
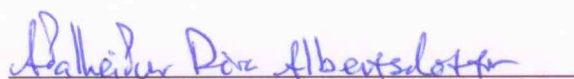


**PAH-efni (Fjölarómatísk kolvatnsefni) í kræklingi og seti frá
Hvalfirði 2013**

Rannsóknastofu í lyfja- og eiturefnafræði
31. janúar 2014


Kristín Ólafsdóttir, Ph.D., deildarstjóri


Aðalheiður Dóra Albertsdóttir, M.Sc., sérfræðingur

Inngangur:

Eftirfarandi eru niðurstöður efnagreininga á 18 PAH-efnum (fjölarómatískum kolvatnsefnum) í 16 sýnum af kræklingi og 7 sýnum af seti sem safnað var í Hvalfirði haustið 2013. Öll kræklingssýnin voru safnsýni, undirbúin og frostþurrkuð á Matis og bærust Rannsóknastofu í lyfja- og eiturefnafræði (Rle) í 15. nóvember 2013, í glerkrukkum, merkt eins og kemur fram í niðurstöðum.

Greining:**Kræklingur:**

Úrhlutun: Öll glervara var þvegin með acetón/hexan blöndu fyrir úrhlutun sýna. Heimtustöðlum (PCB-116 og PCB-198) var fyrst bætt í vefinn sem því næst var úrhluð með acetón/hexan blöndu og svo hexan/dietyleter/isoprópanól blöndu. Úrhlutuð voru u.þ.b. 1,5 g af hverju frostþurrkuðu sýni en 8 g af viðmiðunarsýnunum (ekki frostþurrkað), sem var sýni af kræklingi frá quasimeme (QPH062BT) með þekktu magni allra 18 efnanna. Úrhlutuð fita var ákveðin með vigtun eftir uppgufun leysa undir N₂ við 40°C. Fitun var síðan leyst í 1 ml af ísóoktani sem innihélt innri staðal (TCN).

Set:

Úrhlutun: Öll glervara var þvegin með acetón/hexan blöndu fyrir úrhlutun sýna. Heimtustöðlum (PCB-116 og PCB-198) var fyrst bætt í sýnin sem síðan voru sett í hljóðbað og hrist í klukkustund með acetóni. Því næst var acetón/hexan blöndu bætt á sýnin, þau aftur sett í hljóðbað og hrist í 2 klst. Úrhlutuð voru u.þ.b. 5 g af hverju sýni en 1 g af viðmiðunarsýnunum (þurrt), sem var sýni af seti frá quasimeme (QPH064MS) með þekktu magni allra 18 efnanna. Lífrænar leysar voru loks inngufaðir og leif leyst í 1 ml af ísóoktani sem innihélt innri staðal (TCN).

Hreinsun: Sýnin voru hreinsuð með KOH í etanóllausn og síðan greind í gasgreini.

Gasgreinir: Agilent 6890N (súla HP-5MS, 25 m, 0.200 mm i.d., 0.33 µm film) með massaskynjara og sjálfvirkum innsprautara (HP7673). Forritið Chemstation frá Agilent var notað við úrvinnslu gagna.

Staðlar: Til magngreiningar voru notaðir staðlar af 18 PAH-efnum þynntir í isooctani með viðbættum TCN innri staðli. Staðlar voru keyptir sem uppleyst efni frá Accustandard, USA. Fimm staðlablöndur voru útbúnar á styrkbilinu 25-2000 pg/µl og innihéldu m.a.: naftalene, acenaftylene, acenaftene, fluorene, phenantrene, antracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)antracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(a, h)anthracene, benzo(ghi)perylene, perylene og benzo(e)pyrene. Auk þess voru notaðir staðlarnir PCB-116 og PCB-198 (heimtustaðlar) og TCN (Tetrachloronaphthalene)

Heimtur: Heimtustöðlunum PCB-116 og PCB-198 var bætt í sýnin við upphaf úrhlutunar en þessi efni finnast ekki svo neinu nemi í náttúrunni. Heimtur reyndust á bilinu 94-100%.

