



FFI-rapport 2015/00717

Gule klumper drevet i land på Hvaler, mars 2014 – påvisning av palmeolje



Janne Tønsager, Bent Tore Røen og Berit Harstad Gilljam



Gule klumper drevet i land på Hvaler, mars 2014 – påvisning av palmeolje

Janne Tønsager, Bent Tore Røen og Berit Harstad Gilljam

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI)

29. oktober 2015

FFI-rapport 2015/00717

124001

P: ISBN 978-82-464-2598-6

E: ISBN 978-82-464-2599-3

Emneord

Ukjente prøver

Forurensning

Massespektroskopi

Infrarød spektroskopi

Godkjent av

Stig Rune Sellevåg

Prosjektleder

Janet Martha Blatny

Avdelingsjef

Sammendrag

I mars 2014 mottok Identifikasjonslaboratoriet for kjemiske stridsmidler ved Forsvarets forskningsinstitutt (FFI) en prøve fra Fredrikstad brann- og redningskorps. Prøven bestod av gule klumper. Tilgjengelig informasjon antydte at prøven kunne inneholde sennepsgass. Laboratoriet har utstyr og metoder for å motta og analysere prøver hvor det er mistanke om innhold av kjemiske stridsmidler. Hensikten med analysene var å identifisere hovedkomponenten(e) i prøven, spesielt med tanke på om det kunne være sennepsgass. Innholdet av andre sporstoffer ble derfor ikke undersøkt. Denne rapporten gir en detaljert beskrivelse av de ulike analysene som ble utført, samt en tolking av analyseresultatene og konklusjon på prøvens hovedinnhold.

Store mengder av de gule klumpene ble observert i Kosterfjorden lørdag 22. mars 2014, og to dager senere hadde mange av klumpene drevet i land på Kirkeøy og Asmaløy i Hvaler kommune. Fredrikstad brann- og redningskorps hentet prøver av klumpene mandag 24. mars 2014. I løpet av det neste døgnet kom det bekymringsmelding fra svensk hold om mulighet for at klumpene kunne inneholde sennepsgass, lekket ut fra ammunisjon dumpet i Skagerrak etter andre verdenskrig. FFI mottok derfor en prøve tirsdag 25. mars 2014 og kunne etter kun fire timer avkrefte innhold av sennepsgass i prøven.

Prøven besto av en sammenhengende gul masse med en oljeaktig konsistens. Den gule massen ble løst i diklormetan, og løsningen ble analysert ved hjelp av gasskromatografi med massespektrometrisk deteksjon (GC-MS). Prøven inneholdt ikke spor av sennepsgass, og heller ikke andre halvflyktige og flyktige forbindelser av betydelige mengder ble funnet. Videre ble det gjennomført undersøkelser med Fourier-transform infrarød (FT-IR) spektroskopi av prøven i sin opprinnelige form, og en oppløsning av prøven i isopropanol og vann ble analysert ved hjelp av massespektrometri med elektropray ionisering (ESI-MS).

Spektra fra FT-IR og ESI-MS tydet på at prøven inneholdt glyserider og frie fettsyrer av en slik karakter at det var en vegetabilsk olje. Ved sammenligning av spektra fra tilsvarende målinger av en referanseprøve med palmeolje kunne det konkluderes med at de gule klumpene fra Hvaler i all hovedsak besto av denne oljen. Palmeolje er uløselig i vann og smelter først ved rundt 35 °C. Dette er årsaken til at den forekom som klumper i havet og på strendene på Hvaler.

English summary

In March 2014, the Identification laboratory for chemical warfare agents at the Norwegian Defence Research Establishment (FFI) received a sample from Fredrikstad Fire and Rescue Service consisting of yellow lumps. Additional information suggested that the material could contain sulphur mustard. The laboratory is equipped to receive and analyse samples suspected of containing chemical warfare agents. The goal for this work was to identify the main component(s) of the sample, with focus on sulphur mustard. Other trace components were therefore not analysed. This report thoroughly describes the performed chemical investigations, the obtained results and a decisive conclusion of the main component.

Large amounts of yellow lumps were observed drifting in Kosterfjorden on 22 March 2014. A considerable portion of the lumps came ashore on the islands Kirkeøy and Asmaløy in Hvaler municipality over the next two days, and samples of these were collected by Fredrikstad Fire and Rescue Service on 24 March 2014. During the next 24 hours a note of concern was received from Swedish side that the material could contain sulphur mustard from leaking ammunition dumped in Skagerrak after World War II. FFI received a sample on 25 March 2014 and could confirm, within four hours after sample reception, that the sample did not contain sulphur mustard.

The sample received consisted of a continuous yellow mass with an oily consistence. An aliquot of the yellow mass was dissolved in dichloromethane, and the solution was analysed using gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS). The analysis showed that the sample did not contain sulphur mustard or other semi-volatile or volatile compounds at considerable amounts. Further analyses were performed using Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy on the original sample, and mass spectrometry with electrospray ionization (ESI-MS) on an aliquot of the sample in isopropanol/water solution.

Spectra from FT-IR and ESI-MS indicated that the sample contained glycerides and free fatty acids that corresponded to a vegetable oil. By comparing the obtained spectra with equivalent measurements of a reference sample of palm oil, it could be concluded that the yellow lumps found in Hvaler municipality mainly consisted of this oil. Palm oil is insoluble in water and melts at approximately 35 °C. This explains why the material appeared as yellow lumps in the ocean and on the beaches in Hvaler municipality.

Innhold

1	Innledning	7
2	Bakgrunn	7
3	Eksperimentelt	8
3.1	Beskrivelse av prøven	8
3.2	Kjemikalier	9
3.3	Gasskromatografi-massespektrometri	9
3.4	Fourier-transform infrarød spektroskopi	9
3.5	Elektrospray ionisering-massespektrometri	9
4	Resultater og diskusjon	10
4.1	Innledende undersøkelser	10
4.2	Gasskromatografi-massespektrometri	10
4.3	Fourier-transform infrarød spektroskopi	11
4.4	Elektrospray ionisering-massespektrometri	13
5	Konklusjon	16
	Vedlegg A Tilordning av absorpsjonsbånd fra FT-IR analyse	18

