

# Redusert analytisk tilgjengelighet for PCB i humusfarget vann

Av Egil T. Gjessing, Christine Steiro, Georg Becher og Alfred Christy

Egil Gjessing er gjesteforsker ved Kjemisk Institutt, UiO  
Christine Steiro er ansatt ved GE Healthcare; Lindesnes Fabrikker  
Georg Becher er forskningssjef ved Nasjonalt folkehelseinstitutt og professor ved Kjemisk Institutt, UiO  
Alfred Christy er professor ved Høgskolen i Agder

## Sammendrag

Det er generelt akseptert at naturlig organisk materiale, som er karakterisert ved den gulbrune fargen i vann, er blitt mer og mer forurenset av uorganiske og organiske mikroforurensninger, som f.eks. PCB (Polyklorerte bifenyler). På grunn av NOM's komplekserende egenskaper med hensyn til forurensninger, vil derved mikroforurensninger med lav vannløselighet, få øket mobilitet i jord og vann. En standard blanding av åtte ulike PCBer, med klorinnhold fra tri-klor til hepta-klor, ble tilsatt vandige løsninger av 10 ulike NOM isolater med tilnærmet samme karbonskonsentrasjon. Etter en kontakttid på 3 døgn, ble standard analysemetode for bestemmelse av PCB i vann benyttet for å estimere gjenfinningsgraden. Resultatene viser at den analytiske tilgjengelighet av de tilsatte

PCBer blir redusert i NOM-holdig vann, sammenlignet med destillert vann. Det analytiske tap øker med innholdet av klor i PCBen. Gjennomsnittelige analytiske tap var, fra 3 % per mg C for tri-klor til 9 % per mg C for hepta-klor. Resultatene viser også at den analytiske tilgjengelighet av PCB i stor grad varierer med NOM's opprinnelse og kvalitet. Eksempelvis tyder resultatene på at det analytiske tapet av PCB øker med den lokale årsnedbøren.

Artikkelen er basert på et cand. scient arbeide utført av Christine Steiro ved Høgskolen Agder, i regi av Kjemisk Institutt, UiO

## Innledning

Naturlig organisk material (NOM) finnes i alt ferskvann og har betydning for alle kjemiske og alle biologiske prosesser i vann. NOM spiller derved

en betydelig rolle i alle hydro-økologiske prosesser. I akvatiske systemer vil NOM kunne binde til seg både uorganiske og organiske mikrønæringsstoffer og lite vannløselige mikroforurensninger. Denne "oppbinding" av mikroforurensninger, vil også kunne resultere i at disse får en øket spredning i miljøet og dessuten blir mindre biotilgjengelige.

Carlberg og medarbeidere, viste i 1986, at NOM reduserte biokonsentrasjonsfaktoren (BCF) for flere forskjellige klorerte mikroforurensninger i forhold til opptak i atlantisk laks (Carlberg et al 1986).

Polyklorete bifenyler (PCB) er en gruppe av organiske mikroforurensninger som er giftige. De er fettløselige og har et høyt biokonsentreringspotensiale. PCB har karsinogene egenskaper og en langtids eksponering kan resultere i leverskader, angrep på nervesystemet og kan ha negativ virkning på immunsystemet.

PCB ble første gang syntetisert i 1877. I løpet av de siste 75 år har disse ca. 130 forskjellige PCB konjugerte (forskjellig antall Cl atomer og innbyrdes plassering av Cl i molekylet), blitt brukt i utstrakt grad. Særlig ble PCB brukt i transformatorer og i kondensatorer, som isolasjonsmateriale. Etter at den industrielle produksjon av PCB startet i begynnelsen av 20-årene, er det anslått at utslippene til miljøet har vært omkring 400.000 tonn. 95 % av dette er antatt akkumulert i hav- og i innsjø- sedimenter. (Knutzen 1995).

Allerede i 1981 ble det vist at analytisk tilgjengelig hexaklorbenzen (HCB) ble vesentlig redusert ved

bestemmelse i NOM- holdig vann (Gjessing and Berglund 1981). Det ble konkludert med at de mest brukte analyse metoder for bestemmelse av organiske mikroforurensninger i vann underestimerte de reelle konsentrasjoner.