Blanksýni: Þrjú blanksýni voru greind með kræklingssýnunum og önnur þrjú með setsýnunum á sama hátt og sýnin. Í blanki eru til staðar öll efni og áhöld sem notuð eru við greininguna og ef efnin greinast í blönkum er sá bakgrunnur dreginn frá öllum sýnum (töflur 3 og 4).

Greiningarmörk og óvissa: Greiningarmörk (LOD) eru gefin upp í töflum 2 og 3, þau voru áætluð sem þrefalt staðalfrávik þess sem greindist í blanksýnum eða herra ef bakgrunnur gaf tilefni til. Greiningarmörk efna sem ekki greindust í blanksýnum voru metin sem þreföld hávaðamörk grunnlínu, eða hærri í sumum tilfellum þar sem önnur efni trufluðu svörun á grunnlínu. Greiningarmörk í kræklingi eru sett fram sem votvigtargildi og miðað við að 1,5 g af frostþurrkuðum kræklingi með þurrvigt 20% væru greind í einu. Greiningarmörk aðferðarinnar eru við u.þ.b. 0,5-3 ng/g votvigtar fyrir einstök efni (sjá nánar í töflu 2) og óvissa magngreininga er um $\pm 20\%$. Í töflu 6 má sjá jónir sem notaðar voru til magngreiningar og staðfestingar efnanna.

Gæðapróf: Sýni af kræklingi og seti frá Quasimeme (evrópskri stofnun sem stendur fyrir samanburðarprófunum á mengunarefnum í sjávarlífverum og seti úr sjó, sjá www.quasimeme.org) með þekktu magni allra 18 efnanna voru greind með sýnunum (tafla 5).

Kvörðun GC-MS: Meðfylgjandi er síðasta kvörðunarskýrsla tækisins. Tækið er síðan kvarðað í hvert sinn sem sýni eru greind með því að greina staðlablöndur frá Accustandard (sjá að ofan) með sýnunum og áreiðanleiki úrhlutunar og efnagreininganna er staðfestur með greiningu samanburðarsýna frá Quasimeme (sjá kafla um gæðapróf og töflu 5).

Niðurstöður:

Sjá meðfylgjandi töflur, sem eru yfirlit yfir niðurstöðurnar.

Tafla 1. PAH efni í kræklingi (ng/g votvigt). Yfirlit yfir magn einstakra efna, 16 sýni.

Tafla 2. PAH efni í seti (ng/g þurrvigt).

Tafla 3. Niðurstöður þriggja blanksýna sem greind voru með kræklingi og greiningarmörk (ng/g votvigt).

Tafla 4. Niðurstöður þriggja blanksýna sem greind voru með seti og greiningarmörk (ng/g votvigt).

Tafla 5. Niðurstöður samanburðarsýna. PAH efni í kræklingi (ng/g votvigt) og seti (ng/g þurrvigt) frá Quasimeme.

Tafla 6. Massagreining, jónir notaðar við magngreiningu og staðfestingu, 1 blað.

Umræða:*Kræklingur:*

Mjög lítið af PAH efnum greindust í kræklingnum og greindist nánast sama magn í öllum sýnum (Tafla 1). Efnin perylene, sem ekki er eitt af EPA16 efnunum, phenanthrene, fluoranthen og pyrene greindust þó í öllum sýnum. Greiningamörk naftalens voru hærri en fyrir önnur efni, þar sem mikill breytileiki var á magni þess sem greindist í blanksýnum. Þá voru greiningamörk indeno(1,2,3-cd)pyrene nokkuð hærri en hinna efnanna, vegna truflunar frá óþekktu efni í sýnunum. Með samanburði við niðurstöður annarra (1,2) virðist ekki vera um mengun PAH efna að ræða í umræddum sýnum frá Hvalfirði 2013. Á ómenguðu svæði í Skotlandi (1) var heildarmagn PAH efna í kræklingi um 9 ng/g votvigt um sumar og 22 ng/g votvigt um vetur, en á Grænlandi (2) var styrkurinn um 500 ng/g þurrvigt sem ætti að samsvara um 100 ng/g votvigtar ef gert er ráð fyrir u.þ.b. 20 % þurrvigt kræklinga.