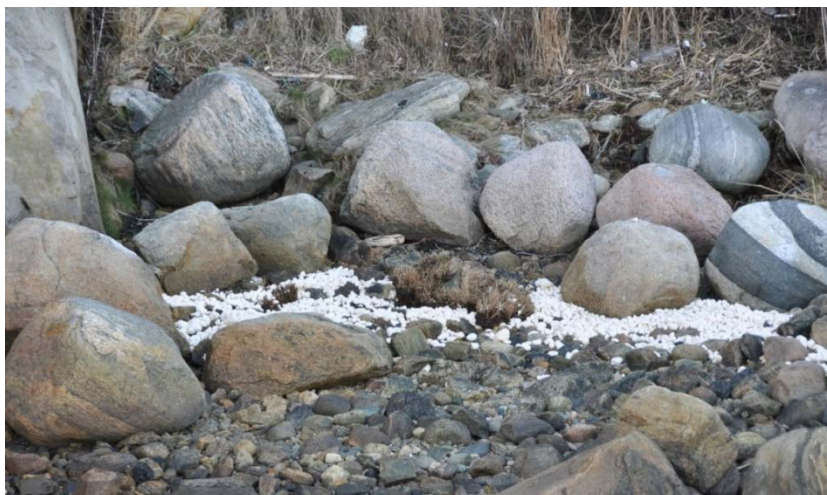
1 Innledning

Identifikasjonslaboratoriet for kjemiske stridsmidler ved Forsvarets forskningsinstitutt (FFI) mottok etter avtale med Fredrikstad brann- og redningskorps en prøve med gule klumper av ukjent innhold som var blitt samlet ved Ytre Hvaler nasjonalpark. Oppdraget gikk ut på å identifisere innholdet i prøven, spesielt med tanke på om den kunne inneholde sennepsgass. FFI har Norges eneste laboratorium som kan håndtere prøver med mulig innhold av kjemiske stridsmidler.

Sennepsgass er et hudstridsmiddel som gir brannskadelignende sår [1]. Det er løselig i mange organiske løsningsmidler og kan enkelt identifiseres ved analyse av en fortynnet prøve med gasskromatografi med massespektrometrisk deteksjon (GC-MS). Prøven ble også undersøkt i dens opprinnelige form med Fourier-transform infrarød (FT-IR) spektroskopi og den ble løst i et egnet løsningsmiddel og undersøkt ved hjelp av massespektrometri med elektropray ionisering (ESI-MS). Denne rapporten omhandler i detalj hvordan de ulike forsøkene ble utført og gir en grundig tolking av analyseresultatene med konklusjon om prøvens hovedinnhold. Hensikten med arbeidet har vært å identifisere hovedkomponentene i prøven og innhold av sporstoffer (med unntak av sennepsgass) er derfor ikke undersøkt.

2 Bakgrunn

Lørdag den 22. mars 2014 ble det observert store mengder av gule klumper flytende i Kosterfjorden [2]. I løpet av helgen drev deler av disse nordover og mandag formiddag fikk Fredrikstad brann- og redningskorps melding om at klumpene var blitt observert på Hvaler. Disse hadde drevet i land syd på Kirkeøy og Asmaløy i områder som ligger under Ytre Hvaler nasjonalpark [3]. Klumpene varierte i størrelse; de største opp mot 20 cm i diameter og mange hadde fått et hvitt ytterlag (Figur 2.1).



Figur 2.1 Ilanddrevne klumper ved Kosterfjorden. Foto: Kustbevakningen (Sverige)

Fredrikstad brann- og redningskorps tok prøver av klumpene mandag og disse ble etter anbefaling fra Kystverket sendt til Eurofins i Moss for analyse [4]. I analyserapporten fra Eurofins fremkom det at klumpene inneholdt små mengder xylener, samt etylbenzen, benzen og toluen¹.

Analyserapporten gav imidlertid ikke svar på hva som var hovedbestanddelen av prøven. I mellomtiden mottok Fredrikstad brann- og redningskorps en melding fra svensk hold om at prøven kunne inneholde sennepsgass som var lekket ut fra ammunisjon dumpet i Skagerrak etter 2. verdenskrig. Det var også oppstått en bekymring for at klumpene kunne være skadelige for dyrelivet i området, spesielt siden dette er en del av Ytre Hvaler nasjonalpark.

På ettermiddagen tirsdag 25. mars 2014 ble FFI kontaktet av brannsjefen ved Fredrikstad brann- og redningskorps angående funnet av de gule klumpene. Identifikasjonslaboratoriet ved FFI ble anmodet om å undersøke hva klumpene besto av, spesielt med tanke på om de kunne inneholde sennepsgass. Etter avtale ble en prøve fraktet av brannvesenet til Kjeller, og mottatt i vårt laboratorium tirsdag den 25. mars 2014 kl. 19.30.

3 Eksperimentelt

3.1 Beskrivelse av prøven

Ved ankomst var prøven pakket i en plastpose og besto av en delvis sammenhengende gul masse med en del vann rundt (Figur 3.1). Mesteparten av vannet ble skilt fra den gule massen før videre behandling av prøven (Figur 3.2).



Figur 3.1 Mottatt prøve med innpakning



Figur 3.2 Prøve, overført til glass

¹ Totalmengden for disse forbindelsene var 18,9 mg/kg tørrstoff.

3.2 Kjemikalier

Isopropanol og diklormetan (DCM), begge av “ultra resi-analyzed” kvalitet, ble levert av J.T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, NJ, USA. Ionebyttet vann (18,2 M Ω) ble hentet fra et Milli-Q Advantage vannrensesystem fra Merck Millipore, Darmstadt, Tyskland. Uraffinert palmeolje (kTC Edibles Ltd, Storbritannia) ble kjøpt i en lokal butikk.

3.3 Gasskromatografi-massespektrometri

Til analysen ble en del av prøven løst i DCM (ca 1:20). Målingen ble utført på GC av typen 7890A fra Agilent Technologies med en Agilent 7683B autosampler, koblet til en GCT Premiere TOF MS (Waters corp.). Injektortemperaturen var 250 °C mens temperaturen i transferlinjen var 280 °C. GC-kolonnen som ble brukt var 30 m x 0,25 mm med 0,25 μ m DB-5 MS stasjonærfase, levert av Restek, Bellefonte, PA, USA. Et prøvevolum på 1 μ l ble injisert uten split i 1 minutt. GC-ovnen var programmert slik: 40 °C (1 min) – 10 °C/min – 280 °C (10 min). Helium (6,0 kvalitet) ble brukt som bæregass med en volumstrøm på 1 ml/min. Massespektrometeret ble operert med elektronionisering ved 70 eV. Skannområdet var m/z 35-600 med en skanntid på 0,19 sek og en interskannforsinkelse på 0,01 sek. Temperaturen i ionekilden var 220 °C.

