.1. Jord- og sandprøver.

Jordprøvene ble tatt under torv- og det øverste jordlaget. Prøvene ble tatt på ulike dyp og dybden ble angitt i prøvebetegnelsen.

Prøvene av fjæresand ble tatt på tilsvarende måte, men her ble bare de øvre fem til ti centimeter fjernet før prøven ble tatt. Jord- og sandprøvene ble lagret på rene Norges-glass uten gummipakning.

4.2.2. Jordprofiler.

Til profilprøvetakingen ble det benyttet 3.5 cm ABS plastrør kappet i 1.5 m lengder. Rørene ble spisset i den ene enden for lettest å trenge gjennom jordbunnen. Som anslag på toppen av røret ble det dreid til en massiv stålskive som passet inn i røret. Røret ble slått ned i bakken ved hjelp av en stor treklubbe. Fig. 4.2.2-1 viser en skisse av utstyret. For å holde kjernen i røret under hevingen ble røret korket i toppen. Etter hevingen ble nedre ende korket før transport og lagring.

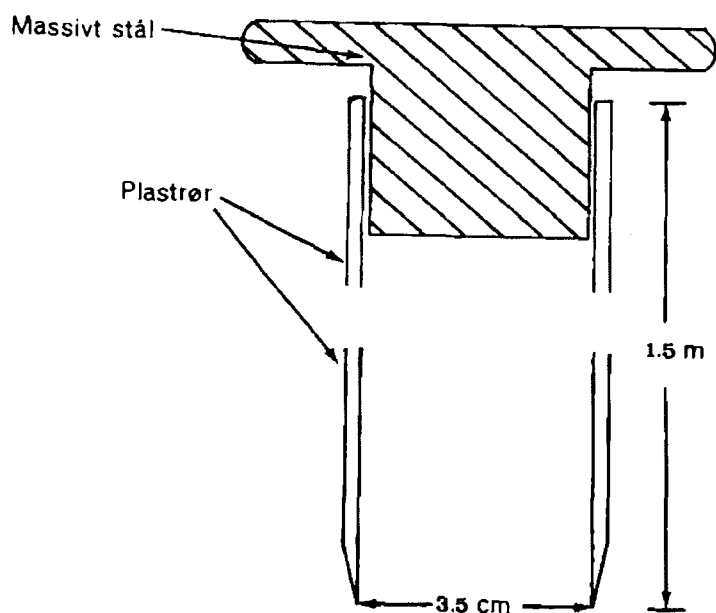


Fig. 4.2.2-1.

Skisse av utstyr for profilprøvetaking i jord.

4.2.3. Grabbprøver av sedimenter.

Grabbprøver av sedimenter ble tatt ved hjelp av en "Pettersen-grabb" operert med vinsj fra forskningsfartøyet "Harry Borten I". Grabbprøvene vil gi et gjennomsnitt av de øvre sedimentlag, av anslagsvis 20 - 25 cm tykkelse, men dette vil avhenge av sedimentenes beskaffenhet. En representativ andel av prøvemassen ble overført til rene Norgesglass uten gummipakning for analysering.

4.2.4. Sedimentprofiler.

Sedimentprofilkjernene ble tatt med en "Niemistöcorer" /56/ (Fig. 4.2.4-1). Dette utstyrer tilhører Norsk Institutt for Vannforskning (NIVA) i Oslo. Prøvetakeren ble operert med vinsj fra F/F "Harry Borten I". Utstyret består av et pleksiglassrør med innvendig diameter 5 cm omgitt av en rustfri stål-kropp. Til ballast benyttes blyvekter. Vektene er plassert i lommer som omgir prøvetakeren i den øvre delen (Fig. 4.2.4-2 I). Diameteren på prøvetakeren er vesentlig større på dette stedet og økende friksjon hindrer prøvetakeren i å trenge for dypt i svært bløte sedimenter. En ventil på toppen lar vann passere gjennom når den senkes. Et svakt bøyd rør er festet til den øvre enden for å hindre rotasjon under senkingen. Den jevne, runde nedre enden på prøvetakeren sikrer jevn gjennomtrengning. Når den har trengt ned i sedimentene, stenges ventilen og undertrykket som

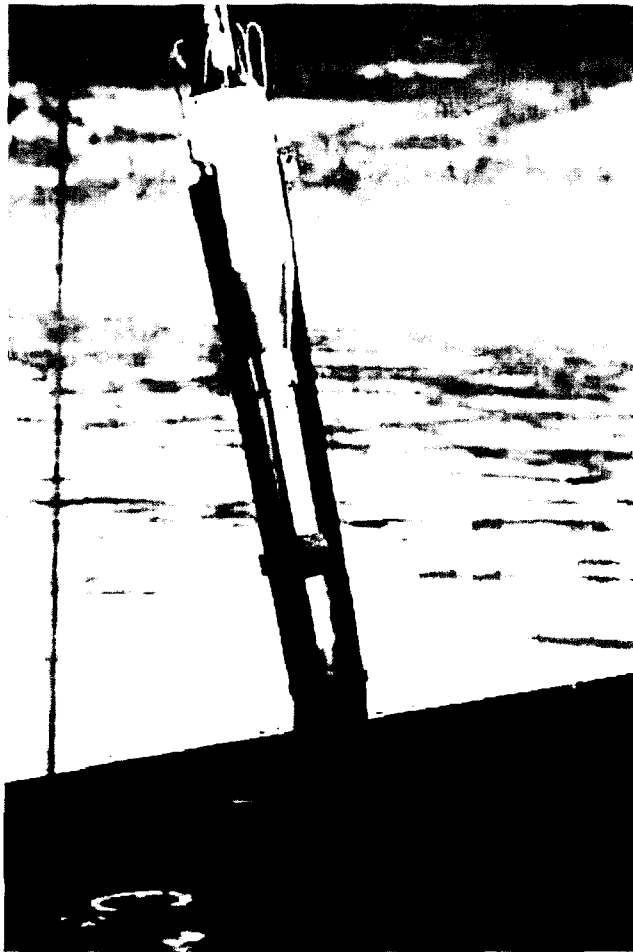
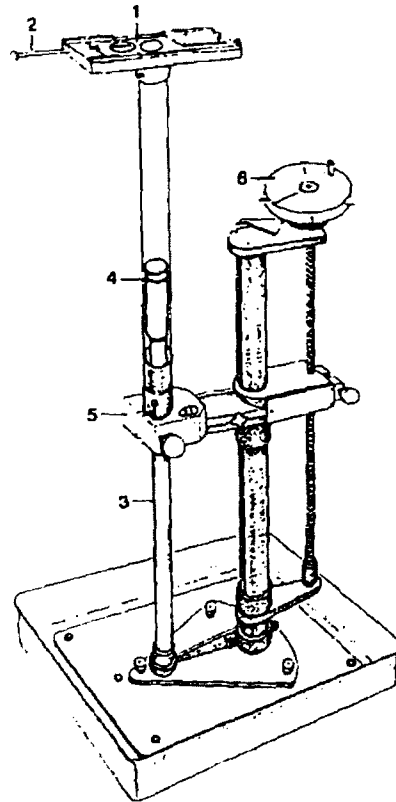
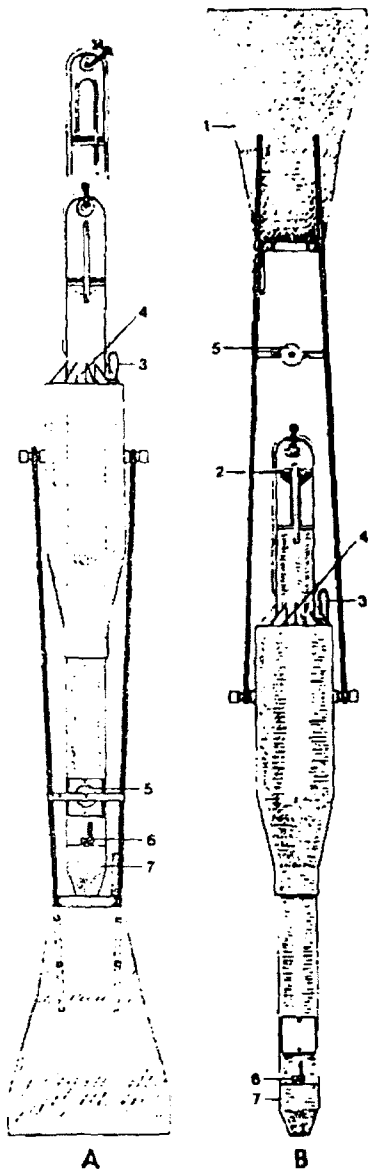


Fig. 4.2.4-1.

Fotografiet viser "Niemistö-coreren" stilt til disposisjon av Norsk Institutt for vannforskning.

oppstår hindrer prøven, selv svært bløte materialer, fra å slippe ut av røret under den første hevingen. Etter at prøvetakeren er løftet klar av bunnen, går røret ned og stenger munningen av røret. Dette hindrer tap av prøve under hevingen til overflaten, samtidig som røret hindrer rotasjon når prøvetakeren heves, og derved hindrer forstyrrelsen av prøven.

Om bord på skipet fjernes pleksiglassrøret fra stålkroppen og plasseres i en utpressingsapparat



II. The sectioning apparatus consists of a frame for the subsample slides (Fig. 3) with a sliding sheet (1) that sections the core. The upper sheet of the subsample slide is closed as the sediment core is extruded into the slide. When the rod (2) is pushed, it moves the sliding sheet that sections the core and at the same time closes the lower sheet of the subsample slide. The extrusion device, (3) piston, (4) O-ring, (5) clamp for the mouthpiece of the plexiglass tube, (6) wheel for adjustment of extrusion.

I. The gravity corer (B) on its way down, with the rudder (1) in the upward position and the valve (2) open, lead weights (3) are placed in the pockets (4); (A) on its way up with the rudder locked in the downward position with the static magnet (5). The plexiglass tube is removed by opening the nut (6) and pulling out the stainless steel mouthpiece (7).

Fig. 4.2.4-2.

Skisse av en Niemistø-corer (I) og snitteutstyr (II) for profilkjerner /56/.

(Fig. 4.2.4-2 II). En snitteapparatatur monteres på enden av røret. Denne består av en ramme for en delprøvehylse med en skyvbar pleksiglasskive som kutter kjernen. Skiven har et hull i midten som har samme størrelse som indre diameter av prøverøret (5 cm). En delprøvehylse festes på snitteutstyret og sedimenter presses inn i hylsen. Kjernen kuttet og hylsen lukkes samtidig. En ny delprøvehylse festes på snitteutstyret, og kjernen kuttet videre i ønskede porsjoner. Tykkelsen på delprøvene kan varieres fra 1 til 10 mm. Ved ønske om tykkere delprøver kan samme prosedyre gjentas. Delprøvene ble overført direkte på rene Norges-glass uten gummipakning.

4.2.5. Vannprøver.

Vannprøver ble tatt direkte på rene 5 og 10 liters brune glasskrukker.

4.2.6. Levende organismer.

I et forsøk på å finne levende organismer, fortrinnsvis blåskjell, ble det lett langs fjæra ved lavvann. Videre ble det foretatt bunnskraping ved at en bunnskrape ble trukket etter F/F "Harry Borten I".

4.2.7. Lagring av prøvematerialet.

Alle jord-, vann- og sedimentprøver ble lagret mørkt og kjølig (5-10 °C). Prøvene av levende organismer ble lagret i dypfryser (-20 °C).

4.3. PRØVETAKING I HOMMELVIK.

I Hommelvik ble det i utgangspunktet antatt at kreosoten var spredt utover land, strandsonen og fjorden. Målet var derfor å gjennomføre en prøvetaking som var mest mulig representativ for disse områdene. Tabell 4.3-1 viser en oversikt over alle prøvene som er tatt i Hommelvik.

4.3.1. Prøver av jord, sand og vann.

Prøvene H-1 til og med H-20 er prøver tatt på land eller i fjæra, med unntak av prøvene H-8 til og med H-10, som er vannprøver.

Prøvene H-1 til og med H-7, samt H-13, H-16 og H-17 omfatter prøver av fjæresand. H-11, H-12, H-14 og H-15 er jordprøver tatt inn i bakken fra fjæra, mens prøvene H-19 og H-20 er avfall oppblandet med jord. H-18 er avfall som lå oppe i dagen.

Vannprøvene, H-8 til og med H-10, ble tatt like utenfor impregneringsverket. H-8 og H-9 ble tatt under overflaten, mens H-10 er overflatevann. Alle prøvene er avmerket på kartet i Fig. 4.3.1-1.

4.3.2. Prøver av levende organismer.

Prøvene H-33 til og med H-35 omfatter tre bunnskrapinger av fjordbunnen utenfor impregneringsverket. H-33 ble tatt langs land på en dybde mellom 15 og 18 meter.

Tabell 4.3-1.

Oversikt over prøver tatt i Hommelvik.

PRØVEBETEGNELSE	PROVEDATO	PRØVEBETEGNELSE	PROVEDATO
H-1-FS	11.10.80	H-44-FD-SED(27)	22.06.81
H-2-FS	"	H-45-FD-SED(35)	"
H-3-FS	18.10.80	H-46-FD-SED(41)	"
H-4-FS	"	H-47-FD-SED(44)	"
H-5-FS	"	H-48-FD-SED(42)	"
H-6-FS	"	H-49-FD-SED(36)	"
H-7-FS	"	H-50-FD-SED(33)	"
H-8-FD-V	"	H-51-FD-SED(27)	"
H-9-FD-V	"	H-52-FD-SED(42)	23.06.81
H-10-FD-OV	"	H-53-FD-SED(46)	"
H-11-J	01.11.80	H-54-FD-SED(54)	"
H-12-J	"	H-55-FD-SED(53)	"
H-13-FS	"	H-56-FD-SED(54)	"
H-14-J	"	H-57-FD-SED(61)	"
H-15-J	"	H-58-FD-SED(57)	"
H-16-FS	"	H-59-FD-SED(48)	"
H-17-FS	"	H-60-FD-SED(41)	"
H-18-A	"	H-61-FD-SED(36)	"
H-19-A	"	H-62-FD-SED(33)	"
H-20-A	"	H-63-FD-SED(30)	"
H-21-FD-SED(7)	04.11.80	H-64-FD-SED(33)	"
H-22-FD-SED(7)	"	H-65-FD-SP(62,0-5)	23.09.81
H-23-FD-SED(7)	"	H-65-FD-SP(62,5-10)	"
H-24-FD-SED(7)	"	H-65-FD-SP(62,10-15)	"
H-25-FD-SED(7)	"	H-65-FD-SP(62,15-20)	"
H-26-FD-SED(23)	"	H-65-FD-SP(62,20-25)	"
H-27-FD-SED(23)	"	H-65-FD-SP(62,25-30)	"
H-28-FD-SED(23)	"	H-66-FD-SP(36,0-5)	"
H-29-FD-SED(23)	"	H-66-FD-SP(36,5-10)	"
H-30-FD-SED(23)	"	H-66-FD-SP(36,10-15)	"
H-31-FD-SED(23)	"	H-66-FD-SP(36,15-20)	"
H-32-FD-SED(31)	"	H-66-FD-SP(36,20-25)	"
H-33-FD-LO(15-18)	"	H-66-FD-SP(36,25-30)	"
H-34-FD-LO(7-20)	"	H-67-FD-SP(30,0-5)	"
H-35-FD-LO(7-20)	"	H-67-FD-SP(30,5-10)	"
H-35 ^b -Blåskjell	18.10.80	H-67-FD-SP(30,10-15)	"
H-36-FD-SED(30)	22.06.81	H-67-FD-SP(30,15-20)	"
H-37-FD-SED(36)	"	H-67-FD-SP(30,20-25)	"
H-38-FD-SED(37)	"	H-68-FD-SP(33,0-5)	"
H-39-FD-SED(38)	"	H-68-FD-SP(33,5-10)	"
H-40-FD-SED(29)	"	H-68-FD-SP(33,10-15)	"
H-41-FD-SED(33)	"	H-68-FD-SP(33,15-20)	"
H-42-FD-SED(37)	"	H-68-FD-SP(33,20-25)	"
H-43-FD-SED(35)	"		

Forklaringer

FS = fjæresand

FD = fjord

V = vann

OV = overflatevann

SED() = sedimenter (havdybde i meter)

LO = levende organismer (havdybde i meter)

SP(, -) = sedimentprofiler

(havdybde i meter, snittlengde i cm)

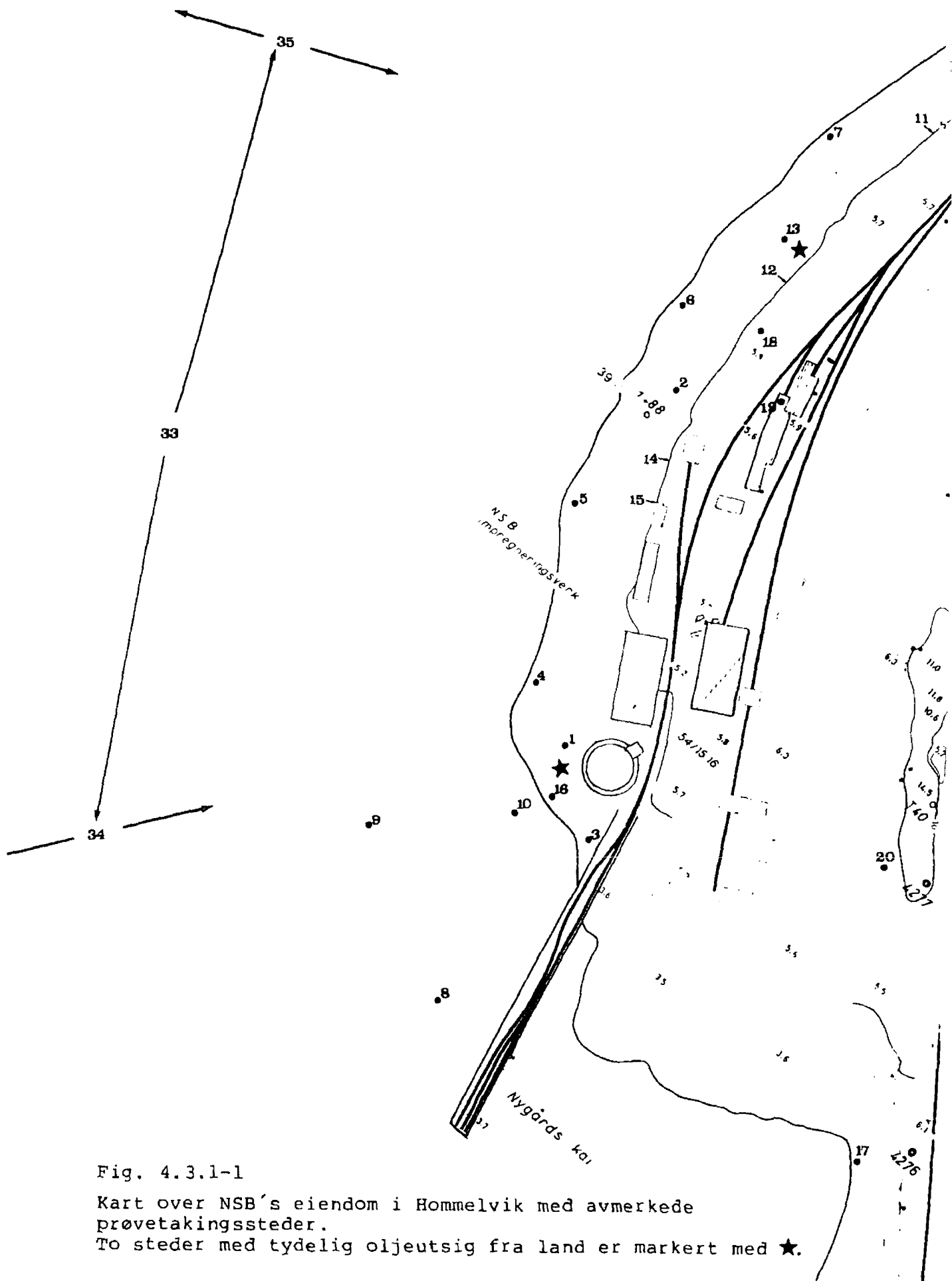


Fig. 4.3.1-1

Kart over NSB's eiendom i Hommelvik med avmerkede prøvetakingssteder.

To steder med tydelig oljeutsig fra land er markert med ★.

H-34 og H-35 ble tatt fra land like utenfor de to tydelige oljeutsigene og utover bukta. Strekningene det ble skrappt over er angitt på kartet i Fig. 4.3.1-1.

4.3.3. Grabbprøver av sedimenter.

Grabbprøvene er avmerket på kartskissen i Fig. 4.3.3-1. De første prøvene ble tatt høsten 1980 og omfatter sedimenter fra 7 til 31 meters dyp. Prøvene H-21 til og med H-25 ble tatt på 7 meters dyp langs strandkanten. H-26 til og med H-31 ble tatt på 23 meters dyp, og slik at disse prøvene skulle dekke områdene utenfor de to oljeutsigene (jfr. 4.1. og Fig. 4.3.1-1). Prøve H-32 ble tatt på 31 meters dyp omtrent midt mellom disse utsigene.

De resterende grabbprøvene, H-36 til og med H-64, ble tatt sommeren 1981. For systematisk å dekke bunnen i hele bukta ble det trukket opp fem kryssende akser merket A til E, og prøvene tatt langs disse (Fig. 4.3.3-1). Figurene 4.3.3-2 til og med 4.3.3-6 viser ekkoloddutskrifter av bunnprofilene langs disse aksene. Ved hver grabbing ble dybden lest av på ekkoloddet og avstanden mellom prøvepunktene beregnet ut fra skipets hastighet. På bakgrunn av disse dataene er prøvepunktene plottet inn på kartet og bunnprofilene.

Hver delstrek på ekkoloddutskriftene utgjør to meter. Dybden angitt i prøvebetegnelsen (Tabell 4.3-1) er i gjennomsnitt tre meter større enn dybden som kan leses ut fra ekkoloddutskriftene. Denne differansen har

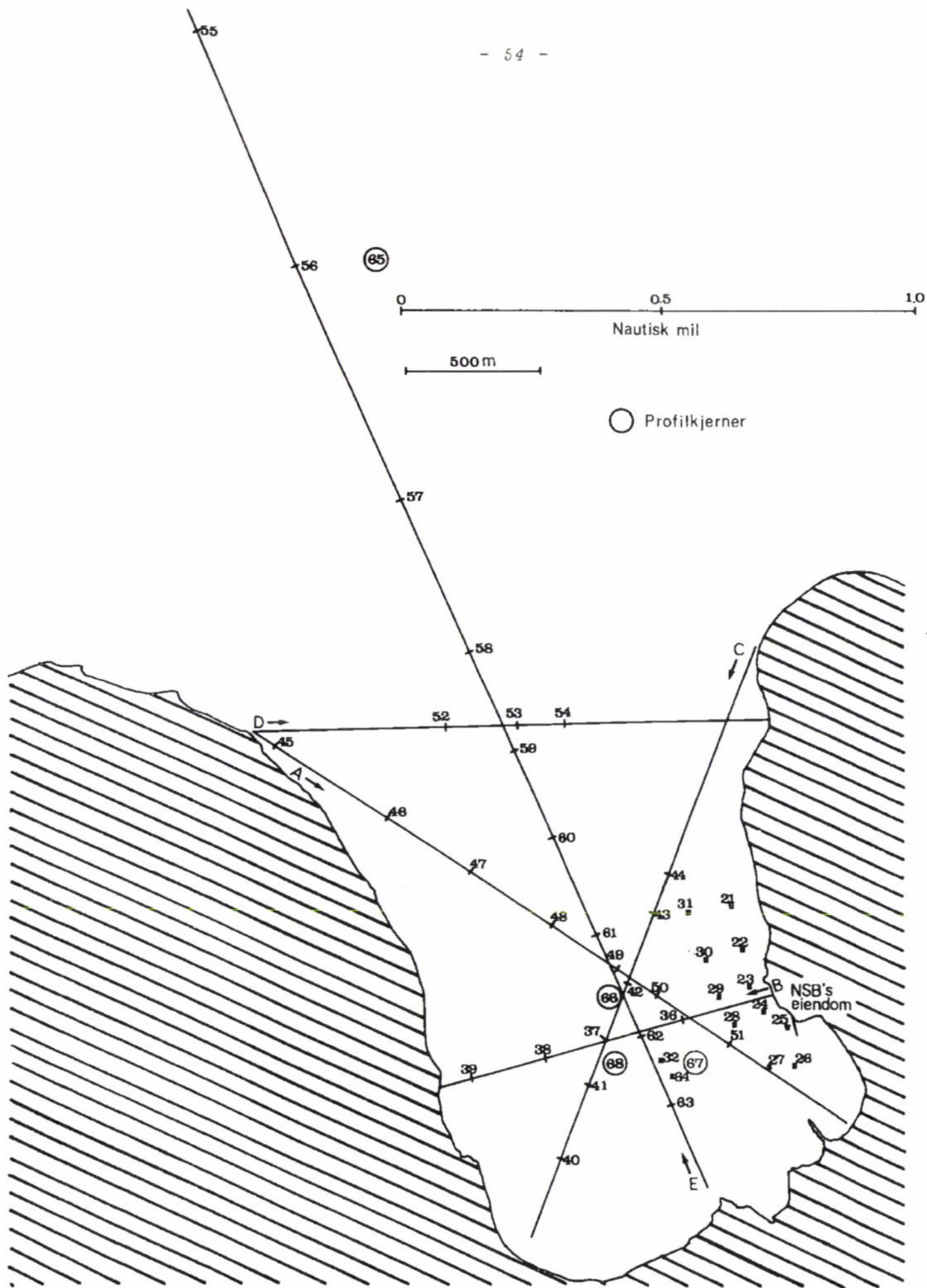


Fig. 4.3.3-1.
Kartskisse over Hommelvikbukta og fjorden utenfor med avmerkede prøvetakingssteder.

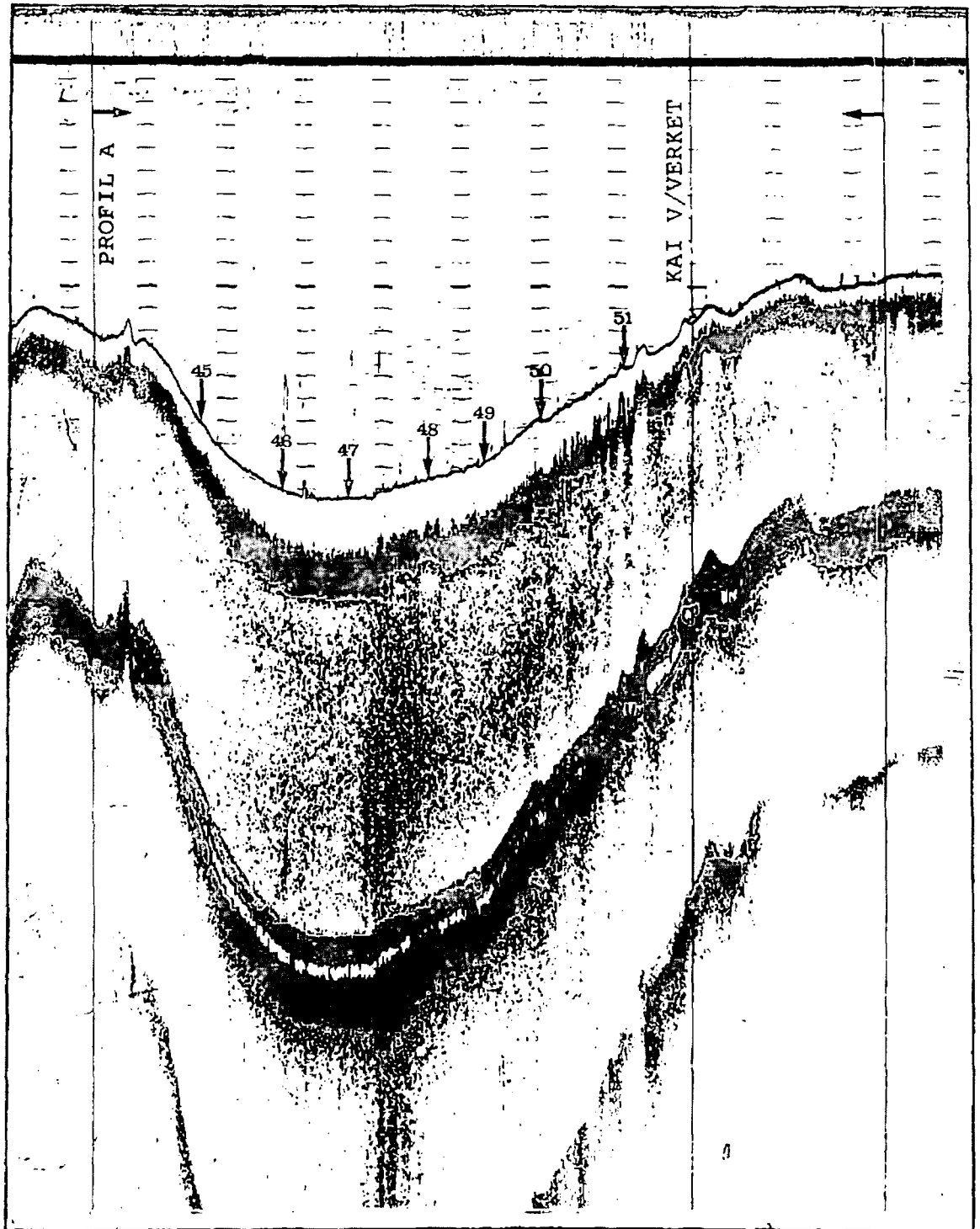


Fig. 4.3.3-2.

Ekkoloddutskrift av bunnprofil A med avmerkede prøvetakingssteder.

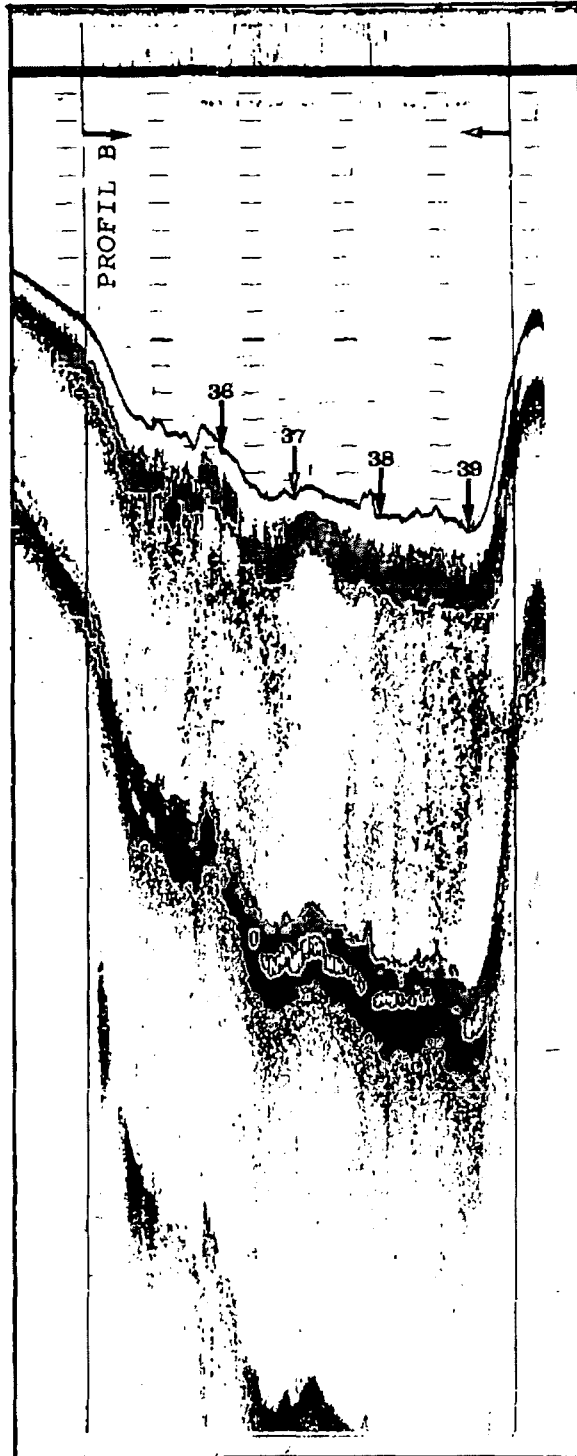


Fig. 4.3.3-3.

