

Notis om polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i vann og sedimenter fra Heddalsvatnet.

Note on Polycyclic aromatic hydrocarbons in the water and sediments from Lake Heddalsvatnet, S. Norway

Jon Knutzen og Lasse Berglind

Jon Knutzen og Lasse Berglind er begge forskere på NIVA. Jon Knutzen er cand.real. med marinbiologi som hovedfag, fra Universitetet i Oslo, og Lasse Berglind er kjemi-ingeniør.

Summary

Analysis by glass capillary gas chromatography showed that sediment samples from the 0—10 cm layer contained high concentrations of PAH, i.e. up to 70 mg per kg dry weight in the main basin and about 385 mg/kg in the vicinity of the outfall from the treatment plant of an ferro alloy smelter. In samples representative of the main water body PAH levels were about 5—600 ng/l. Supposedly cancerogenic compounds (benzo(b)fluoranthene, benzo(j)fluoranthene, benzo(a)pyrene and dibenz(a,h)anthracene) constituted about 15 and 30 % of total PAH, respectively in the lake water and the sediments. Compared with assumed background levels from other lakes the recorded concentrations in surface sediments (0—5 cm) represent an enrichment factor of more than 2 orders of magnitude. Water concentration of PAH was 5—10 times higher than in unpolluted surface

waters. The results are briefly discussed in relation to possible hygienic and environmental consequences.

Innledning

PAH er en gruppe tjærestoffer som i hovedsak dannes ved ufullstendig forbrenning av organisk materiale. Enkelte av stoffene er kreftfremkallende; dvs. det er relativt kortlivede stoffskifteprodukter som er de egentlige cancerogener. PAH har størst interesse i forbindelse med de mulige konsekvenser for menneskers helse av forurenset arbeidsatmosfære eller generell luftforurensning. Imidlertid vil betydelige mengder PAH også tilføres vann; i vårt land særlig fra aluminiumsindustri og ferrolegeringsverk med Söderbergelektroder (Knutzen, 1978). Om forskjellige sider av PAH i det aquatiske miljø (fysisk-kjemiske egenskaper, kilder, forekomst, omdannelse, akkumulering i organismer og effekter på vannlevende plan-

ter og dyr) henvises til Neff (1979) eller kortere oversiktsarbeider (Knutzen, 1976).

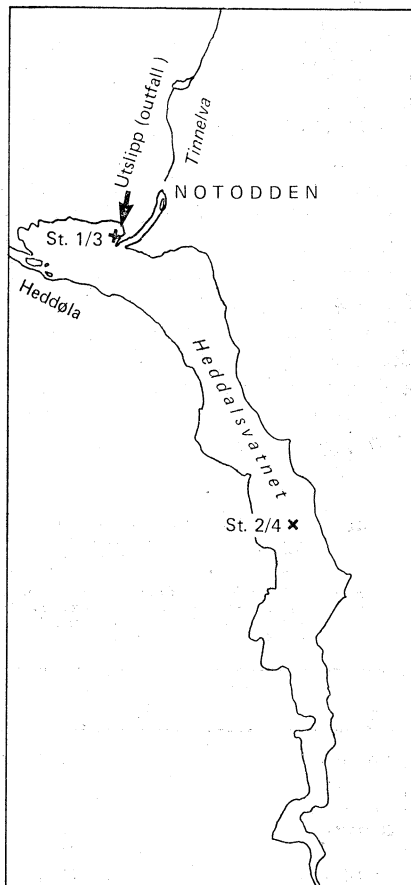
Bakgrunnen for denne orienterende undersøkelsen er spesielt at ferrolegeringsverk av omtrent tilsvarende type som det som har utslipp til Heddalsvatnet tidligere er påvist å forårsake høye PAH-konsentrasjoner i sedimentene til marine resipienter (Bjørseth & al., 1979, NIVA, 1979 a).

Heddalsvatnet er en middels næringsrik innsjø med en del tilførsel av kommunalt avløpsvann, vesentlig fra Notodden med omegn. Tilrenningen er stor, og vannet har en midlere teoretisk oppholdstid på 0.1 år. Rask gjennomstrømming og god sirkulasjon gjør at bunnvannet viser lite oksygenvinn (NIVA, 1979 b).