3.4 Fourier-transform infrarød spektroskopi

Alle spektra ble tatt opp på et Bruker Optics Vertex 70 FT-IR spektrometer påmontert Platinum Attenuated Total Reflectance (ATR)-tilbehør (Bruker Optics GmbH, Ettlingen, Tyskland). Instrumentet benytter en såkalt kaliumbromid beamsplitter og en deuterert triglycinsulfatdetektor (DTGS). Målingene ble utført i området 4000-400 cm^{-1} med 32 skann for både prøvene og bakgrunnen, og med en oppløsning på 4 cm^{-1} . Spektrene ble tatt opp i absorbans med opptak av bakgrunn før prøven. Målingene ble utført i romtemperatur ved at litt prøve (ubehandlet) ble påsatt krystallen og opptak gjennomført. Automatisk baselinjekorreksjon ble gjennomført.

Styring av instrumentet og behandling av data ble gjort ved hjelp av softwaren OPUS 7.2 (Bruker Optics GmbH). Biblioteksøk ble gjennomført på spekteret i området mellom 3100-600 cm^{-1} ved å benytte funksjonen Spectrum search.

3.5 Elektrospray ionisering-massespektrometri

Til undersøkelse av prøven med ESI-MS ble ca 0,1 g av den gule massen overført til et prøveglass, tilsatt 3 mL isopropanol og ristet et halvt minutt på whirl-mixer. Løsningen ble fortynnet 1:50 i isopropanol/ionebyttet vann (50/50) og filtrert med Millex PVDF 0,22 μ m filter fra Millipore (Carrigtwohill, Co. Cork, Irland). Den filtrerte løsningen ble overført til en 2,5 mL sprøyte fra Hamilton Bonaduz AG (Bonaduz, Sveits) for prøveintroduksjon. Referanseprøven av palmeolje ble opparbeidet tilsvarende som den mottatte prøven.

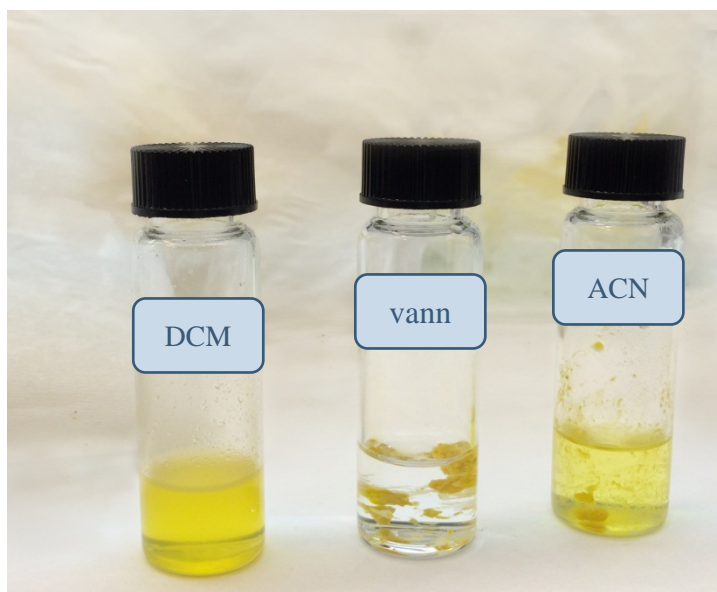
Målingene ble utført med et MicroTof-Q III massespektrometer fra Bruker Daltonics, Bremen, Tyskland. Ionekilden som ble benyttet var av typen IonBooster, operert med både positiv og negativ ionisering. Massespektra ble tatt opp i området m/z 50-2000. Prøveløsningen ble

introdusert (50 $\mu\text{L}/\text{min}$) ved hjelp av en sprøytepumpe av typen KDS100 fra KD Scientific (Holliston, MA, USA). Instrumentet ble kalibrert i forkant av alle målinger, noe som gir en nøyaktighet på ± 10 ppm (± 5 mDa ved m/z 500) eller bedre.

4 Resultater og diskusjon

4.1 Innledende undersøkelser

Prøven som FFI mottok var blitt samlet som mindre klumper i naturen. Ved ankomst var materialet imidlertid i form av en sammenhengende og relativt myk masse. Dette tydet på at materialet hadde delvis smeltet når det var blitt oppbevart i romtemperatur. Det kunne observeres at materialet ble flytende rundt 30-35 °C. Løseligheten til prøven ble visuelt undersøkt i isopropanol, acetonitril, diklormetan og vann. Den gule massen var delvis løselig i både isopropanol, acetonitril og diklormetan, men svært lite løselig i vann (Figur 4.1). Løsningene med diklormetan og isopropanol ble noe blakket. De innledende undersøkelsene viste at prøven var fettløselig og hadde en feit/oljeaktig konsistens.



Figur 4.1 Mottatt prøve forsøkt løst i tre ulike løsningsmidler: diklormetan (DCM), vann og acetonitril (ACN)

4.2 Gasskromatografi-massespektrometri

For å undersøke om prøven inneholdt sennepsgass eller andre halvflyktige forbindelser, ble en liten del av prøven løst i DCM (ca. 1:20) og denne løsningen ble injisert på GC-instrumentet. Kromatogrammet fra analysen viste ingen utslag i tidsvinduet for sennepsgass. Dette gjaldt også når det kun ble søkt etter signaler for m/z 109 som er en karakteristisk masse i spekteret til sennepsgass. Det ble derfor konkludert med at prøven ikke inneholdt sennepsgass, og dette ble rapportert tilbake til Fredrikstad brann- og redningskorps mindre enn 4 timer etter at prøven var

