

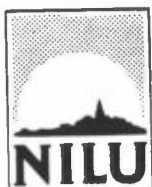
NILU OR : 77/86
REFERANSE: O-8652
DATO : OKTOBER 1986

BESTEMMELSE AV POLYKLORETE DIOKSINER
OG DIBENZOFURANER I FISKEPRØVER

M. Oehme og S. Manø

Analyseoppdrag PF6-19243.01

Norsk Hydro, Porsgrunn



Norsk institutt for luftforskning

Postboks 130 - 2001 Lillestrøm

NILU OR : 77/86
REFERANSE: O-8652
DATO : OKTOBER 1986
ISBN : 82-7247-757-86

BESTEMMELSE AV POLYKLORETE DIOKSINER
OG DIBENZOFURANER I FISKEPRØVER

M. Oehme og S. Manø

Analyseoppdrag PF6-19243.01

Norsk Hydro, Porsgrunn

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

INNHOLD

	Side
1 FORMÅL	3
2 GJENNOMFØRING AV ANALYSENE	3
3 ANALYSERESULTATER	3
4 REFERANSER	11

BESTEMMELSE AV POLYKLORETE DIOKSINER OG DIBENZOFURANER I FISKEPRØVER

1 FORMÅL

10 fiskeprøver ble undersøkt på innholdet av polyklorete dibenzo-p-dioksiner (PCDD) og dibenzofuraner (PCDF). 5 prøver ble tatt i utslippsområdet Frierfjorden og 5 i kontrollområdet Nevlunghamn. Fiskefileter fra torsk ble samlet inn og sløyet av Norsk Hydro.

2 GJENNOMFØRING AV ANALYSENE

Analysene ble utført i henhold til NILU-forskriften FOG 1/86 (1) for PCDD/PCDF i biologisk materiale. Følgende modifikasjoner ble foretatt: 50 g fiskefilet ble kuttet i små biter og blandet med 200 g vannfritt Na_2SO_4 (se forskrift). Blandingen ble homogenisert i en Braun Multiquick ZK3 kjøkkenmikser i noen minutter. Homogenisat ble dehydret av Na_2SO_4 i løpet av 10-12 timer ved romtemperatur. Prøven ble på nytt homogenisert i mikseren og ^{13}C -merkede standarder tilsatt (tilsvarende 10 ppt = 10 pg/g fisk). Prøvematerialet ble overført til toppen av den første renskolonnen. Løsningsmiddelmengden til første eluering ble forhøyet til 700 ml (solvent A). Ellers ble opparbeidelsesprosedyren som beskrevet i FOG 1/86 benyttet.

Ekstraksjonseffektiviteten av PCDD/PCDF fra prøven ble kontrollert ved hjelp av gjenvinning av de ^{13}C -merkede standarder. Analyseresultatene ble korrigert med gjenvinningsprosentene som er oppgitt i tabell 1 og 2. Det ble bare tilsatt en ^{13}C -merket standard for hver isomergruppe og alle påviste isomerer innenfor gruppen ble korrigert med samme faktor.