Hensikten med dette arbeidet har vært å undersøke hvordan NOM fra forskjellige lokaliteter kan påvirke den analytiske tilgjengelighet for PCB, ved bruk av standard væskevæske ekstraksjons metode.

## **Materialer og metoder**

### Naturlig organisk materiale

Studiene er basert på 10 ulike norske overflatevannsprøver, hvor NOM er isolert ved hjelp av omvendt osmose (RO).

### *Isolering*

1-3 m<sup>3</sup> av vannprøven ble, etter at alle frie kationer var erstattet med Na (etter at vannet hadde passert en Nаметtet kationsbytter) presset gjennom et membransystem med pore åpning på 150 Å. Rejektet fra membranfiltreringen resulterte i et NOM konsentrat på 20 – 30 liter som ble konsentrert videre til 3-5 liter ved lavtemperatur /-lavt-trykk inndampning. Denne inndampningsresten ble til slutt, etter en filtrering (0,45µm), frysetørket til et pulvermateriale.

Prøvene er godt karakterisert gjennom et omfattende internasjonalt samarbeide. Resultatene er bl.a. publisert i et spesialnummer av tidsskriftet: Environmental International; Special Issue Vol. 25; No. 2/3 1999.

### *De ti vannkildene*

(1) *Trehjørningen*. Dette er den øverste innsjø i Trehjøringsvassdraget i Bærum. Vannet har en farge på ca. 35 mg Pt/L. Prøven er tatt fra utløpet av Trehjørningen.

(2) *Hellerudmyra (mai)*. Dette er fra et nesten gjengrodd myrtjern som ligger i Trehjøringsvassdragets nedbørfelt. Hellerudmyra har i utstrakt grad vært benyttet som både nasjonal og internasjonal referansevannkilde siden 1962. (Hellerudmyra er bl.a. basis for International Humic Substance Society (IHSS) Nordic Fulvic and Humic Acid).

NOM fra denne vannkilden oppfattes som "ung", i betydningen av at dette er organisk materiale som relativt nylig er ekstrahert ut fra jorden til vannfasen.

(3) *Aurevann*. Dette er nederste innsjøen i Trehjøringsvassdraget og utnyttes fortsatt som drikkevannskilde for Bærum kommune. Prøven er tatt fra rå-vannsinntaket (13-15 meters dyp i innsjøen). Alle aktiviteter i området er begrenset til skogsdrift og beite

(4) *Maridalsvann* er en stor innsjø (4 km<sup>2</sup>) og er Oslo bys hoveddrikkevannskilde. Prøven er tatt av fra vannverkets rå-vann som har sitt inntak på ca. 30 meters dyp i innsjøen. Nedbørfeltet for Maridalsvann omfatter flere innsjøer og er totalt på 252 km<sup>2</sup>. Dette er et komplekst sammensatt nedbørfelt og pga størrelsen, vil NOM-en være relativt "gammel" og delvis "degradert".

(5) *Birkenes*. Denne prøven er fra et relativt lite nedbørfelt (0,41 km<sup>2</sup>) som ligger nær kysten, i et av de mest sur-

nedbør-utsatte områder i Syd-Norge. Birkenes stasjonen ble opprettet i forbindelse med SNSF-prosjektet ("Sur Nedbørs virkning på Skog og Fisk") i 1972 (Wright and Gjessing 1976).

(6) *Humex B* er referansehalvdelen av den avdelte innsjøen: Skjervatjern ("Humex-lake") i Sydvest Norge (nær Førde). Årlig nedbør i dette området er 2000- 3000 mm (Gjessing 1994).

(7) *Gjerstad (kalket)*. Dette er et skogsområde på Sørlandet som ble forsøkskalket med 300 tonn Dolomitt {[CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] per km<sup>2</sup>} i 1994, ca. 2 år før vannprøven ble tatt (Gadmar et al. in prep.)

(8) *Gjerstad (ukalket)*. Denne prøven er referansenedbørfeltet som ligger nær det kalkede feltet (Gadmar et al. in prep.)

Området er representativt for forsøkte områder og kan ble sammenlignet med (5) Birkenes.

(9) *Hellerudmyra (Oktober)*. Dette er fra det samme feltet som prøve 2. Prøven er, imidlertid, tatt i oktober (1996). Disse to prøvene ble tatt for å undersøke eventuelle sesongmessige forskjeller i et forholdsvis lite nedbørfelt.

