

Analyse af oliekomponenter i sediment

Analysemetode til oliekomponenter i havsediment. Metoden kan benyttes til overvågning af havmiljøet og i forbindelse med oliespild

Af Hanne Sofie Boysen, A/S AnalyCen

Statens Forureningstilsyn har over en årrække pålagt den norske oliebranche at overvåge de norske havområder, for at fastlægge om olieproduktionen på de norske boreplatforme påvirker havmiljøet. Overvågningen har omfattet forurening fra den oppumpede råolie samt fra udslip af de kemikalier, der benyttes i forbindelse med olieboringen (bl.a. borevæsker). En lang række kemiske forbindelser har indgået i denne overvågning. Yderligere er der udført biologisk karakterisering af den sedimentlevende makrofauna. A/S AnalyCen har udført de kemiske analyser i forbindelse med overvågningen, der bl.a. omfatter olieforbindelser, PAH'er og metaller.

I forbindelse med overvågningsprojektet er der indkørt en analysemetode til screening af totalmængden af oliekulbrinter i kogepunktområdet 216°C til 491°C. Det svarer til området fra n-alkan C12 til n-alkan C35. Der er også indkørt metoder til analyse af dekaliner, olefiner, samt udvalgte aromatiske kulbrinter som PAH'er og NPD-forbindelser.



Medarbejdere ved A/S AnalyCen og Unifob udtager sedimentprøver i Nordsøen.

Råolie

Råolie består af en kompleks blanding af organiske forbindelser, hvoraf mindst 75% er kulbrinter. Resten er bl.a. oxygen, nitrogen og svovlholdige forbindelser samt diverse metaller. Ved cracking, destillation og tilsætning af additiver fremstilles olieprodukter som f.eks. benzin, diesel, smøreolie og fyringsolie.

Ved udslip til miljøet omdannes olieprodukterne pga. fordamning, udvaskning, nedbrydning osv. Disse processer betegnes under et for »Weathering« og kan give store ændringer, der besværliggør olieidentifikationen.

Ud over at kvantificere indholdet af total olie er det derfor også relevant at kigge efter mere specifikke oliekomponenter.

Herunder kan nævnes komponenter som dekaliner og alkylerede PAH-forbindelser.

Borevæsker

I forbindelse med boringen efter olie benyttes der såkaldte borevæsker, som bruges til at køle, rense og smøre borehovedet. Borevæsken kan være oliebaseret, vandbaseret eller syntetisk.

Dekaliner

Dekaliner er to-rings cyclohexaner, der er alkyleret i varierende grad. I dette projekt er C5- til C8-alkylerede dekaliner undersøgt (figur 3, side 28).

Cykliske alkaner er ofte til stede i sediment og olie [1]. Dekaliner er gode markører for olieforurening, da komponenterne er forholdsvis resistente mod nedbrydning. Dekaliner er desuden til stede i de oliebaserede borevæsker, der tidligere blev benyttet under boringen efter olie. Det er dog nu i vid udstrækning forbudt at anvende oliebaserede borevæsker.

PAH- og NPD-forbindelser

PAH-forbindelser er **P**oly **A**romatiske **H**ydrocarboner, og NPD-forbindelser er alkylerede **N**aphthalener, **P**henanthrener/anthracener, samt **D**ibenzothiophener. I forbindelse med overvågningsopgaven er der udført valideringsarbejde på 16 EPA-PAH'er og C1 til C3-alkylerede naphthalener, dibenzothiophener og phenanthrener/anthracener. NPD-forbindelserne kvantificeres ved at summere f.eks. alle C3-phenanthrener (hvor C3-phenanthren f.eks. kan være en phenanthren med 3 methylgrupper), figur 3.

Der er to primære menneskeskabte kilder til PAH-forbindelser i naturen - olieprodukter (petrogene kilder) og forbrænding af fossilt brændstof og biomasse (pyrogene kilder).