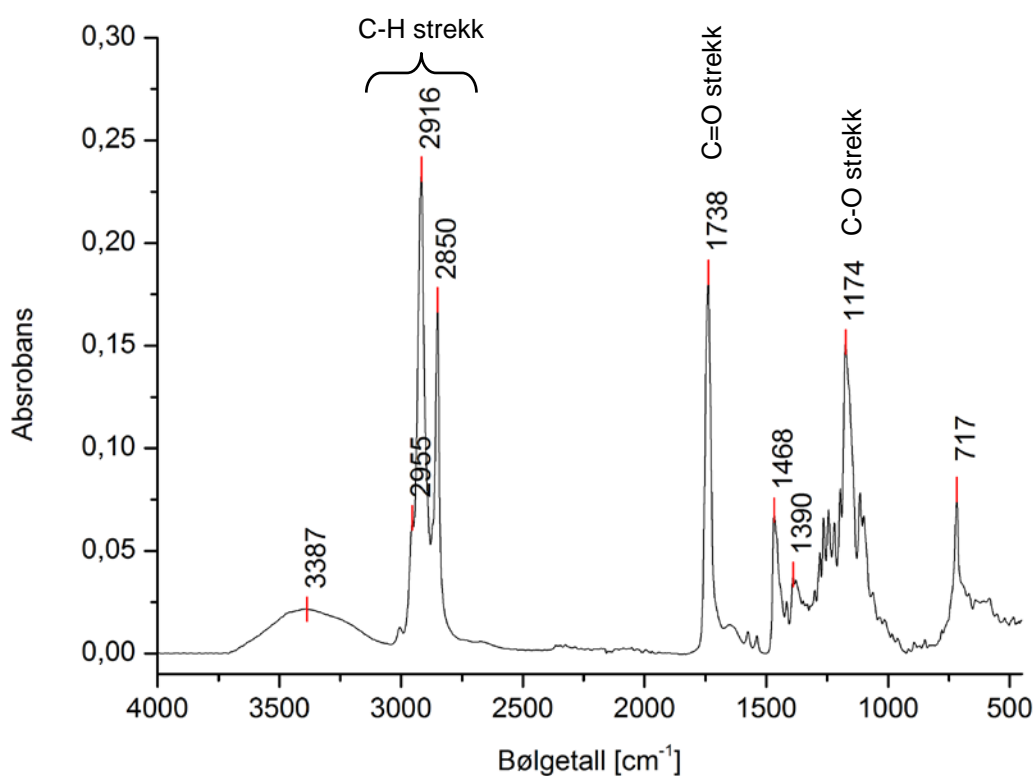
mottatt. Analysen viste også at prøven heller ikke inneholdt andre flyktige eller halvflyktige forbindelser i betydelig mengde.

4.3 Fourier-transform infrarød spektroskopi

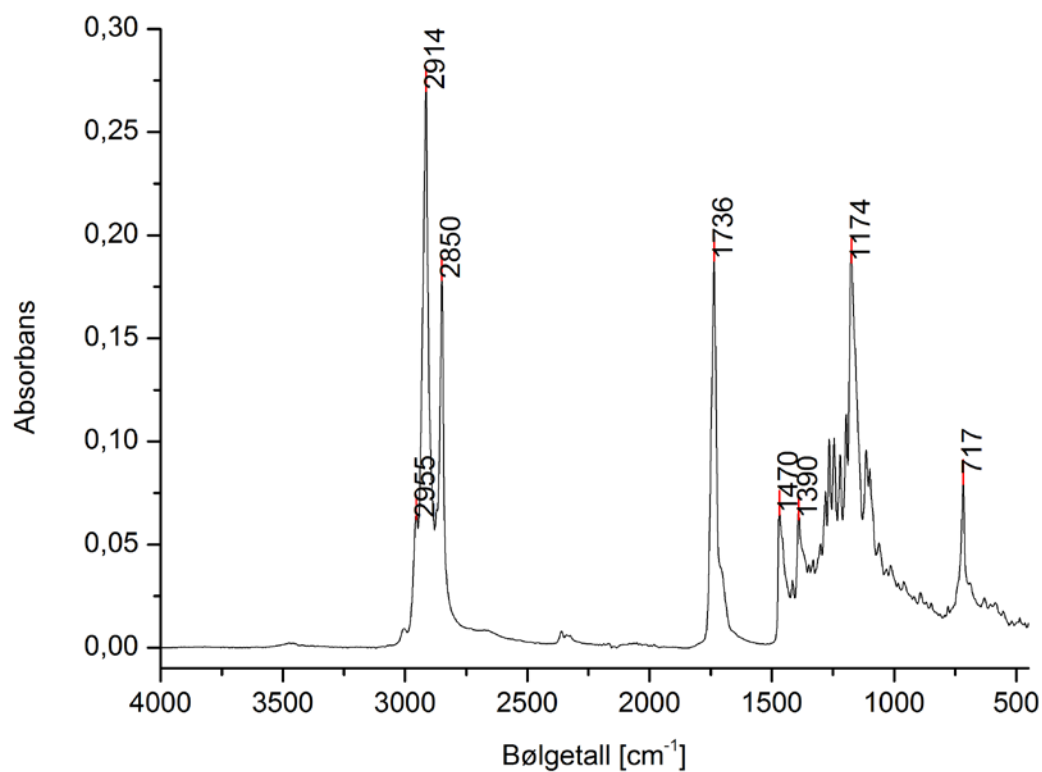
Målingene med FT-IR ble utført på prøven i dens opprinnelige form. Spekteret fra FT-IR opptaket (Figur 4.2) viser flere tydelige og sterke vibrasjonsbånd. Området $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ inneholder vibrasjonsbånd som er typisk for C-H strekk i alkaner [5, 6]. Spekteret består av to sterke topper i dette området på 2916 og 2850 cm^{-1} , som kan tilordnes henholdsvis asymmetrisk og symmetrisk C-H strekk i CH_2 -grupper. Den lille skulderen ved 2955 cm^{-1} er i overensstemmelse med asymmetrisk C-H strekk for en CH_3 -gruppe. Mest sannsynlig kan symmetrisk C-H strekk for metylgruppen (skulle kommet ved ca 2870 cm^{-1}) [5, 6] sees som en liten skulder på båndet ved 2850 cm^{-1} . Vibrasjonsbåndene for CH_2 -gruppene dominerer kraftig i alkanestrek-området, og dette tyder på en forbindelse med lange alkankjeder. Det sterke vibrasjonsbåndet ved 1738 cm^{-1} er karakteristisk for en karbonylgruppe, og ligger i området som er typisk for estere ($1750\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$) [5, 6]. Hvis forbindelsen inneholder estergruppe, skal spekteret også ha et sterkt bånd for C-O strekk i området $1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$. Et slikt vibrasjonsbånd vises i spekteret ved 1174 cm^{-1} . En typisk langkjedet esterforbindelse er et triglyserid, som er reaksjonsproduktet mellom tre langkjedede karboksylsyrer (fettsyrer) og propan-1,2,3-triol (glyserol). Den brede toppen på 3387 cm^{-1} kommer fra vann som er bundet på overflaten til prøven, og kan skyldes at prøven har ligget lenge i sjøvann.