(10) *Vallsjøen*. Dette er rå-vannskilden for Sør-Odal Vannverk som også er kilden for Nordisk Referanse NOM (som er tilgjengelig fra IHSS (Humic Substances Society: [www.ihss.gatech.edu](http://www.ihss.gatech.edu)).

I tabell 1 er gitt noen nøkkeltall vedr. prøver og prøvelokaliteter.

	Prove <sup>c)</sup>		volum m <sup>3</sup> x 10 <sup>6</sup>	<sup>a)</sup> opp holdstid (måned)	nedbør mm/år	stor. <sup>b)</sup> km <sup>2</sup>	farge mgPt/L	UV-abs A <sub>254</sub> 1 cm	DOC mgC/L	kond mS/m	sUVa A <sub>254</sub> /mgC/L x 10 <sup>2</sup>
1.TRE	Trehøringen	innsjø	3,4	9,4	760	6	31	0,200	6,1	2,2	3,3
2.HEM	Hellerudmyra	tjern	0,002 <sup>1)</sup>	0,3	760	0,08	39	0,200	5,0	0,6	4,0
3.AUR	Aurevann	innsjø	2,4	24	760	16	37	0,200	6,1	2,3	3,3
4.MAR	Mari dalsvann	innsjø	70	21	760	252	28	0,200	7,1	4,9	2,8
5.BIR	Birkenes	bekk	n.a.	n.a.	1430	0,41	30	0,200	6,2	4,2	3,2
6.HUM	Humwx B	innsjø	0,058	4,5	2200	0,06	43	0,200	5,4	1,1	3,7
7.GJL	Gjerstadlimed	bekk	n.a.	n.a.	1290	0,84	36	0,200	5,7	2,1	3,5
8.GJU	Gjerstadunlimed	bekk	n.a.	n.a.	1290	0,41	37	0,200	5,0	1,7	3,3
9.HEO	Hellerudmyra (okt.)	tjern	0,002 <sup>1)</sup>	0,3	760	0,08	34	0,200	5,7	0,9	3,5
10.NOR	Vallsjøen (okt.)	innsjø	2,1 <sup>1)</sup>	10 <sup>1)</sup>	625 <sup>1)</sup>	6 <sup>1)</sup>	38	0,200	6,0	1,2	3,3

<sup>a)</sup> Teoretisk oppholdstid; <sup>b)</sup> Catchment; <sup>c)</sup> Tid for prøvetaking Mai 1996 [urtatt 9. HEO: (okt.-96) og 10. NOR: (okt.-97)]

<sup>1)</sup> estimat

Tabell 1. Noen kjemiske og fysiske parametere for vandige løsninger av 10 ulike NOM isolater. Dataene er transformert slik at konsentrasjonene refererer seg til løsninger med  $Ab_{254nm(1cm)} = 0,200$ . RO (Reverse Osmosis)-isolatene ble løst i destillert vann slik at løsningene etter filtrering (0,45µm) hadde  $Ab_{254nm(1cm)} = 0,200$

### PCB-ene

Forsøkene ble basert på "Even Dutch PCB- indicators": PCB-ene : CB-28,

52, 101, 118, 138, 153, 180) og den ikke-ortho substituerte co-planare CB-77. Disse er vist i tabell 2

Cl-innhold	vannløselig mg/L	IUPAC-navn	IUPAC-nr	MW
TriCB	0,65	2,4,4'-triklor biphenyl	CB28	257,55
TetraCB	0,26	2,2,5,5'-tetraklor biphenyl	CB52	291,99
TetraCB	0,26	3,3',4,4'-tetra klor biphenyl	CB77	291,99
PentaCB	0,099	2,2'',4,4,5,5'-penta klor biphenyl	CB101	326,44
PentaCB <sup>a)</sup>	0,099	2,2',4,6,6'-penta klor biphenyl <sup>a)</sup>	CB104	326,44
PentaCB	0,099	2,3',4,4',4-penta klor biphenyl	CB118	326,44
HexaCB	0,038	2,2',3,4,4',4'-hexa klor biphenyl	CB138	360,44
HexaCB	0,038	2,2',4,4',5,5'-hexa klor biphenyl	CB153	360,44
HeptaCB	0,014	2,2',3,4,4',5,5'-hepta klor biphenyl	CB180	395,33

<sup>a)</sup> gjenvinningsstandard.