Ekkoloddutskrift av bunnprofil B med avmerkede prøvetakingssteder.



Fig. 4.3.3-4.

Ekkoloddutskrift av bunnprofil C med avmerkede prøvetakingssteder.

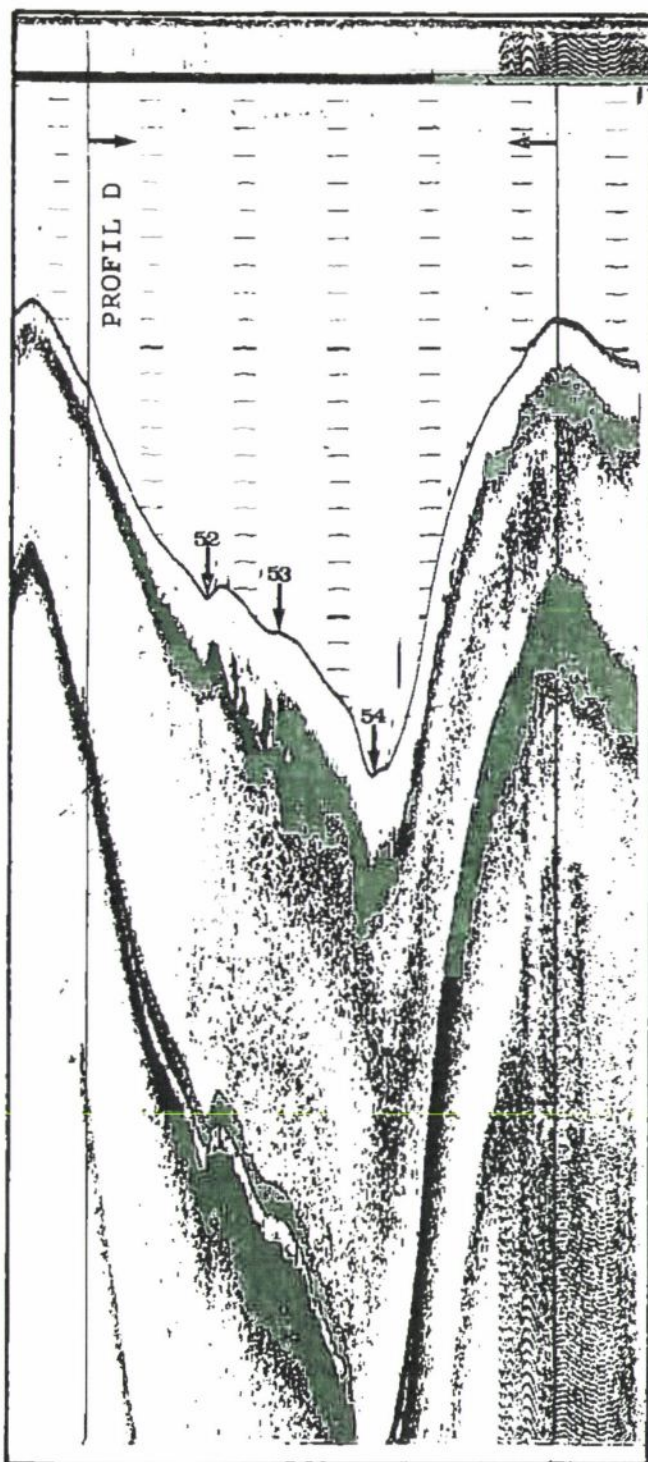


Fig. 4.3.3-5.
Ekkoloddutskrift av bunnprofil D med avmerkede prøvetakings-
steder.

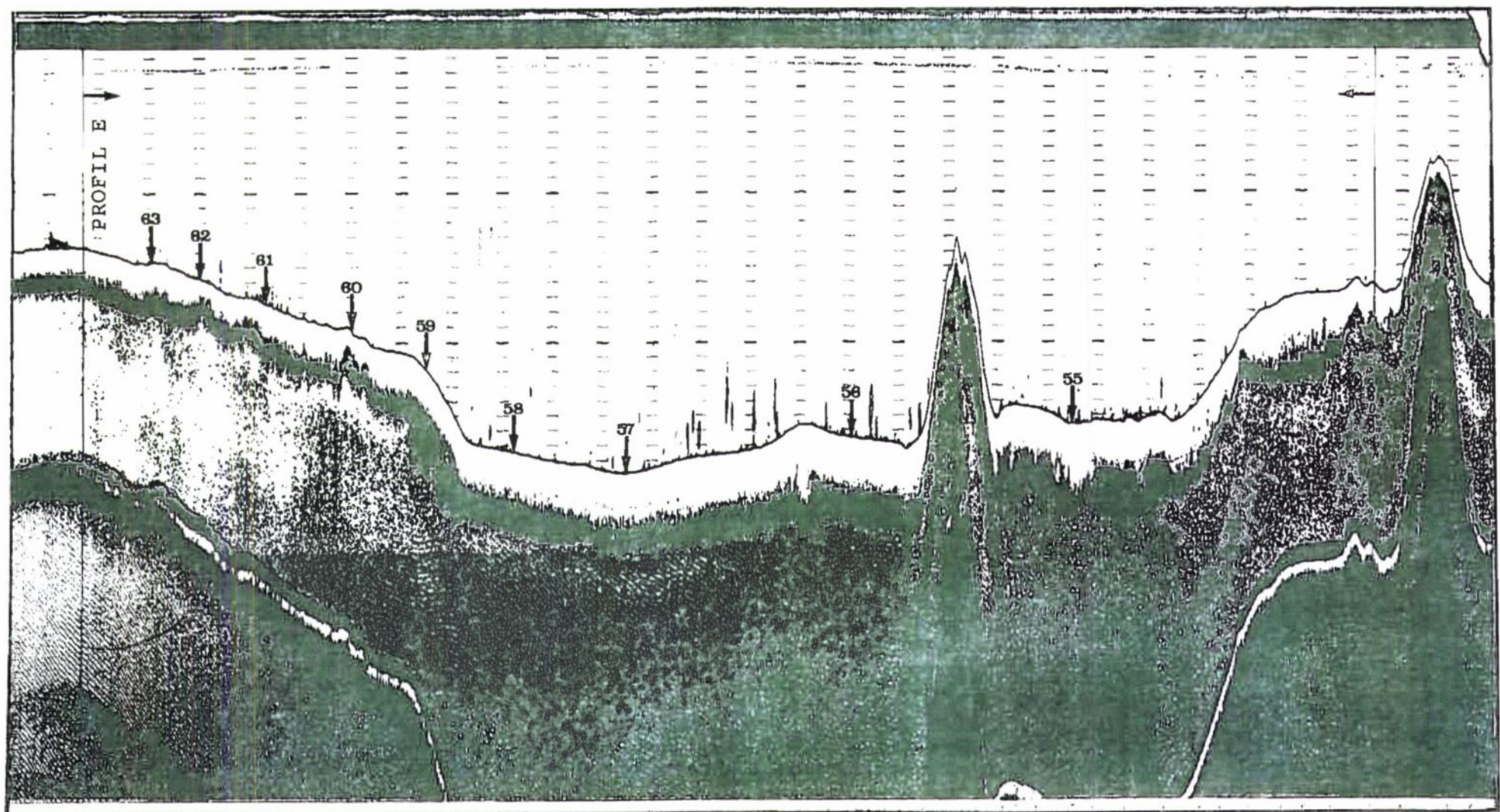


Fig. 4.3.3-6.

Ekkoloddutskrift av bunnprofil E med avmerkede prøvetakingssteder.

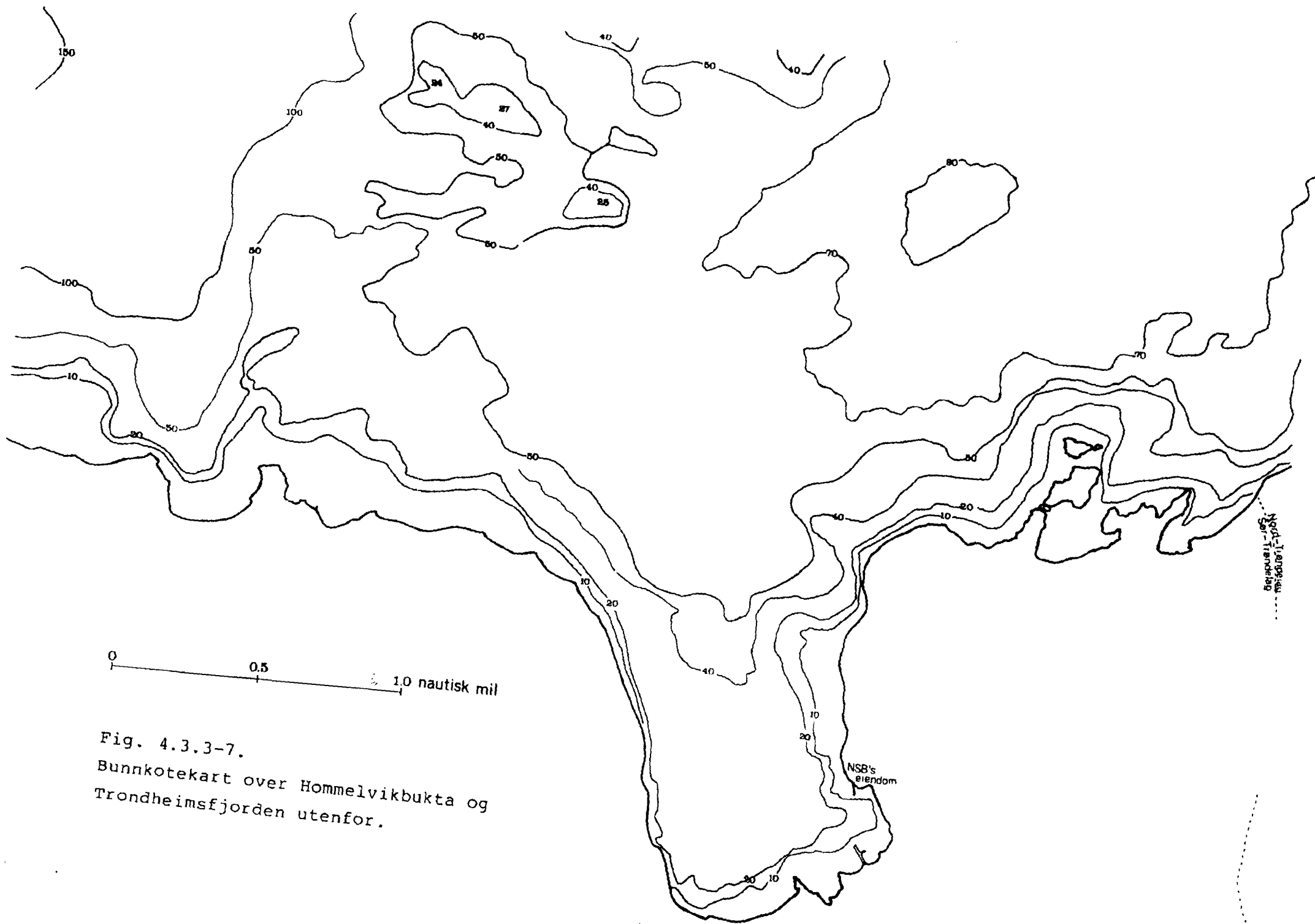


Fig. 4.3.3-7.
 Bunnkotecart over Hommelvikbukta og
 Trondheimsfjorden utenfor.

sin årsak i at ekkoloddet er plassert i skipets bunn cirka tre meter under havoverflaten, mens dybden angitt i prøvebetegnelsen er korrigert for denne differansen og altså er den reelle dybden. Forskjellen mellom lav- og høyvann er ikke vurdert. De angitte dybdene er imidlertid i god overensstemmelse med dataene fra "hydrografisk original VII-95" fra Norges Sjøkartverk.

Prøvene ble fordelt mest mulig jevnt utover de fem aksene der bunnforholdene tillot dette. Bunnprofil D (Fig. 4.3.3-5) viser at fjordbunnen går meget bratt ned mot cirka 55 meter på begge sider av bukta og ender i en trang kløft. Her ble det søkt etter relativt flate partier ved hjelp av ekkoloddet for å finne egnede prøvetakingssteder. I de bratte hellingene fungerte grabben dårlig, også fordi bunnmaterialet her var av et hardere slag. Prøve H-54 ble tatt i bunnen av kløfta.

Bunnprofil E (Fig. 4.3.3-6), som er tatt på langs av bukta og ut i Trondheimsfjorden, viser en barriere som stiger cirka 30 meter opp fra bunn-nivået. Samme barriere finnes igjen på kotekartet i Fig. 4.3.3-7 omtrent 2.5 nautiske mil fra innerst i bukta. Prøve H-55 ble tatt utenfor denne barrieren, det vil si vel 2.5 nautiske mil fra impregneringsverket.

4.3.4. Sedimentprofiler.

Prøvene H-65 til og med H-68 er sedimentprofiler (Fig. 4.3.3-1). Av disse ble H-65 tatt cirka 1 nautisk mil utenfor innløpet til bukta, mens de resterende ble tatt

inne i bukta omtrent midtveis mellom impregneringsverket og land på vestsiden.

Kjernene H-65 og H-66 hadde en total lengde på 30 cm, mens de to siste begge var på 25 cm. Alle kjernene ble snittet opp i 5 cm lengder og overført til rene Norgesglass.

4.4. PRØVETAKING I GUDÅ.

Fig. 4.4-1 viser en skisse over prøvetakingsfeltet i Gudå og Tabell 4.4-1 gir en oversikt over alle prøvene. Feltet er avgrenset av en skogsvei, Svebekken og Stjørdalselva. Prøvene ble, med unntak av noen fra området rundt avfallsdeponiene, tatt på det myrlendte området mellom deponiene og Stjørdalselva.

Tabell 4.4-1.

Oversikt over prøver tatt i Gudå.

PRØVEBETEGNELSE	PRØVEDATO	PRØVEBETEGNELSE	PRØVEDATO
G-1-A	11.10.80	G-9-JP(10-50)	25.10.80
G-2-A	"	G-10-JP(10-120)	"
G-3-J(10)	"	G-11-JP(20-70)	"
G-4-J(40)	25.10.80	G-12-JP(20-100)	"
G-5-J(50)		G-13-JP(20-90)	"
G-6-J(40)		G-14-JP(20-60)	"
G-7-J(15)		G-15-EV	"
G-8-J(40)		G-16-EV	"
		G-17-BL(25)	12.09.82

Forklaringer.

A = avfall
J() = jord (dybde i cm)
BL = blindprøve
JP(-) = jordprofil (dybde i cm)
EV = elvevann

4.4.1. Prøver av avfall, jord og vann.

Prøve G-1 er kreosotavfall fra et av fatene i avfallshaugen, mens G-2 er avfall fra bakken. Prøvene G-3 til og med G-8 er jordprøver som ble tatt 10 til 50 cm ned i bakken som angitt i Tabell 4.4-1. En blindprøve, G-17, ble tatt cirka 30 meter vest for Svebekken og cirka 20 meter ovenfor jernbanelinja. To vannprøver

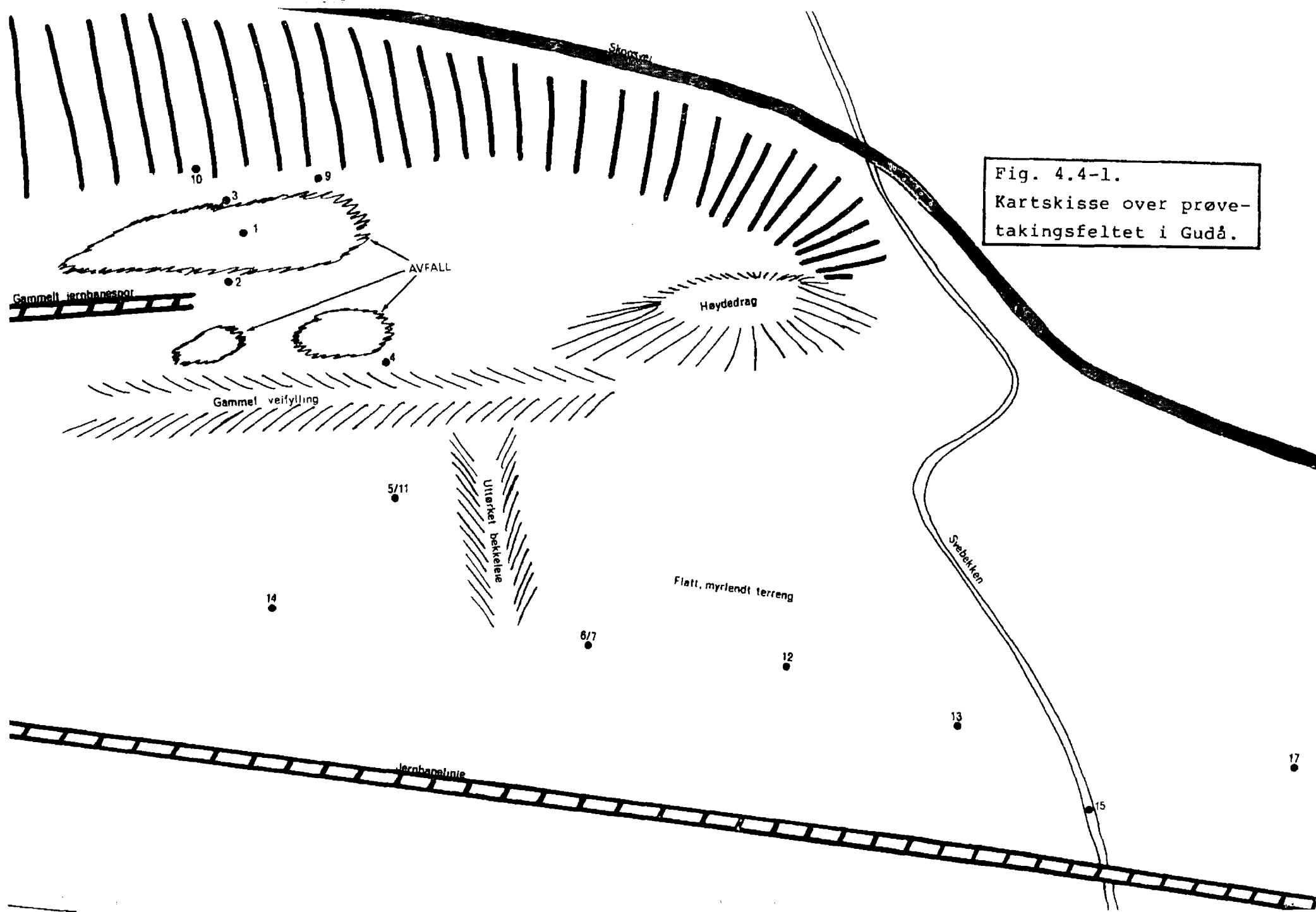


Fig. 4.4-1.
Kartskisse over prøve-
takingsfeltet i Gudå.

G-15 og G-16, ble tatt i Svebekken cirka 10 meter ovenfor og 10 meter nedenfor jernbanelinja.

4.4.2. Jordprofiler.

To jordprofiler, G-9 og G-10, ble tatt ovenfor avfallshaugene opp mot skrenten. De øvrige ble tatt på det myrlendte området ovenfor jernbanelinja.

4.5. PRØVETAKING I MOSTADMARKA.

Tabell 4.5-1 viser prøvene som ble tatt i Mostadmarka. Disse omfatter prøver av avfall og jord, samt vann fra bekken som rant gjennom området. Prøver fra Mostadmarka er ikke blitt analysert, og vil ikke bli tatt med i de videre diskusjoner i oppgaven.

Tabell 4.5-1.

Oversikt over prøver tatt i Mostadmarka.

PRØVEDETEGNELSE	PRØVEDATO	PRØVEDETEGNELSE	PRØVEDATO
M-1-J(100)	29.10.60	M-5-JP(10-60)	25.10.80
M-2-A	"	M-6-JP(15-115)	"
M-3-JP(20-120)	"	M-7-V	"
M-4-JP(20-140)	"		

Forklaringer:

A = avfall
J() = jord (dybde i cm)
JP(-) = jordprofil (dybde i cm)
V = vann

4.6. OPPARBEIDELSE AV PRØVER FOR GC- OG GC/MS-ANALYSE.

Til opparbeidelse av prøvematerialet for gass-kromatografiske og massespektrometriske analyser ble en modifisert prosedyre av Hertz et al. /57/ benyttet. Flytskjemaet i Fig. 4.6-1 viser prosedyren for separasjon av sure, basiske og nøytrale komponenter i kreosotavfall ved væske-væske ekstraksjon.

Profilprøvene av sedimenter ble før opparbeidelse frysetørret for å fjerne vannet i sedimentene. For kontroll ble prøve H-27-FD-SED(23) analysert før og etter frysetørring.

Vanninnholdet i prøvene H-27-FD-SED(23) og H-47-FD-SED(44) ble bestemt ved tørking i ovn ved 75 °C i 32 timer. Prøvene ble veid før tørking, etter 16 timer og etter 32 timer.

4.6.1. Separasjon av alifatiske hydrokarboner fra PAH.

I de tilfeller hvor det var nødvendig å separere alifatiske hydrokarboner fra PAH ble to prosedyrer benyttet; (i) dimetylformamid (DMF)/vann - sykloheksan-ekstraksjon /58/ og (ii) kolonnekromatografisk separasjon /59/.

(i). Det ferdig opparbeidede ekstraktet i heksan (nøytral fraksjon fra prosedyren etter Hertz et al.) ble dampet inn til tørrhet og løst i sykloheksan (10 ml). Ekstraktet ble ristet med 10 ml DMF : vann (9 : 1) i en skilletrakt. Sykloheksanfasen ble ekstrahert pånytt med

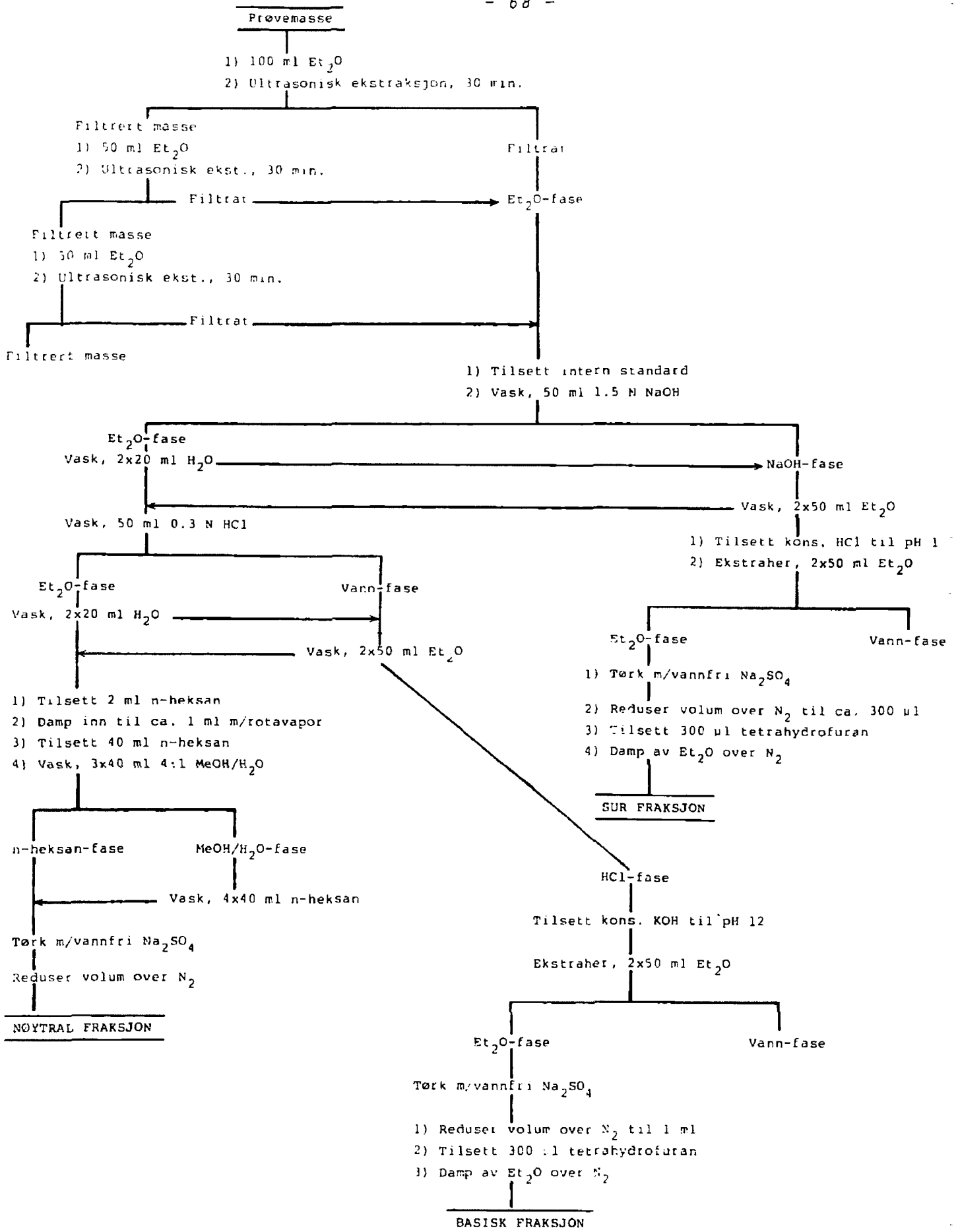


Fig. 4.6-1.

Opparbeidelsesprosedyre for separasjon av sure, basiske og nøytrale komponenter i kresot ved væske-væske ekstraksjon.

5 ml DMF : vann (9 : 1) og de to DMF : vann-fasene ble kombinert. Ved tilsetning av 75 ml vann og 50 ml sykloheksan ble PAH tilbakeekstrahert til sykloheksan. Ekstraksjonen av PAH ble gjentatt med 5 ml sykloheksan. Sykloheksanfasene ble kombinert, vasket med vann og tørket med vannfri Na_2SO_4 .

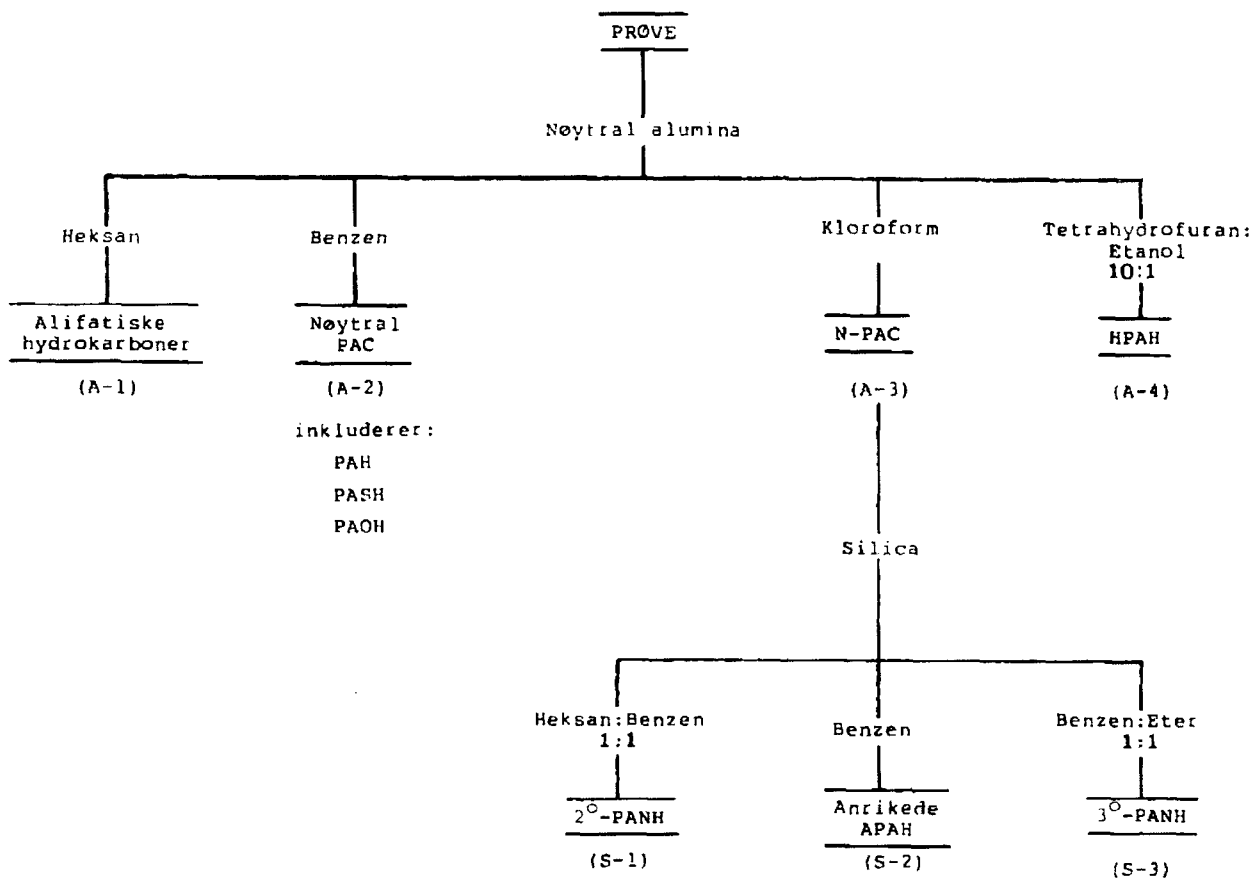
(ii). Heksanfraksjonen ble dampet inn til cirka 2 ml, tilsatt nøytral alumina (3.0 g) og dampet til tørrhet. Prøven adsorbent på alumina ble overført til en kolonne (indre diameter 14 mm) pakket med nøytral alumina (6.0 g) og eluert med 50 ml heksan (fraksjon A-1) og 100 ml benzen (fraksjon A-2).

4.6.2. Isolering av klasser av organiske forbindelser i kreosotavfall.

Til å isolere klasser av organiske forbindelser i kreosotavfall ble en prosedyre av Later et al. /59/ benyttet. Prosedyren er skissert i flytskjemaet i Fig. 4.6.2-1. Kreosotavfall (0.2851 g) ble løst i kloroform (3 ml) og adsorbent på nøytral alumina (3.0 g). Løsningsmidlet ble fjernet fra aluminaen ved røring under en strøm av finrenset nitrogengass. Aluminaen med prøve ble pakket på toppen av en 14 mm i.d. kolonne pakket med nøytral alumina (6.0 g). Prøven ble eluert med følgende løsningsmidler: fraksjon A-1 heksan (50 ml), fraksjon A-2 benzen (75 ml), fraksjon A-3 kloroform (70 ml) og fraksjon A-4 10 % etanol i tetrahydrofuran (50 ml). Fraksjonene ble dampet inn til cirka 2 ml på rotavapor,

Fig. 4.6.2-1.

Flytskjema for separasjon av klasser av kjemiske forbindelser.



- PAC : Polisykliske aromatiske forbindelser
- N-PAC : Nitrogen-PAC
- PAH : Polisykliske aromatiske hydrokarboner
- HPAH : Hydroksyl-PAH
- PASH : Polisykliske aromatiske svovelheterosyklar
- 2°-PANH : Sekundære nitrogen polisykliske aromatiske heterosyklar
- 3°-PANH : Tertiære nitrogen polisykliske aromatiske heterosyklar
- APAH : Amino polisykliske aromatiske hydrokarboner
- PAOH : Polisykliske aromatiske oksygenheterosyklar

dampet inn til tørrhet under nitrogengass og veid.

For å fraksjonere komponentene ytterligere ble N-PAC-fraksjonen (fraksjon A-3) adsorbert på silica (1.0 g) og løsningsmidlet fjernet ved røring under nitrogengass. En 14 mm i.d. kolonne ble pakket med en heksansuspensjon av silica (5.0 g). Prøven adsorbert på silica ble pakket på toppen av kolonnen og eluert med følgende løsningsmidler: fraksjon S-1 1 : 1 heksan : benzen (80 ml), fraksjon S-2 benzen (50 ml) og fraksjon S-3 1 : 1 benzen : vannfri eter (80ml).