For videre identifisering av prøven ble det gjennomført et biblioteksøk i OPUS og de første fem treffene var estere av langkjedede karboksylsyrer med ulike alkoholer. Treffkvaliteten var middels god og lå på $74\text{-}66\%$, Området mellom 1300 og 900 cm^{-1} kalles fingeravtryksområdet, og en sammenligning av bibliotekspektra og prøvespekter i dette området viser tydelig sammenfallende signaler for triglyseridet av palmitinsyre (propan-1,2,3-triylheksadekanat). Palmitinsyre ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) er den vanligste fettsyren i palmeolje [7, 8] og det ble derfor vurdert som sannsynlig at prøven kunne være palmeolje. Biblioteket inneholdt mange vegetabiliske oljer, men ikke palmeolje. Palmeolje ble derfor anskaffet som en referanseprøve.

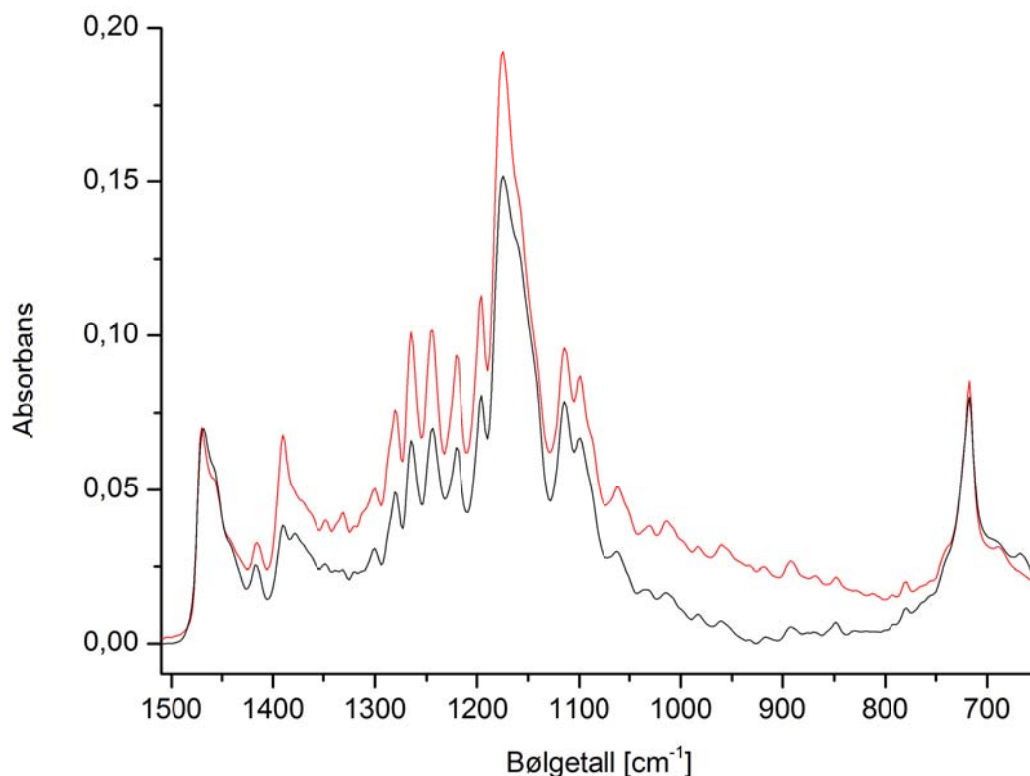
Absorbansspekteret for referansen (palmeolje) er gitt i Figur 4.3, og dette viser klare likhetstrekk med spekteret for prøven. Spektrene viser begge karakteristiske vibrasjonsbånd som det en finner i vegetabiliske oljer [9] hvor hovedkomponentene er triglyserider. Det karakteristiske vibrasjonsbåndet for karbonylgruppe (C=O strekk) kommer ved 1738 cm^{-1} og 1736 cm^{-1} i henholdsvis prøven og referansen. Figur 4.4 viser overliggende spektrere i fingeravtryksområdet ($1300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$), hvor det er kun ubetydelige forskjeller mellom spektrere.