Tabell 2. Liste over de PCB-ene som er brukt i forsøkene. CB 104 ble brukt som "gjenfinningsstandard"

### Eksperimentelt

En liter av vannprøven, som inneholder NOM, ble tilsatt PCB-mixen slik at sluttkonsentrasjon ble

10µg/L av hver av PCB-ene. Prøvene ble lagret i mørke ved +4°C i 3 dager før ekstraksjon med 50 mL cyclohexan.

### Identifikasjon

Oppholdstiden for de ulike 9 PCB-ene i GC- kolonnen ble identifisert ved å injisere dem en for en (50 ng PCB/mL) og notere oppholdstiden i kolonnen.

### Kvantifisering

Den kvantitative bestemmelse ble utført ved å anvende CB 104 som gjenfinningsstandard. Denne ble introdusert etter ekstraksjonen og renseprosessen. De ulike PCB-ene hadde forskjellig responstid i forhold til gjenfinningsstandard. For å bestemme den aktuelle konsentra-

sjonen, var det nødvendig med en såkalt responsfaktor. Responsfaktoren [Rf] ble bestemt eksperimentelt ved å injisere standardløsninger av hver enkelt PCB ved seks forskjellige konsentrasjoner (10ng/L, 20ng/L, 30ng/L, 40ng/L, 50ng/L, 60ng/L). Disse inneholdt alle den samme konsentrasjon av gjenfinningsstandard (CB 104) [40ng/L].

## Resultater og diskusjon

Det analytiske tap av de forskjellige PCB-ene i vann med NOM, med ulik opprinnelse, er gitt i tabell 3.