Hver av silica-fraksjonene ble oppkonsentrert til cirka 2 ml på rotavapor, dampet til tørrhet under nitrogengass, veid og løst i passende mengde benzen for gasskromatografiske og massespektrometriske analyser. Innholdet av hydroksylfraksjonen (fraksjon A-4) ble ikke undersøkt.

4.7. KVALITATIVE ANALYSER.

De kvalitative analysene ble gjennomført ved en innledende kapillær gasskromatografisk analyse (GC²) etterfulgt av en kombinert gasskromatografisk/massespektrometrisk analyse (GC/MS).

For en del av prøvene med lave konsentrasjoner eller hvor overlapp av ukjente forbindelser gjorde identifikasjon vanskelig, ble SIM-teknikken i GC/MS benyttet /60/.

4.7.1. GC²- og GC/MS-analyser.

For de kvalitative analysene ble det tatt utgangspunkt i rent kreosotavfall, prøve G-1-A, for å bruke denne som en referanse overfor prøvene av jord og sedimenter. Til identifikasjon av enkeltkomponentene i nøytral fraksjon av referanseprøven ble en standard bestående av 13 PAH-forbindelser (Tabell 4.7.1-1) samt en tjærestandard benyttet.

Retensjonstider og massespektra av komponentene i tjærestandarden ble lagt til grunn for identifikasjonen av komponentene i referanseprøven. Komponenter i referanseprøven som ikke fantes i tjærestandarden ble identifisert ut fra massespektrene alene.

Den kvalitative bestemmelsen av jord- og sedimentprøvene ble gjort ut fra retensjonstider og massespektra av forbindelsene i referanseprøven.

Tabell 4.7.1-1.

Innhold i PAH-standard I.

<u>FORBINDELSE</u>	<u>Mol.vekt</u>
Naftalen	128
Bifenyl	154
Acenaften	154
Fluoren	166
Fenantren	178
9-metylfenantren	192
Fluoranten	202
Pyren	202
Crysen	228
β, β' -binaftyl	254
Benzo(a)pyren	252
1,2,3,4-dibenzantracen	278
Coronen	300

4.7.2. SIM-analyser.

I SIM (= "selected ion monitoring") er massespektrometeret justert til å fokusere kun et fåtall ioner av forhåndsbestemt m/e verdi, istedenfor å fokusere på hele massespektret som ved vanlige massespektrometriske analyser. På denne måten økes fokuseringstiden for hvert ion, slik at sensitiviteten kan økes 100 til 1000 ganger.

Denne teknikken ble derfor brukt for å bestemme prøver med lave konsentrasjoner av PAH. Tabell 4.7.2-1 viser de m/e-verdier massespektrometeret ble innstilt på, sammen med de forbindelsene m/e-verdiene er karakteristiske for. Disse forbindelsene er karakteristiske for innholdet i kreosotavfall. Retensjonstidene for komponentene ble på forhånd bestemt ved SIM-analyse av referanseprøven.

Tabell 4.7.2-1.

Forbindelser bestemt ved SIM-analyse og
karakteristiske m/e-verdier for disse.

m/e	FORBINDELSER
128	Naftalen
154	Bifenyl, acenaften
166	Fluoren
168	Dibenzofuran
178	Fenantren, antracen
184	Dibenzothiofen
192	Metylfenantrener/-antracener
202	Fluoranten, pyren
216	Benzo(a)-, benzo(b)fluoren, metylpyrener
218	Dibenzocoumaron, benzoxanten
228	Benzo(c)fenantren, benz(a)antracen, crysen/trifenylen
252	Benzo(b)-, benzo(j)-, benzo(k)fluoranten, benzo(e)-, benzo(a)pyren, perylen

4.8. KVANTITATIVE ANALYSER.

Kvantifiseringen ble foretatt etter intern standard metoden /61/, hvor 3,6-dimetylfenantren (3,6-DMP) og β,β' -binaftyl (β,β' -BN) ble brukt som interne standarder. 3,6-DMP ble brukt for komponentene som elueres før fluoranten, mens β,β' -BN ble brukt for fluoranten og de resterende komponentene.

4.8.1. Gasskromatografisk kvantifisering.

Responsfaktorene for 14 PAH-forbindelser inklusiv de to interne standardene (Tabell 4.8.1-1) ble beregnet på grunnlag av tre parallelle gasskromatografiske analyser.

Tabell 4.8.1-1.

Forbindelser det ble beregnet responsfaktorer (RF) for.

<u>RF beregnet for</u>	<u>Mol.vekt</u>
Naftalen	128
Bifenyl	154
Acenaften	154
Fluoren	166
Fenantren	178
9-metylfenantren	192
3,6-DMP (intern standard)	206
Fluoranten	202
Pyren	202
Crysen	228
β,β' -BN (intern standard)	254
Benzo(a)pyren	252
1,2,3,4-dibenzantracen	278
Coronen	306

Responsfaktoren (RF) ble beregnet etter formelen

$$\text{RF for komponent } i = \frac{\text{mengde av komponent } i}{\text{areal av topp } i} \quad (4.8.1-1)$$

Av de 14 forbindelsene det ble beregnet responsfaktorer for, var alle med unntak av 3,6-DMP og β, β' -BN forbindelser påvist i kreosotavfall.

Etter den kvalitative analysen ble prøvene tilsatt løsninger av 3,6-DMP og β, β' -BN. På bakgrunn av tre parallelle gasskromatografiske analyser ble absolutte mengder av komponentene gjenfunnet i prøvene bestemt ut fra formelen

$$\text{Absolutt mengde av komponent } i = \frac{\text{Areal } (i)}{\text{Areal } (istd)} \cdot \frac{\text{RF } (i)}{\text{RF } (istd)} \cdot \text{Mengde } (istd) \quad (4.8.1-2)$$

hvor - istd er intern standard.

- Areal(i) er areal av topp i.

- Areal(istd) er areal av intern standard toppen for topp i.

- RF(i) er responsfaktoren for komponent i.

- RF(istd) er responsfaktoren for den interne standarden for topp i.

- Mengde(istd) er mengden av intern standard som ga intern standard toppen det aktuelle areal.

Av formelen vil konsentrasjonene av komponentene angis i samme enhet som "Mengde(istd)".

4.8.2. Kvantifisering ved bruk av SIM.

Av samme grunn som nevnt under de kvalitative analysene, ble noen prøver kvantifisert ved bruk av SIM. Massespektrometeret ble fokusert på åtte molekylmasser av karakteristiske forbindelser i kreosotavfall, samt molekylmassene av de interne standardene. Forbindelsene og de karakteristiske molekylmassene (m/e-verdiene) det ble fokusert på er gitt i Tabell 4.8.2-1, sammen med de forbindelsene det ble beregnet responsfaktorer for.

Tabell 4.8.2-1.

Forbindelser kvantifisert ved SIM etter intern standard metoden.

m/e	FORBINDELSER	RF beregnet for
128	Naftalen	Naftalen
154	Bifenyl, acenaften	Bifenyl, acenaften
166	Fluoren	Fluoren
178	Fenantren, antracen	Fenantren
192	Metylfenantrener/-antracener	2-metylantracen
206	3,6-DMP (intern standard)	3,6-DMP
202	Fluoranten, pyren	Fluoranten, pyren
228	Benzo(c)fenantren, benz(a)antracen, crysen/trifenylen	Crysen
254	β, β' -BN (intern standard)	β, β' -BN
252	Benzofluorantener, benzo(e)-, benzo(a)pyren, perylen	Benzo(a)pyren

Det ble antatt at følgende gjelder for responsfaktorene: Antracen har samme respons som fenantren, alle metylerte fenantrener og antracener har samme respons som 2-metylantracen, og videre alle forbindelser med molekylvekt 228 har samme respons som crysen og alle med molekylvekt 252 har samme respons som benzo(a)pyren.

3,6-DMP ble brukt som intern standard for alle komponentene som elueres før 3,6-DMP, og β, β' -BN for alle etter 3,6-DMP.

For å kunne korrigere for eventuell ustabilitet i massespektrometeret ble hver prøve analysert etter følgende sekvens: standard - prøve - standard - prøve. Relative responsfaktorer for komponentene i standarden ble beregnet for de to kjøringene. Tilsvarende ble relative areal for komponentene i prøven beregnet i forhold til de interne standardene. Middelerverdiene for de to parallellene ble lagt til grunn for beregningene.

4.9. INSTRUMENTERING, FORSØKSBETINGELSER OG REAGENSER.

4.9.1. Gasskromatografiske analyser.

Gasskromatograf : HEWLETT PACKARD 5880 A

Kolonner : - MEGA SE-54 glass, 25 m, i.d. 0.32 mm,
filmtykkelse 0.1 - 0.15 μ m
- MEGA SE-52 glass, 25 m, i.d. 0.32 mm,
filmtykkelse 0.1 - 0.15 μ m
- HP SE-54 "fused silica", 25 m, i.d.
0.31 - 0.32 mm, filmtykkelse 0.17 μ m

Temperaturprogram : 60 $^{\circ}$ C (2 min) - 4 $^{\circ}$ C/min - 320 $^{\circ}$ C

Injektor : 325 $^{\circ}$ C (MEGA-kolonnene)
300 $^{\circ}$ C (HP-kolonnen)

Detektor : FID, 325 $^{\circ}$ C

Bæregass : He, 20 psi (MEGA SE-54)
17 psi (MEGA SE-52)
8 psi (HP SE-54)

Injeksjon : "Splitless", splittventil åpnet etter
0.6 min.

Injeksjonsvolum : 1.0 μ l

Denne listen gir en totaloversikt over forsøksbetingelsene under de gasskromatografiske analysene. De tre kapillærkolonnene er brukt i forskjellige tidsrom og ved overgang til en ny kolonne er denne standardisert på samme måte som den foregående ved analyse av standarder og referanseprøve. Instrumentering og forsøksbetingelser for hver enkelt analyse er angitt på gasskromatogrammene.

4.9.2. Gasskromatografiske/massespektrometriske analyser.

Gasskromatograf : HEWLETT PACKARD 5840 A
Massespektrometer : HEWLETT PACKARD 5985
Datasytem : HEWLETT PACKARD 21 MX-E
Kolonne : HP SP-2100 "fused silica",
25 m, i.d. 0.21 mm
Temperaturprogram : 60 °C (2 min) - 3 °C/min - 250 °C
Injektor : 250 °C
Ionekammertemperatur : 200 °C
Ionisasjon : "Electron Impact" (EI)
Elektronenergi : 70 eV
Bæregass : He, 8 psi
15 psi (ved SIM) §
Injeksjon : "Splitless", splittventil åpnet
etter 0.6 min.
Injeksjonsvolum : 1.0 µl

§ Økning av bæregasstrykket viste seg å gi mindre diskriminering av de høymolekylære forbindelsene. Dette er gjennomført kun ved det kvantitative SIM-arbeidet.

4.9.3. Annet utstyr og reagenser.

Annet utstyr:

Ultrasonisk bad : BANDELIN Sonorex RK 255 Transistor
pH-meter : RADIOMETER COPENHAGEN PHM 62

Løsningsmidler til væske-væske ekstraksjon:

Dietyleter : teknisk, destillert i glass
Heksan : Merck reinst, destillert i glass
Metanol : teknisk, destillert i glass
Tetrahydrofuran : Merck p.a.
Vann : dobbeldestillert

Løsningsmidler til kolonnekromatografisk separasjon:

Heksan : Fisons geochemical grade
Benzen : Merck p.a.
Kloroform : Merck p.a.
Tetrahydrofuran : Merck p.a.
Etanol : A/S Vinmonopolet 96 %
Dietyleter : teknisk, destillert i glass

Andre reagenser:

NaOH : Merck p.a.
KOH : Merck p.a.
HCl : Merck p.a.
Na₂SO₄, vannfri : Merck p.a.
Baker analytical grade
NaCl : Merck p.a.

Standarder:

Naftalen	: Riedel-de Häen AG, rein
Bifenyl	: Schuchardt München, >98 %
Acenaften	: Fluka AG, purum (ca. 98 %)
Fluoren	: Koch-Light Laboratories Ltd. pract
Fenantren	: Fluka AG, purum (>97 %)
Fluoranten	: Koch-Light Laboratories Ltd., pure
Pyren	: Fluka AG, purum (ca. 97 %)
Crysen	: Georg & Becker
Benzo(a)pyren	: Fluka AG, pract. (ca. 97 %)
1,2,3,4-dibenzantracen	: Koch-Light Laboratories Ltd., pure
Coronen	: Fluka AG, purum

Interne standarder:

3,6-dimetylfenantren	: Analabs. Inc., 99 %
β, β' -binaftyl	: ICN Pharmaceuticals, Inc.

Andre standarder:

Tjærestandard	: Sentralinstitutt for Industriell Forskning
---------------	---

Kolonnematerialer:

Alumina Woelm N akt. I	: Woelm Pharma GmbH & Co.
Kisegel 60 (30-70 Mesh)	: Merck

4.10. VURDERING AV ANALYSEMETODENE.

Innledningsvis ble Soxhlet-ekstraksjon utført parallelt med ultrasonisk ekstraksjon for sammenlikning av ekstraksjonseffektivitet. Soxhlet-ekstraksjonen ble utført med dietyleter (100 ml) som løsningsmiddel i åtte timer. Den videre separasjonsprosedyren var den samme som etter ultrasonisk ekstraksjon.

For å beregne gjenvinningsgraden for opparbeidelsen ble et råekstrakt av prøve H-27-FD-SED(23) etter ultrasonisk ekstraksjon delt i to like deler. Til den ene delen ble interne standarder tilsatt før opparbeidelsen, og til den andre etter opparbeidelsen. Det samme ble gjentatt for samme prøve etter Soxhlet-ekstraksjon. Sedimentmassen til disse forsøkene var frysetørret på forhånd.

Kvantifisering ved bruk av SIM krever høy stabilitet av massespektrometeret. For å undersøke stabiliteten ble PAH-standardene for beregning av responsfaktorer (Tabell 4.8.2-1) analysert fem ganger i løpet av en dag. Dette tilsvarer en dags kontinuerlig drift. Relative responsfaktorer for hver komponent i forhold til de interne standardene og standardavviket for de fem analysene ble beregnet.

Under de kvantitative gasskromatografiske analysene ble to glasskapillærkolonner benyttet. Disse var MEGA SE-54 og MEGA SE-52. Det er liten forskjell i kolonnenes kromatografiske egenskaper, men SE-54 er noe mer polar enn SE-52. For å undersøke om bytte av kolonne

kunne ha innvirkning på analyseresultatene, ble det opparbeidede ekstraktet av prøve H-27-FD-SED(23) analysert på begge kolonnene.

RESULTATER

De innledende arbeidene viste at sure og basiske forbindelser i kreosotavfall bare i liten grad ble gjenfunnet i prøvene av jord og sedimenter. Sure og basiske forbindelser i kreosotavfall er betydelig mer vannløselige enn nøytrale komponenter, og det er derfor rimelig å anta at de vannløselige forbindelsene i langt større grad er gjenstand for utvasking enn hva tilfellet er for de nøytrale.

Vannløseligheten for noen PAH er gitt i Tabell 5-1. Til sammenlikning kan nevnes at mens naftalen har en vannløselighet på 29 mg/l, så er den for den analoge nitrogenforbindelsen quinolin på hele 60 000 mg/l /62/. Løseligheten avtar med økende metylering, slik at 2,7-dimetylquinolin har en løselighet på 1 795 mg/l /63/. Av sure forbindelser i kreosotavfall har fenol en løselighet på 82 000 mg/l, mens cresol-isomerene ligger på mellom 5 000 og 25 000 mg/l /62/.

På bakgrunn av at det dessuten er kjent at sure og basiske forbindelser utgjør kun en liten del av kreosot /43, 44/, ble det besluttet å konsentrere dette arbeidet om å lokalisere og kvantifisere nøytrale aromatiske forbindelser fra kreosotavfall i prøvene av jord og sedimenter.

Tabell 5-1.

Vannløselighet for noen
PAH ved 25 °C /66/.

<u>FORBINDELSE</u>	<u>mg/l</u>
Naftalen	29.
2-metylnaftalen	25.
1-metylnaftalen	29
Bifenyl	7.2
Fluoren	1.9
Fenantren	1.2
Antracen	0.066
2-metylantracen	0.030
1-metylfenantren	0.27
Fluoranten	0.25
Pyren	0.14
Benzo(a)fluoren	0.045
Benzo(b)fluoren	0.002
Trifenylen	0.043
Benz(a)antracen	0.011
Crysen	0.0039
Benzo(a)pyren	0.0039
Perylen	0.0004
Benzo(ghi)perylen	0.00026

Prøvene av vann og levende organismer er ikke
analysert.

5.1. KARAKTERISERING AV NØYTRAL FRAKSJON AV KREOSOTAVFALL.

Analyser av referanseprøven, prøve G-1-A, viser et høyt innhold av nøytrale polysykliske aromatiske forbindelser. Appendiks III-1 viser gasskromatogrammet av nøytral fraksjon. Av de 55 nummererte toppene i gasskromatogrammet er 52 identifisert. Topp nr. 18, nr. 49 og nr. 52 er ikke identifisert, men alle utgjør karakteristiske forbindelser i kreosotavfall. Tabell 5.1-1 gir en oversikt over disse forbindelsene i tillegg til tilgjengelige fysikalske data for de viktigste.

For noen topper i gasskromatogrammet er det i Tabell 5.1-1 angitt flere forbindelser. Det betyr at toppen kan representere den ene eller flere av forbindelsene, og at det ikke har vært mulig å skille disse ut fra massespektrene.

I tillegg er fire forbindelser (nr. 56 t.o.m. nr. 59 i Tabell 5.1-1) påvist ved hjelp av massekromatografi ut fra sammenlikning med tjærestandarden. Gasskromatogrammet av tjærestandarden er gitt i Appendiks III-2. Nummereringen av toppene i kromatogrammene er i samsvar med nummereringen i Tabell 5.1-1. Av kromatogrammet av tjærestandarden går det fram at innholdet i denne har stor likhet med innholdet i referanseprøven.

Av de 59 forbindelsene påvist i nøytral fraksjon av referanseprøven inngår et lite antall heterosykliske forbindelser. Dette gjelder de oksygenheterosykliske (nr. 9, 14, 15, 35, 36 og 37), de svovelheterosykliske (nr. 19, 33 og 43) og de nitrogenheterosykliske

Tabell 5.1-1.

Polysykliske aromatiske forbindelser påvist i
nøytral fraksjon av referanseprøven.

TOPP NR.	FORBINDELSE	MOL. VEKT	SMELTE-PUNKT (°C) ^a	KOKE-PUNKT (°C) ^a	CARCINO-GENITET ^B
1.	Naftalen	128	80.1	218	-
2.	2-metylnaftalen	142	24.58	245	-
3.	1-metylnaftalen	142	-22	241	-
4.	Bifenyl	154	128	256	-
5.	Dimetylnaftalen	156			
6.	Dimetylnaftalen	156			
7.	Dimetylnaftalen	156			
8.	Acenaften	154	96.2	279	-
9.	Dibenzofuran	168	86	287	-
10.	Trimetylnaftalen	170			
11.	Fluoren	166	116.5	294	-
12.	Metylbifenyl/-acenaften	168			
13.	Metylbifenyl/-acenaften	168			
14.	Meyldibenzofuran og/eller dimetylbifenyl/-acenaften	182			
15.	Metyldibenzofuran og/eller dimetylbifenyl/-acenaften	182			
16.	Metylfluoren	180			
17.	Metylfluoren	180			
18.					
19.	Dibenzothiofen	184	99-100	332-3	-
20.	Fenantren	178	101	340	-
21.	Antracen	178	216.2	340	-
22.	Tetrametylbifenyl/-acenaften	210			
23.	3-metylfenantren	192	65		
24.	2-metylfenantren	192			
25.	2-metylantracen	192	209-9.5	sub.	-
26.	4,5-metylenfenantren	190		353	-
27.	4- og/eller 9-metylfenantren	192			
28.	1-metylfenantren	192	123	140-50 ⁶	
29.	Fenylnaftalen	204			
30.	Dimetylfenantren/-antracen	206			±
31.	Fluoranten	202	111	382	-
32.	Benz(e)acenaftylen	202			
33.	Benzo(d,e,f)dibenzothiofen	208			
34.	Pyren	202	156	393	-
35.	Dibenzocoumaron/benzoxanthen	218			±/
36.	Dibenzocoumaron/benzoxanthen	218			±/
37.	Dibenzocoumaron/benzoxanthen	218			±/
38.	Benzo(a)fluoren	216	189-90	413	-
39.	Benzo(b)fluoren	216		415	
40.	4-metylpyren	216			
41.	2-metylpyren og/eller metylfluoranten	216			-/+
42.	1-metylpyren	216			-
43.	Dibenzothionaften	234		ca. 440	-
44.	Benzo(ghi)fluoranten	226			-
45.	Benzo(c)fenantren	228	68		+
46.	Benzofenantridin	229			
47.	Benzo(a)antracen	228	158.5	433	+
48.	Crysen/trifenylen	228	255/199	448/425	+/-
49.					
50.	Benzo(b)fluoranten	252	168		++
51.	Benzo(j)-/benzo(k)fluoranten	252	166/217	/480	++/++
52.					
53.	Benzo(e)pyren	252			±
54.	Benzo(a)pyren	252	176.5-7.5		++
55.	Perylen	252	277-9	sub.	-
56.	Indeno(1,2,3-cd)pyren	276			+
57.	Dibenz(a,h)antracen	278			+
58.	Benzo(ghi)perylen	276			+
59.	Anthantren	276			+

^a Referanse 64

^B Referanse 65

sub. Sublimerer

Den carcinogene aktiviteten er basert på prosentandelen av behandlede dyr som har fått kreft ved forsøk, dvs.:

ikke carcinogen (-) ingen
svakt carcinogen (+) opp til 33 %
sterkt carcinogen (++) over 33 %

Forbindelsene i listen foran er ikke nødvendigvis blitt testet under strengt sammenlignbare betingelser, og de gitte relative aktiviteter må betraktes som grove approksimasjoner /65/.

forbindelsene (nr. 46).

Strukturformler for hovedkomponentene blant de 59 som er påvist i kreosotavfall er gitt i Appendiks I. Appendiks II gir massespektrene av noen polisykliske aromatiske forbindelser.

5.2. RESULTATER AV KVALITATIVE ANALYSER.

5.2.1. Prøver fra Gudå.

Tabell 5.2.1-1 viser en oversikt over resultatene av de kvalitative analysene av Gudå-prøvene. Denne viser at alle prøvene har en sammensetning som kvalitativt sett har stor likhet med referanseprøvens sammensetning.

Prøvene G-9-JP(45-50) og G-14-JP(33-46) er analysert ved vanlige GC²- og GC/MS-analyser. Prøve G-14 og de øvrige prøvene har foruten PAH et relativt høyt innhold av mettede alifatiske hydrokarboner i homologe serier fra omkring C₁₂ til rundt C₄₀. Appendiks III-3 viser gasskromatogrammet av nøytral alifatfraksjon av prøve G-14-JP(33-46) ekstrahert fra den totale nøytrale fraksjonen ved sykloheksan - DMF/vann ekstraksjon.

De alifatiske forbindelsene overlapper i sterk grad med PAH-forbindelsene i prøvene, og disse prøvene er av den grunn analysert ved hjelp av SIM. Analysene er her konsentrert om et representativt utvalg av forbindelsene i referanseprøven (jfr. Tabell 4.7.2-1).

Appendiks III-4 viser gasskromatogrammet av prøve G-9-JP(45-50), et typisk kromatogram av prøver hvor alifatinholdet ikke er vesentlig.

5.2.2. Prøver fra Hommelvik.

Analyser av kreosotavfall fra Hommelvik, prøve H-20-A, viser en sammensetning identisk med

referanseprøven, prøve G-1-A. Forbindelsene påvist i referanseprøven (Tabell 5.1-1), er derfor lagt til grunn for analysene av prøvene fra Hommelvik. Oversikt over resultatene av de kvalitative analysene er gitt i Tabell 5.2.2-1.

Analyser av sand fra fjæra ved impregneringsverket har et høyt alifatinnhold. SIM-analyse av prøve H-5-FS viser imidlertid at prøvene inneholder PAH. Forbindelser med molekylvekt over 228 er ikke detektert.

Av sedimentprøvene hadde tre en konsistens og lukt som klart indikerte et høyt kreosotinnhold uten nærmere analyser av prøvene. Dette gjelder prøvene H-27-FD-SED(23), H-32-FD-SED(31) og H-47-FD-SED(44). Fig. 5.2.2-1 viser foto av den seige, oljeaktige massen som prøve H-47 er hentet fra. Store mengder tung olje rant ut av "leirmassen" og dannet en tydelig oljefilm på havflaten rundt skipet under prøvetakingen. Oljefilmen forsvant etter kort tid. Prøvene H-27 og H-32 hadde en konsistens og lukt som minnet sterkt om rent kreosotavfall.

Analyser av disse prøvene viser også at komponent-sammensetningen er som for rent kreosotavfall, men med en konsentrasjonsforskyvning mot forbindelser med høyere molekylvekt. F.eks. kan naftalener og bifenyl ikke påvises i H-32 og H-47. Appendiksene III-5 til III-7 viser gasskromatogrammene av prøvene H-27, H-32 og H-47.

Tendensen med konsentrasjonsforskyvning mot mer høymolekulære forbindelser er enda mer framtrædende for prøver med lavere totalkonsentrasjoner. Dette går



Fig. 5.2.2-1.

Seige oljeaktige "sedimenter" hentet fra 44 meters dyp i Hommelvikbukta (prøve H-47-FD-SED(44)).

tydelig fram av gasskromatogrammene av prøvene H-42-FD-SED(37) og H-61-FD-SED(36) i Appendiksene III-8 og III-9.

De resterende sedimentprøvene er analysert ved hjelp av SIM. For samtlige gjelder at hovedkomponentene i kreosotavfall finnes igjen i prøvene, også i prøvene tatt utenfor Hommelvikbukta. Dette er også konklusjonen etter analysene av profilkjernene H-67 og H-68.

Av profilkjerne H-67 er alle fem snittene analysert. De to øverste snittene (0-5 og 5-10 cm) er analysert ved hjelp av GC² og GC/MS mens de resterende er analysert ved SIM. Det samme gjelder de to snittene av kjerne H-68. Resultatene er presentert i Tabell 5.2.2-1.

Appendiksene IV-1 til IV-4 viser massefragmentogrammene fra SIM-analyser av en PAH-standard og av de tre dypeste snittene av kjerne H-67.

5.3. RESULTATER AV KVANTITATIVE ANALYSER.

Forut for de kvantitative analysene ble responsfaktorene for 14 PAH inklusive de to interne standardene 3,6-DMP og β,β' -BN bestemt. Relative responsfaktorer i forhold til fluoranten og standardavviket for fire analyser er gitt i Tabell 5.3-1.

Tabell 5.3-1.

Relative responsfaktorer for 14 PAH i forhold til fluoranten og standardavviket (σ) for fire analyser.

Forbindelse	Responsfaktorer	σ^a
Naftalen	0.92	0.037
Bifenyl	0.94	0.034
Acenaften	0.96	0.029
Fluoren	1.03	0.022
Fenantren	0.96	0.019
9-metylfenantren	1.07	0.008
3,6-DMP	1.13	0.012
Fluoranten	1.00	
Pyren	1.04	0.005
Crysen	1.08	0.036
β,β' -BN	1.28	0.065
Benzo(a)pyren	1.45	0.083
1,2,3,4-dibenzantracen	1.50	0.108
Coronen	2.20	0.057

^a Gjennomsnitt av fire analyser.

Det er antatt at alle forbindelser mellom naftalen og bifenyl i retensjon har samme responsfaktor som naftalen, forbindelsene mellom bifenyl og acenaften har samme

responsfaktor som bifenyl, og så videre. Eneste unntak fra dette er metylerte fenantrener og antracener, hvor det er antatt at disse har samme respons som 9-metylfenantren, uavhengig av om de har kortere eller lengre retensjonstid enn 9-metylfenantren.

5.3.1. Kvantifisering av nøytral aromatfraksjon av kreosotavfall.

Den kvantitative sammensetningen av nøytral aromatfraksjon av kreosotavfall, prøve G-1-A, er gitt i Tabell 5.3.1-1. De syv forbindelsene naftalen, acenaften, dibenzofuran, fluoren, fenantren, fluoranten og pyren utgjør tilsammen 68 prosent av alle kvantifiserbare forbindelsene. Fenantren alene utgjør 26 prosent. De fleste av de resterende forbindelsene utgjør hver for seg mindre enn 2 prosent.

5.3.2. Kvantifisering av prøver fra Gudå.

Av prøvene fra Gudå er seks kvantifisert, alle ved hjelp av SIM. Dette gjelder én jordprøve, tre snitt av profilkjerne G-11 og to av kjerne G-13.

Som Tabell 5.3.2-1 viser, er det for kjerne G-11 en klar tendens med minskende konsentrasjoner ned gjennom kjernen, men forskjellen er vesentlig mindre mellom de to nederste snittene enn mellom de to øverste. Et unntak er de mest lettflyktige komponentene, hvor det ikke er vesentlige variasjoner i konsentrasjonene mellom de tre snittene.

Tabell 5.3.1-1.

Konsentrasjoner av nøytrale forbindelser i kreosotavfall gitt i mg komponent pr. g avfall.

Nr	Forbindelse	mg/g kreosot-avfall	%-vis fordeling
1.	Naftalen	15.5	6.12
2.	2-metylnaftalen	5.32	2.10
4.	Bifenyl	4.47	1.76
5.	Dimetylnaftalen	4.53	1.79
6.	Dimetylnaftalen	3.01	1.19
7.	Dimetylnaftalen	3.79	1.50
8.	Acenaften	12.7	5.01
9.	Dibenzofuran	15.3	6.04
11.	Fluoren	37.5	14.81
12.	Metylbifenyl/-acenaften	2.30	0.91
13.	Metylbifenyl/-acenaften	2.80	1.11
14.	Metyldibenzofuran og /eller dimetylbifenyl/-acenaften	2.98	1.18
15.	Metyldibenzofuran og/eller dimetylbifenyl/-acenaften	3.68	1.45
16.	Metylfluoren	2.70	1.07
19.	Dibenzothiofen	4.45	1.76
20.	Fenantren	66.4	26.22
21.	Antracen	6.62	2.61
23.	3-metylfenantren	2.36	0.93
24.	2-metylfenantren	2.54	1.00
25.	2-metylantracen	2.35	0.93
26.	4,5-metylenfenantren	3.39	1.34
27.	4- og/eller 9-metylfenantren .	1.72	0.68
28.	1-metylfenantren	2.61	1.03
29.	Fenylnaftalen	2.15	0.85
31.	Fluoranten	15.9	6.28
34.	Pyren	8.71	3.44
35.	Dibenzocoumaron/benzoxanten ..	3.09	1.22
36.	Dibenzocoumaron/benzoxanten ..		
38.	Benzo(a)fluoren	3.20	1.26
39.	Benzo(b)fluoren	2.82	1.11
43.	Dibenzothionaften	0.66	0.26
47.	Benz(a)antracen	2.48	0.98
48.	Crysen/trifenylene	3.19	1.26
50.	Benzo(b)fluoranten	0.55	0.22
51.	Benzo(j)-/benzo(k)fluoranten .	0.47	0.19
53.	Benzo(e)pyren	0.42	0.17
54.	Benzo(a)pyren	0.97	0.38
55.	Perylen	0.26	0.10

Tabell 5.3.2-1.

Mengder av PAH-forbindelser i jordprøver fra Gudå,
gitt i ng komponent pr. g jord.