Figur 4.2 Absorbansspekter fra FT-IR opptak av mottatt prøve



Figur 4.3 Absorbansspekter fra FT-IR opptak av referanseprøve av palmeolje

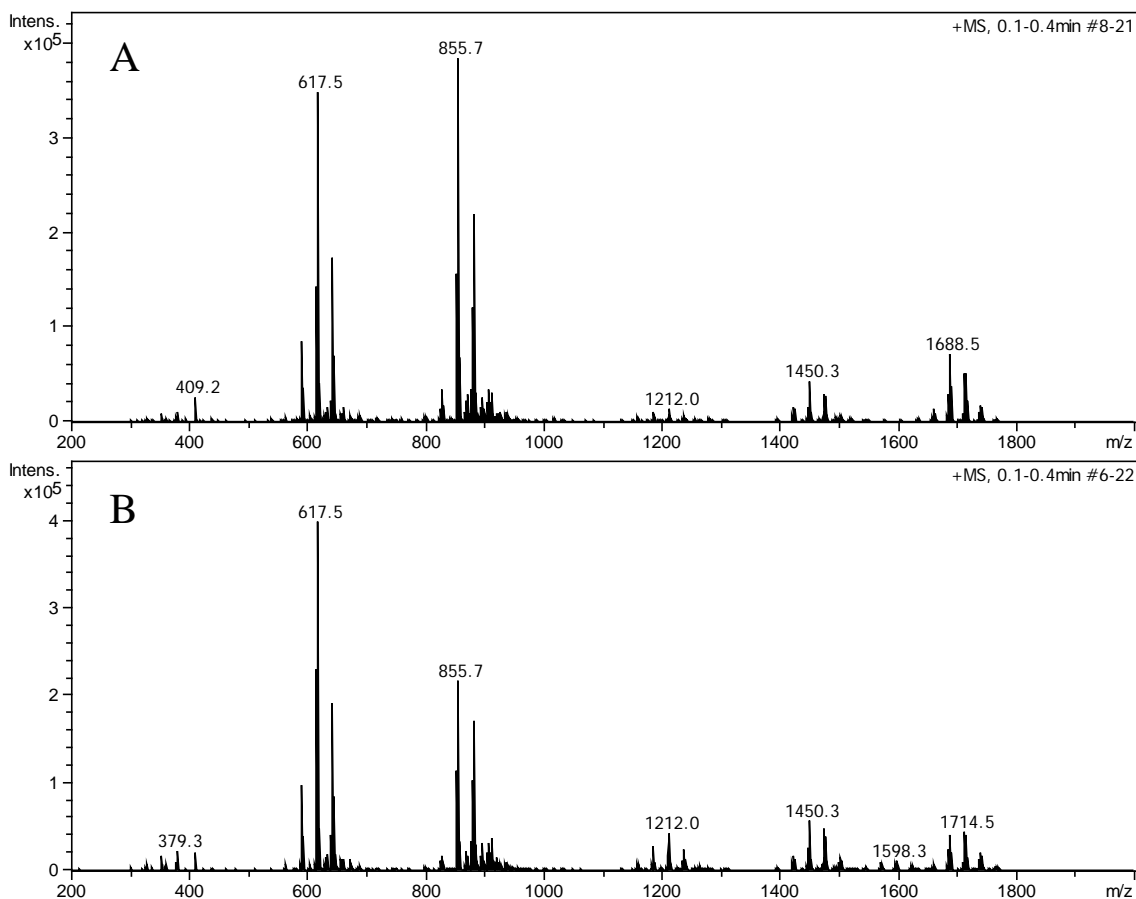


Figur 4.4 Absorbansspekter av mottatt prøve (svart) og referanseprøve av palmeolje (rød) i fingeravtrykksområdet

Likheten mellom oppnådde spektra for prøve og palmeolje benyttet som referanse viser at den mottatte prøven er palmeolje. Den største forskjellen mellom prøven og referansen er den brede toppen ved 3387 cm^{-1} som kan tilskrives vann bundet på overflaten til prøven. En oversikt over de viktigste funksjonelle gruppene i palmeolje og tilordning av vibrasjonsbåndene er gitt i Vedlegg A.

4.4 Elektrospray ionisering-massespektrometri

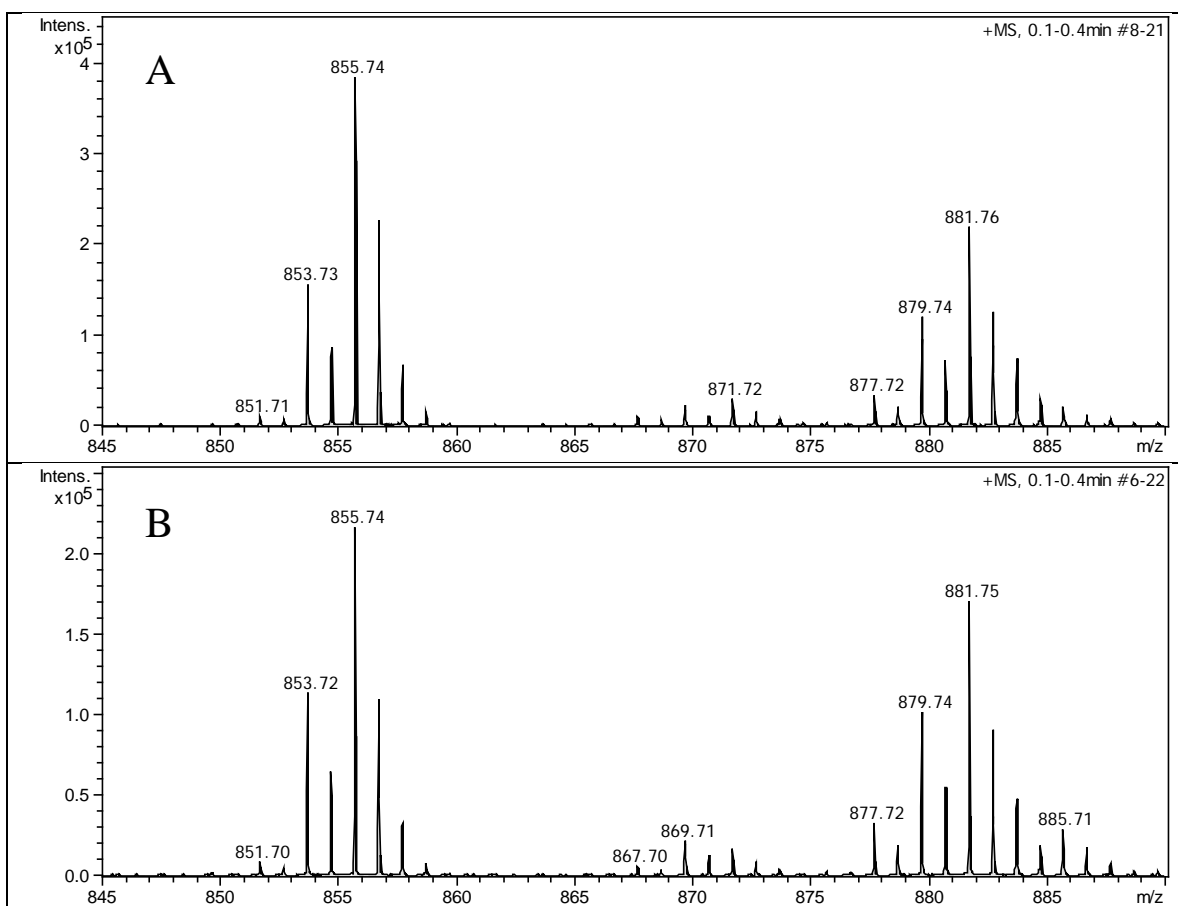
Prøven ble ikke fullstendig løst ved tilsetning av isopropanol, men en blakket gul farge på løsningen viste at deler av den gule massen var løst. En fortykning (1:50) av den delvis oppløste prøven ble introdusert ($50\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$) i ESI-MS instrumentet. Referanseprøve av palmeolje ble opparbeidet og analysert under samme betingelser. Figur 4.5 viser massespektret av oppløst prøve (A) og referanse av oppløst palmeolje (B) ved positiv ionisering. Massespektrene viser en tydelig likhet, hvor de samme gruppene av ioner er til stede. Spektret av den oppløste prøven har imidlertid en noe høyere intensitet av ionegruppen ved $m/z\ 856$, sammenlignet med referansespektret. Signalene i positiv ionisering består nesten utelukkende av $[\text{M}+\text{Na}]^+$ addukter. Dominansen av Na-addukter er også observert ved analyse av vegetabiliske oljer med matriksassistert laserdesorpsjon-ionisering (MALDI)-MS [10].