3 ANALYSERESULTATER

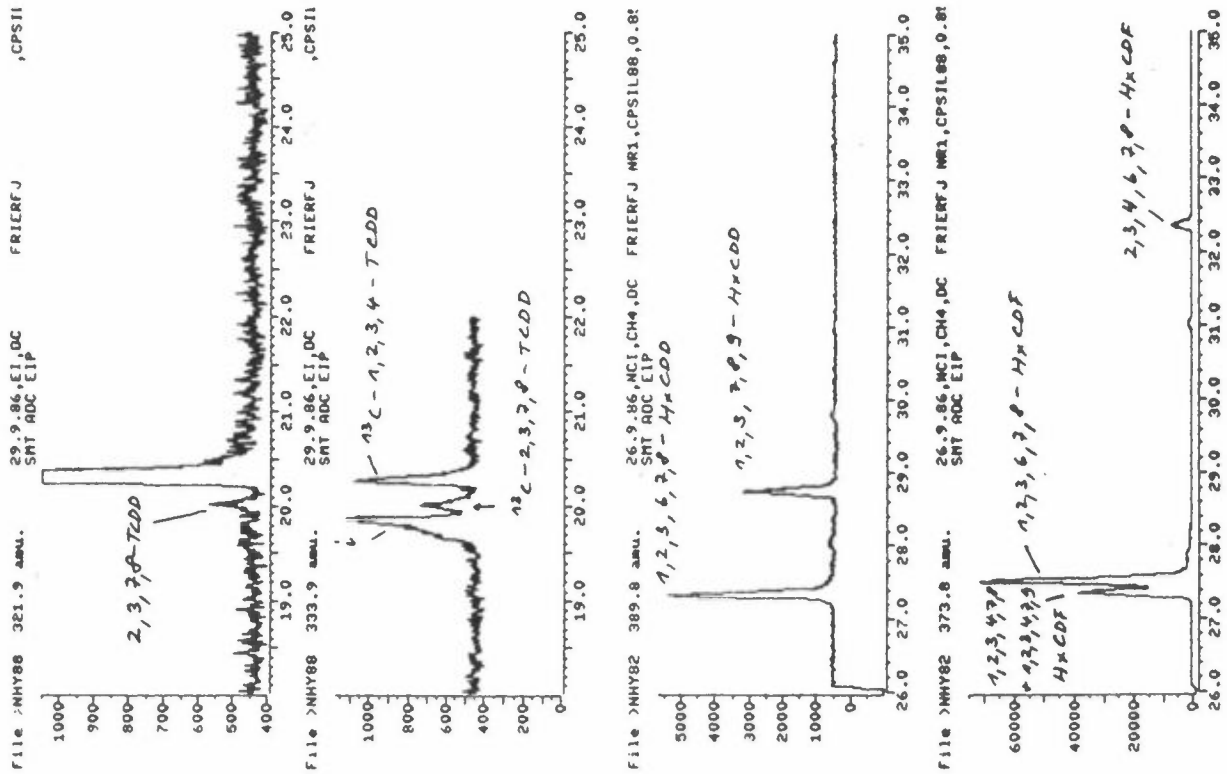
Måleverdiene og gjenvinningsfaktorene er sammenfattet i tabell 1 og 2. Resultatene tillater følgende konklusjoner:

- Gjenvinningsprosenten av de ¹³C-merkede komponenter var for de fleste isomerene rundt 70% (42-100%). Ved noen få prøver var det større avvik. Spesielle problemer skapte 1,2,3,7,8-PeCDD som ga altfor lav gjenvinning ved de aller fleste prøver. Grunnen er foreløpig ikke avklart. Generelt sett oppfattes gjenvinningstall på >40-50% som tilfredsstillende ved så lave konsentrasjoner.
- De fleste toksiske 2,3,7,8-substituerte PCDD/PCDF ble funnet. 2,3,7,8-TCDD ble påvist i bare noen få prøver. En av årsakene er at deteksjonsgrensen for denne komponenten er noe høyere enn for de andre (1 pg/g istedenfor 0.1 pg/g). 1,2,3,7,8-PeCDF ble bare påvist i spormengder. 1,2,3,7,8,9-HxCDD ble ikke kvantifisert på grunn av mangel av en pålitelig standard. Nivået er ca. 2-3 ganger lavere enn for 1,2,3,6,7,8-HxCDD. 1,2,3,4,7,8-HxCDD ble ikke påvist. Denne komponenten mangler også i noen morsmelkprøver undersøkt av Rappe (2), van der Berg (3) og Fürst (4). De hittil publiserte analyseresultater for fisk (se tabell 3) inneholder dessverre ufullstendige opplysninger over isomerfordelingen, noe som vanskeliggjør en sammenligning. Bare spor av 1,2,3,7,8-PeCDF ble funnet. Dette er i overensstemmelse med resultatene til Rappe (1), som også finner meget lave konsentrasjoner. Figur 1 viser massefragmentogrammene fra prøve F1, figur 2 gir oversikt over PCDD/PCDF funnet i morsmelk (2) og figur 3 viser isomerfordelingen i en sildeprøve fra Vestgotland (5).
- Konsentrasjonsnivået som ble funnet i prøvene fra Frierfjorden var signifikant høyere enn fra kontrollområdet (Nevlunghamn).
- Det finnes bare noen få undersøkelser av forekomst av PCDD/PCDF i fisk fra andre steder (se tabell 3), som inneholder resultater for andre 2,3,7,8-substituerte isomerer enn 2,3,7,8-TCDD. Til disse undersøkelser ble relativt fettholdige fiskearter valgt. Sammenlignet med disse resultater er nivået i de undersøkte prøvene lavt. PCDD/PCDF-innholdet i muskelkjøtt fra torsk fra andre steder er hittil ikke blitt undersøkt slik at sammenligningsgrunnlaget mangler.
- I de tidligere analyserte avløpsvannprøvene (11) var konsentrasjonen av OCDD størst mens nivået av de andre komponentene avtok med kloreringsgraden. De biologiske anrikningsfaktorer påvirkes både av fettløseligheten, metaboliseringshastigheten og opptaksmekanismen. Videre er for-