Materiale og metoder

Vannprøver ble samlet inn i avløpsbekken fra rensanlegg og fra innsjøens hovedbasseng (fig. 1). Prøver fra 0.5 og 10 m ble blandet til en prøve for å representere overflatelaget, og fra 20—30—40 m for å representere hypolimion. Sedimentprøver ble samlet med kjernebor med 5 cm tverrmål 20—30 m utenfor avløpsbakkens munning (7—8 m dyp) og fra 57 m dyp i hovedbassenget (fig. 1).

Prøvene er blitt analysert etter ekstraksjon med cyclohexan, rensing av ekstraktet med dimetylformamid (for vann også ved kolonnekromatografi på silicagel), separasjon ved gaskromatografi, identifikasjon ved å sammenligne toppenes retensjonstider med de for tilsvarende standarder og kvantifisering ved hjelp av indre standarder. Gaskromatografi ble utført på en Carlo Erba Fractovap Series 2150 med 50 m SE 54 glasskapillarkolonne og splitless injector. For nærmere detaljer henvises til Berglind og Gjessing (1980).



Figur 1.

Stasjoner for innsamling av vannprøver og sedimentprøver.....

Figure 1.

Localities for water and sediment samples.

Resultater og diskusjon

De funne PAH konsentrasjoner er vist i tabell 1. Bare de antatt viktigste komponenter er tatt med. I alt ble det identifisert 25—30 komponenter i de forskjellige prøvene.

Det kan uten videre konstateres at sedimentenes overflatelag er sterkt forurenset. De høye nivåene i hovedbassenget (69 mg/kg tørrvekt) dokumenterer en effektiv spredning av PAH-holdige partikler. Til sammenligning kan nevnes at det i Saudafjorden, 1,5 km utenfor et tilsvarende utslipp, ble funnet nær 100 mg/kg tørrvekt (Bjørseth & al., 1979), men i 4—7 km avstand var konsentrasjonen i

overflatesedimentet her sunket til 1—2 mg/kg. Innerst i Frierfjorden, der det også er avløp fra et ferrolegeringsverk, er det registrert konsentrasjoner i sedimentenes øvre lag på 23—47 mg/kg tørrvekt (NIVA, 1979 a). Den høye konsentrasjonen så langt fra utslippet i Heddalsvatnet tyder på at man må regne med sterkt PAH-forurensede sedimenter over hele bunnen, i hvert fall på dypere vann.

PAH-data fra innsjøsedimenter er sparsomme. Müller & al. (1977) har analysert sedimentene i Bodensjøen og funnet ca. 4—7 mg/kg av total PAH (18 komponenter) og derav 0.3—0.5 mg B(a)P i de øvre 5 cm. På basis av funn i sedimenter

Tabell 1. Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i vann og sedimenter fra Heddalsvatnet 14.8.1979. St. 1: Avløpsvann fra smelteverk. St. 2: Blandprøver fra henholdsvis 1.5 og 10 m dyp (A) og fra 20, 30 og 40 m dyp (B). St. 3: Sedimentprøver ca. 25 m utenfor avløpsbekk. St. 4: Sedimentprøver fra hovedbassenget. Antatt sterkt kreftfremkallende stoffer merket ** og *** etter NAS (1972).

Table 1. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Lake Heddalsvatnet 14.8.1979. St. 1: Effluent stream from smelter. St. 2: Mixed samples from respectively 1.5 and 10 m depth (A) and from 20, 30, and 40 m depth (B). St. 3: Sediment collected about 25 m outside effluent stream. St. 4: Sediment from main basin. Supposedly strong cancerogenic marked ** and *** after NAS (1972).