Figur 4.5 ESI-MS spektra av oppløst prøve (A) og referanseprøve av palmeolje (B). Prøvene ble løst i isopropanol/vann og direkte introdusert på ionekilde med positiv ionisering.

Hovedbestanddelen i palmeolje er triglyserider (tre fettsyrer bundet til glyserol), samt en del diglyserider (< 10 vekt%) og mindre mengder frie fettsyrer (< 5 vekt%) [11, 12]. Gruppene av ioner i områdene m/z 580-680 og m/z 820-950 er henholdsvis diglyserider og triglyserider, mens ionegruppene med $m/z > 1000$ er dimerer av glyseridene i ulike former. Intensiteten av ionene gjenspeiler ikke mengden av glyserider i prøven fordi diglyseridene er mer løselige i isopropanol/vann sammenlignet med triglyseridene.

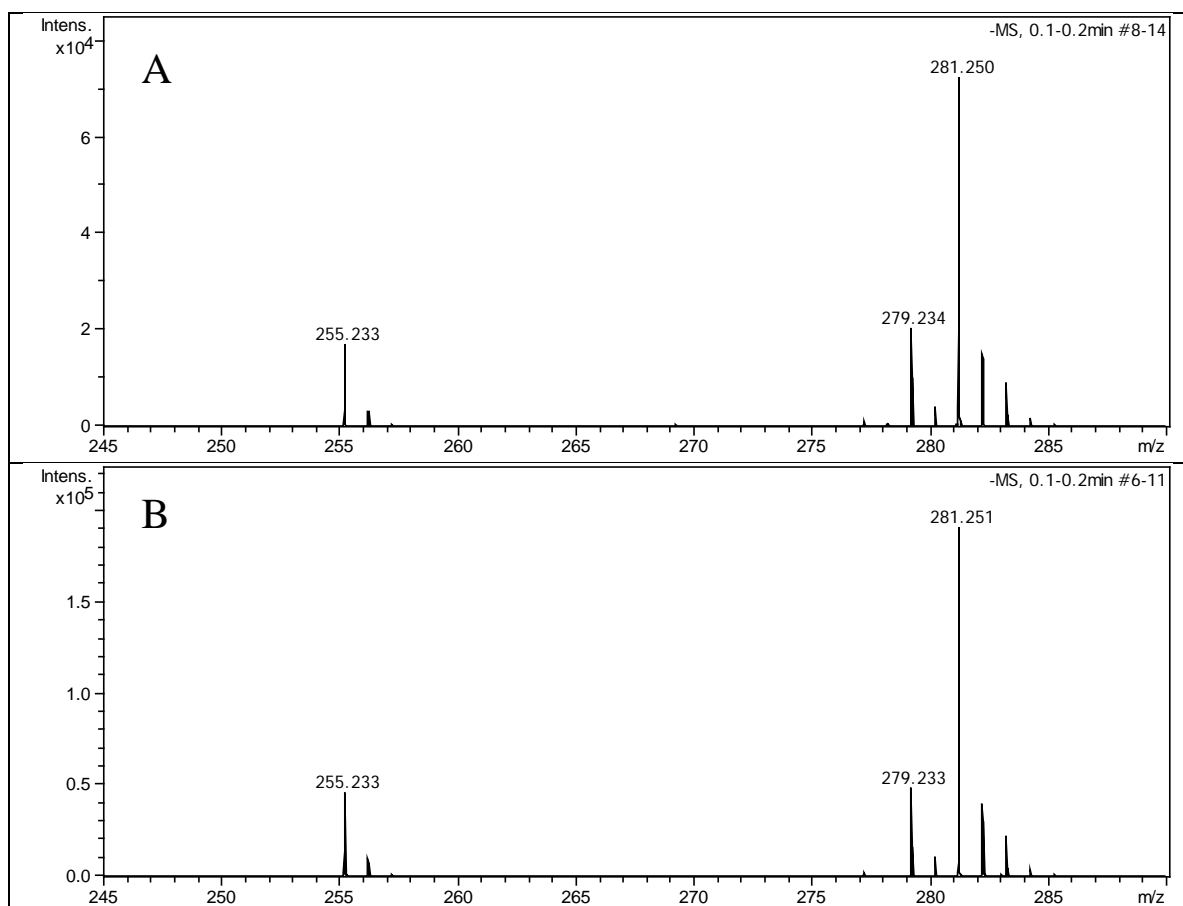
Glyseridene i palmeolje er i hovedsak sammensatt av de tre fettsyrene palmitinsyre (P, $C_{16}H_{32}O_2$, 39-47%), oljesyre (O, $C_{18}H_{34}O_2$ 37-42%) og linolsyre (L, $C_{18}H_{32}O_2$, 9-12%) [8]. Figur 4.6 viser massespektrene fra Figur 4.5 i området m/z 845-890, som tilsvarer triglyserider med ulik fettsyresammensetning. Et triglyserid med fettsyrene OPP (bundet til glyserol) har teoretisk m/z for $[M+Na]^+$ på 855,74, som stemmer overens med det mest intense ionet i prøve og referanse. De observerte ionene ved m/z 857 og 858 skyldes isotoper av det samme triglyseridet. De andre triglyseridene som dominerer i prøven og referansen er av typen LPP (m/z 853,73), OLP (m/z 879,74) og OOP (m/z 881,76).



Figur 4.6 ESI-MS spektra av oppløst prøve (A) og referanseprøve av palmeolje (B) i området m/z 845-890. Prøvene ble løst i isopropanol/vann og direkte introdusert på ionekilde med positiv ionisering.

Isopropanol/vann-løsningene av mottatt prøve og palmeolje ble også undersøkt med ionekilden operert med negativ ionisering. Glyceridene lar seg ikke ionisere i negativ modus, men derimot kan man måle frie fettsyrer i form av $[M-H]^-$. I Figur 4.7 er massespektrene av løst prøve (A) og referanse (B) vist ved negativ ionisering i m/z området for de frie fettsyrene. De tre dominerende fettsyrene har teoretiske m/z for $[M-H]^-$ på 255,232 (P), 279,232 (L) og 281,248 (O), og forholdet mellom de frie fettsyrene i ekstraktene er omtrent identiske for prøve og referanse av palmeolje (Figur 4.7).