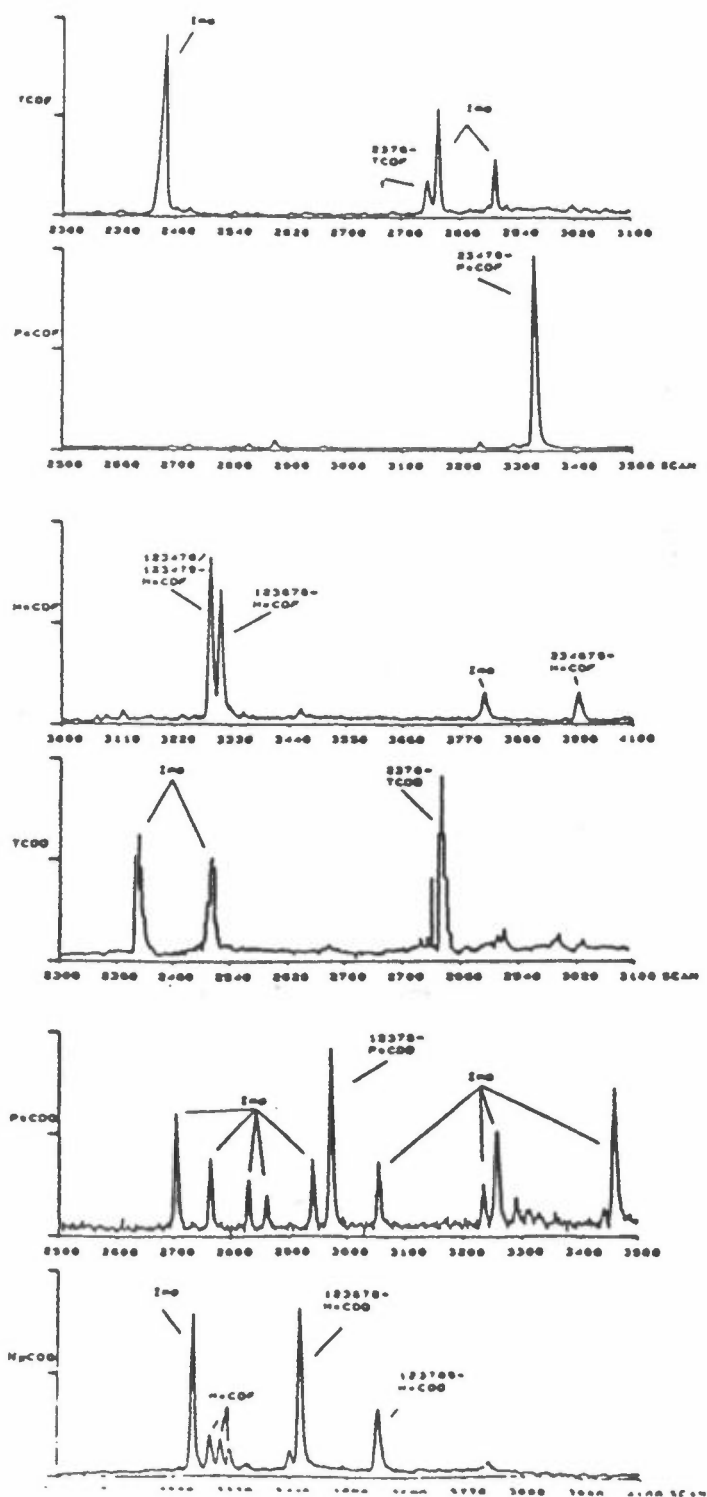
delingen mellom den partikkelbundete og frie andelen i vannprøver viktig. En tidligere undersøkelse (7) viser at den partikkelbundete andelen av OCDD i rene vannprøver er ca 6 ganger høyere enn den frie konsentrasjonen. For TCDD er forholdet ca 2:1. Partikkelbundete komponenter anses som mindre biotilgjengelig. Den biologiske oppkonsentreringsfaktoren for PCDD/PCDF var også mye lavere enn lipofilitetsparametrene skulle tilsi (oktanol/ vannfordelingsfaktor). Den foreløpige konklusjonen av undersøkelsen er at steriske effekter og den lave løseligheten i vann påvirker transportmekanismen gjennom cellmembranen under opptaket.