| PAH | St. | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
|--|-----|----------|-----------|-----------|-------------|------------------------------------|-----------|------------------------------------|--|
| | | ug/l | | ng/l | | 0.5 cm 5-10 cm mg/kg dry weight | | 0-5 cm 5-10 cm mg/kg dry weight | |
| Naftalen + metylnaftalener | | | 40 | 37 | | | | | |
| Fenantren | | 112 | 44 | 94 | 3.1 | 1.8 | 0.5 | 0.5 | |
| Antracen | | 17 | 5 | 16 | 1.0 | 0.7 | 0.2 | 0.2 | |
| Fluoranten | | 63 | 20 | 52 | 5.0 | 7.2 | 0.7 | 0.9 | |
| Pyren | | 49 | 20 | 53 | 8.9 | 13.1 | 0.7 | 0.8 | |
| Benz(a)antracen | | 15 | 34 | 35 | 13.2 | 17.6 | 2.0 | 0.6 | |
| Trifenylen/chrysen | | 18 | 32 | 37 | 28.1 | 34.3 | 4.8 | 1.1 | |
| Benzo(b)fluoranten ** | | 11 | 43 | 40 | 35.0 | 62.5 | 16.4 | 2.5 | |
| Benzo(j/k)fluoranten ** ¹⁾ | | 5 | 22 | 30 | 10.9 | 23.5 | 5.0 | 1.2 | |
| Benzo(e)pyren | | 6 | 72 | 39 | 28.1 | 65.8 | 10.8 | 1.7 | |
| Benzo(a)pyren *** | | 7 | 42 | 8 | 6.1 | 18.0 | 1.8 | 0.7 | |
| O-Phenylpyren | | 4 | 93 | 46 | 14.7 | 61.0 | 9.0 | 1.5 | |
| Dibenz(a,h)antracen *** | | | | 12 | 4.2 | 16.7 | 3.0 | 0.5 | |
| Benzo(g,h,i)perylen | | 3 | 52 | 47 | 13.3 | 45.5 | 8.7 | 1.8 | |
| Andre PAH | | 172 | 58 | 109 | 6.4 | 18.4 | 5.9 | 1.1 | |
| Total (antall forbindelser i parentes) | | 482 (22) | 577 (22) | 655 (24) | 178.0 (24) | 386.1 (23) | 69.5 (23) | 15.1 (20) | |
| Darav ** + *** (i parentes) | | ~ 20 (4) | ~ 96 (18) | ~ 75 (12) | ~ 51.0 (29) | 109.0 (28) | 23.7 (34) | 4.3 (28) | |

¹⁾ Bare benzo(j)fluoranten **. Ved beregning av sum cancerogene regnet 50% B(j)F.

²⁾ Only benzo(j)fluoranten **. Assumed 50% B(j)F by calculating sum cancerogens.

fra århundreskiftet antok man et tilsvarende bakgrunnsnivå på vel 0.2 mg/kg for total PAH og mindre enn 0.02 mg/kg for benzo(a)pyrene. (Dette passer forøvrig med det som har vært antydnet som bakgrunnsnivå i fjordsedimenter (Bjørseth & al., 1979). Det sees av tabell 1 at PAH-konsentrasjonen i Heddalsvatnet ligger vel 2 størrelsesordner over den antydete bakgrunnsverdi. Imidlertid må det også nevnes at det er registrert relativt høye PAH-verdier i sedimentene til innsjøer uten at bestemte punktkilder er trukket inn som forklaring. Således fant Grimmer og Böhnke (1975) 5—35 mg/kg total PAH i sedimentlag fra 1910—1970 i Grosser Plöner See, og mener at årsaken i det vesentlige er forurenset nedfall (fossilt brensel) og tilførsel fra urbaniserte og trafikkerte områder.

Det sees av tabellen at PAH-konsentrasjonen synker nedover i sedimentet på st. 4, men ikke mer enn til ca. 1/5 av nivået i laget over. Dette bekrefter at PAH-komponentene er lite nedbrytbare og relativt langlevende under de forhold som hersker i innsjøavleiringerne.

Konsentrasjonen i vannprøvene viste også en klar påvirkning, men ikke alarmerende tall. Ca. 0.5 µg/l er omtrent det samme som registrert i moderat forurensete vann typer, men 5—10 ganger høyere enn i lite påvirkede vassdrag (Berglund og Gjessing, 1980).

Undersøkelser gjort av Basu og Saxena (1978) viser forøvrig at ved fullrensing og filtrering gjennom aktivt kull er mulig å oppnå nærmest kvantitativ fjerning når PAH-konsentrasjonen i råvannet er omkring 0.5 µg/l.