Mengder i ng/g jord funnet i prøve merket:

Forbindelse	G-11-JP(40-50)	G-11-JP(50-60)	G-11-JP(60-70)	G-13-JP(50-70)	G-13-JP(70-90)	G-7-J(15)	G-17-BL(25)
Naftalen	24	4.7	14	0.8	0.2	0.8	0.6
Bifenyl	10	1.5	3.3	0.5	0.02	0.2	0.1
Acenaften	1.4	0.3	0.4	0.2	0.08	i.d.	0.08
Fluoren	400	12	1.1	1.5	0.6	1.2	0.2
Fenantren	2000	78	7.4	13	4.8	27	3.6
Antracen							
Metylfenantrener/-antracener	240	6.3	1.9	2.2	0.5	0.3	i.d.
Fluoranten	150	4.1	1.7	1.0	0.3	8.4	1.3
Pyren	81	2.5	1.5	0.8	0.2	7.9	1.0
Crysen/trifenylen	240	6.0	2.0	1.2	1.0	25	1.1
Benzo(a)pyren	16	i.d.	i.d.	0.5	0.3	12	i.d.
Total mengde	3200	120	33	22	8.0	83	8.0

i.d. = ikke detektert

Fig. 5.3.2-1 gir en grafisk framstilling av hovedkomponentenes konsentrasjonsfordeling i profilkjernen.

De to snittene av kjerne G-13 er tatt relativt dypt og viser svært lave konsentrasjoner. Fordelingen mellom komponentene er omtrent den samme i begge de analyserte snittene. Prøve G-7-J(15) har høyere konsentrasjoner med en klar overvekt av høymolekylære forbindelser.

Blindprøven, prøve G-17-BL(25), har en totalkonsentrasjon på 8.0 ng PAH pr. g jord. Dette er på

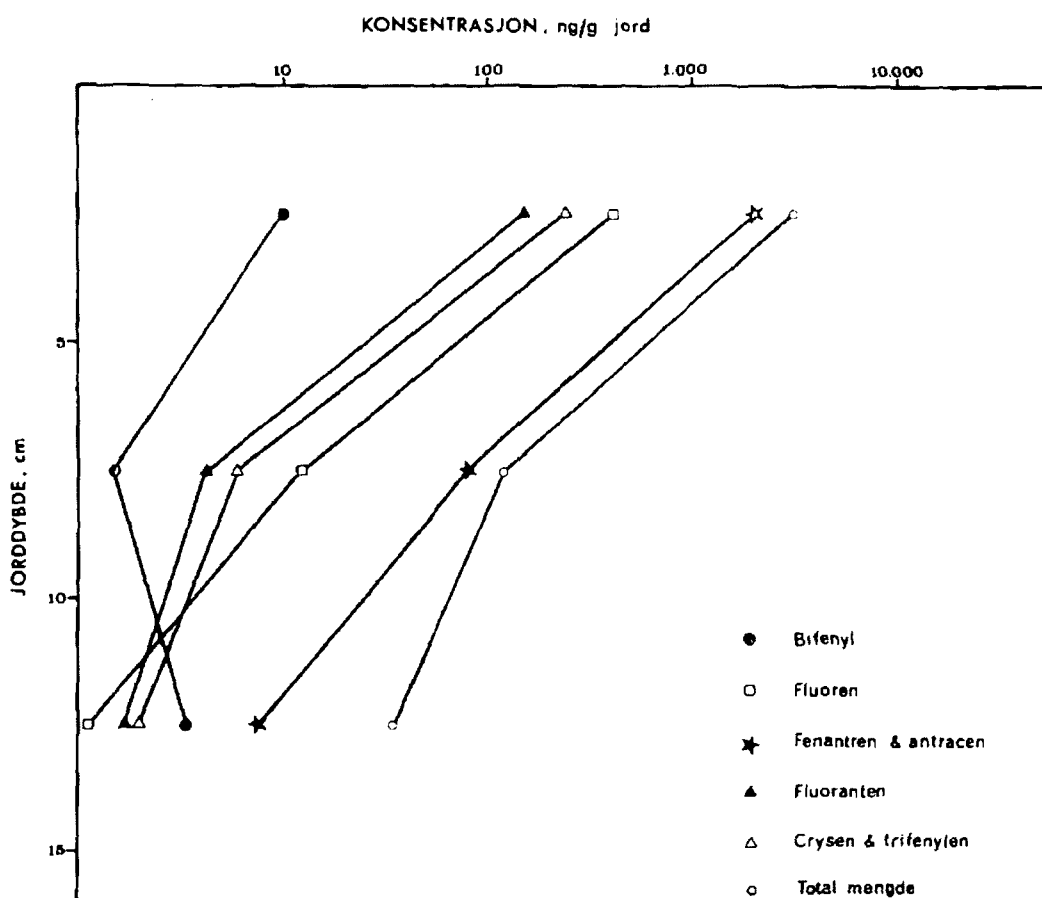


Fig. 5.3.2-1.

Konsentrasjonsfordeling av PAH-forbindelser i profilkjerne G-11, gitt i ng/g jord.

samme nivå som snittet G-13- JP(70-90). Blindprøven er imidlertid tatt på bare 25 cm dyp, altså vesentlig grunnere enn snittet av G-13. Det må derfor antas at alle prøvene har konsentrasjoner betydelig over det naturlige bakgrunnsnivået.

5.3.3. Kvantifisering av prøver fra Hommelvik.

Kvantifiseringen av prøver fra Hommelvik kan deles inn i to typer: Det er for det første prøver kvantifisert ved hjelp av GC². Dette gjelder prøver hvor PAC-innholdet er det dominerende, slik at andre forbindelser ikke innvirker på bestemmelsen av disse. Det andre er kvantifisering ved SIM av prøver med lavt PAC-innhold eller hvor andre forbindelser i sterk grad dominerer over de forbindelsene som skal bestemmes.

Fem sedimentprøver er kvantifisert ved GC², og resultatene foreligger i Tabell 5.3.3-1. Forbindelser kan være påvist i en prøve utfra retensjonstider i gasskromatogrammet og massespektra fra GC/MS-analyser, uten at konsentrasjonene av forbindelsene er bestemt. For disse forbindelsene er arealet av toppene i gasskromatogrammene under terskelverdien for den elektroniske integratoren tilknyttet gasskromatografen.

Totalkonsentrasjonen av nøytrale polysykliske aromatiske forbindelser i disse prøvene varierer fra 4130 µg pr. g sediment for prøve H-27 til 14.0 for prøve H-61. Mens det for prøve H-27 er store innbyrdes konsentrasjonsforskjeller mellom komponentene, er de for H-61 svært små. I prøve H-27 utgjør fenantren 20 prosent av nøytral aromatfraksjon, mens benzo(a)pyren utgjør 0.75 prosent. Tilsvarende tall for H-61 er henholdsvis 7.9 prosent for fenantren og 3.4 for benzo(a)pyren.

Resultatene fra de kvantitative SIM-analysene av profilkjerne H-67 er gitt i Tabell 5.3.3-2 og Fig. 5.3.3-1.

Tabell 5.3.3-1.

Mengder av nøytrale komponenter i sedimentprøver fra Hommelvik, gitt i µg/g sediment.

Mengder i µg/g sediment funnet i prøve merket:

Nr	Forbindelse	H-27-FD-SED (23)	H-32-FD-SED (31)	H-42-FD-SED (37)	H-47-FD-SED (44)	H-61-FD-SED (36)
1.	Naftalen	77.7				
2.	2-metylnaftalen	59.4				
3.	1-metylnaftalen	35.0				
4.	Bifenyl	24.4				
5.	Dimetylnaftalen	22.3	20.6		2.30	
6.	Dimetylnaftalen	29.2	50.1		5.28	
7.	Dimetylnaftalen	36.5	31.0		3.92	
8.	Acenaften	108	153		15.8	0.23
9.	Dibenzofuran	101	20.7		0.76	0.16
10.	Trimetylnaftalen	15.9	16.9			
11.	Fluoren	198	145		26.8	0.29
12.	Metylbifenyl/-acenaften	41.0	42.2		4.87	0.07
13.	Metylbifenyl/-acenaften	45.2	35.8		4.94	0.06
14.	Metyldibenzofuran og/eller dimetylbifenyl/-acenaften	21.0	17.8		2.88	0.05
15.	Metyldibenzofuran og/eller dimetylbifenyl/-acenaften	46.4	37.9		6.42	0.10
16.	Metylfluoren	12.4	10.8		1.62	
17.	Metylfluoren	40.7	38.7		6.44	0.07
18.			16.5		1.90	
19.	Dibenzothiofen	47.5	43.9		10.1	
20.	Fenantren	811	408	0.43	89.1	1.10
21.	Antracen	462	43.5	0.25	21.5	0.23
22.	Tetrametylbifenyl/-acenaften	33.0	8.6	0.14		0.07
23.	3-metylfenantren	57.5	47.7		12.4	0.13
24.	2-metylfenantren	40.3	37.2		7.11	0.11
25.	2-metylantracen	179	72.9	1.01	19.9	0.41
26.	4,5-metylfenantren	28.0	19.6		5.27	
27.	4- og/eller 9-metylfenantren	56.1	33.7	0.27	8.54	0.17
28.	1-metylfenantren	51.0	28.4	0.20	6.17	0.13
29.	Fenylnaftalen		10.1	0.39		0.25
30.	Dimetylfenantren/-antracen	487	231	6.08	98.8	1.67
31.	Fluoranten					
32.	Benz(e)acenaftylen	19.0	4.75		1.63	
33.	Benzo(d,e,f)dibenzothiofen					
34.	Pyren	288	134	3.47	53.9	1.64
35.	Dibenzocoumaron/benzoxanten	55.0	27.7	0.70	10.0	0.29
36.	Dibenzocoumaron/benzoxanten	59.0	29.6	0.79	9.73	0.30
37.	Dibenzocoumaron/benzoxanten	25.2	11.5	0.40	4.19	
38.	Benzo(a)fluoren	68.0	29.6	1.40	10.4	0.83
39.	Benzo(b)fluoren	79.3	34.6	1.32	13.0	0.75
40.	4-metylpyren					
41.	2-metylpyren og/eller metylfluoranten	16.6	1.47	0.48	1.81	0.33
42.	1-metylpyren	25.5	12.8	0.41	4.22	0.10
43.	Dibenzothionaften	14.0	1.39	0.33	2.07	0.18
44.	Benzo(ghi)fluoranten	11.1	4.81	0.34	1.83	0.24
45.	Benzo(c)fenantren	14.1	6.23	0.31	2.08	0.19
46.	Benzofenantridin					
47.	Benzo(a)antracen	78.7	28.6	1.56	13.5	0.99
48.	Crysen & trifenylen	69.1	23.8	1.33	11.1	0.71
49.		21.1	9.54	0.56	3.84	0.23
50.	Benzo(b)fluoranten	48.8	19.9	1.14	9.76	0.79
51.	Benzo(j)-/benzo(k)fluoranten	16.6	7.00	0.33	3.20	0.17
52.				0.26		0.18
53.	Benzo(e)pyren	22.3	8.25	0.60	4.17	0.32
54.	Benzo(a)pyren	31.1	14.4	0.73	6.27	0.48
55.	Perylen					
56.	Indeno(1,2,3-cd)pyren					
57.	Dibenz(a,h)antracen					
58.	Benzo(ghi)perylene					
59.	Anthantren					
	Total mengde	4130	2040	25.2	538	14.0

Tabell 5.3.3-2.

Mengder av PAH-forbindelser i profilkjerne H-67, gitt i ng/g sediment.

Mengder i ng/g sediment funnet i prøve merket:

Forbindelse	H-67-FD-SP (30, 0-5)	H-67-FD-SP (30, 5-10)	H-67-FD-SP (30, 10-15)	H-67-FD-SP (30, 15-20)	H-67-FD-SP (30, 20-25)
Naftalen	3900	330	1.2	0.8	2.0
Bifenyl	2200	150	4.1	2.2	2.0
Acenaften	12000	1500	9.2	4.3	1.5
Fluoren	18000	5400	31	9.9	4.0
Fenantren	26000	13000	200	90	29
Antracen	6300	4500	160	30	5.9
Fluoranten	3700	3100	280	95	18
Pyren	2300	2500	310	110	16
Benzo(c)fenantren	i.d.	120	32	6.7	1.2
Benz(a)antracen	170	650	180	40	5.3
Crysen/trifenylen	290	610	250	48	8.5
Benzofluorantener	1000	2800	730	270	16
Benzo(e)pyren	260	800	390	90	4.9
Benzo(a)pyren	400	1200	320	120	6.5
Perylen	99	330	77	54	34
Total mengde	77000	37000	3000	930	150

i.d. = ikke detektert

Som det framgår av dataene avtar totalkonsentrasjonen sterkt ned gjennom sedimentlagene, og i grove trekk er dette også tendensen for enkeltkomponentene. Et unntak kan registreres for det nest øverste snittet, hvor komponentene med molekylvekt større enn 202, det vil si fra

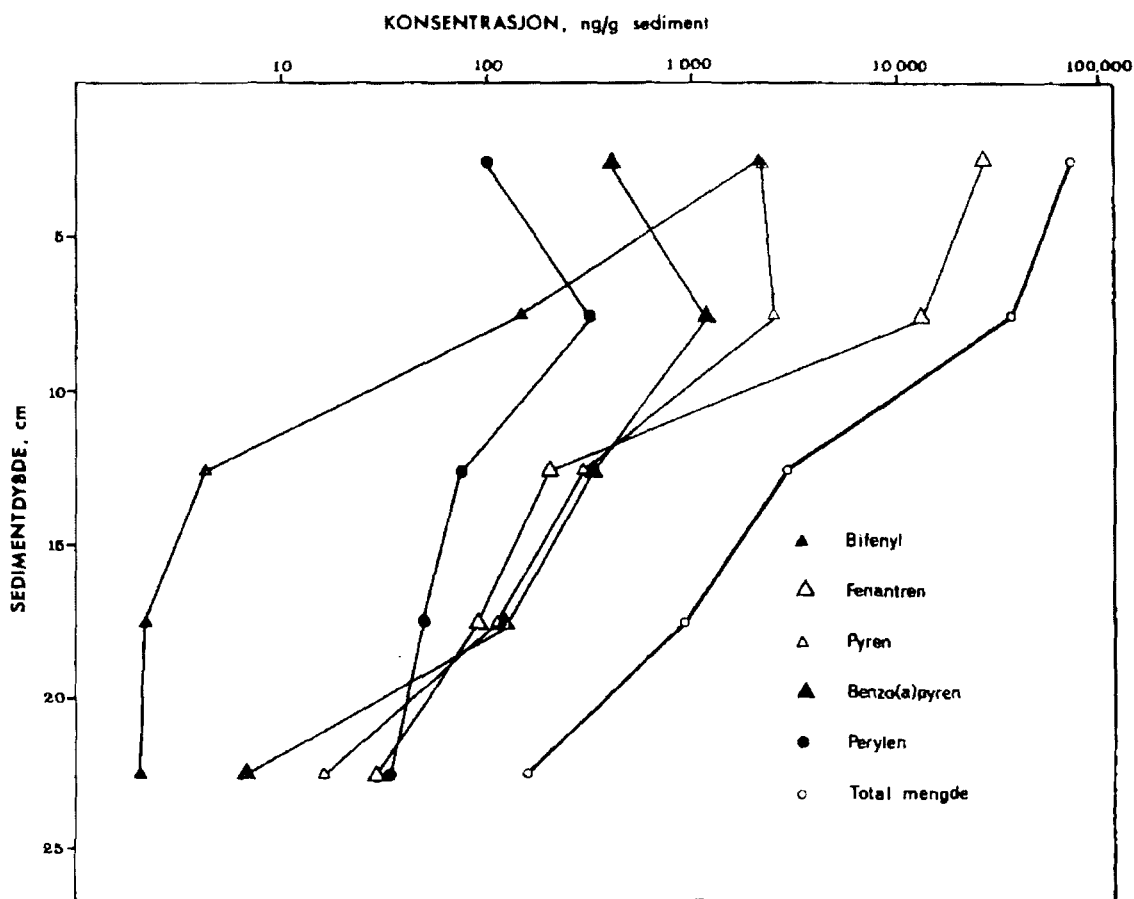


Fig. 5.3.3-1.

Konsentrasjonsfordeling av PAH-forbindelser i profilkjerne H-67, gitt i ng/g sediment.

pyren og oppover, har en tredoblet konsentrasjon i forhold til det øverste snittet. Dette går tydelig fram av Fig. 5.3.3-1, hvor kurvene for pyren, benzo(a)pyren og perylen har en markert knekk i dette punktet.

Når det gjelder fordelingen av enkeltkomponentene ned gjennom kjernen, er variasjonene større for de lettere komponentene enn for de tyngre. For fenantren utgjør konsentrasjonen i det nederste snittet (20- 25 cm) kun 0.1 prosent av konsentrasjonen i det øverste (0-5 cm).

For benzo(a)pyren er tilsvarende forhold 1.6 prosent.

På dette punktet skiller perylen seg fra de øvrige komponentene. Konsentrasjonen av perylen varierer svært lite fra snitt til snitt og konsentrasjonen i det nederste snittet utgjør hele 34 prosent av konsentrasjonen i det øverste.

5.4. VANNINNHOLD I SEDIMENTPRØVER.

Vanninnholdet i prøvene H-27-FD-SED(23) og H-47-FD-SED(44) er gitt i Tabell 5.4-1. Dette viser at omtrent halvparten av sedimentmassen består av vann. Dette betyr igjen at konsentrasjonene som er bestemt for sedimentprøvene er for lave, og at disse i realiteten kan multipliseres med en faktor på to. Prøvene H-27 og H-47 anses å være representative for grabbprøvene av sedimenter. Avsublimering av lettflyktige komponenter fra prøvene under tørkingen er ikke vurdert.

Tabell 5.4-1.

Beregning av vanninnhold i sedimentprøver.

	Prøve H-27-FD-SED(23)	Prøve H-47-FD-SED(44)
Vekt prøve før tørking, g	19.944	15.434
Vekt etter 16 t v/75 °C, g	10.772	8.743
Vekt etter 32 t v/75 °C, g	10.764	8.728
Vekttap, g	9.180	6.706
Vanninnhold, %	46.0	43.5

5.5. ANDRE FORBINDELSER I KREOSOTAVFALL.

De organiske forbindelsene i kreosotavfall kan deles inn i fire hovedklasser. Det er (i) alifatiske hydrokarboner, (ii) nøytrale PAC (som inkluderer PAH, PASH og PAOH), (iii) N-PAC og (iv) HPAH. Nøytrale PAC utgjør den delen som i hovedsak er gjenfunnet i prøvematerialet fra Gudå og Hommelvik.

Selv om de øvrige klassene av forbindelser ikke kan påvises i prøvene av jord og sedimenter, er det av interesse å vite hvor stor andel disse utgjør i rent kreosotavfall. Tørrvekten av fraksjonene A-1 til A-4 fra kolonnekromatografisk separasjon viste følgende:

i. Fraksjon A-1: Alifatiske hydrokarboner	3.4 %
ii. Fraksjon A-2: Nøytrale PAC	55.6 %
iii. Fraksjon A-3: Nitrogen PAC	13.0 %
iv. Fraksjon A-4: Hydroksyl PAH	4.0 %

Nøytrale aromatiske og nøytrale alifatiske forbindelser utgjør altså 59 prosent av kreosotavfallet.

Av en tilsvarende prøve opparbeidet ved væskevæske ekstraksjon utgjør den totale nøytrale fraksjonen 62 prosent. Dette er i god overensstemmelse med resultatet fra kolonnekromatografisk separasjon.

På den annen side utgjør basisk fraksjon fra væske-væske ekstraksjon bare 2.2 prosent, som er langt mindre enn de 13 prosent fraksjon A-3 fra kolonnekromatografisk separasjon inneholder. Årsaken til dette

ligger trolig i at en betydelig del av N-PAC-forbindelsene i fraksjon A-3 ikke er basiske, og vil ved væske-væske ekstraksjon foreligge i nøytral fraksjon. Et eksempel på en slik forbindelse er karbazol.

5.5.1. Alifatiske hydrokarboner i kreosotavfall.

Den alifatiske fraksjonen av kreosotavfall består av rettkjededede alkaner samt forgrenede som pristan og fytan (jfr. 5.2.1. og Appendiks III-3). Alkanene f.o.m. $C_{15}H_{32}$ t.o.m. $C_{24}H_{50}$ og pristan og fytan utgjør 0.4 mg pr. g eller 2.3 prosent av kreosotavfallet. Dette er i samsvar med at den totale alifatfraksjonen (fraksjon A-1) utgjør 3.4 prosent.

5.5.2. Nitrogen-polysykliske aromatiske forbindelser i kreosotavfall.

Identifisering av enkeltkomponentene i N-PAC fraksjonen viser seg å være svært vanskelig uten tilgang på standarder. Antallet av isomere er meget stort og det er her bare slått fast at denne fraksjonen inneholder nitrogenanaloger av PAH-forbindelsene påvist i nøytral fraksjon. Karakteristiske molekylmasser er derfor 129, 143, 157, 179, 193, 203, 217, 229 og 253.

Separasjon av N-PAC fraksjonen viser at ca. 65 prosent er sekundære og ca. 20 prosent er tertiære PANH, mens ca. 5 prosent er amino-PAH.

5.6. VURDERING AV EKSTRAKSJONSEFFEKTIVITET, GJENVINNINGSGRAD UNDER OPPARBEIDELSE, TØRKING AV SEDIMENTER OG REPRODUSERBARHET VED INSTRUMENTELLE ANALYSER.

Totalkonsentrasjonene i en frysetørret prøve av prøve H-27-FD-SED(23) ekstrahert ved henholdsvis Soxhlet- og ultrasonisk ekstraksjon er gitt i Tabell 5.6-1. Dette viser at Soxhlet-ekstraksjonen er klart mindre effektiv enn ultrasonisk på dette prøvematerialet. Prøvene ekstrahert på Soxhlet har totalkonsentrasjoner som utgjør ca. 35 prosent av prøvene som er ekstrahert ultrasonisk.

Tabell 5.6-1.

Ekstraksjonseffektivitet ved Soxhlet- og ultrasonisk ekstraksjon. Beregning av gjenvinningsgrad for opparbeidelse.

Ekstraksjon	Intern standard tils. før opparbeidelse	Intern standard tils. etter opparbeidelse	etter/før
Soxhlet	913 µg/g	811 µg/g	0.89
Ultrasonisk	2604 µg/g	2401 µg/g	0.92
Soxhlet/ultrasonisk	0.35	0.34	

Av tabellen går det også fram at opparbeidelsesprosedyren har en gjenvinningsgrad på ca. 90 prosent. Det betyr at tilsetting av intern standard etter opparbeidelsen medfører at de beregnede konsentrasjonene ligger ca. 10 prosent under de "reelle verdier". En vet imidlertid ikke hvor mye PAH og analoge forbindelser som sitter igjen på prøvematerialet etter den ultrasoniske eller Soxhlet ekstraksjonen. For å undersøke dette må

mengden av totalt organisk karbon i prøvene undersøkes før og etter ekstraksjon. Utstyr til disse målingene har ikke vært tilgjengelig.

Tabell 5.6-1 angir en totalkonsentrasjon for prøve H-27-FD-SED(23) ved ultrasonisk ekstraksjon etter frysetørring til 2.60 mg pr. g sediment. I Tabell 5.3.3-1 foran ble konsentrasjonen i samme prøve før frysetørring bestemt til 4.13 mg pr. g. Dette tyder på at frysetørring ikke bare fjerner vann fra prøven, men at også komponenter i prøven sublimerer. For kontroll ble samme prøve analysert på nytt. Dette ga en totalkonsentrasjon på 2.56 mg pr. g sediment. Med andre ord, opparbeidelsen er ikke årsak til denne differensen, og det må antas at frysetørring av prøvematerialet ikke er heldig, fordi avsublimeringen av komponentene i prøven er for stor.

Tabell 5.6-2 gir oversikt over relative areal for fem parallelle SIM-analyser av 12 PAH inklusive de to interne standardene 3,6-DMP og β,β' -BN. Arealene for forbindelsene t.o.m. pyren er beregnet i forhold til 3,6-DMP, mens de øvrige er beregnet i forhold til β,β' -BN. Standardavviket som er beregnet for de fem analysene, viser en høy grad av reproduserbarhet. Tabell 5.3-1 foran viser at det samme er tilfellet for de gasskromatografiske analysene. Her er standardavviket beregnet for fire parallelle analyser av en PAH-standard.

Analysene av prøve H-32 med to ulike glasskapillarkolonner ga et avvik på mindre enn 1.5 prosent. Begge analysene er basert på tre parallelle gasskromatografiske analyser. Resultatene er presentert i Tabell 5.6-3.

Tabell 5.6-2.

Beregning av standardavvik (σ) for fem parallelle SIM-analyser av PAH-forbindelser.

Forbindelse	A ¹ _{rel}	A ² _{rel}	A ³ _{rel}	A ⁴ _{rel}	A ⁵ _{rel}	\overline{A}_{rel}	σ
Naftalen	1.66	1.64	1.61	1.77	1.61	1.658	0.06
Bifenyl	1.94	1.89	1.89	2.04	1.90	1.932	0.06
Acenaften	1.66	1.61	1.58	1.65	1.64	1.626	0.03
Fluoren	1.73	1.68	1.69	1.73	1.77	1.720	0.03
Fenantren	1.82	1.71	1.70	1.70	1.71	1.728	0.05
2-metylantracen	0.71	0.65	0.61	0.60	0.61	0.636	0.04
3,6-DMP	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	-	-
Fluoranten	1.35	1.31	1.37	1.25	1.32	1.320	0.04
Pyren	1.06	1.04	1.14	1.00	1.01	1.050	0.05
Crysen	1.09	1.12	1.15	1.12	1.11	1.118	0.02
β, β' -BN	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	-	-
Benzo(a)pyren	0.35	0.32	0.30	0.36	0.33	0.332	0.02

Tabell 5.6-3.

Resultatet av kvantifisering av samme prøve på to ulike glasskapillarkolonner.

GLASSKAPILLAR-KOLONNE	MENGE TOTAL PAH ($\mu\text{g/g}$)
MEGA SE-52	2040
MEGA SE-54	2070

DISKUSJONER

6.1. DISKUSJON AV DET EKSPERIMENTELLE ARBEIDET.

6.1.1. Prøvetaking.

Ved prøvetakingen i Gudå var hensikten å dekke området mellom avfallsdeponiet og Stjørdalselva. Meråkerbanen går gjennom området, og det ble under prøvetakingen antatt at avgasser fra dieseldrevne lokomotiv kunne bidra til forurensningen av jordsmonnet. Likeledes er jernbansvillene kreosotimpregnerte, og avrenning fra linja ville også måtte tas i betraktning. Avgasser fra lokomotivene vil trolig ha en sammensetning med overvekt av alifatiske hydrokarboner, men også med bidrag av PAH. Avrenning fra svillene vil derimot kunne ha en sammensetning som er nært beslektet med kreosotavfallet, og derved ha innvirkning på PAH-konsentrasjonene i jorda.

Blindprøven er tatt like langt fra jernbanelinja som de jordprøvene som er tatt nærmest linja (jfr. Fig. 4.4-1). Mellom området hvor jordprøvene er tatt og stedet for blindprøven renner det en bekk. Det er derfor liten sannsynlighet for at kreosotkomponenter kan være tilført blindprøven gjennom jorden. Eneste mulighet for tilførsel av kreosotkomponenter er via fordampning og nedfall. Det siste anses for å være neglisjerbart i denne sammenheng,

og konsentrasjonene i blindprøven må derfor anses som naturlige bakgrunnskonsentrasjoner av PAH i jordsmonnet langs jernbanelinja.

Forurensninger tilført prøvene under prøvetaking, transport og lagring er lite sannsynlig. Med unntak av profilkjernene fra Gudå er alle prøvene oppbevart i glass. Profilkjernene er oppbevart i plastrørene, og det er mulig at prøvene kan ta opp stoffer fra plasten. Ftalater er vanlige forurensninger fra plast. Siden de fleste profilprøvene er analysert ved SIM har dette ikke ført til problemer av betydning under analysene.

Ved prøvetaking av sedimenter fra havbunnen i Hommelvik, ble relativt store sedimentmasser, anslagsvis 10 - 20 liter, hentet fra bunnen. Sedimentmassene var ikke homogene. Dette skyldes den varierende konsistens og trolig også sammensetning ned gjennom sedimentlagene. Grabbprøvene vil bestå av en blanding av de øvre sedimentlagene. Ved uttak av prøve ble kun en liten del, cirka en halv liter, tatt ut. Denne prøven skulle være et representativt snitt av sedimentmassen. Her kan det imidlertid være variasjoner, fordi sedimentene hadde en beskaffenhet som gjorde fullstendig blanding vanskelig.

6.1.2. Opparbeidelse.

Prosedyren etter Hertz et al. /57/ er opprinnelig brukt til bestemmelse av organiske forbindelser i oljeskifer, hvorav forbindelser som pyren, fluoranten, benzo(e)- og benzo(a)pyren inngår.

Et problem i forbindelse med opparbeidelse av prøver var at den nøytrale heksanfraksjonen under oppkonsentreringen ble mettet, og med utfelling som resultat. Dette var tilfellet for noen av prøvene med høyeste konsentrasjoner. Det ble forsøkt å erstatte heksan med mer polare løsningsmidler som diklormetan (DCM) og toluen gjennom hele opparbeidelsen. Dette ga større løselighet av PAH, men samtidig ga det problemer med kraftig emulsjonsdannelse ved vasking med metanol/vann-blandingen. I de tilfeller hvor utfelling fant sted, ble det derfor valgt å erstatte heksan med DCM først under oppkonsentreringsfasen med mindre utfellingen skjedde på et tidligere trinn i opparbeidelsen. Hvis så var tilfelle, ble hele prosedyren gjentatt med mindre prøvemasse. Dette viste seg å være en god løsning.

I første del av arbeidet ble en DMF/vann - sykloheksan ekstraksjon benyttet for å separere alifatiske hydrokarboner fra PAH. Dette ga ikke tilfredsstillende resultat når umettede alifater var tilstede i prøvene.

Senere ble kolonnekromatografisk separasjon forsøkt med hell, og denne separasjonen er langt raskere og enklere å gjennomføre enn væske-væske ekstraksjonen med DMF/vann og sykloheksan.

Kolonneseparasjonen som beskrevet under 4.6.2., kan trolig med fordel erstatte den omfattende opparbeidelsesprosedyren etter Hertz et al.. Dersom bare nøytral fraksjon skal undersøkes, vil det kun kreve uttak av fraksjonene A-1 og A-2, hvor A-2 inneholder nøytrale PAC. Denne kan oppkonsentreres direkte for analyse på GC og GC/MS.

Denne metoden ble prøvd under siste del av det eksperimentelle arbeidet, og er ikke benyttet under rutineanalysene. Metoden ble brukt til å separere klasser av organiske forbindelser i kreosotavfall for å bestemme deres relative andel av avfallet.

Ved studier av nitrogenfraksjonen (fraksjon A-3) vil metoden være verdifull, fordi nitrogenforbindelsene på raskt og enkelt vis kan separeres i sekundære- og tertiære PANH og amino-PAH for lettere identifikasjon av enkeltkomponentene.

Sammenlikning av ekstraksjonseffektivitet for Soxhlet- og ultrasonisk ekstraksjon viste at ultrasonisk var langt å foretrekke framfor Soxhlet (jfr. 5.6.). At ultrasonisk ekstraksjon er betydelig mindre tidkrevende, er også et viktig moment ved rutinemessige analyser.

6.1.3. Instrumentelle analyser.

I de fleste tilfeller ble de gasskromatografiske analysene utført med heksan som løsningsmiddel. Heksan har kokepunkt på 69 °C, og det kan da synes at en starttemperatur på 60 °C er for høyt for å utnytte løsningsmiddeleffekten ved "splitless" injeksjon. Imidlertid er anbefalt starttemperatur med heksan som løsningsmiddel 40 - 60 °C /67/, og forsøk under analysene viste ingen merkbar gevinst ved å gå ned til 50 °C.

Det var samtidig et ønske om en høyest mulig starttemperatur fordi dette favoriserer deteksjonen av de tyngre komponentene. Forsøk med starttemperatur på 100 °C

viste klart bedre deteksjon av komponenter med molekylvekt over 252, men samtidig medførte dette dårligere oppløsning av de mest lettflyktige komponentene. Videre ga dette ingen løsningsmiddeleffekt med heksan som løsningsmiddel. På bakgrunn av dette ble 60 °C valgt som et kompromiss.