De undersøkte fiskeprøver inneholdt mest heksaklorforbindelser og mindre mengder av tetra-, penta-, hepta og oktaklorkomponenter. Den partikkelbundete andelen av disse forbindelser i vannprøvene ble ikke undersøkt. Det er derfor meget vanskelig å vurdere konsentrasjonsnivået av enkeltkomponentene i fiskeprøvene i forhold til vannprøvene.

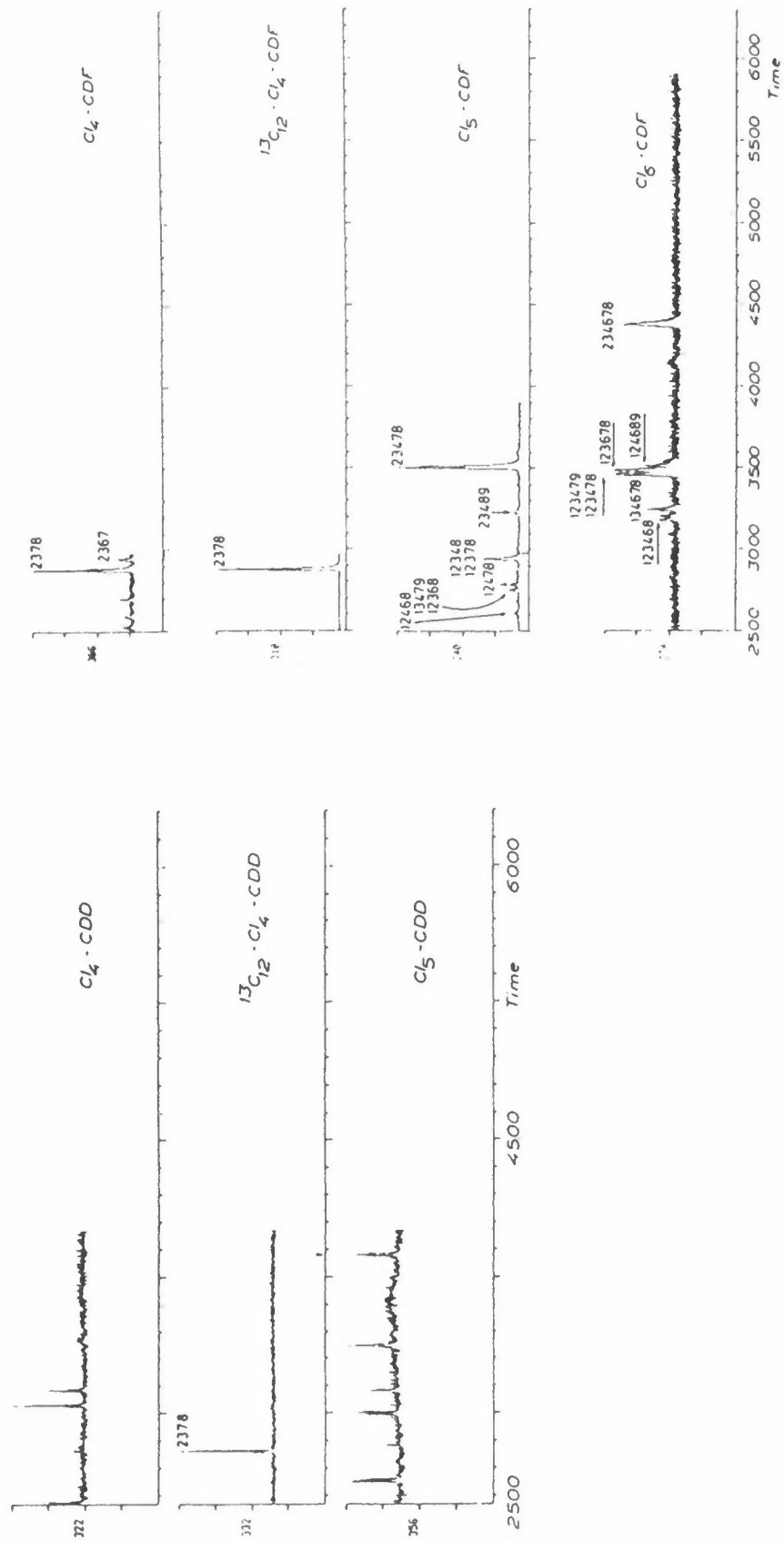
- I vannprøvene var konsentrasjonen av 1,2,3,7,8/1,2,3,4,8-PeCDF mye høyere enn for 2,3,4,7,8-PeCDF mens fiskeprøvene inneholdt utelukkende den sistnevnte komponenten. Mengden av 1,2,3,7,8-PeCDF i vannprøvene er imidlertid ukjent pga ko-eluering med 1,2,3,4,8-isomeren. Bare 1,2,3,7,8-PeCDF anrikes i fisk. Det samme gjelder for 1,2,3,4,7,8-HxCDF som ikke separeres av 1,2,3,4,7,9-HxCDF.
- 2,3,7,8-tetraklordioksinekvivalenter ble regnet ut etter metoden til Eadon (12).



Figur 1: Massefragmentogrammer for PCDD/PCDF funnet i prøve F1.



Figur 2: Massefragmentogrammer for PCDD/PCDF funnet i en svensk morsmelkprøve (8).



Figur 3: PCDD/F-CDF mønsteret i en sildeprøve fra Vestgotland (5).