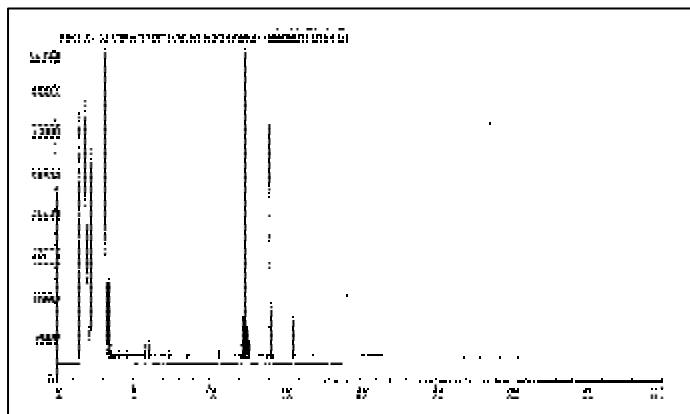
Generelt karakteriseres dominans af ikke alkylerede PAH'er over de korresponderende alkylerede PAH'er, som stammende fra forbrændingsprocesser. Dominans af alkylerede PAH'er tyder på olieprodukter [2,3]. PAH'er er svært nedbrydelige aromatiske forbindelser, som pga. deres toksiske og carcinogene effekter ofte indgår i forureningsundersøgelser. Pga. forbindelsernes hydrofobe karakter vil PAH'er typisk bindes til partikler og derfor ophobes i sedimentet [2].

Olefiner

Udvalgte sedimentprøver er analyseret for olefiner, da visse benyttede borevæsker indeholder disse komponenter. De undersøgte olefiner er n-alkener med kædelængder på 12, 14 eller 16 kulstofatomer.

Valg af analysemetode

Ved brug af den enkle »Totalkulbrinte«-metode til jordanalyser ekstraheres jordprøven typisk med et apolært opløsningsmiddel som f.eks. pentan. Herved ekstraheres alle tilpas apolære kemiske forbindelser i prøven. Det betyder, at der ved ekstraktion af prøver med betydelige mængder af natur-



Figur 1. Chromatogram af en borevæske der indeholder olefiner. Disse komponenter er undersøgt, da denne type borevæske benyttes ved olieboringen på de norske olieplatforme.

lige komponenter fås et misvisende højt resultat ved kvantificering.

Da havsediment kan indeholde høje koncentrationer af interfererende naturlige organiske forbindelser er det nødvendigt at benytte en metode, der fjerner dette bidrag, og i stedet giver et realistisk bud på forureningsgraden med olie/olieprodukter.

Marine havsedimenter kan være rige på organiske forbindelser, der stammer fra f.eks. landplanter, phytoplankton, dyr, bakterier og mikroalger [1]. Eksempler på problematiske naturlige komponenter er fedtforbindelser, steroler, alkenener og alkaner. Desuden er der ofte høje koncentrationer af svovl i sediment, hvilket interfererer ved den gaschromatografiske analyse [8].

Den benyttede metode

Den akkrediterede metode er udviklet efter den internationale metode, »The determination of petroleum hydrocarbons in sediments«, Intergovernmental Oceanographic Commission, Manuals & Guides no 11, Unesco 1982.

Ekstraktion

Sedimentprøver ekstraheres typisk med methanol, hvori der er opløst kaliumhydroxid. Sedimentprøven koges med den basiske methanol, hvorved prøvens indhold af fedt nedbrydes (omdannes til »sæbe«). Herefter udrystes methanolfasen med pentan, og pentanfasen indeholder efterfølgende de ekstraherbare apolære kulbrinter, mens de stærkt polære komponenter forbliver i methanolfasen. Hermed er en stor del af de interfererende »naturlige« forbindelser fjernet. Svovlforbindelser og elementært svovl fjernes også ved forsæbningsprocessen [5].

Tilbage i ekstraktet kan der dog være en del uønskede komponenter, f.eks. pigmenter, diverse steroler, samt tilbageværende spor af lipider. Af steroler findes der f.eks. kolesterol og β -sitosterol [6]. Komponenter der er så apolære, at de efter forsæbningsprocessen stadig kan være tilstede i pentanekstraktet i betydelige mængder.

Fastfaseekstraktion

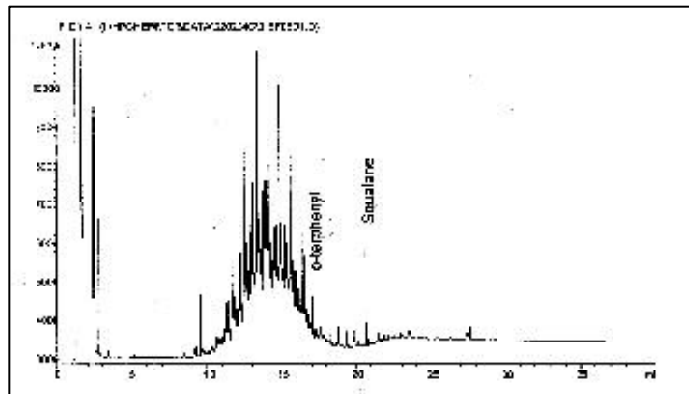
Den videre oprensning udføres ved at føre ekstraktet igennem en fastfase-kolonne med et polært sorbent. Hertil kan bruges kolonner med sorbenter som silica eller florisil. Da sorbentet i denne type fastfase-kolonner er stærkt polært, vil de polære komponenter i ekstraktet bindes hertil, hvorimod de apolære komponenter kan elueres ud igen med et tilpas apolært ekstraktionsmiddel under kontrollerede betingelser. Efter denne oprensning vil den største del af de uønskede komponenter være fjernet. Der vil dog stadig være bidrag fra naturlige kulbrinter, f.eks. i form af ulige n-alkaner (C25, C27, C29 og C31) [7] eller kortkædede n-alkener [4].