Ved alle kvantitative gasskromatografiske analyser ble det benyttet interne standarder. Variasjoner i forbindelse med injeksjonen vil derfor ikke ha noen innvirkning på resultatene. Som Tabell 5.3-1 viser, er avvikene innenfor tre gasskromatografiske analyser små, og når alle kvantitative resultater er basert på minst tre parallelle analyser, skulle usikkerheten i den kvantitative bestemmelsen være begrenset til siste siffer i de gitte mengder.

Som Tabell 5.6-3 viser, har bytte av glasskapillarkolonne ingen innvirkning på resultatene av de kvantitative analysene.

For de kvantitative SIM-analysene gjelder også at sikkerheten i analysene synes god. De gjentatte analysene av standarder mellom hver prøveparallell medfører at variasjoner i massespektrometerets tilstand vil lett kunne oppdages, og derved ikke få innvirkning på resultatene. Som for de gasskromatografiske analysene gjelder også her at bruk av interne standarder vil korrigere for eventuelle variasjoner forbundet med injeksjonen, og tildels også for variasjoner i massespektrometerets tilstand. Det er antatt at usikkerheten ligger innenfor siste siffer i de angitte mengder.

6.2. DISKUSJON AV RESULTATER.

Analysene viser at kreosotavfall inneholder en svært kompleks blanding av PAH og heterosykliske aromater. Her er ikke detektert forbindelser med molekylvekt over 278, men det ingen grunn til å tro at fem og seks aromatiske ringer er øvre grense for denne type forbindelser i kreosotavfall. Her er det metodenes begrensninger som er avgjørende.

Dersom forbindelser med seks aromatiske ringer eller mer skal undersøkes, bør den mest lettflyktige delen av komponentene separeres fra prøven, slik at prøven anrikes med hensyn på de høymolekylære komponentene. Det er interessant å merke seg at hovedvekten av de høymolekylære PAH er aktive carcinogener.

6.2.1. Prøver fra Gudå.

Prøvene fra Gudå viser en fordeling av PAH fra naftalen til benzpyrener i de fleste prøvene, og som derved har stor likhet med referanseprøvens sammensetning. For kun én prøve, prøve G-14-JP(46-60), er det ikke påvist forbindelser med molekylvekt lavere enn 202, som er molekylvekten for fluoranten og pyren.

Det er vanskelig å sammenlikne de ulike prøvene fordi de er tatt på forskjellige dybder. De tre snittene av profilkjerne G-11 viser imidlertid at det er en merkbar minskning i konsentrasjonene ned gjennom kjernen. For å kunne si noe generelt om fordelingen i jordlagene, må et

større antall kjerner analyseres.

Blindprøven er tatt på 25 cm dyp, og har et svært lavt innhold av PAH. Av prøvene er det kun snittet mellom 70 og 90 cm av kjerne G-13 som har så lave konsentrasjoner. Det er rimelig å tro at det naturlige bakgrunnsnivået også avtar med dybden, slik at dette snittet også ligger over bakgrunnsnivået.

Det totale inntrykket av prøvene fra Gudå, er at komponenter fra kreosotavfallet kan finnes igjen i alle jordlag det er hentet prøver fra. Men totalkonsentrasjonene kan variere tildels kraftig, både med hensyn på jorddybde og prøvested.

6.2.2. Prøver fra Hommelvik.

Som for jordprøvene fra Gudå, gjelder det for sedimentprøvene fra Hommelvik, at hele spekteret av forbindelser i kreosotavfallet kan finnes igjen i prøvene. Det samme gjelder prøvene av jord og fjæresand.

Den kvantitative fordelingen av komponentene er imidlertid svært forskjellig fra prøve til prøve. Prøvene med de høyeste konsentrasjonene har en fordeling nært opp til fordelingen i rent kreosotavfall. I prøve H-27-FD-SED(23) utgjør mengden av benzo(a)pyren 3.8 prosent av fenantren-mengden. Tilsvarende tall for referanseprøven er 1.5 prosent. For prøve H-42-FD-SED(37) utgjør benzo(a)pyren 170 prosent av fenantren-mengden. I denne prøven er det en relativt jevn fordeling av komponentene med molekylvekt 178 og høyere. De mest lettflyktige

komponentene er ikke påvist i prøven.

Det er usikkert hva årsaken til konsentrasjonsforskyvningen mot høymolekylære PAH er, men flere mulige årsaker kan tenkes.

Avfallet er deponert over lang tid, og sammensetningen kan ha vært av varierende karakter. Avfall som lagres i kontakt med luft vil etterhvert anrikes med hensyn på høymolekylære PAH på grunn av større avdampning av de mest lettflyktige komponentene. Forsøk har vist at lagring av kreosotavfall i lukket glassbeholder gir en betydelig avsublimering av naftalen og metylerte naftalener selv ved lave temperaturer. Det vil si at dersom avfall lagres over ulike tidsrom før deponering, vil den kvantitative fordelingen av komponentene kunne være forskjellig fra avfallsparti til avfallsparti.

En annen forklaring som kanskje er mer sannsynlig, er at de lavmolekylære PAH har en høyere løselighet i vann enn de høymolekylære (jfr. Tabell 5-1). For eksempel har benzo(a)pyren en løselighet i vann ved 25 °C som bare er 0.01 prosent av naftalens løselighet. Vannet i sedimentene vil ikke være gjenstand for store utskiftninger, og vil derfor kunne mettes av PAH. Det betyr at dersom kreosotavfall er begravd i sedimentene, vil PAH kunne tas opp av vannet i sedimentene, og det vil fortrinnsvis være de lavmolekylære PAH som løses. Fordi løseligheten er uavhengig av totalkonsentrasjonen av PAH i sedimentene, vil disse anrikes med hensyn på høymolekylære PAH, og jo lavere totalkonsentrasjonen er, desto større vil konsentrasjonsforskyvningen mot høymolekylære PAH bli.

Før kreosotavfallet blir begravd i sedimentene, vil komponentene i avfallet være gjenstand for utvasking. Følgene av utvaskingen vil være de samme som nevnt foran. De lavmolekylære komponentene vil bli vasket ut i større grad enn de mer høymolekylære.

Når det gjelder deteksjon av de mest høymolekylære PAH, gjelder det samme her som for prøvene fra Gudå, men for prøvene med høyest totalkonsentrasjoner er forbindelser med molekylvekt 276 og 278 detektert.

For komplekse PAH-blandinger med komponentfordeling som i kreosotavfall, synes det vanskelig å bestemme høymolekylære PAH med molekylvekt over 252 under de betingelser disse analysene er gjennomført. Ved analyser av standardblandinger med lik fordeling av komponentene har det ikke bydd på problemer å detektere forbindelser opp til coronen, som har molekylvekt 300. Dersom en ønsker å se nærmere på denne høymolekylære fraksjonen, må denne separeres fra den lavmolekylære. Denne separasjonen kan skje ved høytrykks væskrokromatografi eller ved kolonnekromatografiske metoder.

I tillegg til den varierende fordelingen av komponentene, er det også store variasjoner i total PAH-mengde fra et prøvetakingssted til et annet. Prøvene H-27-FD-SED(23) og H-32-FD-SED(31) skiller seg klart ut ved at de har et meget høyt innhold av kreosotkomponenter. Det samme gjelder prøve H-47-FD-SED(44). Prøvene H-27 og H-32 er tatt relativt nært land ved impregneringsverket. Det er imidlertid overraskende at prøve H-47, som er tatt på motsatt side ytterst i bukta cirka 0,7 nautiske mil

fra impregneringsverket, har så høyt innhold av kreosotavfall. Denne prøven er, ved siden av H-27 og H-32, de prøvene som klart skiller seg ut med hensyn på synlige mengder av kreosotavfall i sedimentene. Samtidig som disse prøvene har ekstremt høye konsentrasjoner av PAH, viser prøver fra samme området konsentrasjoner som er vesentlig lavere.

Årsaken til disse variasjonene er ikke klarlagt, men det må antas at strømforholdene i bukta kan spille en avgjørende rolle. Det er ikke rapportert arbeider på strømforholdene i Hommelvikbukta, men det er forventet en sørgående strøm på østsiden og en nordgående på vestsiden av bukta /68/. Dersom dette er tilfellet, kan det være med på å forklare de høye konsentrasjoner av kreosotavfall så langt unna impregneringsverket. En mulig årsak til de varierende konsentrasjonene er at kreosotforurensningen av havbunnen ikke bare skyldes utsig fra impregneringsverket på land, men også at kreosotavfall er dumpet på sjøen.

Den tidligere driftsbestyreren ved impregneringsverket, Arvid Falck, hevder at slik deponering ikke har funnet sted i den tiden han var ansatt ved verket /3/. Han har uttalt at det eneste tilfellet hvor avfall er gått direkte på sjøen, er ved lekkasjen i 1955.

At prøvene H-27 og H-32, som er tatt 250 til 500 meter fra land, har så høyt innhold av kreosotavfall, mens prøver som er tatt nærmere land viser minimale mengder, kan forklares utfra det at havbunnen går bratt ned mot 25 til 30 meter. Avfallet som siger ut fra land vil ikke

avsettes i den bratte skråningen, men vil sige ned mot det flatere partiet hvor det avsettes.

Studier av et detaljert hydrografisk kart /69/ viser at det langs profil A (Fig. 4.3.3-1) fra impregneringsverket og ut mot neset på vestsiden av bukta blir stadig dypere. (Kartet det refereres til er ikke tillatt gjengitt i dette arbeidet.) Bunnprofilen for samme strekning (Fig. 4.3.3-2) viser samme tendens, og en ser samtidig at prøve H-47 er tatt på profilens dypeste punkt. Av kartet i Fig. 4.3.3-1 går det fram at prøvene med de høyeste konsentrasjonene av kreosotavfall ligger nærmest på linje langs denne profilen. At dessuten prøve H-47 er tatt på det dypeste punktet langs profilen, kan være en rimelig forklaring til at denne prøven tatt så langt fra verket har så høyt innhold av kreosotavfall.

Transport av avfall langs bunnen kan også forklare den komplekse PAH-blandingen i sedimenter utenfor bukta. Havbunnen har en jevn hellning fra innerst i bukta og ut mot fjorden hvor den går bratt ned mot cirka 60 meter (jfr. Fig. 4.3.3-6 og Fig. 4.3.3-7).

Dette kan imidlertid ikke forklare opprinnelsen til PAH-blandingen i prøve H-55-FD-SED(59), som er tatt utenfor barrieren som stikker omkring 30 meter opp fra havbunnen. Dersom PAH i denne prøven har sin opprinnelse i kreosotavfall fra impregneringsverket i Hommelvik, må det være ført med havstrømmer, såfremt avfall ikke er dumpet på sjøen.

Analysene av profilkjerne H-67 av sedimenter fra Hommelvikbukta avdekker flere interessante forhold. Som

forventet er det en kraftig minskning i totalkonsentrasjonen fra de øvre 5 cm og til de nedre 20 til 25 cm. I det nederste snittet utgjør totalkonsentrasjonen 0.2 prosent av totalkonsentrasjonen i det øverste. Den største minskningen skjer mellom 10 og 15 cm sedimentdybde.

En undersøkelse av sedimenteringshastigheter fra et titalls norske fjorder, Trondheimsfjorden ikke inkludert, viser på bakgrunn av ^{210}Pb -dateringer en normal sedimenteringshastighet på fra 1 til 5 millimeter pr. år /70/. Hvis en antar at sedimenteringshastigheten for det aktuelle området av Trondheimsfjorden ligger rundt gjennomsnittet av disse verdiene, det vil si 3 millimeter pr. år, vil sedimentkjernen på 25 cm representere tiden fra århundreskiftet og fram til det tidspunktet prøvetakingen fant sted i 1981.

De omkring seksti årene impregneringsverket var i drift, vil da svare til sedimenteringstiden for de øvre 18 cm av kjernen, eller de fire øverste snittene. Dette synes heller ikke usannsynlig, fordi det er et merkbart konsentrasjonsfall mellom de to nederste snittene. Dette gjelder i første rekke forbindelser med molekylvekt 202 eller høyere.

I det nederste snittet, som svarer til avsetninger rundt århundreskiftet, ligger konsentrasjonene av enkeltkomponentene på samme nivå som for en tilsvarende sedimentkerne fra Lake Constance (jfr. Tabell 3.2-7) i de nordlige alper. Hvorvidt dette er det naturlige bakgrunnsnivå for PAH i sedimenter av denne alder, vet en ikke sikkert, men det brede spektret av forbindelser kan

tyde på at så ikke er tilfellet.

Totalkonsentrasjonen ned gjennom kjernen er avtakende, mens analysene viser en tredobling i konsentrasjonene av de mer høymolekylære forbindelsene fra det øverste snittet til snittet mellom 5 og 10 cm (jfr. Tabell 5.3.3-2 og Fig. 5.3.3-1). Dette er interessant, når en vet at 150 000 liter kreosotolje rant på sjøen i 1955, altså 26 år før prøvetakingen fant sted. Med en sedimenteringshastighet på 3 millimeter pr. år, skulle 26 år svare til en sedimentdybde på 7.8 cm, med andre ord innenfor det aktuelle snittet. Nå er ikke sedimenteringshastigheten kjent i detalj, men det er nærliggende å konkludere med at de høyere konsentrasjonene av høymolekylære PAH i dette snittet skyldes kreosotlekkasjen i 1955.

En har med andre ord på denne måten kunnet påvise et tilfelle av forurensning som har skjedd langt tilbake i tiden. Sammen med datering av sedimenter, er derfor analysemetodene benyttet i dette arbeidet et egnet redskap, ikke bare for kartlegging av organiske forurensninger av nyere dato, men også for å kunne konstatere omfanget av forurensninger av eldre dato. Det er tidligere ikke presentert liknende resultater fra analyser av sedimenter.

En annen interessant observasjon i forbindelse med analysene av profilkjernen, er perylens nærmest konstante konsentrasjon gjennom kjernen. Et unntak er det nest øverste snittet, hvor perylen, i likhet med de øvrige høymolekylære PAH, har en høyere konsentrasjon enn ellers i kjernen. Perylen utgjør en stadig større andel av den

totale PAH-blandingen jo lengre ned i sedimentene en kommer. I det nederste snittet utgjør perylen 23 prosent av den totale PAH-mengden som er bestemt, mens den i det øverste snittet utgjør 0.1 prosent. Dette synes å være en bekreftelse på noe som lenge har vært et kontroversielt tema i diskusjonen om opprinnelsen av PAH i sedimenter, nemlig at perylen kan dannes i sedimentene (jfr. 3.2.). Denne observasjonen er helt i tråd med Wakeham et al.'s studier av sedimentkjerner fra Namibia-kysten i Sørvest-Afrika /52/, hvor konsentrasjonen av perylen viste en økning mot maksimum i de dypere snitt av kjernene.

Grabbprøvene av sedimenter viser tildels ekstremt høye konsentrasjoner av PAH. Prøve H-27-FD-SED(23) hadde før frysetørring en totalkonsentrasjon på 4 mg pr. g sediment. Når en tar i betraktning at ca. 50 prosent av sedimentmassen er vann, er konsentrasjonen opptil ti tusen ganger høyere enn det som noensinne tidligere er påvist i øvre sedimentlag fra sjøer og havområder (jfr. 3.2.). De resterende grabbprøvene som er kvantifisert har konsentrasjoner som er ti til tusen ganger høyere enn konsentrasjoner rapportert i tilsvarende analyser av sedimenter fra USA og Europa.

De arbeidene det her er referert til, er gjort på sedimenter fra områder som er høyt industrielt utviklet og som er sterkt forurensningsmessig belastet. Det er derfor klart at de konsentrasjoner av PAH som er påvist i sedimenter fra Hommelvik er de høyeste som er påvist noe noe sted til dags dato. Det kan videre slås helt fast at slike konsentrasjoner av PAH ikke kan forklares ut fra en

naturlig opprinnelse. Mangelen på alkylhomologer støtter også opp om dette /15/. I forurensningssammenheng er situasjonen i sedimentene i Hommelvik unik.

6.3. HVA ER KONSEKVENSENE AV KREOSOTAVFALLSDEPONERINGEN I GUDÅ ?

Prøvene fra Gudå ble hentet inn fjorten år etter deponeringen. Likevel viste kreosotavfall som lå i fatene et meget høyt innhold av PAH. Det må antas at avfallet i årenes løp er blitt anrikt på de mest høymolekylære forbindelsene, men kvalitativt sett er sammensetningen trolig den samme som ved deponeringen. Analyser av avfall som fortsatt var i de åpne fatene viste lavt fenolinnhold, mens fenoler ikke ble påvist i prøver tatt utenom avfallsdeponiet. Det er rimelig å tro at fenolforurensningen har vært av akutt karakter, og ikke representerer noen fare for omgivelsene i dag. Når det gjelder PAH og andre nøytrale hydrokarboner, må en kunne forvente at det har vært et jevnt tilsig til omgivelsene.

En befaring til området høsten 1982 viste at kreosotavfallet var gravd ned. Nedgravingen skal etter sigende ha skjedd høsten 1981, og NSB var ansvarlig for arbeidet. Nedgravingen har medført at den gamle veifyllingen (jfr. Fig. 4.4-1) er fjernet og et større område er planert. Enkelte steder kunne ennå lukten av kreosot kjennes, men det var få synlige rester etter avfallet. I den forbindelse kan det nevnes at da prøvene ble innhentet høsten 1980, kunne lukten av kreosotavfallet kjennes over lange avstander.

Så kan en spørre seg, var dette den riktige måten å behandle kreosotavfallet på ? Svaret må være et klart nei. Det eneste positive resultatet av nedgravingen,

bortsett fra at avfallet ikke lenger skjemma området, er at avdampningen til luft er stanset. Avrenningen fra avfallet vil imidlertid fortsette, og kanskje i større grad enn før nedgravningen. Avfallet er gravd ned over et større område enn før, og den naturlige barrieren (den gamle veifyllingen) er fjernet. Med den økte overflaten vil sigevannsutvaskingen bli større. Det vil innstille seg en likevekt mellom avfall og vann, slik at sigevann og grunnvann til enhver tid vil være mer eller mindre mettet av kreosotkomponenter. Derfor vil PAH og analoge forbindelser kunne tilføres jordsmonnet i årtier framover, og de samme forbindelsene vil sannsynligvis tilføres Stjørdalselva. En biologisk nedbrytning av avfallet er lite sannsynlig.

Dette reiser et nytt spørsmål, hvordan skulle avfallet destrueres? Det er en interessant problemstilling, som ikke har vært diskutert i særlig grad, og som ligger utenfor hva denne oppgaven tar for seg, nemlig kartlegging av avfallet og spredningen i naturmiljøet.

Den løsningen som en nå har valgt er lite tilfredsstillende. I det minste burde området merkes og registreres på forsvarlig vis, slik at en for ettertiden ikke "mister" denne avfallsdeponeringen, for så å gjenoppdage avfallet i tilfelle området skal nyttes i samband med en eller annen ny virksomhet. Det er nok å minne om "Lekkerkerk-saken" i Nederland, hvor et helt boligområde måtte evakueres etter at det ble oppdaget at giftstoffer steg opp fra grunnen og inn i boligene /73/. En storstilt opprenskningsaksjon avdekket over 1600 tønner med

giftavfall i grunnen, og nærmere 100 000 m³ forurenset jord ble destruert.

I forurensningssammenheng kommer en ikke utenom følgende kjensgjerning:

I området er det gravd ned en betydelig mengde kreosotavfall (200 tonn) som inneholder sterkt carcinogene forbindelser. Hva belastningen og virkningen på naturmiljøet er, har en liten oversikt over på grunn av manglende kunnskap om kreosotkomponentenes skadelige virkninger i den sammenheng en her finner dem. Men mistanken om skadevirkninger burde være nok til at en gjennomdiskuterte problemet på et bredt faglig grunnlag, før en valgte en løsning som langt fra synes betryggende.

6.4. HVA ER KONSEKVENSENE AV DEPONERINGENE OG UTSLIPPENE AV KREOSOTAVFALL OG KREOSOTOLJE I HOMMELVIK ?

Førsteintrykket av forholdene rundt impregneringsverket i Hommelvik var at kreosotforurensningen av området hadde et meget stort omfang. Overalt på land kunne en se fra rester til store hauger med kreosotavfall, og i fjæra var det tydelige utsig av kreosotolje. Opphenting av tjæreaktig masse fra omkring førti meters dyp langt utpå fjorden forsterket dette inntrykket. I det store og hele virket det som om hele området rundt verket hadde vært brukt til deponering av kreosotavfall i lang tid.

At dette har hatt konsekvenser for bunnfaunaen i fjorden synes klart. Mangelen på levende skjell er et bevis på det. Det store antall døde skjell viser at produksjonen har vært til stede, men ikke levevilkårene. Det er tidligere vist at marine virvelløse dyr er istand til å akkumulere kreosot i organismen /71/. Dødeligheten av kreosot på hummeryngel og voksen hummer er undersøkt av McLeese og Metcalfe /72/. De viste at høye, men ubestemte konsentrasjoner av kreosot, medførte døden etter kort tid.

For å få bedre kjennskap til hvilke konsekvenser kreosotforurensningen av havbunnen i Hommelvik har hatt, bør levende organismer fra Hommelvikbukta undersøkes med hensyn på kreosot.

Siden det er kjent at blåskjell akkumulerer PAH i organismen, og at de er aktuelle som menneskeføde,

skulle blåskjell være et interessant objekt for slike undersøkelser. For at undersøkelsene skal foregå under kontrollerte betingelser bør det dyrkes skjell i Hommelvik parallelt med dyrking i ikke-kreosotinfisert miljø.

Hvorvidt kreosot har forårsaket skader på mennesker i forbindelse med driften i Hommelvik, er ikke kjent. At synet på kreosots toksiske egenskaper har endret seg, kan illustreres med følgende beretning av tidligere driftsbestyrer Falck om distriktslegen som kom til impregneringsverket med en gutt som led av tuberkulose, for at denne skulle stå i tankåpningen og trekke til seg av kreosotdampen. Dette skulle virke helbredende.

En fullstendig opprensning i Hommelvik er nesten utenkelig. Det ville, dersom det var teknisk gjennomførlig, bli en svært kostbar operasjon. Men, en opprensning av eiendommen rundt det nedlagte impregneringsverket burde kunne gjennomføres. Selv dette vil bli svært kostbart. Destrueringen av avfallet vil være et problem, spesielt fordi avfallet her er oppblandet med jord og spredt over et stort område.

Det som er klart, er at i årenes løp er svært store mengder kreosotolje og kreosotavfall blitt tilført eiendommen. Falck's beretninger om driften fram til 1940, forteller om daglige "spill" av kreosot, og han mente selv at eiendommen var blitt "gjennomsyret" av kreosoten. Også etter 1940 er betydelige mengder avfall blitt deponert på eiendommen. Det ble årlig fjernet 4 - 5 tonn avfall fra impregneringstankene. Dette avfallet ble i følge Falck blandet opp med sagflis og brent på eiendommen. Det er

imidlertid lite sannsynlig at slik forbrenning er istand til å redusere innholdet av PAH og analoge forbindelser i avfallet. Det er sannsynlig at forbrenningen av sagflis og kreosotavfall vil være ufullstendig, og med dannelse av PAH som resultat, slik at forbrenningen heller vil føre til en anrikning enn til en reduksjon av disse forbindelsene.

En kan også reise spørsmål om hva som har skjedd med de 200 tonn kreosotolje og kreosotavfall som ble gravd ned på eiendommen i 1980 ? En del avfall som sto lagret i tønner på området, ble gravd ned, mens bunnslam fra en lagertank for kreosotolje ble deponert direkte i en grøft. Statens Forurensningstilsyn (SFT) fant ikke å kunne kreve at NSB skulle grave opp og fjerne den nedgravde kreosoten. Begrunnelsen for dette var at en fjerning av den kreosoten som ble gravd ned i 1980, ville ha liten effekt når det gjelder forurensningstilførslene til sjøen utenfor, fordi hele området er mer eller mindre infisert av kreosot /75/.

Malvik kommune klaget på avgjørelsen i SFT, og fikk delvis medhold i Miljøverndepartementet. NSB ble pålagt å grave opp og fjerne tønnene med kreosotavfall. Når det gjelder kreosotoljen som ble deponert i en grøft støttet departementet avgjørelsen i SFT, men NSB ble pålagt å treffe tiltak mot at drensvann kom i direkte kontakt med avfallet /76/.

SFT mente at innblanding av jord og stein i avfallet ville gjøre destruering vanskelig og svært kostbart. Dette er selvsagt riktig, men den forurensningsbelastningen som kreosotavfallet i Hommelvik representerer er ikke

dermed blitt mindre.

Så langt en har oversikt, er kreosotforurensningen i Hommelvik den desidert største en kjenner til av denne typen, ikke bare i nasjonal, men også i internasjonal sammenheng. Hvis det ikke er økonomisk og praktisk mulig å minske forurensningsbelastningen, burde en i det minste søke å skaffe seg en oversikt over hva denne belastningen har for innvirkning på naturmiljøet i området. Det ligger utenfor omfanget av denne oppgaven å foreslå et forskningsprogram som vil fremskaffe slik viten.

KONKLUSJONER

Analyser av prøver fra Gudå viser at et bredt spekter av PAH-forbindelser karakteristisk for kreosotavfall finnes i jordsmonnet. Prøvene er tatt mellom avfallsdeponiet og Stjørdalselva, og det må antas at kreosotkomponenter er blitt tilført elva ved tilsig. Sure og basiske forbindelser er påvist i kreosotavfall fra deponiet, men er ikke påvist i jordprøvene. Nøytrale forbindelser i avfallet utgjør cirka 60 prosent, og av disse utgjør polysykliske aromatiske hydrokarboner omlag 95 prosent. Disse dekker hele spekteret av forbindelser fra naftalen med molekylvekt 128 til dibenzantracener med molekylvekt 278, og det er en klar overvekt av de lavmolekylære forbindelsene.

Den høyere vannløseligheten av sure og basiske forbindelser er trolig årsaken til at disse ikke er påvist i jordprøvene, mens de tungtløselige nøytrale forbindelsene ikke lar seg vaske ut.

De kvantitative analysene viser store konsentrasjonsvariasjoner fra et prøvetakingssted til et annet. Jordprofilene viser en tydelig reduksjon i konsentrasjonene med prøvedybde. Det er også en jevnere fordeling mellom komponentene, enn hva tilfellet er i kreosotavfall.

Analyse av blindprøven viser at PAH-innholdet i jordprøvene ligger tildels langt over blindprøvens nivå. Det er antatt at blindprøvens innhold av aromatiske og alifatiske hydrokarboner i hovedsak skyldes avgasser fra dieseldrevne lokomotiv på Meråkerbanen, slik at dette bidraget er felles med jordprøvene.

For sedimentprøvene fra Hommelvikbukta er PAH-blandingen om mulig enda mer kompleks enn hva tilfellet er for jordprøvene fra Gudå. Prøvene med de høyeste PAH-konsentrasjonene, har en kvalitativ sammensetning som er identisk med kreosotavfall.

Kvantitativt sett er det imidlertid betydelige forskjeller. For prøvene med lavest totalkonsentrasjoner er det en nærmest jevn relativ fordeling av komponentene. For de med høyest innhold av kreosotavfall er fordelingen mer lik den for rent avfall, hvor den lavmolekylære fraksjonen dominerer.

Et representativt utvalg av forbindelser i kreosotavfall er påvist i alle sedimentprøvene som er analysert. Det betyr at forurensningene er spredt over et meget stort område. Et annet trekk er at fortrensningene ikke er jevnt fordelt på havbunnen, men en finner betydelige variasjoner for forskjellige prøvetakingssteder. Dette kan tyde på at forurensningene ikke bare skrives fra lekkasjer fra kreosotanlegget, men at det muligens har foregått deponering av avfall.

De mengder av PAH-forurensninger som er påvist på havbunnen i Hommelvik, overstiger langt de mengder som er rapportert i litteraturen fra andre undersøkelser.

Konsentrasjonene herfra er fra ti til ti tusen ganger høyere enn tidligere rapporterte konsentrasjoner av PAH i sedimenter.

Det er tegn som tyder på at bunnøkologien i Hommelvik er unormal. Det finnes nesten ikke levende bunndyr.

Av de stedene i Trøndelag hvor det er kjent at kreosotavfall er deponert, er det klart at forurensningene som følge av dette har størst omfang i Hommelvik. For Gudås vedkommende er det ingen tilfredsstillende løsning at avfallet er gravd ned. Når det likevel er skjedd, bør det iverksettes tiltak som fører kontroll med avrenningen fra området. Det er også kjent at kreosotavfallet i Mostadmarka er blitt tildekket med jord.

Når det gjelder PAH-forurensningene i Hommelvik, er disse sannsynligvis de største som er påvist noe sted til dags dato. Sett på bakgrunn av PAH-forbindelsenes carcinogene egenskaper, bør det settes i gang arbeider som har til hensikt å bestemme forurensningsbelastningen på naturmiljøet. Det skulle her være en unik anledning til å bidra med ny viten angående effektene av slike forurensninger, siden en her kan studere disse i "naturlige" omgivelser.

Til slutt kan en stille spørsmålet: Hva har skjedd med avfallet fra andre kreosotanlegg rundt om i Norge? Er kreosotavfallet destruert på forsvarlig vis, eller finnes det flere "Hommelvik" rundt om i landet?