Tabell 1: PCDD og PCDF-konsentrasjoner i fiskeprøver fra Frierfjorden.
Alle verdier i pg/g (=ppt), våtvekt.

Frierfjorden pg/g fisk	F1		F2		F3		F4		F5	
	pg/g	G(%)	pg/g	G(%)	pg/g	G(%)	pg/g	G(%)	pg/g	G(%)
2,3,7,8-TCDF	2.8	68	1.6	99	4.2	23	1.3	54	2.4	78
2,3,7,8-TCDD	3.5	60	spor	67	spor	118	2.9	75	spor	76
1,2,3,7,8-PeCDF	n.d.	88	n.d.	130	n.d.	29	n.d.	65	n.d.	100
2,3,4,7,8-PeCDF	17.0		1.7		2.9		1.7		2.5	
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	72	0.3	14	n.d.	4	0.3	8	0.4	13
1,2,3,4,7,8-HxCDF	48.0	42	11.5	48	9.1	26	18.5	52	9.3	75
1,2,3,6,7,8-HxCDF	101.0		15.0		14.0		38.5		9.3	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	18.0		2.5		0.9		3.2		1.1	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	13.0	66	1.4	75	1.5	28	3.8	63	1.5	90
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	12.5		4.2		1.4		6.3		4.0	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.6		0.9		spor		0.9		0.5	
OCDF	11.5		6.3		1.8		8.7		5.8	
OCDD	4.0	87	2.0	114	n.d.	87	2.3	94	1.4	100
Totalt PCDD + PCDF	238.9		47.4		35.8		88.4		38.2	
2,3,7,8-TCDD-ekv.	12.6		1.7		2.6		4.9		2.2	