Set:

Mjög mismikið magn PAH efna reyndist í setsýnunum sjö. Þar sem nokkuð greindist í sýni: Banki, en ekkert yfir greiningarmörkum í sýni S-6, voru öll sýnin endurtekin til að ganga úr skugga um að ekki hefði orðið ruglingur, en sömu niðurstöður fengust. Mest greindist af PAH efnum í sýni S-5. Ekkert gildi í seti frá Hvalfirði 2013 fer þó yfir mörk sem kanadísk yfirvöld hafa sett um magn PAH efna í seti til verndar lífríki (3).

1. Webster L, Russell M, Walsham P, Phillips LA, Packer G, Scurfield J, Dalgarno EJ and Moffat CF (2009). An assessment of persistent organic pollutants (POPs) in wild and rope grown blue mussels (*Mytilus edulis*) from Scottish coastal waters. *J. Environm. Monit.* 11: 1169-1184.
2. Pecseli M, Pritzl G, Thomsen M, Asmund G and Christensen JT (2002). Polycyclic aromatic compounds in the Greenland environment. *Polycyclic aromatic compounds.* 22: 689-702.
3. Canadian Council of Ministers of the Environment (1999). Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.

Tafla 1. PAH efni í kræklingi frá Hvalfirði ng/g ww (votvigt)

Efni	R13-2662-1		R13-2662-2		R13-2662-3 ng/g ww			R13-2662-4		R13-2662-5		R13-2662-6		R13-2662-7		R13-2662-8	
	1 m	5 m	A	B	Meðaltal	5 m	1 m	5 m	1 m	5 m	Meðaltal	1 m	5 m	1 m	5 m	1 m	5 m
naftalene	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
acenaftylene	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
acenaftene	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
fluorene	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
phenanthrene	0,98	1,0	0,63	0,65	0,64	0,55	0,79	0,73	0,74	0,74	0,73	0,74	0,74	0,74	0,69	0,69	0,69
anthracene	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
fluoranthene	1,3	1,7	1,0	0,96	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,5	1,5	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
pyrene	2,1	2,7	1,6	1,5	1,5	1,4	1,7	2,2	1,4	1,7	2,2	1,4	1,4	1,4	1,6	1,6	1,6
benz(a)anthracene	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
chrysene	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
benzo(b)fluoranthene	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
benzo(k)fluoranthene	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
benzo(e)pyrene	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
benzo(a)pyrene	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
perylene	1,6	2,0	1,3	2,0	1,6	1,6	1,2	1,4	1,6	1,6	1,6	1,0	1,7	1,0	1,7	1,7	1,7
indeno(1,2,3-cd)pyrene	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
dibenz(a,h)anthracene	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
benzo(ghi)perylene	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
Summa 18 PAH efna*	7,9	5,4	5,0	5,2	5,6	6,1	6,3	6,2	5,9	4,4							
% burrvigt (dw)	18	18	19	18	21	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,7	1,7	1,7	1,7
% Fita	1,4	2,0	1,6	1,7	1,8									1,4	1,4	1,4	1,5

* = Lower bound, gildi < gr.m. eru sett jöfn núlli í summum

Tafla 2. PAH efni í seti frá Hvalfirði 2013 (ng/g þurrvigt).