Den eneste tydelige forskjellen mellom massespektrene for opparbeidet prøve og palmeolje benyttet til referanse, var en noe høyere intensitet av triglyseridet med fettsyresammensetning OPP ($[M+Na]^+$ 855,74) i den oppløste prøven. En slik forskjell kan skyldes ulike vekstvilkår for oljepalmene eller ulike fremstillingsprosedyrer for produktene. Likheten mellom massespektrene av opparbeidet prøve og palmeolje benyttet til referanse, med både positiv og negativ ionisering, samt data fra FT-IR analysene viste at den mottatte prøven er palmeolje.



Figur 4.7 ESI-MS spektra av oppløst prøve (A) og referanseprøve av palmeolje (B) i området m/z 245-290. Prøvene ble løst i isopropanol/vann og direkte introdusert på ionekilde, operert med negativ ionisering.

5 Konklusjon

Kun fire timer etter prøvemottak kunne Forsvarets Forskningsinstitutt avkrefte at den mottatte prøven inneholdt sennepsgass. En oppløsning av prøven i diklormetan som ble analysert med GC-MS viste ikke spor av sennepsgass eller andre relaterte forbindelser som lar seg måle med denne teknikken. Et midlertidig svar kunne således rapporteres tilbake til kontaktperson allerede samme kveld som prøven ble mottatt. Ved opptak av FT-IR spekter av prøven kunne det konkluderes med at denne inneholdt langkjedede alkaner, samt en eller flere estergrupper. Introduksjon av prøven på ESI-MS (løst i isopropanol/vann) viste at den inneholdt di- og triglyserider, samt frie fettsyrer. Ved å sammenligne målingene fra FT-IR og ESI-MS med tilsvarende målinger av en referanseprøve med palmeolje kunne det med sikkerhet konkluderes at de gule klumpene fra Hvaler besto av palmeolje.

Referanser

- [1] Munro, N.B., et al., *The source, fate and toxicity of chemical warfare agents degradation products*. Environmental Health Perspectives, 1999, **107**(12), 933-974.
- [2] Bohuslänningen. *Fiskare hittade gula klumpar i havet*. <http://bohuslaningen.se/nyheter/vastsverige/1.2974045-fiskare-hittade-gula-klumpar-i-havet>, Sist åpnet: 18.08.2015.
- [3] Hvaler Kommune. *Det er funnet gule klumper i vannet på Hvaler*. <https://www.hvaler.kommune.no/Nyheter/Det-er-funnet-gule-klumper-i-vannet-pa-Hvaler-/>, Sist åpnet: 18.08.2015.
- [4] Kystverket. *Vaktrapport*. http://www.kystverket.no/PageFiles/11243/Vaktrapport_uke_12_og_13_2014_publicerin_g.pdf, Sist åpnet: 18.08.2015.
- [5] Silverstein, R.M. and F.X. Webster, *Spectrometric identification of organic compounds*. 6th ed. 1998, USA, Wiley.
- [6] Stuart, B., *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. Analytical techniques in the science (AnTS), ed. Ando, D.J. 2004, Chichester, England, Wiley.
- [7] U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Nutrient Data Laboratory. *USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 27*. <http://www.ars.usda.gov/ba/bhnrc/ndl>, Sist åpnet: 18.08.2015.
- [8] Vogt, G. and A. Nilsson Norge, *det nye palmeoljefrie landet?* Norsk tidsskrift for ernæring, 2013, **1**, <http://www.ntfe.no/utgaver/14-nr-1-2013/59-norge-det-nye-palmeoljefrie-landet>, Sist åpnet: 03.09.2014.
- [9] Guillén, M.D. and N. Cabo, *Characterization of edible oils and lard by fourier transform infrared spectroscopy. Relationships between composition and frequency of concrete bands in the fingerprint region*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1997, **74**, 1281-1286.
- [10] Weise, C., T. Arrey and K. Strupat, *Characterization of triacylglycerides (TAGs) in vegetable oils using MALDI LTQ Orbitrap XL instrumentation*, in Application notes 30248, 2013, ThermoScientific.
- [11] Goh, E.M. and R.E. Timms, *Determination of mono- and diglycerides in palm oil, olein and stearin*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1985, **62**(4), 730-734.
- [12] Siew, W.L. and W.-L. Ng, *Diglyceride content and composition as indicators of palm oil quality*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1995, **69**(1), 73-79.
- [13] Lerma-García, M.J., E.F. Simó-Alfonso, A. Bendini and L. Cerretani, *Rapid evaluation of oxidised fatty acid and concentration in virgin olive oil using Fourier-transform infrared spectroscopy and multiple linear regression*. Food Chemistry, 2011, **124**, 679.
- [14] Pilarczyk, M., T.P. Wrobel, M. Baranska and A. Kaczor, *Correlation of monomer structures of tripalmitin with the spectroscopic fingerprint of polymorphs: infrared, Raman, and DFT study*. Journal of Raman Spectroscopy, 2012, **43**(10), 1515-1522.

Vedlegg A Tilordning av absorpsjonsbånd fra FT-IR analyse

Under er det gitt en tilordning for de fleste av absorpsjonsbåndene fra FT-IR analysen av prøven, og sammenligning med verdier fra referanseprøven med palmeolje. For mer informasjon om FT-IR analyser av vegetabiliske oljer se [9, 13, 14].

Bølgetall (cm ⁻¹) prøve	Bølgetall (cm ⁻¹) referanse	Funksjonell gruppe
-	3473	Overtone ester C=O
3387	-	Bred topp, intermolekylært vann/vann bundet på overflaten
3005	3005	=C-H strekk (cis)
2955	2955	C-H strekk (CH ₃), asymmetrisk
2916	2914	C-H strekk (CH ₂), asymmetrisk
Ca 2870		C-H strekk (CH ₃), symmetrisk (skulder, synes nesten ikke)
2850	2850	C-H strekk (CH ₂), symmetrisk
1738	1736	alifatisk C=O strekk (ester)
1656	-	H-O-H bend?
1576	-	ikke tilordnet
1539	-	muligens fra tripalmitin
1468	1470	CH ₂ scissoring (bend)
1456	1456	CH ₃ bend, asymmetrisk (skulder)
1417	1417	=C-H (cis) rocking (bend)
1390	1390	ikke tilordnet
1378	-	CH ₃ bend, symmetrisk
1280	1280	} Flere C-O strekk, for både C-C(=O)-O og O-C-C, samt CH ₂ -bend
1265	1265	
1244	1245	
1220	1220	
1196	1196	
1174	1174	alifatisk C-O strekk (ester)
1115	1115	ikke tilordnet
1100	1100	ikke tilordnet
717	717	CH ₂ - rocking som kommer ved > 4 CH ₂ -grupper