*You can make anything from a salve to a star,
if you only know how from black coal tar.*

(Cornish, Organic Chemistry, 1905)

LITTERATURREFERANSER

1. Adresseavisen, Trondheim, 23. september 1980
2. Adresseavisen, Trondheim, 24. september 1980
3. Falck, A.
Personlig kommunikasjon
4. Arbeider-Avisa, Trondheim, 9. oktober 1980
5. Adresseavisen, Trondheim, 9. oktober 1980
6. Adresseavisen, Trondheim, 1. oktober 1980
7. Adresseavisen, Trondheim, 13. oktober 1980
8. Arbeider-Avisa, Trondheim, 7. oktober 1980
9. "Biologic Effects of Atmospheric Pollutants: Particulate Polycyclic Organic Matter",
National Academy of Sciences, Washington D.C. (1972)
10. Badger, G.M.
Nat. Cancer Inst. Monogr., 9 (1962), 1-16
11. Baum, E.J.
i Gelboin, H.V. og Ts'ó, P.O.P. (red.)
"Polycyclic Hydrocarbons and Cancer", Vol. 1,
Acad. Press, New York (1978), 45-63
12. Choudbury, D.R. og Bush, B.
Anal. Chem., 53 (1981), 1351-1356

13. Laflamme, R.E. og Hites, R.A.
Geochim. Cosmochim. Acta, 42 (1978), 289-303
14. Gelboin, H.V. og Ts'ao, P.O.P. (red.)
"Polycyclic Hydrocarbons and Cancer", Vol. 1 & 2,
Acad. Press, New York (1978)
15. Blumer, M. og Youngblood, W.W.
Science, 188 (1975), 53-55
16. Bartle, K.D., Lee, M.L. og Wise, S.A.
Chem. Soc. Rev., 10(1) (1981), 113-158
17. Hase, A. og Hites, R.A.
Geochim. Cosmochim. Acta, 40 (1976), 1141-1143
18. Wakeham, S.G., Schaffner, C. og Giger, W.
Geochim. Cosmochim. Acta, 44 (1980), 415-429
19. Orr, W.L. og Grady, J.R.
Geochim. Cosmochim. Acta, 31 (1967), 1201-1209
20. Simoneit, B.R.T.
Geochim. Cosmochim. Acta, 41 (1977), 463-476
21. Wakeham, S.G., Schaffner, C. og Giger, W.
Geochim. Cosmochim. Acta, 44 (1980), 403-413
22. Hites, R.A., Laflamme, R.E. og Windsor jr., J.G.
Geochim. Cosmochim. Acta, 44 (1980), 873-878
23. Blumer, M.
Science, 149 (1965), 722-726
24. Sigleo, A.C.
Geochim. Cosmochim. Acta, 42 (1978), 1397-1405
25. Greiner, A.C., Spyckerelle, C. og Albrecht, P.
Tetrahedron, 32 (1976), 257-260

26. Suess, M.J.
Sci. Total Environ., 6 (1976), 239-250
27. Lao, R.C., Thomas, R.S., Oja, H. og Dubois, L.
Anal. Chem., 45 (1973), 908-915
28. Novotny, M., Lee, M.L. og Bartle, K.D.
J. Chrom. Sci., 12 (1974), 606-612
29. Giger, W. og Schaffner, C.
Anal. Chem., 50 (1978), 243-249
30. Bjørseth, A.
i Jones, P.W. og Freudenthal, R.I. (red.)
"Caroinogenesis, Vol. 3: Polynuclear Aromatic Hydrocarbins", Raven Press, New York (1978), 75-83
31. Stenberg, U., Alsberg, T., Blomberg, L. og Wännman, T.
i Jones, P.W. og Leber, P. (red.)
"Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH)",
Ann-Arbor Science Publishers, Inc. (1979), 313-326
32. Lao, R.C. og Thomas, R.S.
i Jones, P.W. og Leber, P. (red.)
"Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH)",
Ann-Arbor Science Publishers, Inc. (1979), 429-452
33. Bjørseth, A.
i Jones, P.W. og Leber, P. (red.)
"Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH)",
Ann-Arbor Science Publishers, Inc. (1979), 371-381
34. Hites, R.A. og Biemann, K.
Science, 178 (1972), 158-160
35. Giger, W. og Blumer, M.
Anal. Chem., 46 (1974), 1663-1671

36. Hites, R.A. og Biemann, W.G.
Adv. Chem. Ser., 147 (1975), 188-201
37. Youngblood, W.W. og Blumer, M.
Geochim. Cosmochim. Acta, 39 (1975), 1303-1314
38. Grob, K. jr. og Grob, K.
Chromatographia, 10 (1977), 250-255
39. Snook, M.E., Severson, R.F., Higman, H.C.,
Arrendale, R.F. og Chortyk, O.T.
i Jones, P.W. og Leber, P. (red.)
"Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH)",
Ann-Arbor Science Publishers, Inc. (1979), 231-269
40. Severson, R.F., Snook, M.E., Arrendale, R.F.,
og Chortyk, O.T.
Anal. Chem., 48 (1976), 1866-1872
41. Lee, M.L., Novotny, M. og Bartle, K.D.
Anal. Chem., 48 (1976), 405-416
42. Nestler, F.H.M.
U.S.D.A. Forest Service Research Paper FLP 195,
(1974), 1-31
43. Lorenz, L.F. og Gjovik, L.R.
American Wood-preservers' association, 68 (1972),
32-42
44. Roche, J.N.
J. Forest Prod. Res. Soc., 2 (1952), 75-79
45. Blumer, M.
Science, 134 (1961), 474
46. Gräf, W. og Diehl, H.
Arch. Hyg. Bakteriolog., 150 (1966), 49-59

47. Hites, R.A., Laflamme, R.E. og Farrington, J.W.
Science, 198 (1977), 829-831
48. Blumer, M., Dorsey, T. og Sass, J.
Science, 195 (1977), 283-285
49. Grimmer, G. og Böhnke, H.
Cancer Letters, 1 (1975), 75-84
50. Müller, G., Grimmer, G. og Böhnke, H.
Naturwissenschaften, 64 (1977), 427-431
51. Teal, J.M., Burns, K. og Farrington, J.
J. Fish. Res. Board Can. (1978), 510-520
52. Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., Boon, J.J.
og De Leeuw, J.W.
Geochim. Cosmochim. Acta, 43 (1979), 1141-1144
53. Laflamme, R.E. og Hites, R.A.
Geochim. Cosmochim. Acta, 43 (1979), 1687-1691
54. Windsor, J.G. og Hites, R.A.
Geochim. Cosmochim. Acta, 43 (1979), 27-33
55. Gjessing, E.T. og Berglind, L.
Arch. Hydrobiol., 92(1) (1981), 24-30
56. Niemistö, L.
Havforskningsinstitutets Skrifter, Helsinki,
238 (1974), 33-38
57. Hertz, H.S., Brown, S.M., Chesler, S.N., Günther, F.R.,
Hilpert, L.R., May, W.E., Parris, R.M. og Wise, S.A.
Anal. Chem., 52 (1980), 1650-1657
58. Bjørseth, A.
Anal. Chim. Acta, 94 (1977), 21-27

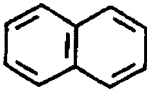
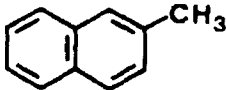
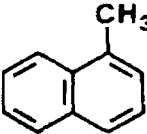
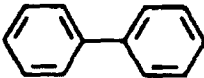
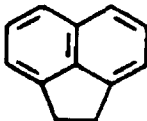


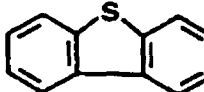
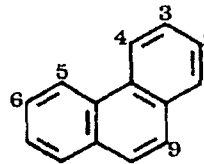
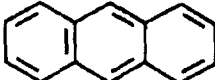
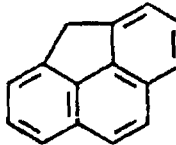
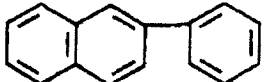
59. Later, D.W., Lee, M.L., Bartle, K.D., Kong, R.C.
og Vassilaros, D.L.
Anal. Chem., 53 (1981), 1612-1620
60. Garland, W.A. og Powell, M.L.
J. Chrom. Sci., 19 (1981), 392-434
61. Hewlett Packard Gas Chromatograf 5880 A Manual,
Vol. 5, (1979)
62. Perry, R.H. og Chilton, C.H.
"Chemical Engineer's Handbook", 5th ed.,
McGraw- Hill Book Company, New York (1973), 3-25
63. Johnsen, S.O.
"Innføring i petroleumsgeologi", Geologisk Institutt,
NTH, Trondheim (1982)
64. Weast, R.C. og Astle, M.J. (red.)
"Handbook of Chemistry and Physics", 60th ed.
Chemical Rubber Company Press, Inc., USA (1980)
65. Lee, M.L., Novotny, M.V. og Bartle, K.D.
"Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic
Compounds", Academic Press, New York (1981), 441
66. Ofstad, E.B.
SI-rapport, oppdrag nr. 451-304, (1980)
67. Jennings, W.
"Gas Chromatography with Glass Capillary Columns",
2nd ed., Academic Press, Inc., New York (1980), 57
68. Jacobson, P.
Vassdrags- og Havnelaboratoriet, Norges Hydrodynamiske
Laboratorier, Trondheim (1981),
personlig kommunikasjon

69. Norges Sjøkartverk,
"Hydrografisk original VII-95", målestokk 1:20.000
70. Schei, J.
Norsk Institutt for Vannforskning, Oslo (1981),
personlig kommunikasjon
71. Zitko, V.
Bull. Environ. Contam. Toxicol., 14 (1975), 621-631
72. McLeese, D.W. og Metcalfe, C.D.
Bull. Environ. Contam. Toxicol., 22 (1979), 796-799
73. Brinkmann, F.J.J.
National Institute for Water Supply,
Voorburg, Nederland (1981)
74. Palmer, L. og Holmstedt, B.
"Mass Fragmentography", Department of Toxicology,
Swedish Medical Research Council, Karolinska Institute,
Stockholm, Sweden
75. Arbeider-Avisa, Trondheim, 10. juli 1981
76. Adresseavisen, Trondheim, 10. juli 1981

A P P E N D I K S

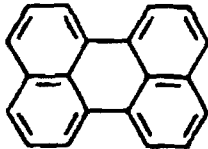
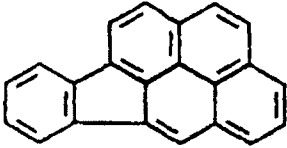
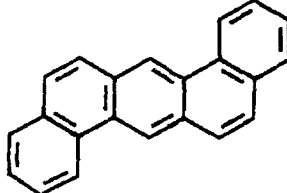
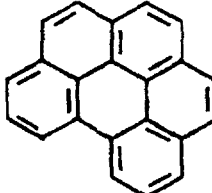
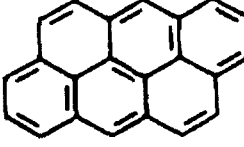
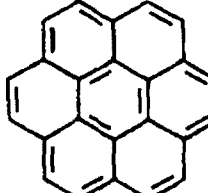
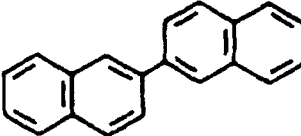
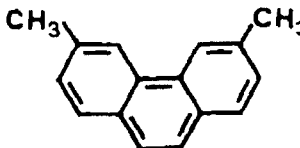
APPENDIKS I.

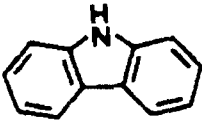
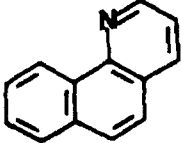
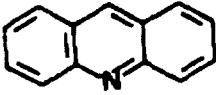
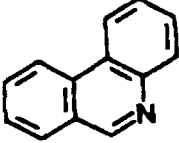
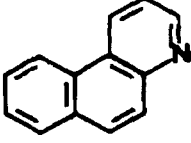
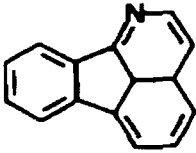
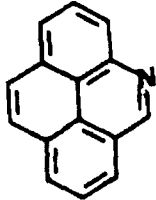
Strukturformler for polysykliske aromatiske forbindelser

Navn	Molekyl- vekt	Struktur- formel
Naftalen	128	
2-metylnaftalen	142	
1-metylnaftalen	142	
Bifenyl	154	
Acenaften	154	
Dibenzofuran	168	
Fluoren	166	
Dibenzothiofen	184	
Fenantren	178	
Antracen	178	
4,5-metylenfenantren	190	
2-fenylnaftalen	204	

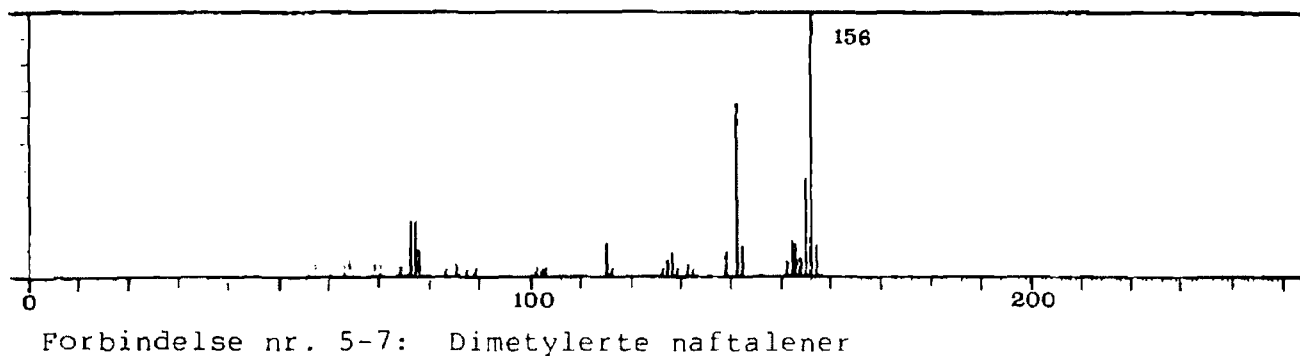
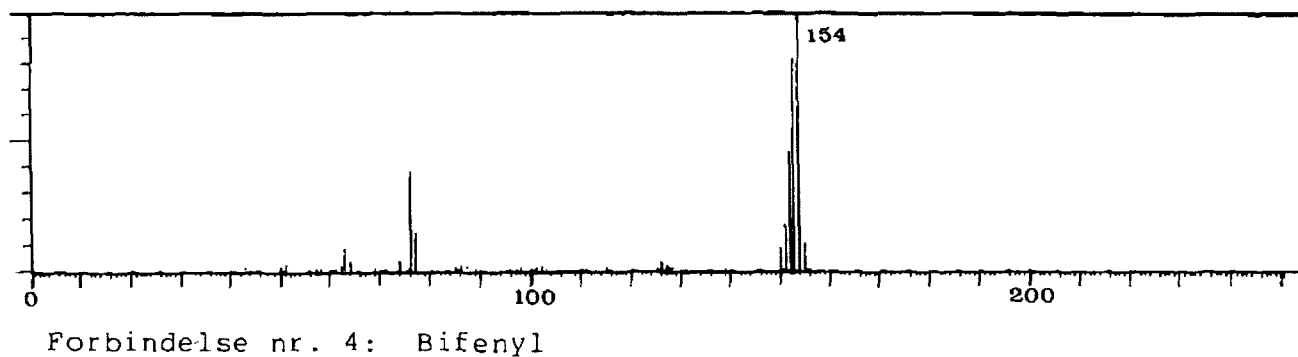
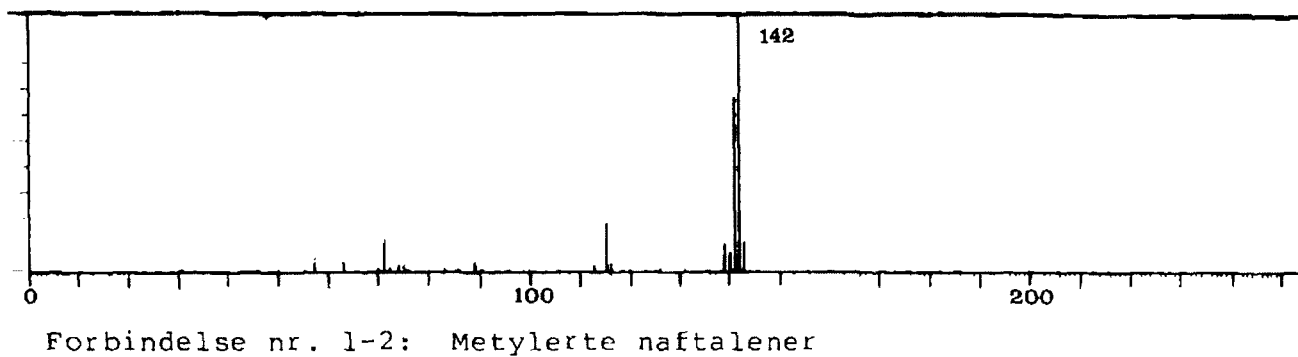
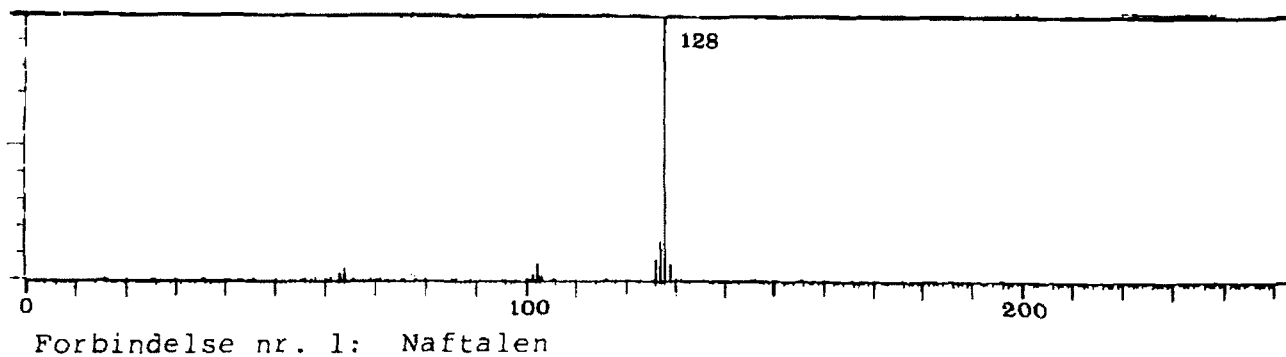
Navn	Molekyl- vekt	Struktur- formel
Fluoranten	202	
Benz(e)acenaftylen	202	
Benzo(def)- dibenzothiofen	208	
Pyren	202	
2,3,5,6- dibenzocoumaron	218	
1,9-benzoxanthen	218	
Benzo(a)fluoren	216	
Benzo(b)fluoren	216	
Dibenzothionaften	234	
Benzo(ghi)fluoranten	226	

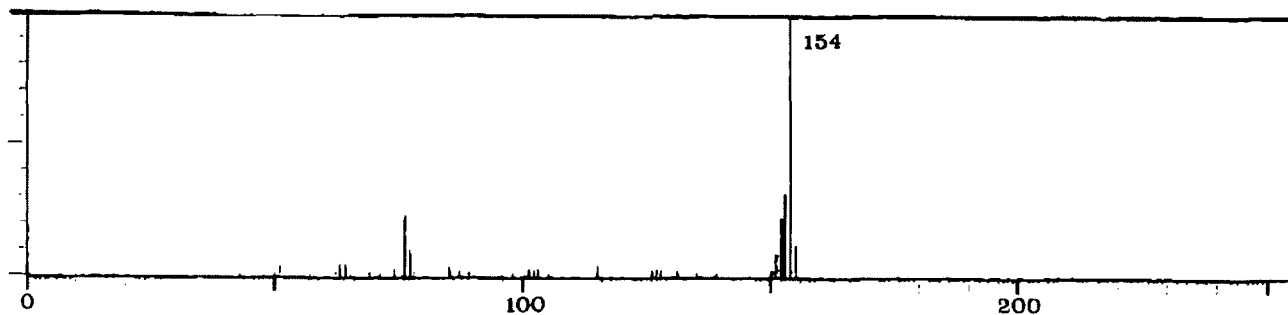
Navn	Molekyl- vekt	Struktur- formel
Benzo(c) fenantren	228	
Benz(a)antracen	228	
Crysen	228	
Trifenylen	228	
Benzo(j)fluoranten	252	
Benzo(b)fluoranten	252	
Benzo(k)fluoranten	252	
Benzo(e)pyren	252	
Benzo(a)pyren	252	

Navn	Molekyl- vekt	Struktur- formel
Perylen	252	
Indeno(1,2,3-cd)pyren	276	
Dibenz(a,h)antracen	278	
Benzo(ghi)perylene	276	
Anthantren	276	
Coronen	300	
<u>Interne standarder:</u>		
β,β' -binaftyl	254	
3,6-dimetylfenantren	206	

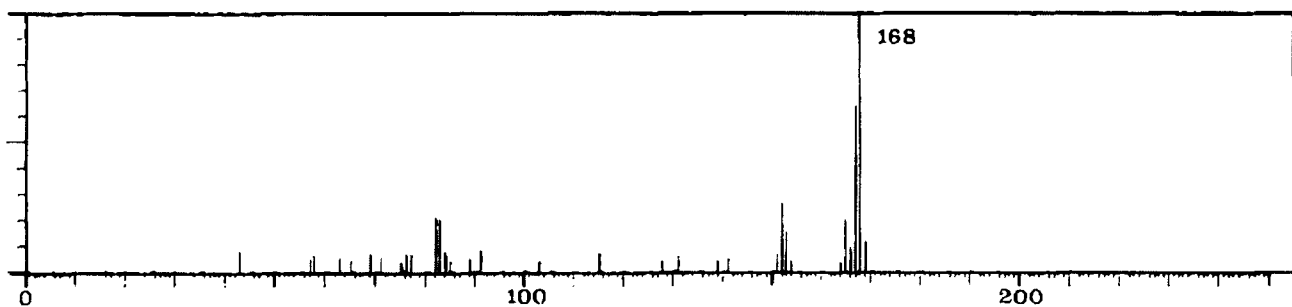
Navn	Molekyl- vekt	Struktur- formel
<u>N-PAC</u> ; Carbazol	167	
Benzo(h)quinolin	179	
Acridin	179	
Fenantridin	179	
Benzo(f)quinolin	179	
Azafluoranten	203	
Azapyren	203	

MASSESPEKTRA AV POLYSYKLISKE AROMATISKE FORBINDELSER.

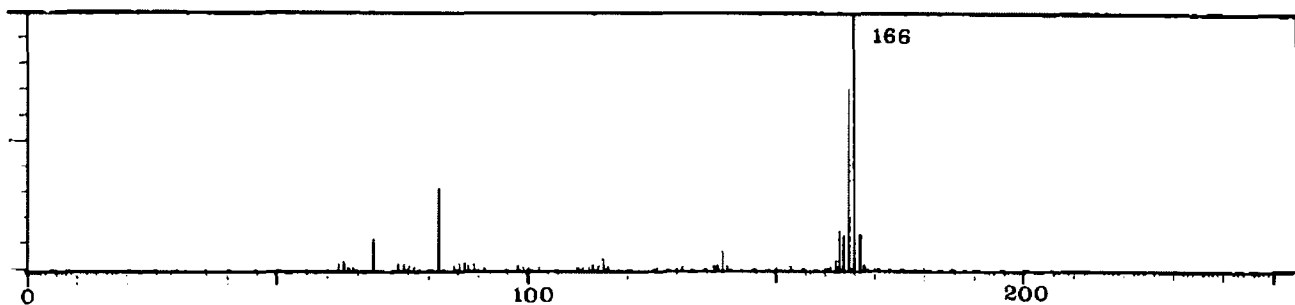




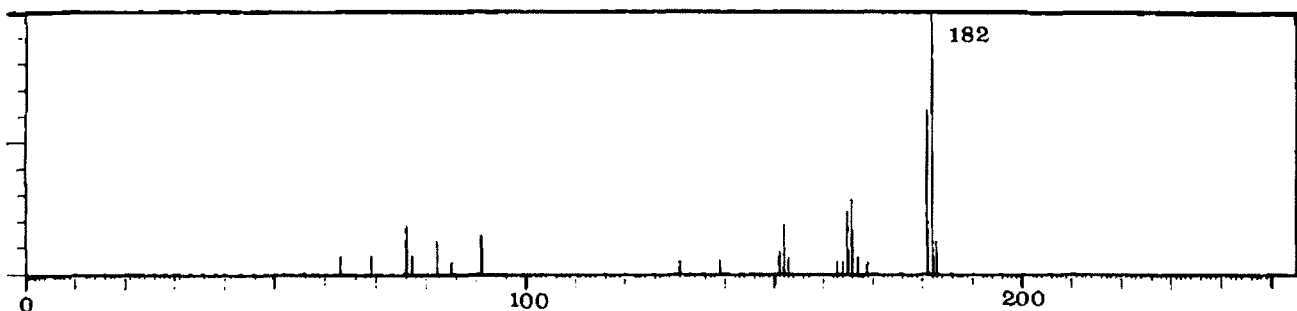
Forbindelse nr. 8: Acenaften



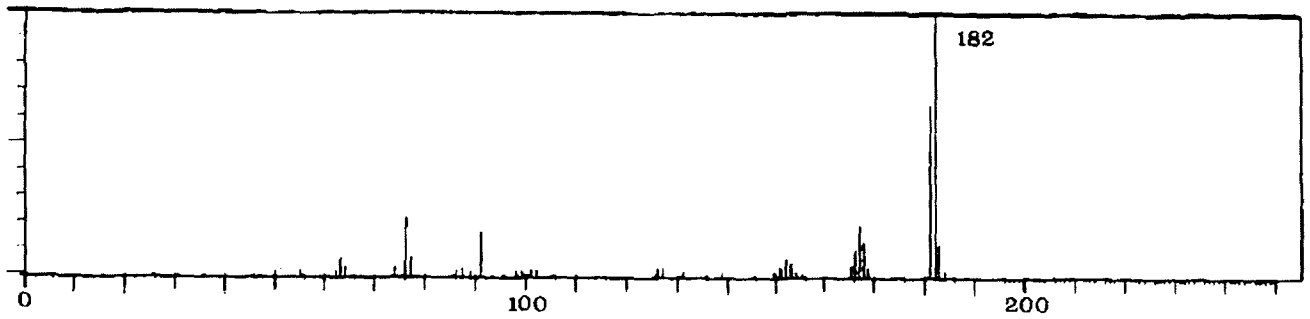
Forbindelse nr. 9: Dibenzofuran



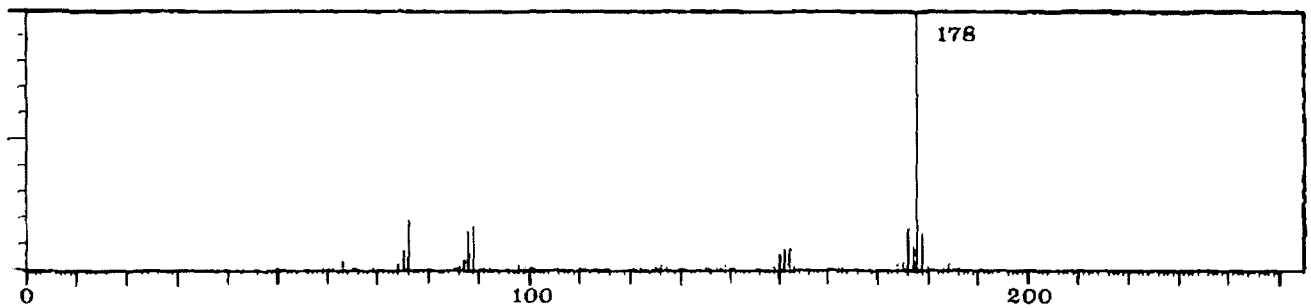
Forbindelse nr. 11: Fluoren



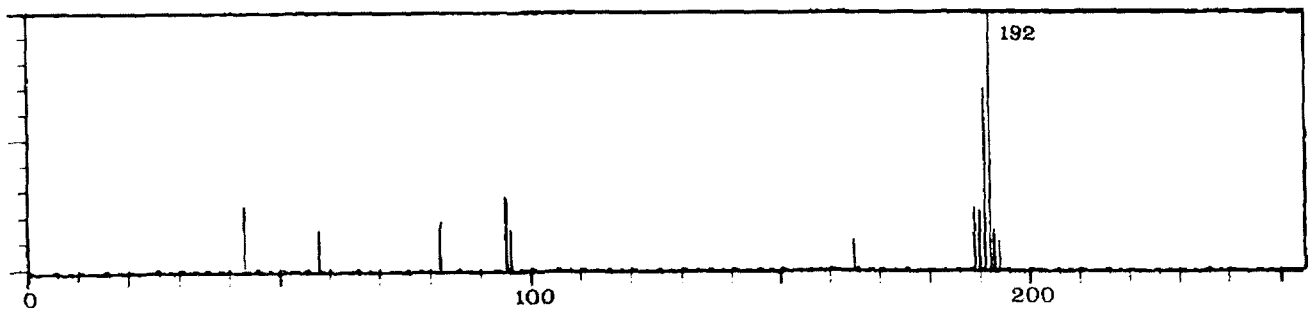
Forbindelse nr. 14-15: Dimetylbifenyl/-acenaften



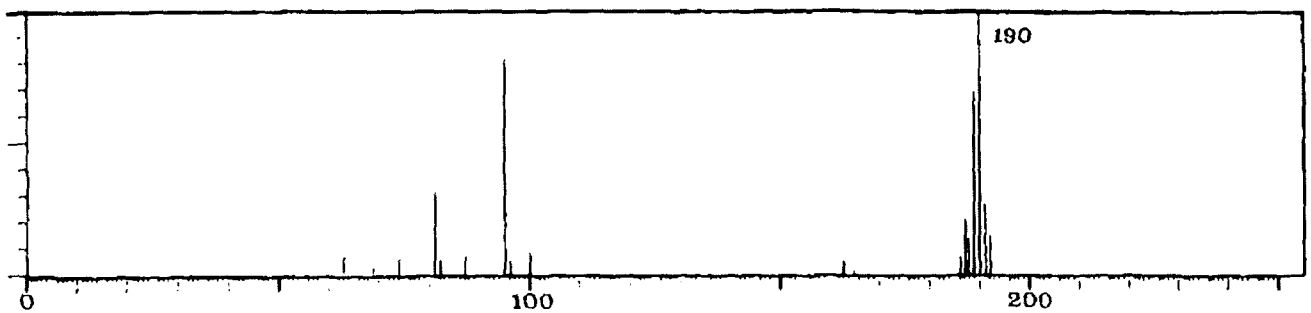
Forbindelse nr. 14-15: Metyldibenzofuran



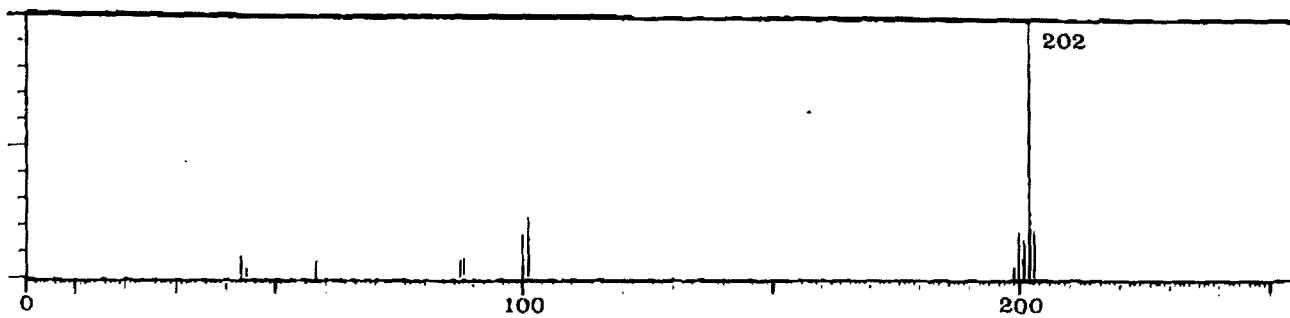
Forbindelse nr. 20. Fenantren



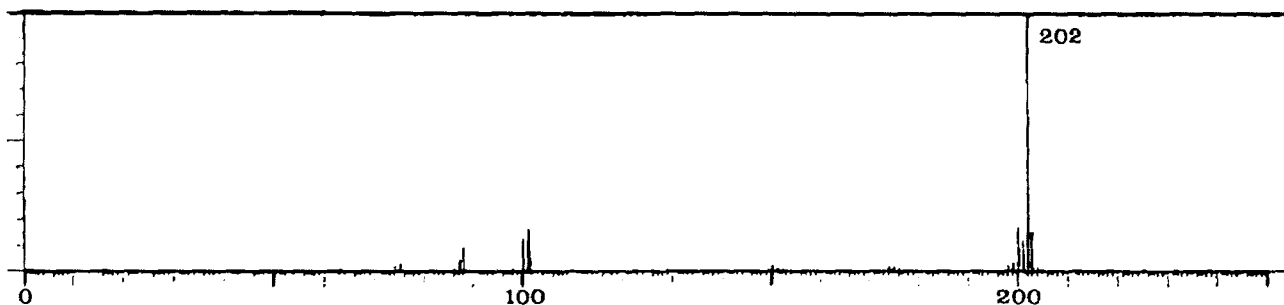
Forbindelse nr. 23: 3-metylfenantren



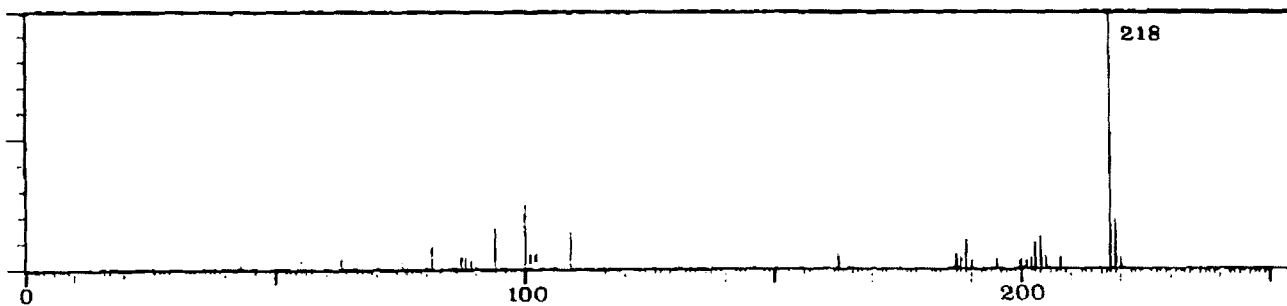
Forbindelse nr. 26: 4,5-metylenfenantren