Kvantificering på GC-FID og GC-MS

Efter indampning af det oprensede ekstrakt til et passende slutvolumen er prøven klar til kvantificering ved GC-FID og/eller GC-MS-SIM.

Screening for olieforbindelser

Indholdet af kulbrinter bestemmes ved en GC-FID-kørsel. Kvantificeringen er baseret på brugen af GC-FID, der principielt giver samme respons for alle kulbrinter. Det er essentielt



Figur 2. Chromatogram af et olieprodukt. På chromatogrammet ses puklen med unresolved complex matter (UCM). Desuden ses regelmæssige toppe, som er n-alkaner. Endelig ses toppe fra de to interne standarder der er tilsat alle prøver, o-terphenyl og Squalane.

**MÅLRETTET
REKRUTTERING!**

MEDICINALINDUSTRI · CRO'ER
BIOTECHVIRKSOMHEDER

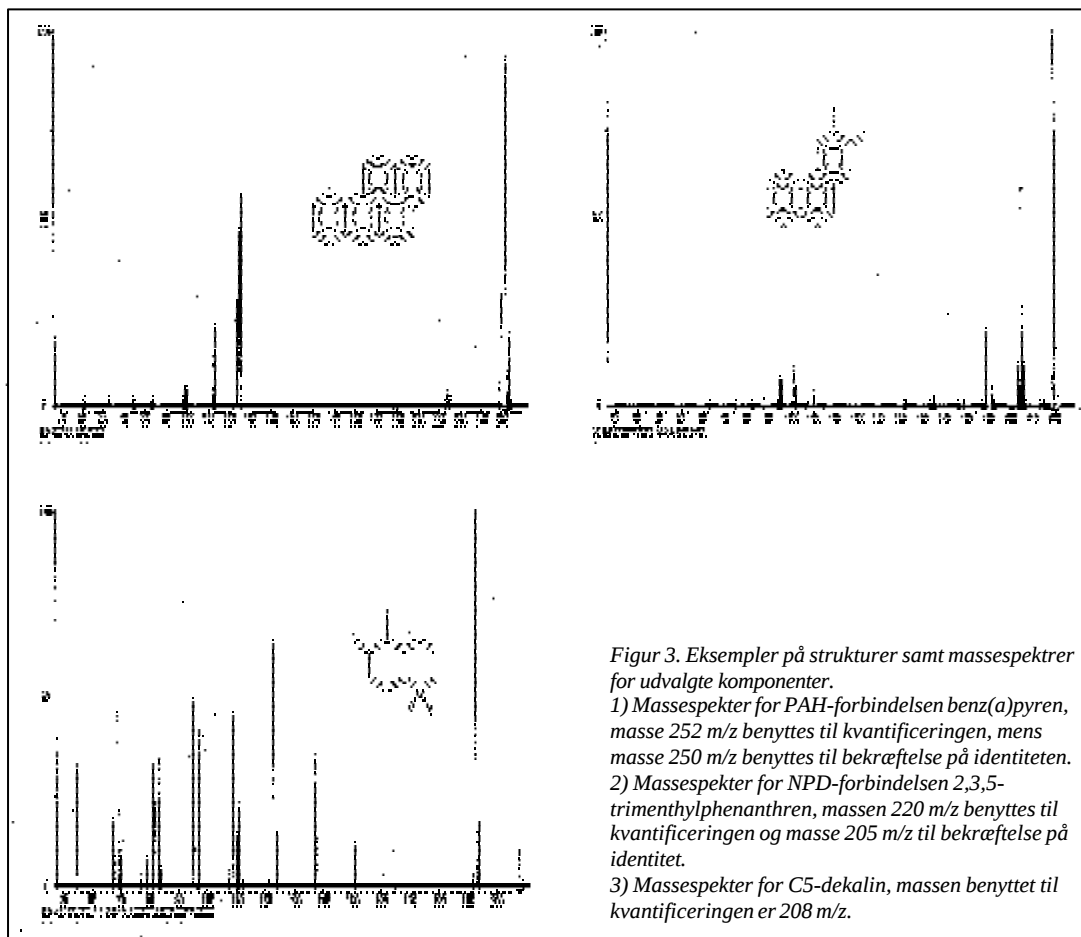
Som kandidat er du velkommen til at fremsende dit CV til [amnebanken](mailto:amnebanken@targeting.dk)