Efni	Banki set ng/g dw	S1 ng/g dw	S2 ng/g dw	S3 ng/g dw	S4 ng/g dw	S5 ng/g dw		Meðaltal	S6 ng/g dw
						A	B		
naftalene	16,1	13,2	51,4	35,9	11,7	161	108	134	<6
acenaftylene	1,6	1,5	2,5	1,5	<1	28,8	29,0	28,9	<1
acenaftene	2,1	4,3	12,8	27,3	3,1	31,6	24,5	28,0	<1
fluorene	2,2	4,5	14,6	19,2	1,2	88,9	65,9	77,4	<1
phenanthrene	9,5	21,0	74,0	99,2	1,5	448	380	414	<1
anthracene	3,0	6,0	23,1	28,4	<1	159	122	140	<1
fluoranthene	20,5	34,6	102	143	2,1	545	513	529	<1
pyrene	21,9	34,9	102	125	2,6	509	470	490	<1
benz(a)anthracene	12,3	25,2	64,8	82,8	1,4	291	277	284	<1
chrysene	10,6	19,9	51,6	64,2	1,2	207	195	201	<1
benz(b)fluoranthene	12,5	21,2	52,2	61,0	2,0	155	151	153	<1
benz(k)fluoranthene	6,1	9,3	24,1	28,9	1,1	84,0	87,4	85,7	<1
benzo(e)pyrene	11,0	16,9	41,5	45,6	1,8	120	119	120	<1
benzo(a)pyrene	10,2	22,1	45,6	60,4	1,5	195	188	191	<1
perylene	33,0	17,7	28,7	28,1	1,7	65,4	66,0	65,7	<1
indeno(1,2,3-cd)pyrene	13,3	19,2	44,6	56,4	2,1	154	149	152	<1
dbenz(a,h)anthracene	1,9	3,2	8,3	10,6	<1	26,3	25,4	25,8	<1
benzo(ghi)perylene	16,9	24,6	54,5	65,1	2,8	160	142	151	<1
Summa 18 PAH efna*	205	299	799	983	37,7	3429	3112	3271	
% Þurrvigt	28,8	46,8	46,9	51,5	67,4			46,0	69,0

* = Lower bound, gildi < gr.m. eru sett jöfn núlli í summu

Tafla 3. PAH efni í blönkum og greiningarmörk í kræklingi (ng/g ww).

Kræklingur Efni	bl 1	bl 2	bl 3	mean	3 x stdev	10 x stdev	dw		Gr.mörk ng/g ww
	ng alls	ng alls	ng alls				m.v. 1.5 g	ww	
naftalene	105,6	99,22	96,60	100,5	13,9	46,2	9,25	1,85	<3
acenafylene	0,48	0,31	0,27	0,35	0,34	1,14	0,23	0,05	<0,5
acenaftene	0,90	0,74	0,72	0,79	0,31	1,03	0,21	0,04	<0,5
fluorene	1,38	1,33	1,05	1,25	0,53	1,76	0,35	0,07	<0,5
phenanthrene	4,29	4,47	3,77	4,17	1,08	3,61	0,72	0,14	<0,5
anthracene	0,49	0,41	0,41	0,44	0,15	0,49	0,10	0,02	<0,5
fluoranthene	0,72	0,53	0,52	0,59	0,33	1,10	0,22	0,04	<0,5
pyrene	2,82	2,23	2,15	2,40	1,10	3,66	0,73	0,15	<0,5
benz(a)anthracene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,5
chrysene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,5
benzo(b)fluoranthene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,5
benzo(k)fluoranthene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,5
benzo(e)pyrene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,5
benzo(a)pyrene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,5
perylene	0,07	0,00	0,04	0,03	0,10	0,33	0,07	0,01	<1
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<1
dibenz(a,h)anthracene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,5
benzo(ghi)perylene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	< 3

< 3 vegna óhreininda í leysum

<1 vegna nálægðar við stóran topp

<3 vegna óhreininda í sammanb. sýni

Tafla 5. PAH-efni í sammanburðarsýnum, kræklingi og seti frá Quasimeme (ng/g).

Kræklingur:	QPH062BT ng/g ww	
Efni	assigned value	við fáum
naftalene	2,41	< 3
acenaftylene	0,47	0,53
acenaftene	0,87	0,83
fluorene	1,99	2,10
phenanthrene	11,4	9,72
anthracene	1,10	1,35
fluoranthene	19,2	20,2
pyrene	17,1	16,5
benz(a)anthracene	5,06	5,38
chrysene	5,66	6,22
benzo(b)fluoranthene	5,73	5,48
benzo(k)fluoranthene	2,37	2,61
benzo(e)pyrene	7,36	7,84
benzo(a)pyrene	2,00	1,96
perylene	2,97	3,12
indeno(1,2,3-cd)pyrene	1,67	1,71
dibenz(a,h)anthracene	0,45	0,61
benzo(ghi)perylene	2,61	< 3
% Fita	2,51	2,56