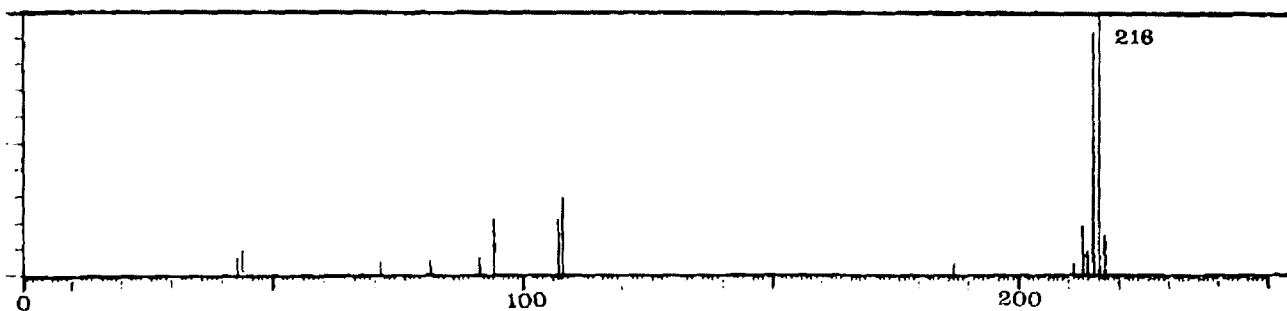
Forbindelse nr. 31: Fluoranten



Forbindelse nr. 34: Pyren



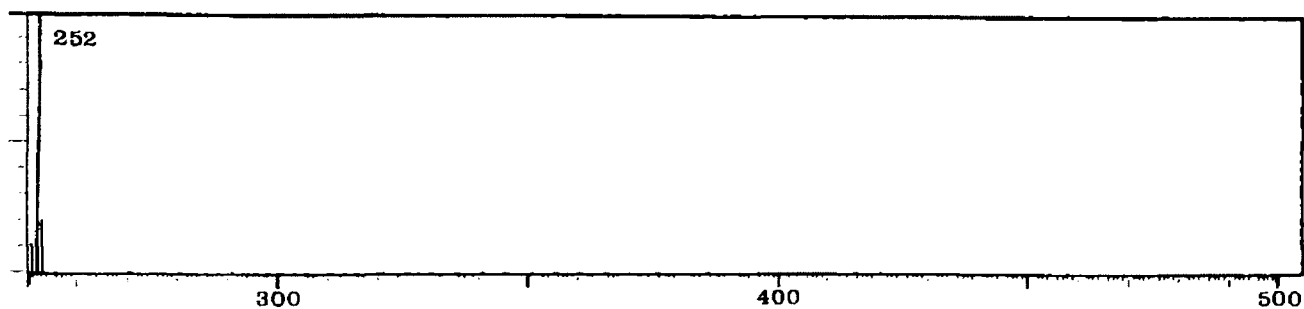
Forbindelse nr 35-37: Dibenzocoumaron og/eller benzoxanthen



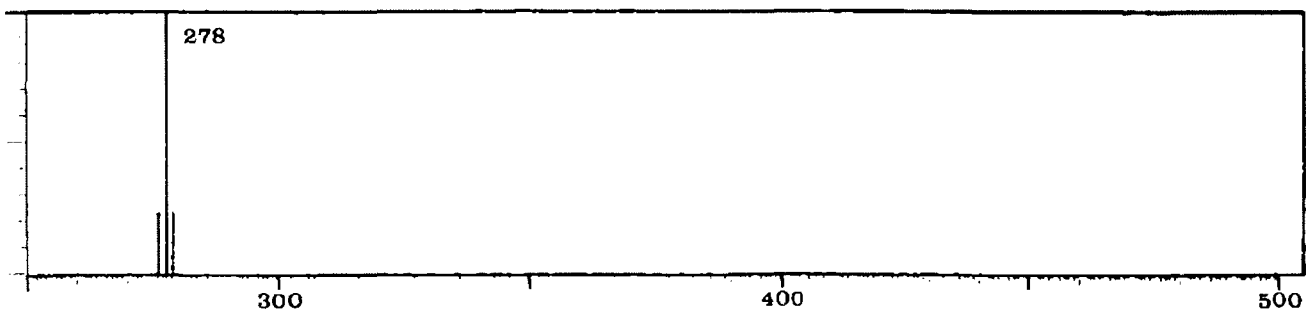
Forbindelse nr. 38: Benzo(a)fluoren



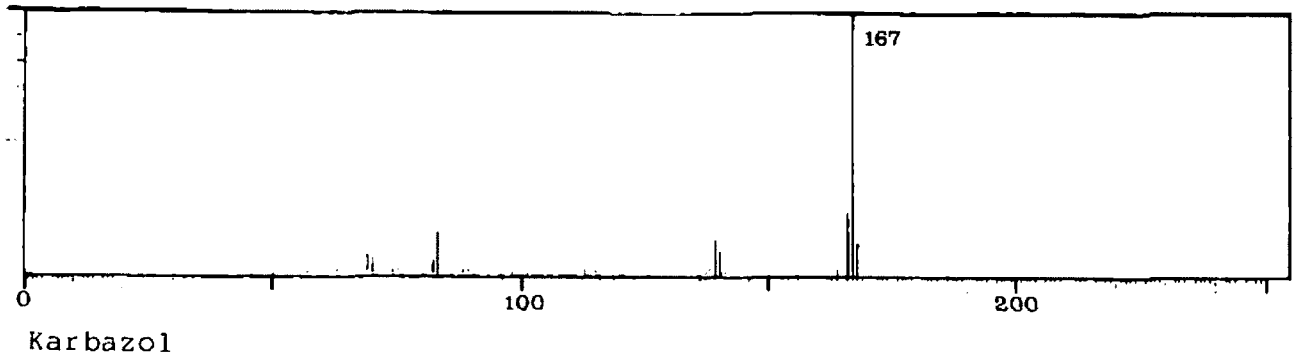
Forbindelse nr. 48: Crysene



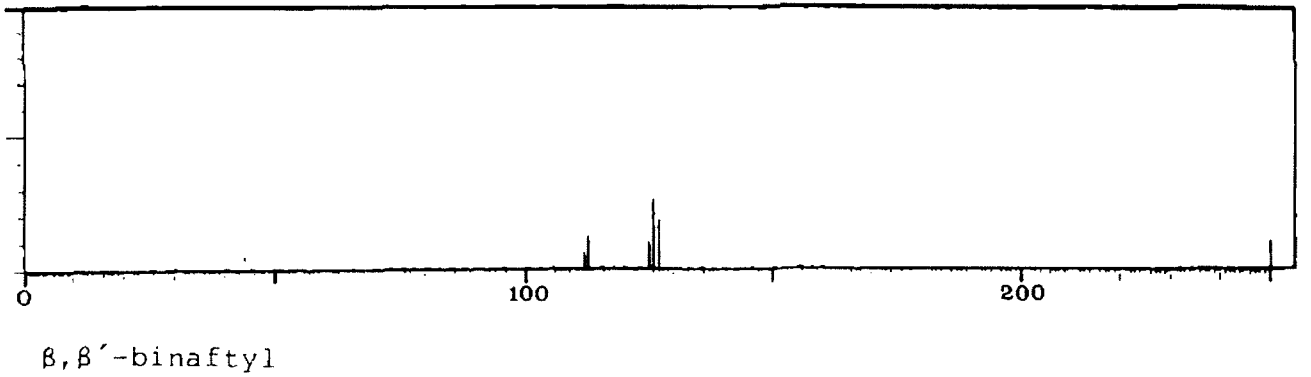
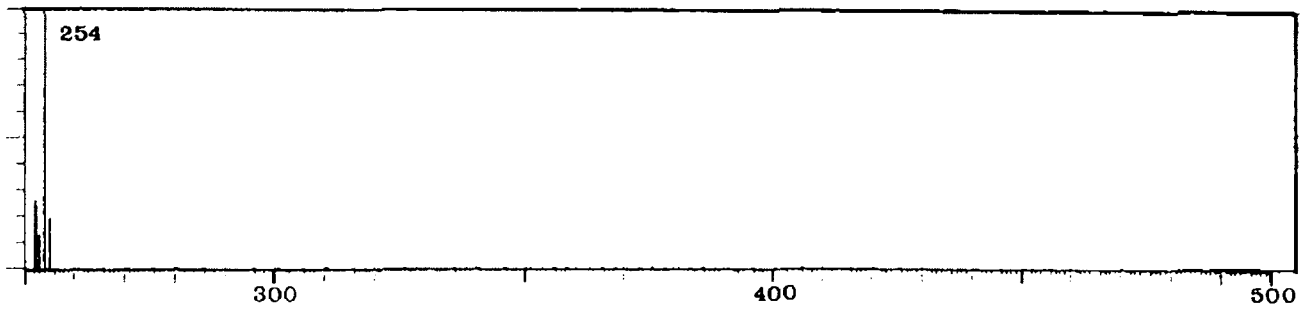
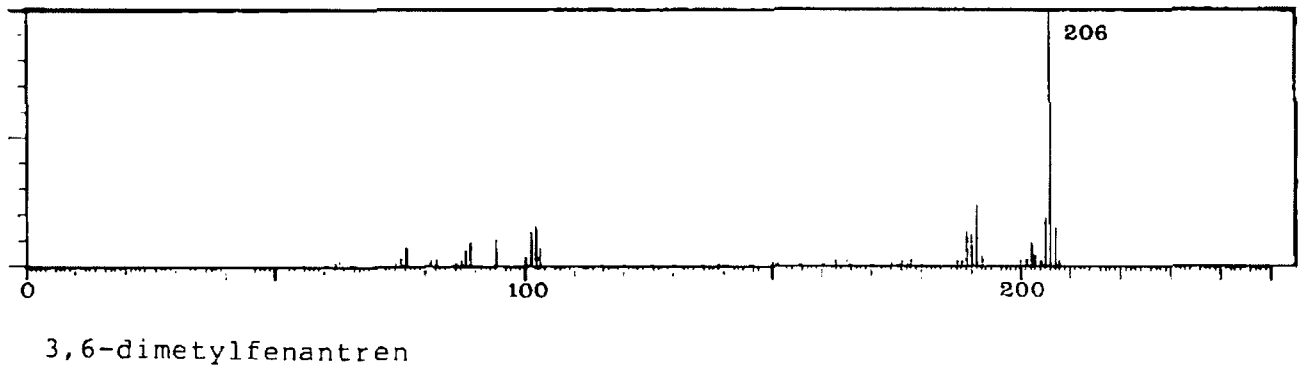
Forbindelse nr. 54: Benzo(a)pyren



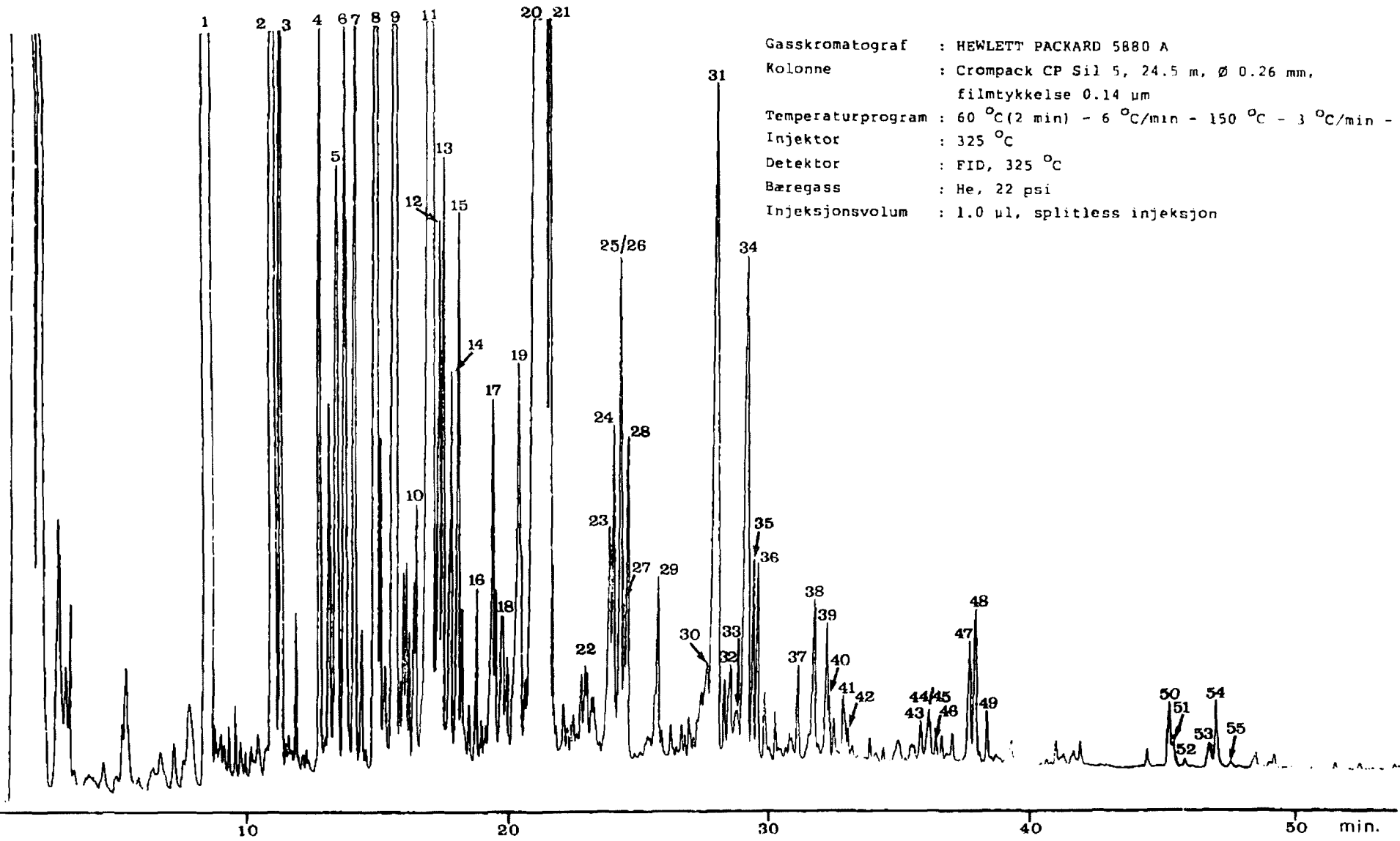
Isomer av forbindelse nr. 57: Dibenz(a,c)antracen



INTERNE STANDARDE:



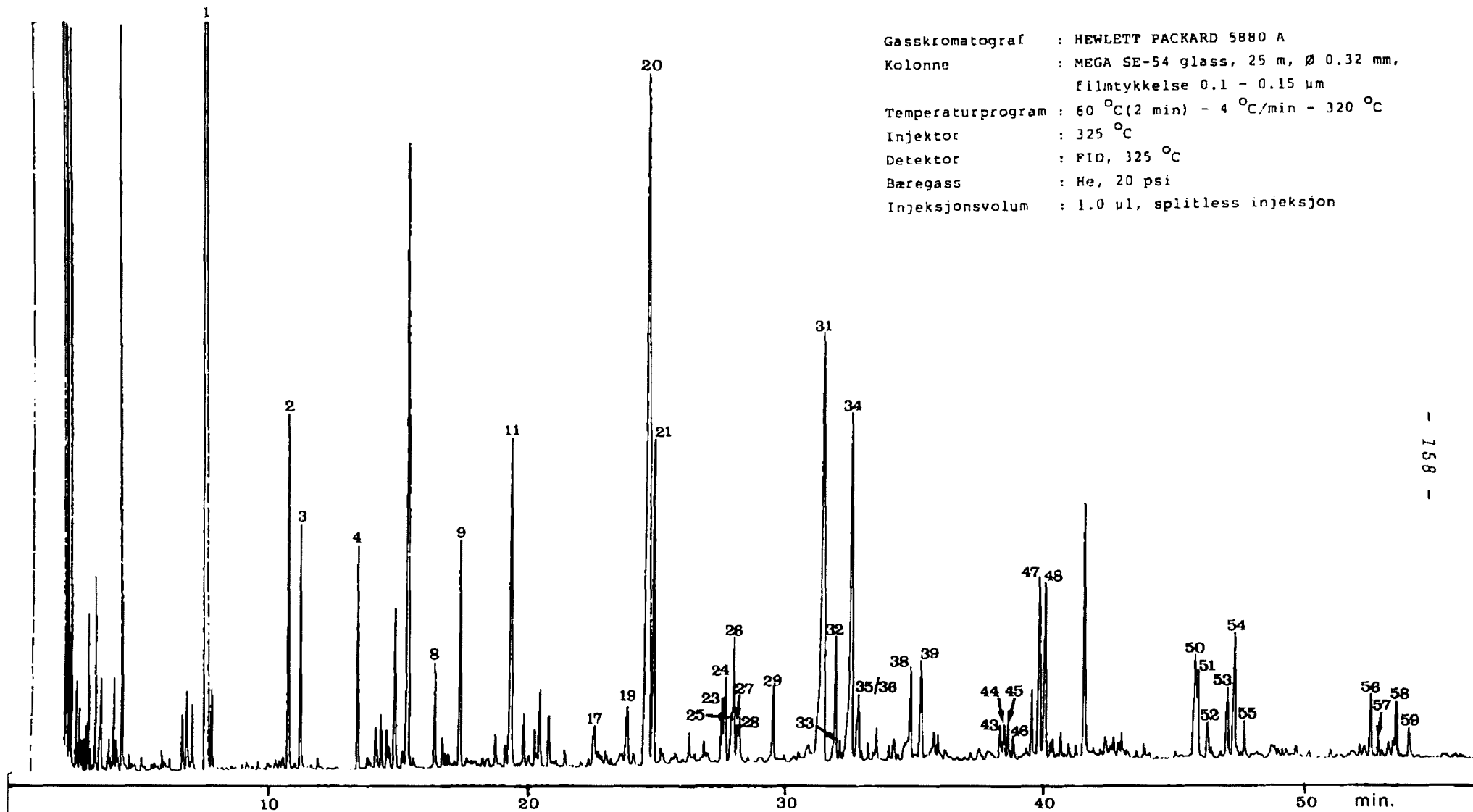
Gasskromatograf : HEWLETT PACKARD 5880 A
Kolonne : Crompack CP Sil 5, 24.5 m, Ø 0.26 mm,
filmtykkelse 0.14 µm
Temperaturprogram : 60 °C (2 min) - 6 °C/min - 150 °C - 3 °C/min - 320 °C
Injektor : 325 °C
Detektor : FID, 325 °C
Bæregass : He, 22 psi
Injeksjonsvolum : 1.0 µl, splitless injeksjon

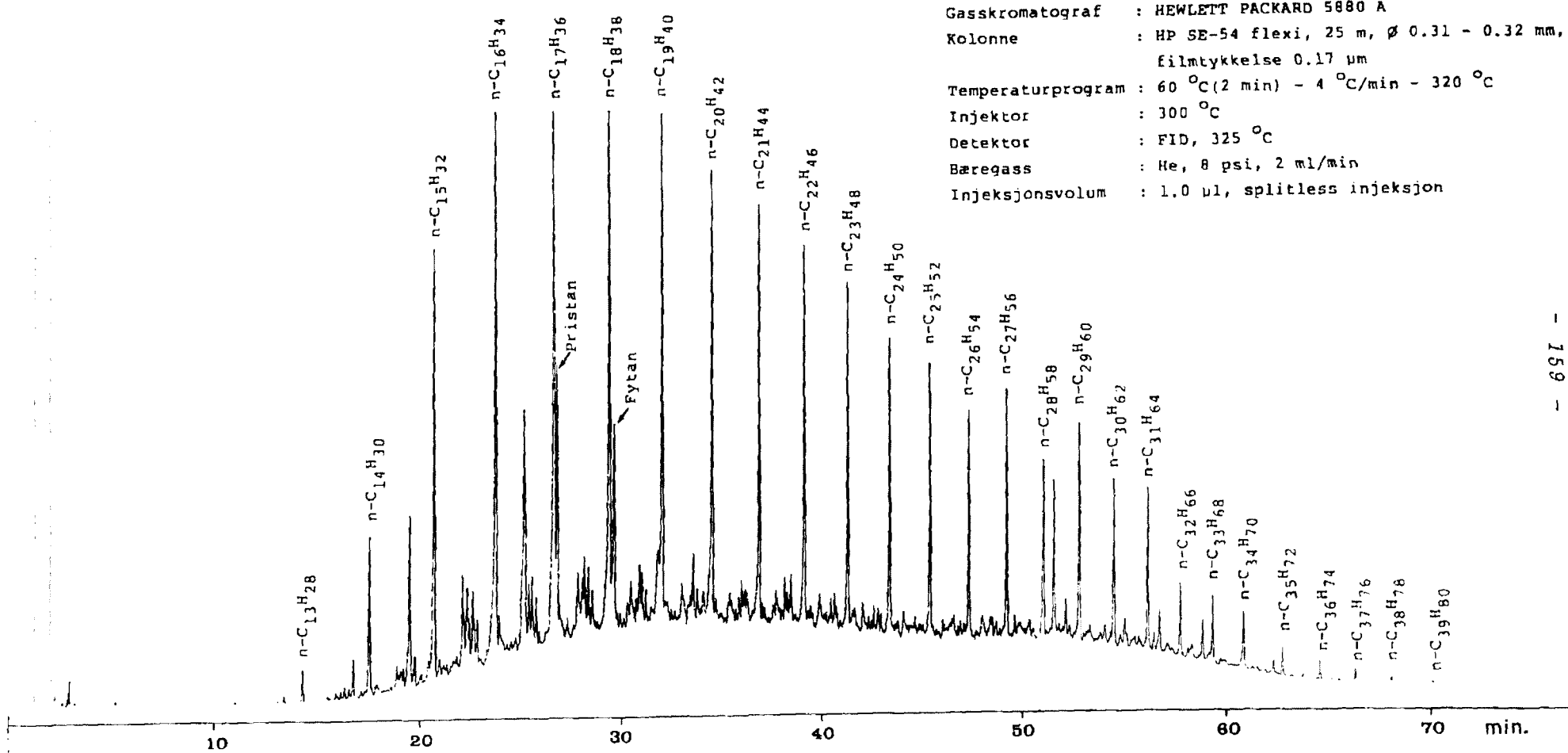


- 157 -

APPENDIKS III-1. GASSKROMATOGRAM AV NØYTRALE KOMPONENTER I REFERANSEPRØVEN, PRØVE G-1-A.

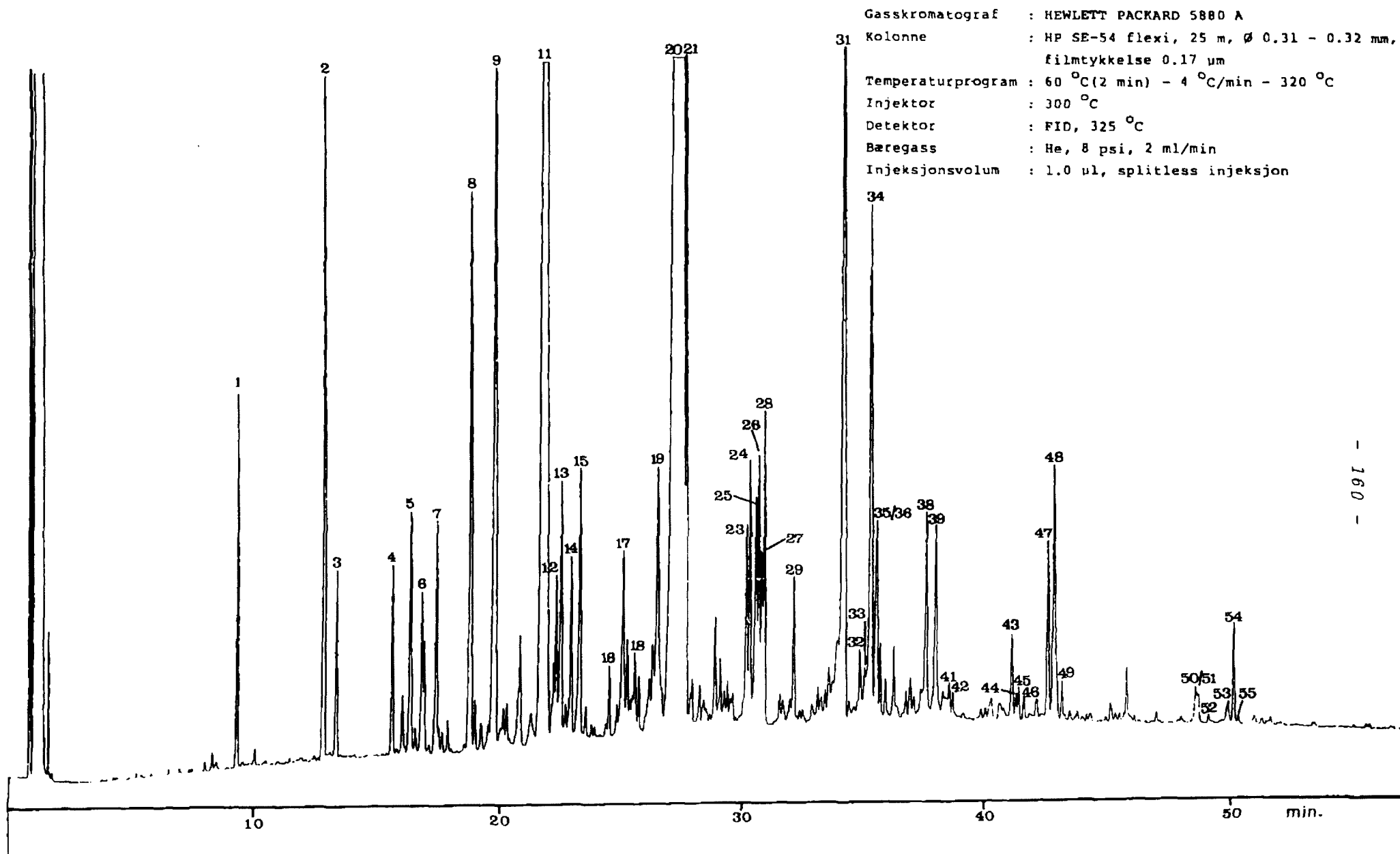
Gasskromatograf : HEWLETT PACKARD 5880 A
Kolonne : MEGA SE-54 glass, 25 m, \varnothing 0.32 mm,
filmtykkelse 0.1 - 0.15 μ m
Temperaturprogram : 60 $^{\circ}$ C(2 min) - 4 $^{\circ}$ C/min - 320 $^{\circ}$ C
Injektor : 325 $^{\circ}$ C
Detektor : FID, 325 $^{\circ}$ C
Bæregass : He, 20 psi
Injeksjonsvolum : 1.0 μ l, splitless injeksjon



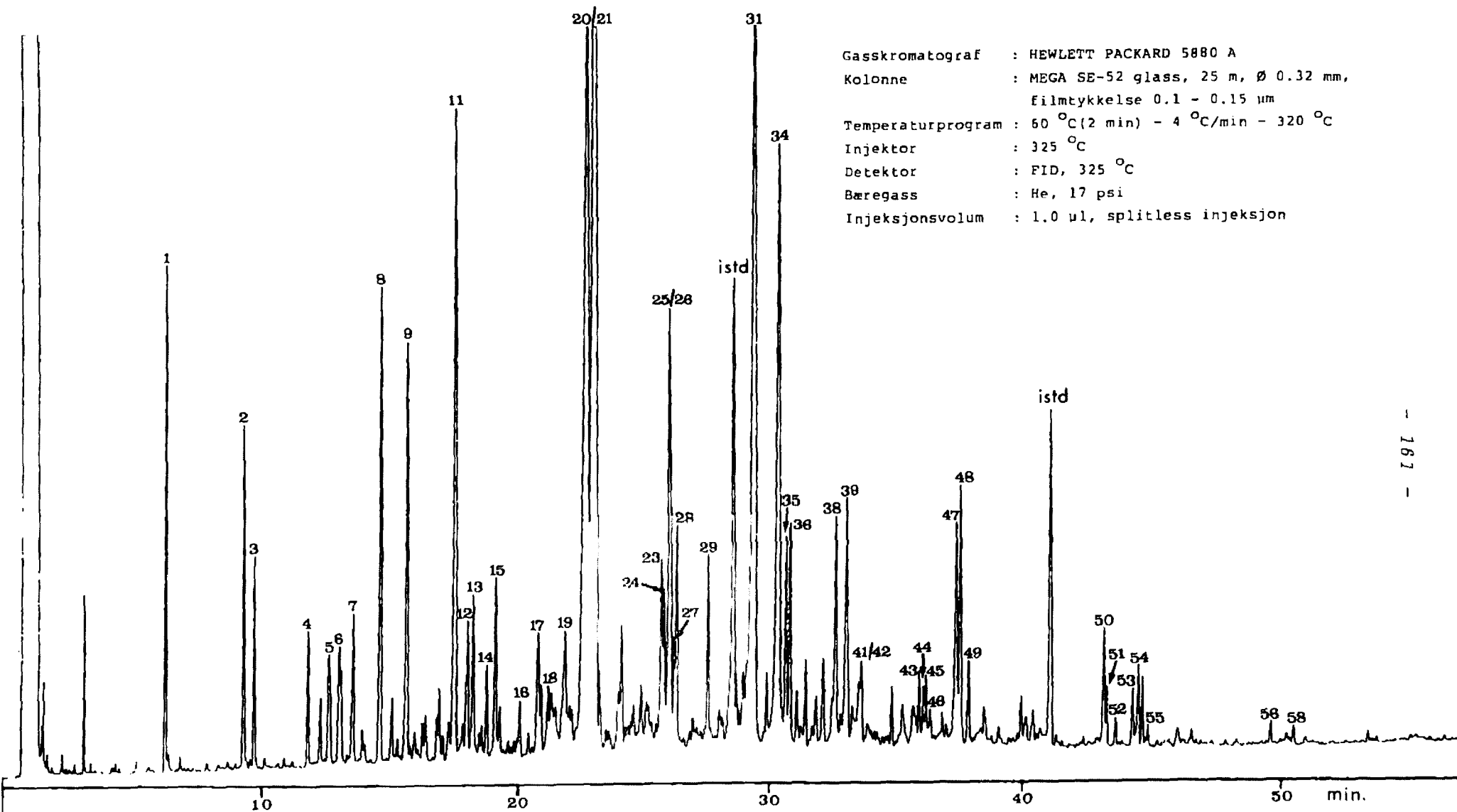


Gasskromatograf : HEWLETT PACKARD 5880 A
 Kolonne : HP SE-54 flexi, 25 m, ø 0.31 - 0.32 mm,
 filmtykkelse 0.17 µm
 Temperaturprogram : 60 °C(2 min) - 4 °C/min - 320 °C
 Injektor : 300 °C
 Detektor : FID, 325 °C
 Bæregass : He, 8 psi, 2 ml/min
 Injeksjonsvolum : 1.0 µl, splitless injeksjon

APPENDIKS III-3. GASSKROMATOGRAM AV NØYTRAL ALIFATFRAKSJON AV PRØVE G-14-JP(33-46).