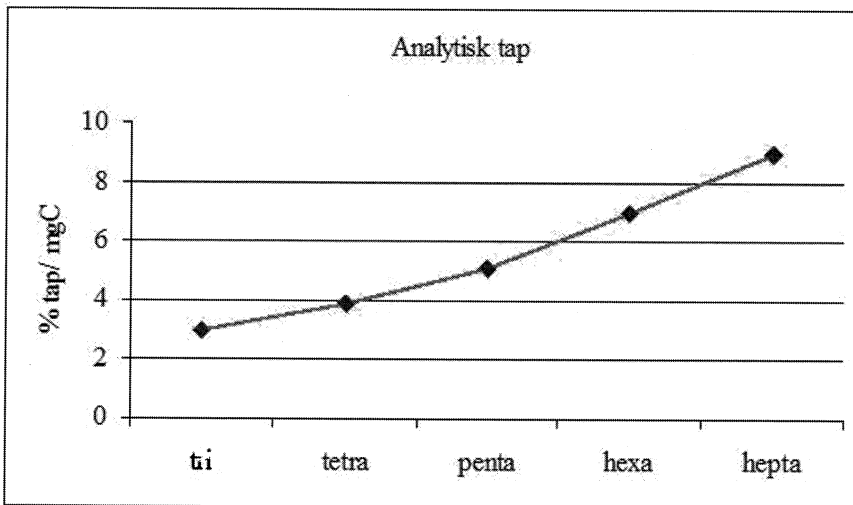
PCB	Tri-klor		Tetra klor			Penta klor		Hex a-klor		Hepta-klor	Middel
	CB28	CB52	CB77	CB101	CB118	CB138	CB153	CB180	alle PCB-en		
% Tap	/mgC/St.av.	/mgC/St.av.	/mgC/St.av.	/mgC/St.av.	/mgC/St.av.	/mgC/St.av.	/mgC/St.av.	/mgC/St.av.	/mgC/St.av.		
TRE	2,5 ; 0,3	2,8 ; 0,4	7,2 ; 1,1	3,4 ; 1,1	8,0 ; 0,8	7,7 ; 0,8	7,5 ; 0,9	9,7 ; 0,6	6,1 ; 0,8		
HEM	5,6 ; 0,4	3,4 ; 1,7	6,4 ; 1,4	4,2 ; 0,8	7,8 ; 1,1	7,8 ; 1,0	7,8 ; 1,0	10,2 ; 0,9	6,7 ; 1,0		
AUR	-1,0 ; 1,2	-1,1 ; 1,0	6,1 ; 1,0	1,5 ; 1,1	6,9 ; 0,6	6,6 ; 0,6	6,4 ; 0,6	9,3 ; 0,4	4,3 ; 0,8		
MAR	2,0 ; 2,9	1,1 ; 2,0	1,5 ; 0,9	0,1 ; 0,5	3,9 ; 0,4	3,4 ; 0,3	3,7 ; 0,4	5,8 ; 0,5	2,7 ; 1,0		
BIR	0,5 ; 0,8	0,3 ; 1,0	5,8 ; 1,0	1,1 ; 0,4	6,8 ; 0,5	6,5 ; 0,4	6,5 ; 0,2	9,0 ; 0,4	4,6 ; 0,6		
HUM	5,7 ; 1,8	5 ; 1,4	6,3 ; 0,9	5,6 ; 1,5	8,5 ; 0,3	7,8 ; 0,4	7,8 ; 0,3	9,8 ; 0,4	7,1 ; 0,9		
GJL	1,0 ; 2,6	1,4 ; 2,2	4,7 ; 2,3	3,0 ; 2,0	7,9 ; 1,3	9,5 ; 1,0	8,8 ; 1,0	11,4 ; 0,6	6,0 ; 1,6		
GJU	7,2 ; 1,0	5,7 ; 1,0	6,7 ; 2,9	5,5 ; 2,1	8,0 ; 2,0	7,8 ; 2,0	7,8 ; 1,8	9,5 ; 1,3	7,3 ; 1,8		
HEO	3,1 ; 0,5	3,7 ; 1,1	4,0 ; 1,2	3,9 ; 1,6	7,2 ; 1,5	6,3 ; 2,5	7,4 ; 2,1	8,6 ; 2,1	5,5 ; 1,6		
NOR	2,3 ; 0,8	2,3 ; 1,2	5,5 ; 0,8	2,5 ; 1,6	7,0 ; 0,7	6,8 ; 0,7	6,8 ; 0,7	9,0 ; 0,3	5,3 ; 0,9		
Middel alle											
DNOM-ene	2,9 ; 1,2	2,5 ; 1,3	5,4 ; 1,4	3,1 ; 1,3	7,2 ; 0,9	7,0 ; 1,0	7,1 ; 0,9	9,2 ; 0,8	5,5 ; 1,1		

Tabell 3. % analytisk tap for alle 8 PCB-ene og med alle 10 NOM-vann. Tallene er middeltall og angir er tap i prosent p.g.a. tilstedeværelse av NOM (% tap pr. mg C i NOM prøven) Hver prøve ble ekstrahert tre ganger og hvert ekstrakt ble injisert to ganger i gasskromatografen.

### Analytisk tap i relasjon til PCB's egenskaper

Det er åpenbart fra punktene på Fig.1, at det analytiske tapet øker med

økende antall Cl substituerte i PCB-en. Tilsvarende lineær sammenheng finnes naturlig nok også mellom molekylvekt og % Cl i PCB-en.



Figur 1. Analytisk tap av PCB som funksjon av klorinnholdet i PCB. Tallene er middel av alle 10 NOM-vannprøvene og er gitt som % tap pr. mg karbon i NOM-prøven.

#### Analytisk tap av PCB p.g.a. tilstedeværelsen av NOM

Det er en betydelig forskjell i egenskapene til de 10 ulike NOM prøvene som er benyttet i disse forsøkene.

Dette går tydelig frem av det omfattende analysearbeidet som er rapportert i "Special Issue" av Tidsskriftet "Environment International" [Vol 25 No. 2/3 1999].