Den ca. 1000 ganger høyere konsentrasjonen i avløpsvann i forhold til i hovedvannmassene gir et vitnesbyrd om at PAH i det vesentlige er knyttet til partikler

(PAH er lite løselig i vann). De relativt lave konsentrasjonene i innsjøvannet skyldes ikke bare fortykning, men også at PAH fjernes fra vannfasen ved sedimentering. Denne ser ut til å være effektiv selv om innsjøen har stor gjennomstrømming.

Andelen av kreftfremkallende stoffer var lav i stikkprøven fra avløpsvannet, derimot relativt høy i innsjøvannet og særlig i sedimentene. De antatt sterkeste cancerogene stoffene — benzo(a)pyren og di-benz(a, h)antracen — utgjorde til sammen 2% av total PAH i avløpsvannet, 3—7% i innsjøvannet og 6—9% i sedimentene. Tar man med benzofluorantener blir tendensen enda mer markert (tabell 1). Årsaken til denne forskjellen kan bl.a. være at avløpsvannet varierer i sammensetning. De kreftfremkallende forbindelser er dessuten relativt høymolekylære og dermed sannsynligvis blant de mer bestandige PAH. Ulik løselighet av de enkelte PAH-forbindelser kan også spille en rolle.

Heddalsvatnet drenerer til Nordsjø, som er drikkevannskilde. Mulige konsekvenser for drikkevannshygiene bør derfor vurderes av helsemyndighetene. Verdens Helseorganisasjon har anbefalt at konsentrasjonen av stoffene fluoranten, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)pyren, benzo(g, h, i)perlylen (= 1, 12 benzoperylen) og o-Phenylpyren (= indeno [1, 2, 3-cd] pyren) vanligvis ikke skal overstige 200 ng/l (WHO, 1971). Summen av disse forbindelsene i blandprøvene fra Heddalsvatnet var til sammenligning ca. 225—250 ng/l.

Dette er neppe alarmerende tall, bl.a. fordi man får i seg størrelsesordenen 100 ganger så mye PAH fra vanlig mat enn fra vann, selv om dette har PAH-konsentrasjoner på grensen av det anbefalte. (Kfr. Andelman og Snodgrass, 1974 og angivelser for PAH-innhold i mat hos Lo og

Sandi (1978)). Som nevnt vil også PAH-konsentrasjonen reduseres betydelig ved fullrensing.

Foreløpig er det ikke påvist noen epidemiologisk sammenheng mellom kreft- hyppighet og PAH i næringsmidler (Lo og Sandi, 1978). Spørsmålet om man kan operere med sikre grenser for kreftfremkallende stoffer er likevel sterkt omstridt (Maugh, 1978). På denne bakgrunn fortjener også PAH-belastning i nedbørfelter til drikkevannskilder oppmerksomhet. Således bør det vurderes om ikke PAH-forekomsten i Heddalsvatnet og Norsjø skulle undersøkes grundigere. De her refererte stikkprøveresultater gir bare et øyeblikksbilde. Forholdene under sirkulasjon i Heddalsvatnet (teoretisk størst på virkning fra sedimentene) vil f.eks. kunne si mer om påvirkningen på nedenforliggende vannforekomster.

Det er lite sannsynlig at refererte konsentrasjoner av PAH i innsjøvann kan virke hemmende på planter og dyr (Kfr. Neff, 1979, Knutzen, 1978). Avløpsvannet har derimot konsentrasjoner av enkeltstoffer som nærmer seg eller overskrider observerte giftighetsterskler. Foreløpig er subletale effekter av PAH-holdig vann bare undersøkt i begrenset grad. Problemet er imidlertid mest akutt i fjorder, der man har en rekke smelteverksutslipp (Knutzen, 1978, 1980).

Blant organismene i Heddalsvatnet vil samfunnene på bunnen være mest utsatt pga. sedimentets høye PAH-innhold. Avhengig av leveviset vil ulike dyr eksponeres noe forskjellig.

Detritusetere i bløtbunn vil f.eks. eksponeres for PAH både via føden og på kroppsoverflaten.