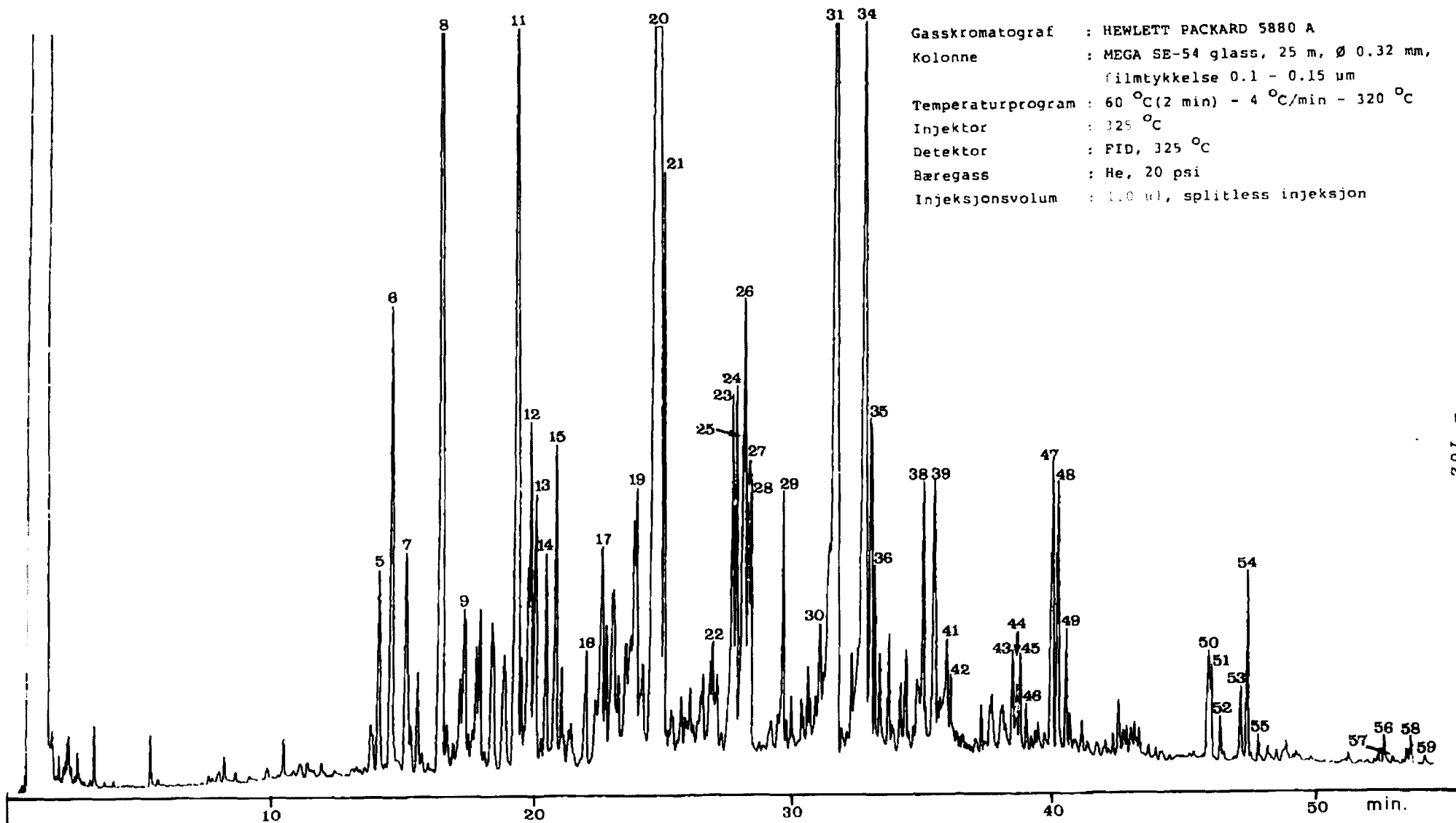


APPENDIKS III-4. GASSKROMATOGRAM AV NØYTRALE KOMPONENTER I PRØVE G-9-JP(45-50).



- 161 -

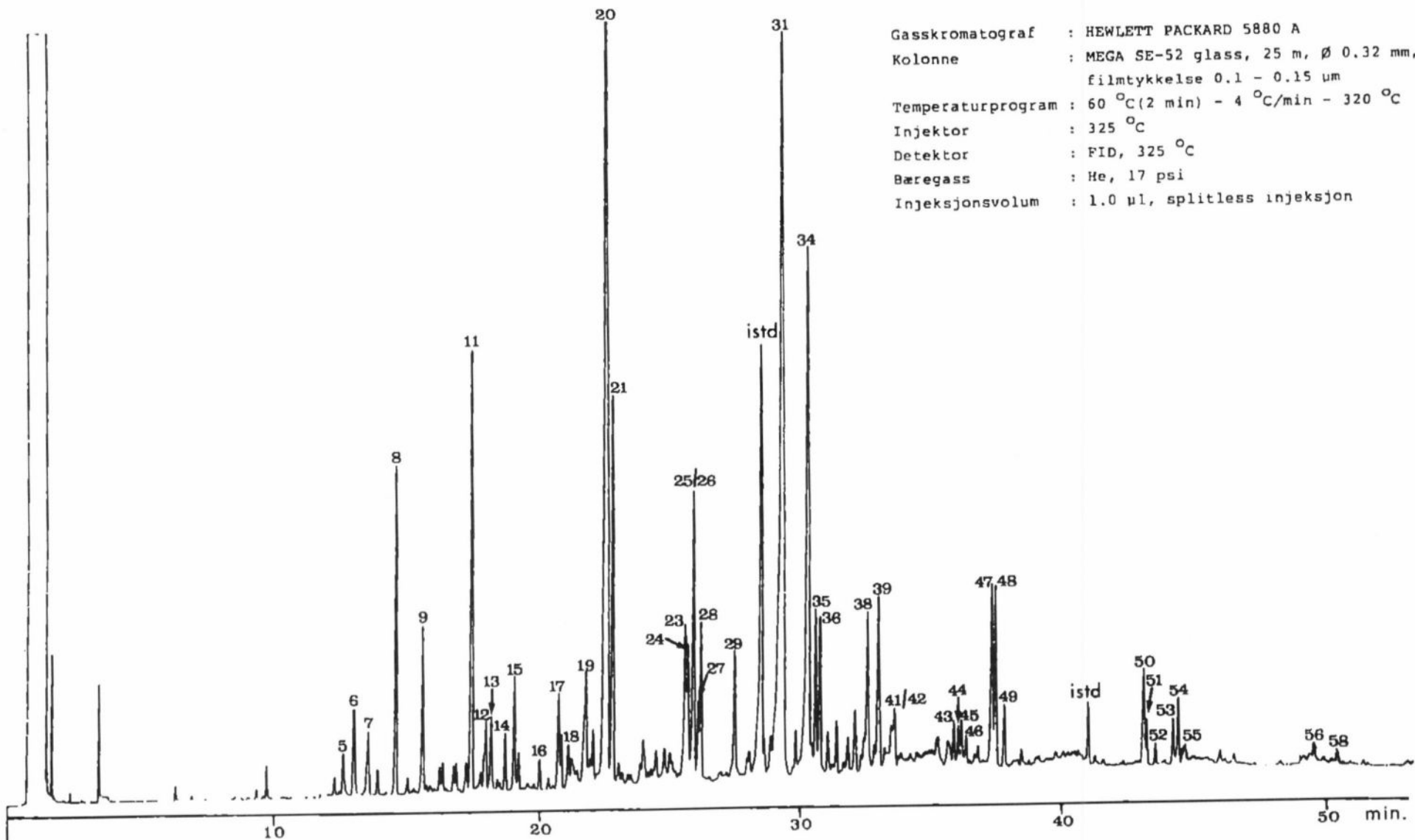
APPENDIKS III-5. GASSKROMATOGRAM AV NØYTRALE KOMPONENTER I PRØVE H-27-FD-SED(23).



- 162 -

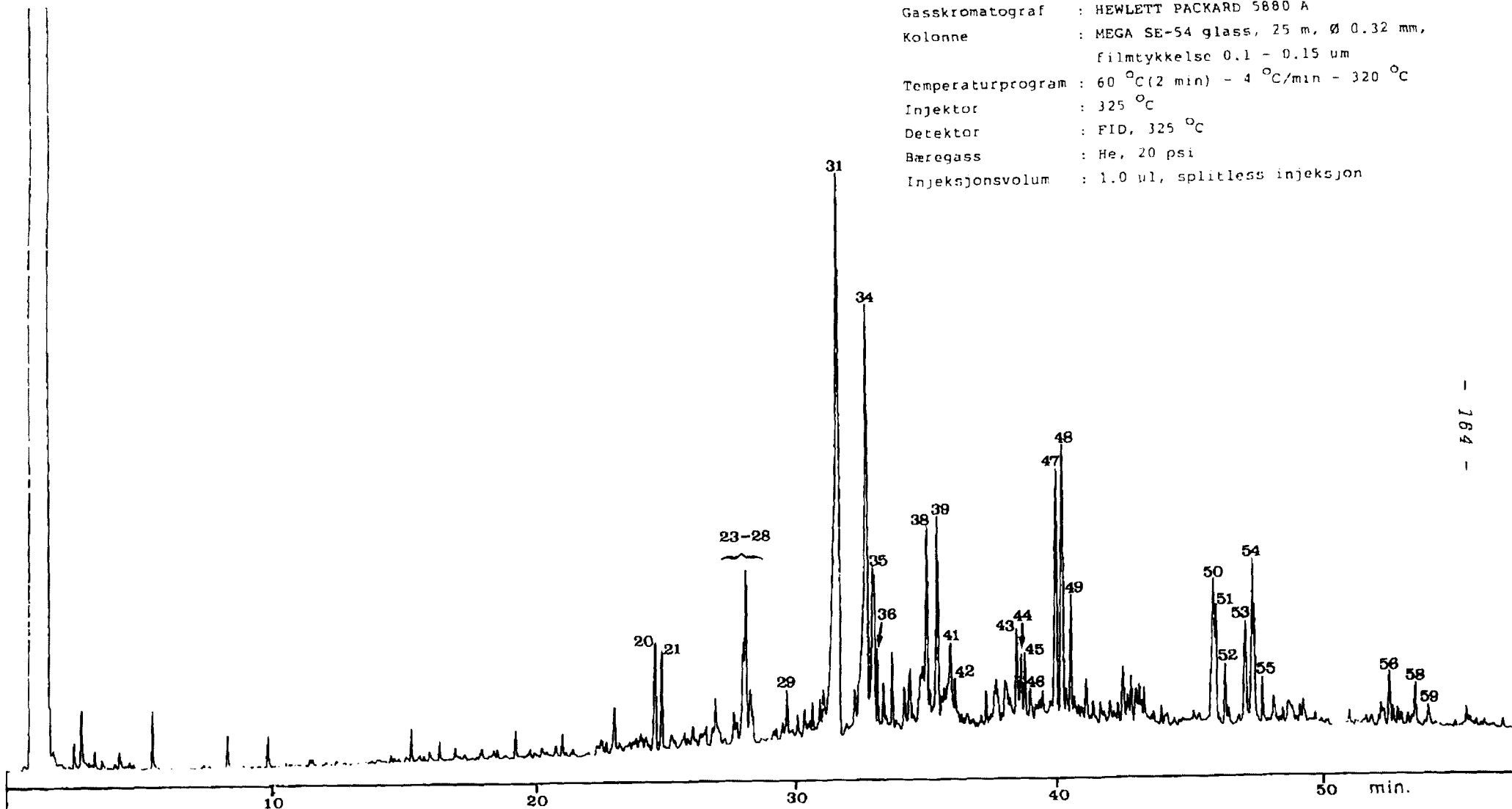
APPENDIKS III-6. GASSKROMATOGRAM AV NØYTRALE KOMPONENTER I PRØVE H-32-FD-SED(31).

Gasskromatograf : HEWLETT PACKARD 5880 A
Kolonne : MEGA SE-52 glass, 25 m, \varnothing 0.32 mm,
filmtykkelse 0.1 - 0.15 μ m
Temperaturprogram : 60 $^{\circ}$ C(2 min) - 4 $^{\circ}$ C/min - 320 $^{\circ}$ C
Injektor : 325 $^{\circ}$ C
Detektor : FID, 325 $^{\circ}$ C
Bæregass : He, 17 psi
Injeksjonsvolum : 1.0 μ l, splitless injeksjon



APPENDIKS III-7. GASSKROMATOGRAM AV NØYTRALE KOMPONENTER I PRØVE H-47-FD-SED(44).

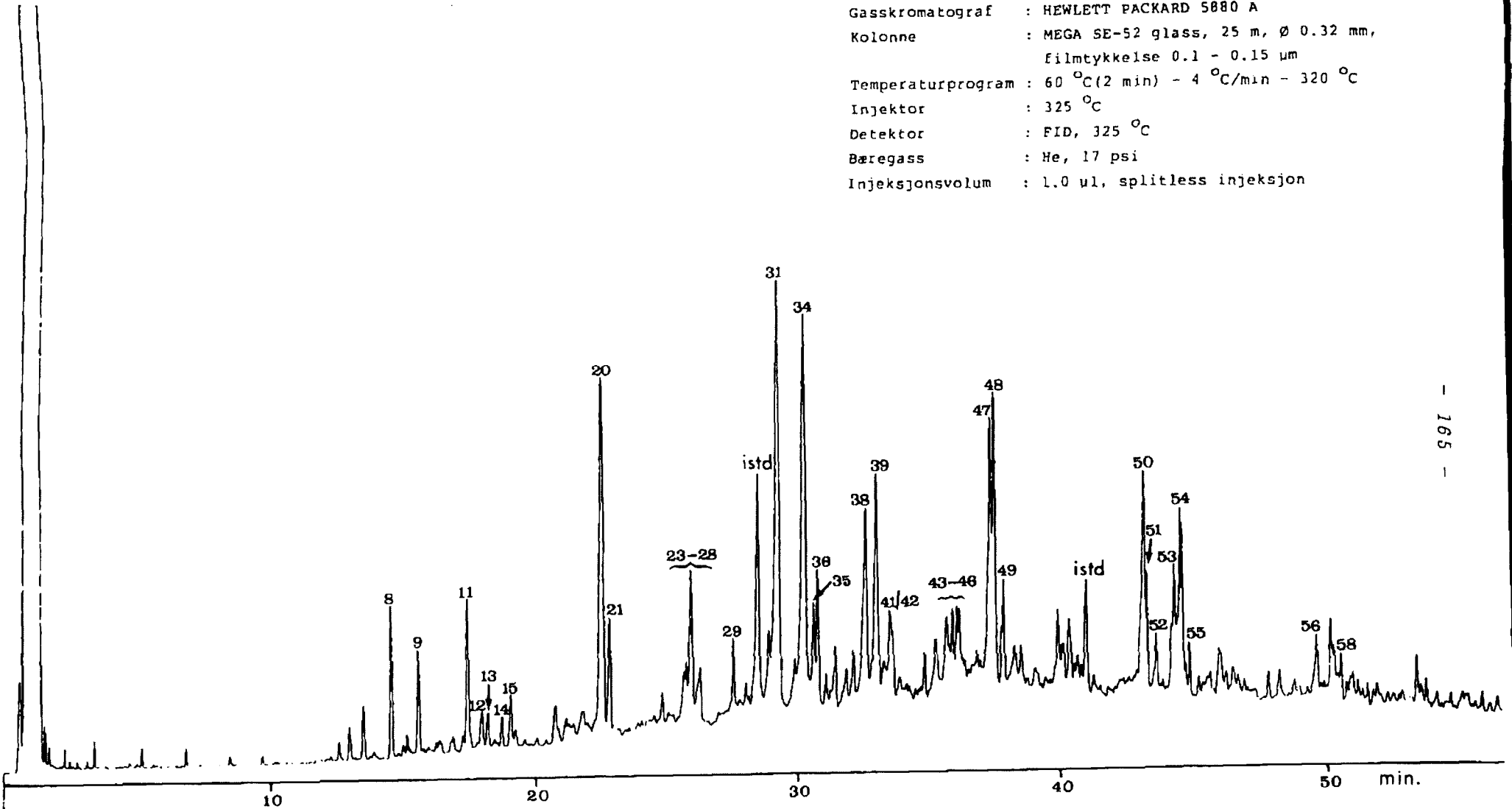
Gasskromatograf : HEWLETT PACKARD 5880 A
Kolonne : MEGA SE-54 glass, 25 m, Ø 0.32 mm,
filmtykkelse 0.1 - 0.15 µm
Temperaturprogram : 60 °C (2 min) - 4 °C/min - 320 °C
Injektor : 325 °C
Detektor : FID, 325 °C
Bæregass : He, 20 psi
Injeksjonsvolum : 1.0 µl, splitless injeksjon



- 164 -

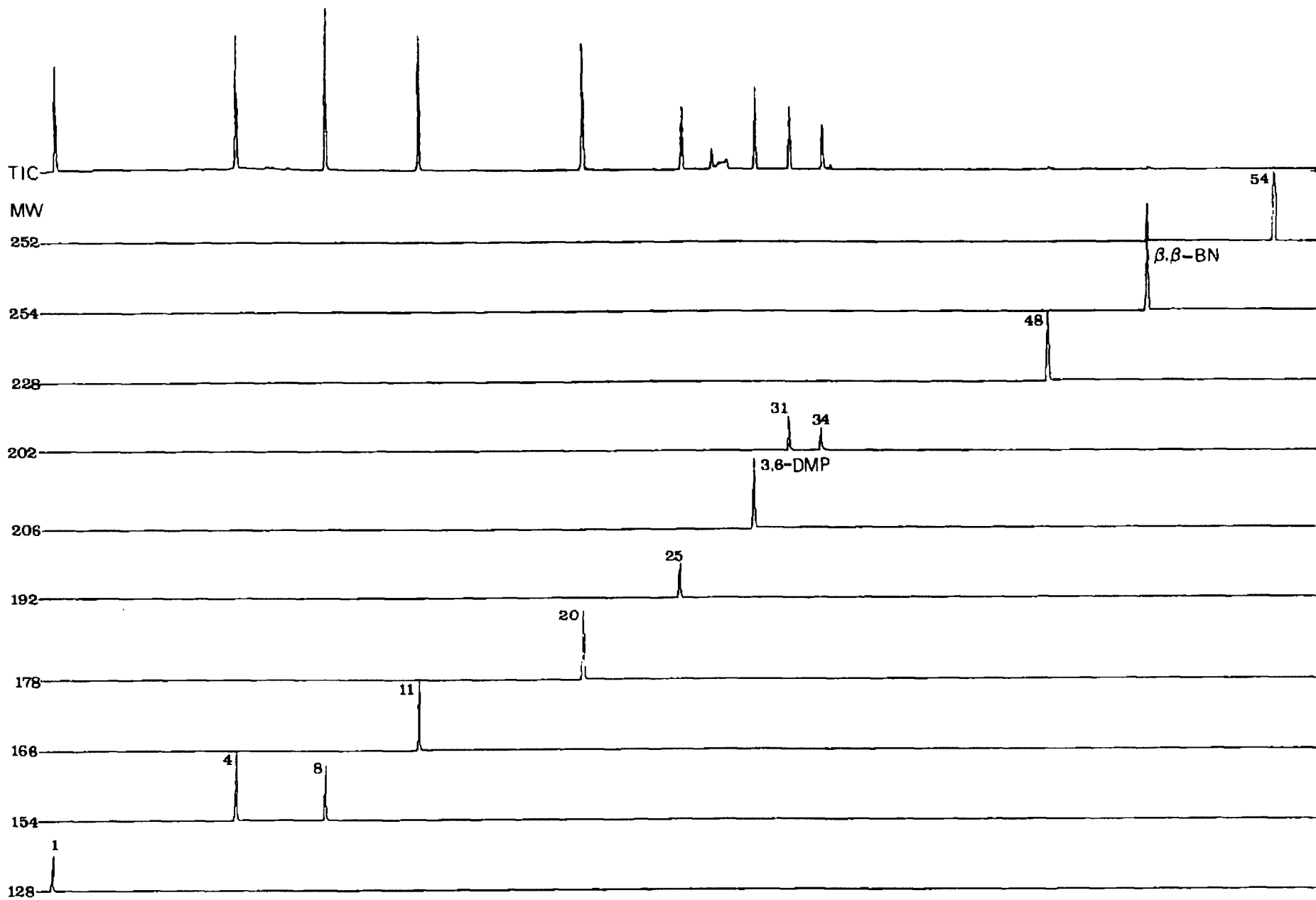
APPENDIKS III-8. GASSKROMATOGRAM AV NØYTRALE KOMPONENTER I PRØVE H-42-FD-SED(37).

Gasskromatograf : HEWLETT PACKARD 5880 A
Kolonne : MEGA SE-52 glass, 25 m, Ø 0.32 mm,
filmtykkelse 0.1 - 0.15 µm
Temperaturprogram : 60 °C(2 min) - 4 °C/min - 320 °C
Injektor : 325 °C
Detektor : FID, 325 °C
Bæregass : He, 17 psi
Injeksjonsvolum : 1.0 µl, splitless injeksjon

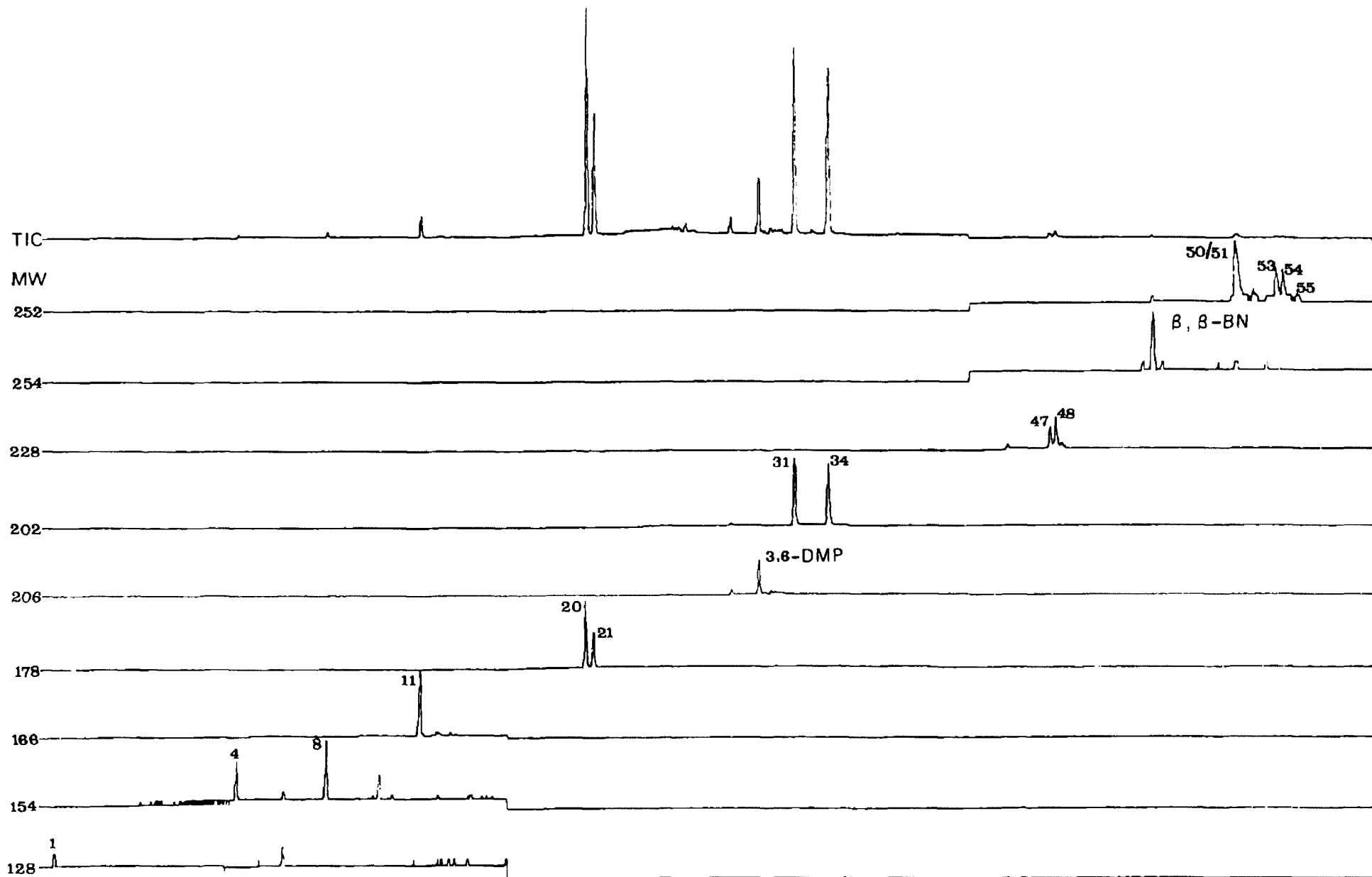


- 165 -

APPENDIKS III-9. GASSKROMATOGRAM AV NØYTRALE KOMPONENTER I PRØVE H-61-FD-SED(36).

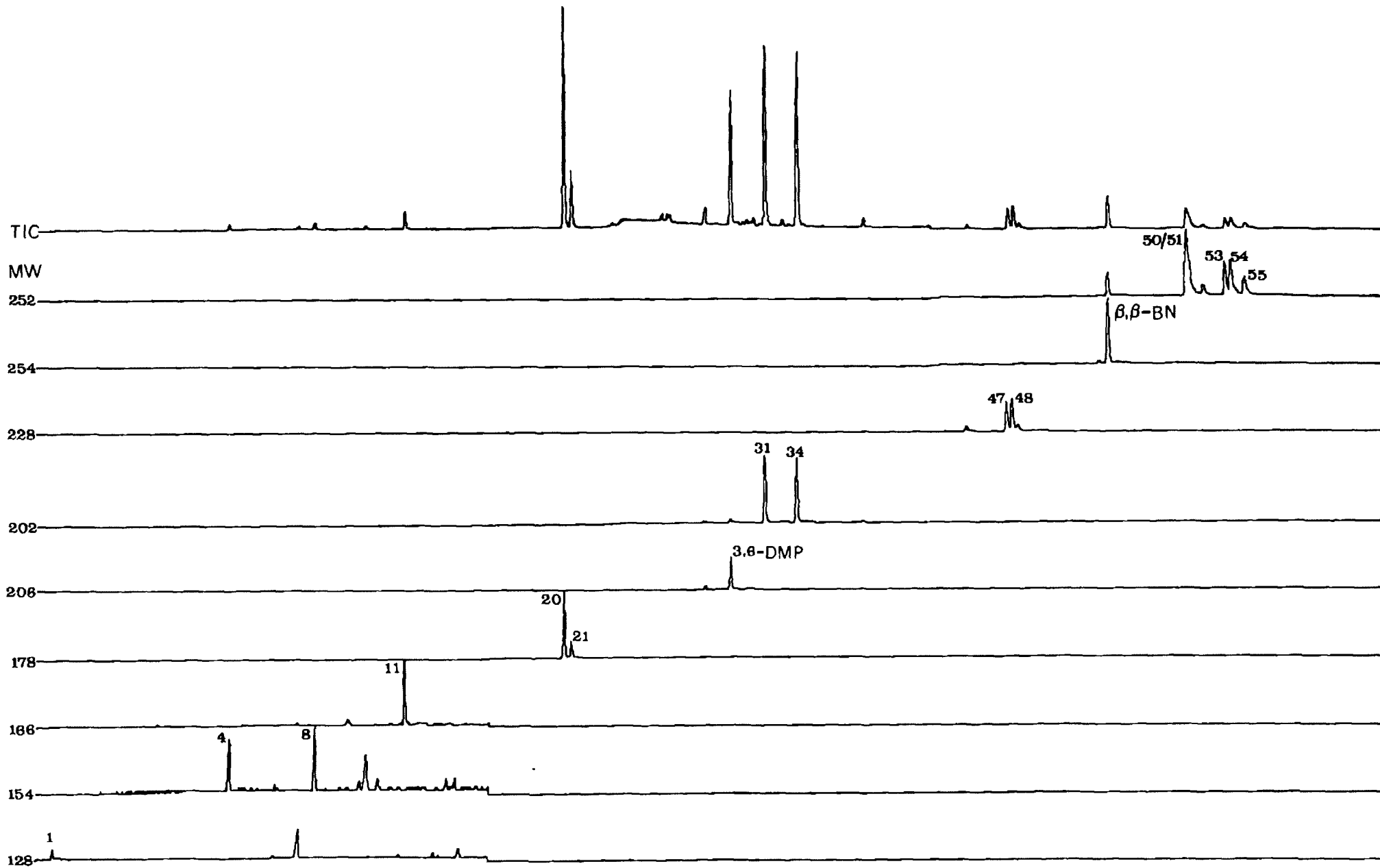


APPENDIKS IV-1. MASSEFRAGMENTOGRAM FRA SIM-ANALYSE AV PAH-STANDARD.



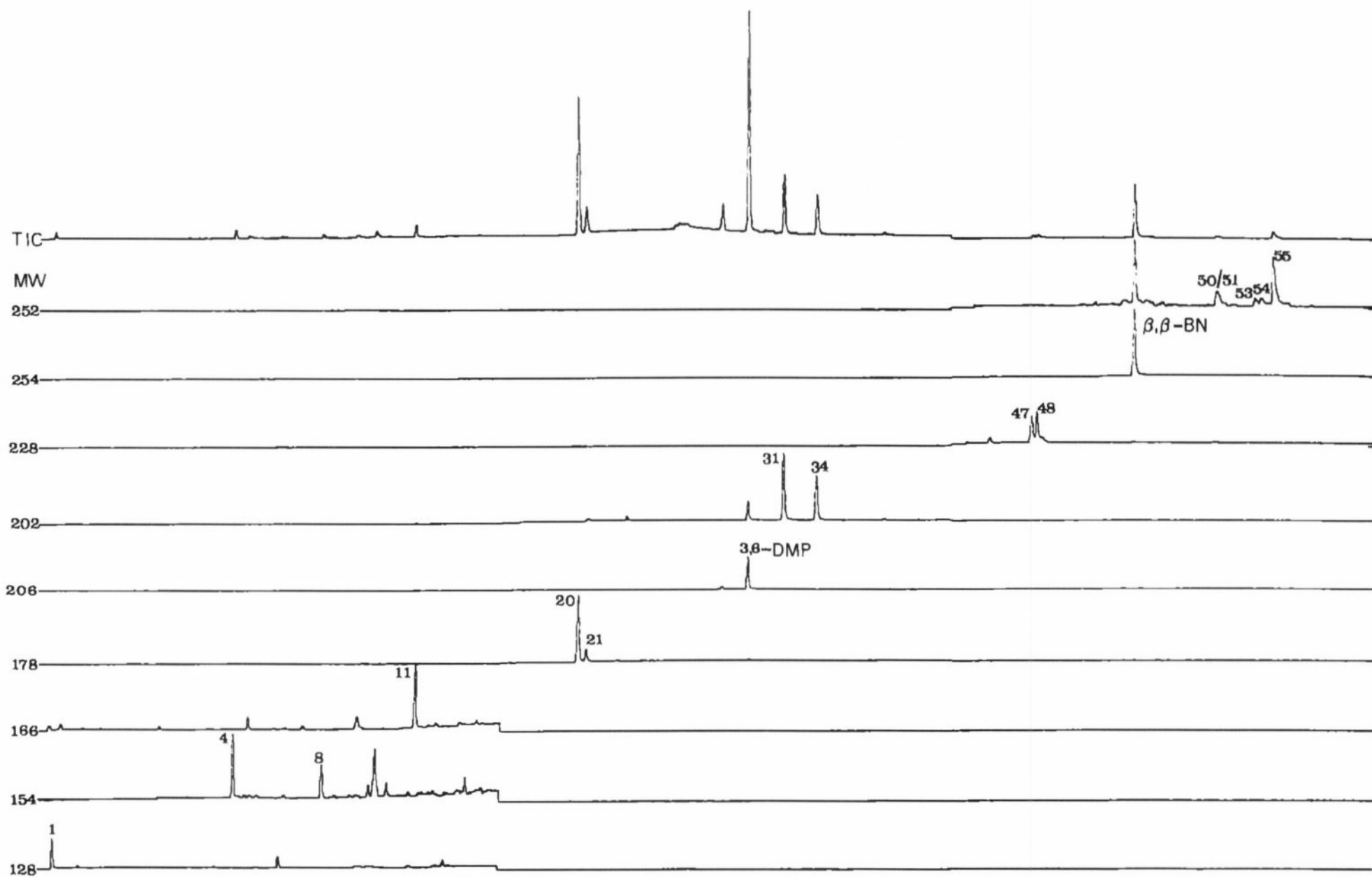
- 167 -

APPENDIKS IV-2. MASSEFRAGMENTOGRAM FRA SIM-ANALYSE AV PRØVE H-67-FD-SP(30, 10-15).



- 168 -

APPENDIKS IV-3. MASSEFRAGMENTOGRAM FRA SIM-ANALYSE AV PRØVE H-67-FD-SP(30, 15-20).



- 169 -

APPENDIKS IV-4. MASSEFRAGMENTOGRAM FRA SIM-ANALYSE AV PRØVE H-67-FD-SP(30, 20-25).