Set:	QPH064MS ng/g dw	
Efni	assigned value	við fáum
naftalene	544	530
acenaftylene	48,2	46,5
acenaftene	193	190
fluorene	274	245
phenanthrene	1970	1961
anthracene	546	545
fluoranthene	2956	3061
pyrene	2547	2633
benz(a)anthracene	1278	1305
chrysene	1218	1294
benzo(b)fluoranthene	1229	1238
benzo(k)fluoranthene	565	577
benzo(e)pyrene	1036	1060
benzo(a)pyrene	1179	1166
perylene	354	375
indeno(1,2,3-cd)pyrene	790	807
dibenz(a,h)anthracene	182	189
benzo(ghi)perylene	962	989

Tafla 6. Jónir notaðar við magnákvörðun og staðfestingu við massagreiningu PAH efna.

efni	magngreiningar- jón	staðfestingar- jón
naftalene	128	102
acenaftylene	152	151
acenaftene	153	154
fluorene	166	165
phenanthrene	178	176
anthracene	178	176
fluoranthene	202	200
pyrene	202	200
benz(a)anthracene	228	226
chrysene	228	226
benzo(b)fluoranthene	252	250
benzo(k)fluoranthene	252	250
benzo(e)pyrene	252	250
benzo(a)pyrene	252	250
perylene	252	250
indeno(1,2,3-cd)pyrene	276	277
dibenz(a,h)anthracene	278	279
benzo(ghi)perylene	276	277



Kvörðun/prófun á HP/Agilent gasgreini

Gasgreinir nr.: GC-6Blað nr.: 5Týpa: 6890 N

1. Flæði-, leka- og þrýstingspróf:

Flæði (inlet vent): 20.0 ml/min Stenst Stenst ekkiþrýst. 25
total flow off
þrýstingur eftir 10 mín: 25.1 psi Stenst Stenst ekkiDags./kvittun: 8/4/13 *fr.*Dags./samþ.: 8.4.13/75

Kröfur: Mælt flæði skal vera 19 – 21 ml/min.
Þrýstingur skal haldast yfir 24 psi í a.m.k. 10 mín.

2. Prófun/kvörðun á ofnhita:

Hitastig GC: 60 °CHitastig mælir: 60.0 °CGamalt leiðréttingagildi: — °CNýtt leiðréttingagildi: — °CMælt hitastig við 45°C: 45.1 °C Stenst Stenst ekkiMælt hitastig við 200°C: 200.2 °C Stenst Stenst ekkiDags./kvittun: 9/4/13 *fr.*Dags./samþ.: 8.4.13/75

Kröfur: Hitastig GC skal víkja að hámarki 1,5°C frá mældu hitastigi við 45°C og að hámarki 3,0°C frá mældu hitastigi við 200°C.

3. Prófun á innsprautun:

Flatarmál topps: TICMeðaltal: 44230048 %RSD: 1,89 Stenst Stenst ekkiDags./kvittun: 9.4.2013/75Dags./samþ.: 9/4/13 *EVM*

Kröfur: %RSD á flatarmáli 5 innsprautana skal ekki fara yfir 2%.

09.04.2013

Kvörðunardags.:	09.04.2013 <i>175</i>			
Tæki:	GC-MSD-1/GC-6			
Stofnlausn: Brómóbenzen 2 µl í 25 ml af isóprópanóli				
Þynning: 50 µl af stofnlausn + 950 ml isóprópanól í GC-glas				
	TIC	77	156	158
1	43021074	15600900	13833640	13563161
2	43785699	15899456	14076187	13793657
3	44397275	16108282	14283763	13994283
4	44933625	16300593	14451983	14156040
5	45012569	16319984	14477537	14193720
Meðaltal	44230048	16045843	14224622	13940172
Staðalfrávik	835821.3	301393.8	271134.9	263352.2
% RSD	1.890	1.878	1.906	1.889

9.4.13/175