Det fremgår av det ovennevnte at PAH-forurensningen i Heddalsvatnet har såvel forvaltningsmessig som faglig interesse. Problemet bør derfor følges opp med henblikk på flere aspekter:

- Mulige hygieniske konsekvenser
- Kartlegging av PAH i innsjøavsetningene, arealmessig og vertikalt, i Heddalsvatnet samt nedenforliggende innsjøer.
- Registrering av PAH i vannmassene til ulike årstider og spesielt under sirkulasjonsperiodene.
- Undersøkelse av PAH-konsentrasjoner i planter og dyr med ulike levevis, bl.a. fisk.
- Studium av mulige negative effekter på aquatiske organismsamfunn, spesielt bunnfauna.
- Overvåking av PAH's nedbrytning ved jevnlig gjentatte analyser av sedimentene.
- Kvantifisering av PAH-belastningen ved hyppigere målinger enn hittil av smelteverksutslippets sammensetning under ulike produksjonsforhold.

TAKK rettes til cand.real Dag Berge for innsamling av prøvene.

LITTERATUR

- Andelman, J. B og Snodgrass, J. E., 1974.* Incidence and significance of polynuclear aromatic hydrocarbons in the water environment. CRC. Critical Reviews in Environmental Control. 4 (1): 69—83.
- Basu, D. K. og Saxena, J., 1978.* Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Selected U.S. Drinking Waters and Their Raw Water Sources. Env. Sci. Technol. 12 (7): 795—798.
- Berglind, L. og Gjessing, E., 1980.* Utpøving av analysemetoder for PAH og kartlegging av PAH-tilførsler til norske vannforekomster. NIVA-rapport A3-25, 27.3. 1980. 48 s.
- Bjørseth, A., Knutzen, J. og Skei, J., 1979.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels from Saudafjord, W. Norway, by glass capillary gas chromatography. Sci. Total Envir. 13: 71—86.
- Grimmer, G. og Böhnke, H., 1975.* Profile Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Metal Content in Sediment Layers of a Lake. Cancer letters 1 (1975): 75—84.
- Knutzen, J., 1976.* Polysykliske aromatiske hydrokarboner — forekomst og effekter i miljøet. S. 401—417 i 12. Nordiska Symposiet om Vattenforskning, Visby 11.—13. Mai. NORDFORSK, Miljövärdsssekretariatet. Publ. 1976: 2.
- Knutzen, J., 1978.* Utslipp av PAH fra elektrokjemisk industri. Akkumulering og effekter i det marine miljø. Kjemi 1 (1978): 42—43.
- Knutzen, J., 1980.* Effekter av fluorid og polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) fra et aluminiumsverk med sjøvannsvasking av røykgasser. S. 69—76 i K. Pedersen (red.): Norsk Institutt for vannforskning. Årbok 1979. Oslo 1980. 109 s.
- Lo, M.-T. og Sandi, E., 1978.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (polynuclears) in foods. Residue Reviews 69: 35—86.
- Maugh, T. H. II, 1978.* Chemical Carcinogens: How Dangerous Are Low Doses? Science 202: 37—41.
- Müller, G., Grimmer, G. og Böhnke, H., 1977.* Sedimentary Records of Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lake Constance. Naturwissenschaften 64: 427—431.
- NAS (National Academy of Science), 1972.* Particulate Polycyclic Organic Matters. NAS, Washington D.C. 361 p.
- Neff, J. M., 1979.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Applied Science Publishers Ltd. Barking, Essex. 262 s.
- NIVA, 1979 a.* 0-70111. Resipientundersøkelse av nedre Skienselva, Frierfjorden og tiliggende fjordområder. Rapp. nr. 8. Sluttrapport. 2.9. 1979. 253 s. (Saksbeh.: J. Molvær).
- NIVA, 1979 b.* 0-70112. Telemarksvassdraget. Hovedrapport for undersøkelsene i perioden 1975—1979. 15.8. 1979. 82 s. (Forf.: S. Rognerud, D. Berge, M. Johannesen).
- WHO, 1971.* International Standards for Drinking-Water. 3. utg. Geneve, 70 s.