TARGETING

PERSONALERÅDGIVNING

WWW.TARGETING.DK · TLF: 4473 0304



Figur 3. Eksempler på strukturer samt massespektrer for udvalgte komponenter.

- 1) Massespekter for PAH-forbindelsen benz(a)pyren, masse 252 m/z benyttes til kvantificeringen, mens masse 250 m/z benyttes til bekræftelse på identiteten.
- 2) Massespekter for NPD-forbindelsen 2,3,5-trimethylphenanthren, massen 220 m/z benyttes til kvantificeringen og masse 205 m/z til bekræftelse på identitet.
- 3) Massespekter for C5-dekalin, massen benyttet til kvantificeringen er 208 m/z.

forskellige forgrenede alkaner, alkenar, cycloalkaner og aromatiske forbindelser, der ikke adskilles ved den benyttede chromatografi. Dekalinerne udgør f.eks. en del af denne uopløste pukkel (unresolved complex matter).

PAH'er og NPD-forbindelser

Hvis der ønskes en kvantificering af enkeltkomponenter, som f.eks. PAH'er og NPD-forbindelser, udføres denne på en GC-MS-SIM. En GC-MS har den klare fordel, at ud over den gaschromatografiske adskillelse af de organiske forbindelser i ekstraktet, detekteres forbindelserne vha. masse. Figur 3 viser molekylstruktur, og massespektrere optaget for benz(a)pyren og en C3-phenanthren.

I forbindelse med hver serie af prøver medtages kontroller, blindprøver og certificerede referencematerialer. Desuden deltages der rutinemæssigt i relevante

olieanalyse, da summen af alle de organiske forbindelser kan kvantificeres i samme GC-kørsel.

I figur 2 ses et GC-FID-chromatogram af et olieprodukt. Puklen i midten af chromatogrammet indeholder tusindvis af

vante ringtest og præstationsprøvninger.

Konklusion

Den indkørte metode fører til ekstrakter, hvor en stor del af de »naturlige« komponenter er fjernet vha. den basiske forsæbningsekstraktion samt efterfølgende oprensning over silica. Herved er det muligt at få et realistisk billede af forureningen med olie i havsedimentet.

Endvidere kan der med metoden kvantificeres enkeltkomponenter som PAH-forbindelser, NPD-forbindelser og dekaliner.

E-mail-adresse

Hanne Sofie Boysen: hsb@analycen.dk.

Referencer;

1. Yabuta H., et. al., *Detection of mono- and bicyclic alkaner and their characteristics in Neogene sediments of the Shinjo basin, Japan.* Geochemical Journal, 2002, **36**, 31-49.
2. Webster L., et. al., *Analysis of sediments from Shetland Island voes or polycyclic aromatic hydrocarbons, steranes and triterpanes.* J. Environ. Monit., 2000, **2**, 29-38.
3. Zakaria M. P., et. al., *Distribution of polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Rivers and Estuaries in Malaysia: A Widespread Input of petrogenic PAHs.* Environ. Sci. Technol, 2002, **36**, 1907-1918.
4. Wang Z., et. al., *Oil spill identification.* J. Chromatogr. A 1999, **843**, 369-411.
5. Kelly C. A. et. Al., *Methods of analysing hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in marine samples.* Science Series, Aquatic Environment Protection: Analytical Methods No. 12, CEFAS.
6. Mudge S. M., et.al., *Lipid biomarkers in the Conwy Esuary (north Wales, U.K.): a comparison between fatty alcohols and sterols.* Marine Chemistry, 1997, **57**, 64-84.
7. Reddy C. M. et. Al., *The West Falmouth Oil Spill after Thirty Years: The Persistence of petroleum Hydrocarbons in the Marsh Sediments.* Environ. Sci. Technol, 2002, **36**, 4754-4760.
8. Louati A., et.al., *Hydrocarbon Contamination of Coastal Sediments from the Sfax Area (Tunisia), Mediterranean Sea.* Marine Pollution Bulletin, 2001, **42**, 445-452.