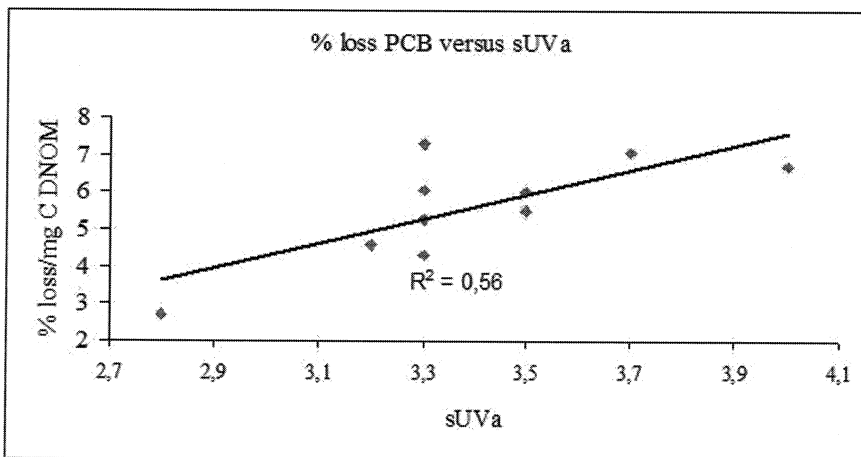


Fig. 2. % tap for alle PCB-ene (pr. mg karbon) i relasjon til spesifikk UV absorpsjon (sUVa) for de forskjellige NOM-prøvene [sUVa] =  $A_{254nm, 1\text{ cm}}/\text{mg C/L}$ .

Det fremgår av resultatene i Fig. 2 at det er en sammenheng mellom analytisk PCB-tap og "sUVa"-verdiene for NOM.

Erfaringene viser at NOM-egenskaper, som molekylstørrelse, aromatisitet (aromatisk/alifatisk), karboninnhold, kondensasjonsgrad øker med økende sUVa.

Resultatene antyder altså f. eks at jo høyere aromatisitet eller jo større

molekylstørrelse, jo sterkere er PCB-en knyttet til NOM-en. Dette betyr at den analytiske tilgjengelighet av PCB i overflatevann er forskjellig fra lokalitet til lokalitet.

#### Analytisk tap i relasjon til vann-lokalitet

*Øverste og nederste innsjø i et vassdrag*

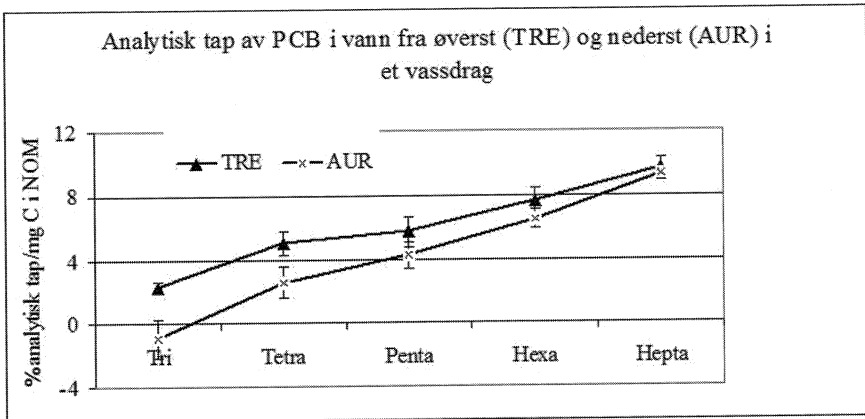


Fig.3. Analytisk tap av PCB. NOM fra den øverste innsjøen (Trehørningen) i Trehørningsvassdraget er sammenlignet med den nederste innsjøen (Aurevann) i samme vassdrag.

Resultatene som er illustrert på Fig. 3, viser at det er en klar forskjell i NOM's egenskaper m.h.t. kompleksering av PCB og deres analytiske tilgjengelighet. Dette gjelder i særlig grad PCB-ene med lavt Cl-innhold. For eksempel tetra klor-bifenyl: Ved å blande tetra klor-bifenyl med den

forholdsvis "unge" NOM fra Trehørningen finnes et analytisk tap på 5%/mg C. Tilsvarende etter at NOM-en har passert Byvann, Småvann og Aurevann er det tilsvarende analytiske tap halvert til 2,5%/mg C.