n.d.: ikke påvist

G : gjenvinning ¹³C-merket standard (10 ppt)

spor: < 1 pg/g

Tabell 2: PCDD og PCDF-konsentrasjoner i fiskeprøver fra Nevlunghamn.
Alle verdier i pg/g (=ppt), våtvekt.

Nevlunghamn pg/g fisk	N1		N2		N3		N4		N5	
	pg/g	G(%)	pg/g	G(%)	pg/g	G(%)	pg/g	G(%)	pg/g	G(%)
2,3,7,8-TCDF	0.7	98	1.1	50	3.5	61	1.2	66	1.8	75
2,3,7,8-TCDD	n.d.	76	n.d.	71	n.d.	69	n.d.	81	n.d.	60
1,2,3,7,8-PeCDF	spor	127	n.d.	65	n.d.	79	n.d.	81	n.d.	108
2,3,4,7,8-PeCDF	0.2		0.3		0.2		n.d.		0.2	
1,2,3,7,8-PeCDD	n.d.	14	n.d.	8	n.d.	8	n.d.	8	n.d.	14
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.7	46	2.5	44	1.5	64	0.9	66	0.9	85
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.5		2.5		2.2		1.5		1.7	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.4		0.4		0.3		0.2		0.2	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.4	74	0.4	60	0.7	74	0.5	76	0.3	103
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.3		0.8		0.5		0.3		0.8	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.3		0.2		0.1		n.d.		0.2	
OCDF	0.8		2.4		0.7		0.7		3.0	
OCDD	1.6	105	1.4	74	1.2	78	1.2	101	1.6	124
Totalt PCDD + PCDF	6.9		12.0		10.9		6.5		10.7	
2,3,7,8-TCDD-ekv.	0.3		0.5		1.3		0.4		0.7	

n.d.: ikke påvist

G : gjenvinning ¹³C-merket standard (10 ppt)

Tabell 3: Sammenligning av PCDD/PCDF-nivået i fisk.

Prøvetakingssted og prøvetype	Konsentrasjonsnivå (pg 2,3,7,8 TCDD-ekv/g)	Litteratur
Laks, filet, Umeåelv, Sverige	84	(5,6,8)
Sild, filet, Utlängan, Sverige	4	(2,3,4)
Sild, filet, Vestgotland, Sverige	3	(4)
Torsk, lever, Travemünde, Vest-Tyskland	8	(3)
Karpe, Huronsjø, Canada	47	(5)
Torsk, Frierfjorden, Norge	4.8 (1.7-12.6)	
Torsk, Nevlunghamn, Norge	0.6 (0.3-1.3)	

4 REFERANSER

- (1) Manø, S., Mikalsen, A. og Oehme, M. (1986) Opparbeidelse av biologisk materiale for analyse av polykloreerte dibenzofuraner og dibenzo-p--dioksiner. Lillestrøm (NILU FOG 1/86).
- (2) Rappe, C. (1985) WHO Consultation on Organohalogen Compounds in Human Milk and Related Hazard, Bilthoven, The Netherlands.
- (3) van den Berg, M., van der Wielen, F.W.M., Olie, K., van Bortel, J.C. (1986) The Presence of PCDDs and PCDFs in Human Breast Milk from the Netherlands. Chemosphere, 15, 693-706.
- (4) Fürst, P., Meemken, H.-A., Groebel, W. (1986) Chemosphere (in press).
- (5) Rappe, C., Bergkvist, P.-A., Marklund, St. (1985) Analysis of Polychlorinated Dibenzofurans and Dioxins in Ecological Samples. In: Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment, Vol. II. Ed. by C. Rappe, G. Cludhary and L. Keith. Boston. Butterworths Publishers.
- (6) Nygren, M., Rappe, C., Lindström, G., Hansson, M., Bergkvist, P.-A., Marklund, S., Domellöf, L., Hardell, L. og Olsson, M. (1985) Identification of 2,3,7,8-Substituted Polychlorinated Dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) in Environmental and Human Samples. Presented at ACS National Meeting, Miami, FL, USA. April 1985. In: Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment, Vol. III. Ed. by C. Rappe, G. Cludhary and L. Keith. Lewis Publisher (in press).
- (7) Muir, D.C.G., Marshall, W.K., Webster, G.R.B. (1985) Bioconcentration of PCDDs by Fish: Effects of Molecular Structure and Water Chemistry. Chemosphere, 14, 829-833.

- (8) Rappe, C., Bergquist, P-A. og Marklund, S. (1984) Analysis of Polychlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Aquatic Samples. Presented at the Third Finnish Swedish Seminar on the Gulf of Bothnia, Pori, Finland, August 1984. Publications of the Water Institute, Helsinki, Finland (in press).
- (9) Rappe, C., Bergquist, P-A., Hanssen, M., Kjeller, L-O., Lindström, G., Marklund, S. og Nygren, M. (1984) Chemistry and Analysis of Polychlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Biological Samples. In: Banbury Report 18. Ed. by Blum, J., New York. Cold Spring Harbor Press.
- (10) Nordstrom, R.J. (1986) Environmental Levels of PCDD and PCDF: An Overview. Presented at DIOXIN 85, Bayreuth, FRG. September 1985. Chemosphere (in press).
- (11) Oehme, M. and Manø, S. (1986) Måling av polyklorerte dioksiner og dibenzofuraner i heksanekstrakter fra avløpsvannsamleprøver. Lillestrøm (NILU OR 60/86).
- (12) Eadon, G., Aldons, K. Hilker, D., O'Keefe, P. og Smith, R. (1983) Chemical Data on Air Samples from the Binghamton State Office Building. Albany, N.Y. Center for Laboratories and Research, New York State Department of Health.

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING (NILU)
 NORWEGIAN INSTITUTE FOR AIR RESEARCH
 POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM (ELVEGT. 52), NORGE

RAPPORTTYPE OPPDRAGSRAPPORT	RAPPORTNR. OR 77/86	ISBN-82-7247-757-86	
DATO Oktober 1986	ANSV. SIGN. <i>Odd E. Hegvold</i>	ANT. SIDER 11	PRIS Kr 20,-
TITTEL Bestemmelse av polyklorerte dioksiner og dibenzofuraner i fiskeprøver. Analyseoppdrag PF6-19243.01		PROSJEKTLEDER M. Oehme	
		NILU PROSJEKT NR. O-8652	
FORFATTER(E) M. Oehme og S. Manø		TILGJENGELIGHET C	
		OPPDRAGSGIVERS REF. PF6-19243.01	
OPPDRAGSGIVER (NAVN OG ADRESSE) Norsk Hydro Forskningscenteret, Porsgrunn Fabrikker, 3901 Porsgrunn			
3 STIKKORD (å maks. 20 anslag) Dioksiner Fisk Forekomst			
REFERAT (maks. 300 anslag, 7 linjer) 10 fiskeprøver fra to områder (Frierfjorden og Nevlunghavn) ble analysert på polyklorerte dioksiner og dibenzofuraner. Måleresultatene og analyseteknikken er beskrevet.			

TITLE
ABSTRACT (max. 300 characters, 7 lines) 10 fish samples from two regions (Frierfjorden and Nevlunghavn) were analysed for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. The result and the measuring technique are described.

* Kategorier: Åpen - kan bestilles fra NILU A
 Må bestilles gjennom oppdragsgiver B
 Kan ikke utleveres C