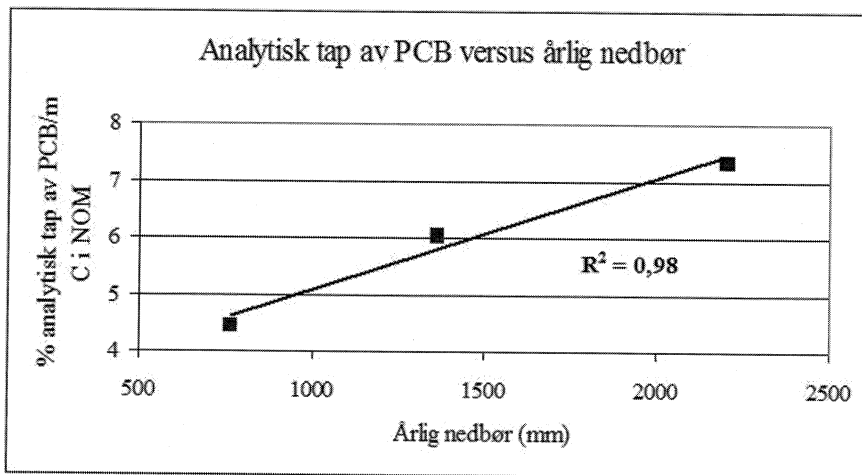


Fig.4. NOM fra Øst (middel: TRE; HEM; AUR; MAR; NOR og HEO). Syd (middel av BIR og GJU) og Vest-Norge (HUM).

#### Analysetapet øker med årlig nedbør

Resultatene vist på Fig. 4, kan tyde på at de klimatiske forhold endrer NOM's egenskaper ved at lokaliteter med høy årlig nedbør "produserer" en NOM-variant, som har et sterkere assosiasjonsforhold til PCB. Som antydnet ovenfor kan alderen til NOM i vann influere på tilknytningsgraden mellom NOM og PCB. Resultatene på Fig.4 kan også tolkes slik at høyere nedbør resulterer i en raskere utvasking fra nedbørfeltet og derved blir NOM-en i vannfasen yngre.

### **Konklusjon**

PCB vil få en øket spredning i miljøet når de kommer i kontakt med NOM i jord og vann. Assosiasjonen mellom PCB og NOM kan dessuten være så sterk at PCB ikke blir analytisk tilgjengelig med de vanlige PCB-

analysemetodene som benyttes. Analysetapet øker med antallet klor-substituenten i PCB-en og med konsentrasjonen av NOM.

NOM's egenskaper og opprinnelse har åpenbart innvirkning på analysetapet. Resultatene viser at analysetapet varierer med NOM-lokaliteten og synes å øke med NOM's molekylstørrelse, NOM's aromatitet, % karboninnhold og kondensasjonsgrad. Dette gjelder særlig PCB med lavt klorinnhold (tri; tetra- og penta-klor bifenyli).

#### Takk

Vi vil rette en stor takk til May Frøshaug og Karel Janak ved Nasjonalt Folkehelseinstitutt, for all hjelp med GC-analytiske problemer.



## Referanser

Gjessing, E.T.; Egeberg, P.K.; Håkedal J. (1999). "Natural organic matter in drinking water – The NOM-typing project. Background- and basic characteristics of original water samples and NOM isolates". *Environ. Int.*, 25:145-159

Gjessing, E.T. and Berglind, L.(1982). "Analytical availability of hexachlorobenzene (HCB) in water containing humus". *VATTEN*, 38: 402-405.

Gadmar, T.C.; Hindar, A.; Gjessing, E.T. "The effect of forest liming on humic mobilisation and physico-chemical properties".  
Sent for publisering

Wright, R. F. and Gjessing, E. T. (1976). "Acid precipitation: Changes in the chemical composition of lakes". *Ambio*, No. 5, 219-223.

Carlberg, G.E.; Gjessing, E.T.; Seip, H.M. and Skaane, R. (1986). "Mobility of organic compounds in soils". Proceedings of a Workshop organized within the framework of Working Parties 3 and 3 of the Concerted Action 'Organic Micro pollutants in the Aquatic Environment' COST 641, held at the Orthodox Academy of Crete, Gonia - Chania, Greece, 16-17 October 1986.

Gjessing, E.T.(1994). "Humex (Humic Lake Acidification Experiment): chemistry, hydrology and meteorology". *Environ. Int.*, 20.(3) 267-276

Knutzen, J. (1995). "Miljøgifter i økosystemet. Underlag for forelesninger på Miljøverndepartementes Basiskurs i Miljøgifter", Norsk institutt for vannforskning, 7.- 8. februar 1995.