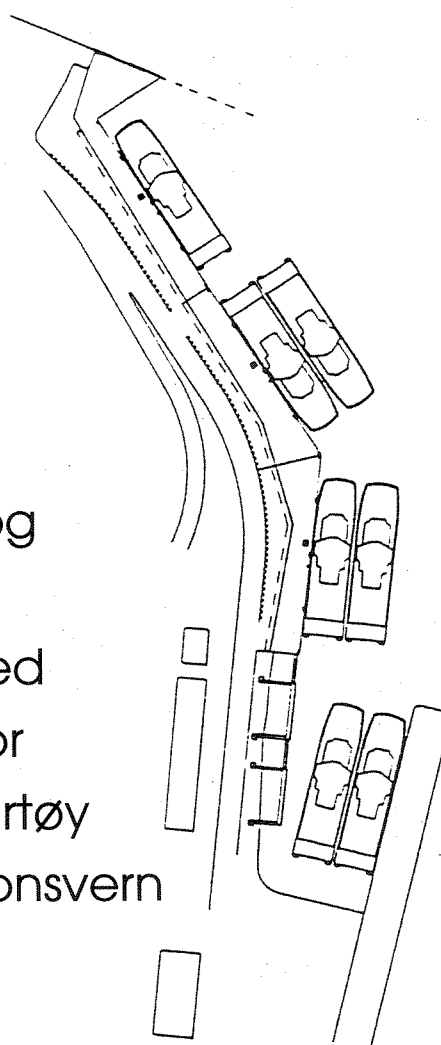




O-93040

Sediment-undersøkelser og tiltaksvurdering i forbindelse med kaiutbygging for mineryddingsfartøy (P-6084), Haakonsvern 1994



NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Prosjektnr.:	Undernr.:
O-93040	
Løpenr.:	Begr. distrib.:
3145	

Hovedkontor	Sørlandsavdelingen	Østlandsavdelingen	Vestlandsavdelingen	Akvaplan-NIVA A/S
Postboks 173, Kjelsås 0411 Oslo Telefon (47) 22 18 51 00 Telefax (47) 22 18 52 00	Televeien 1 4890 Grimstad Telefon (47) 37 04 30 33 Telefax (47) 37 04 45 13	Rute 866 2312 Ottestad Telefon (47) 62 57 64 00 Telefax (47) 62 57 66 53	Thormøhlensgt 55 5008 Bergen Telefon (47) 55 32 56 40 Telefax (47) 55 32 88 33	Søndre Tollbugate 3 9000 Tromsø Telefon (47) 77 68 52 80 Telefax (47) 77 68 05 09

Rapportens tittel: Sedimentundersøkelser og tiltaksvurdering i forbindelse med kaiutbygging for mineryddingsfartøy (P-6084), Haakonssvern 1994.	Dato: 012/10/94 Trykket: NIVA 1994
	Faggruppe: Marinøkologi
Forfatter(e): Roger M. Konieczny	Geografisk område: Hordaland
	Antall sider: 56 Opplag: 50

Oppdragsgiver: Forsvarets Bygningstjeneste, Sentralledelsen	Oppdragsg. ref.:
--	------------------

Ekstrakt:

I forbindelse med planlagt kaiutbygging ved Haakonssvern er det foretatt grunntekniske og miljøgiftundersøkelser på sjøbunnen. Innholdet av organiske forbindelser og tungmetaller på et utvalg av 19 stasjoner viser at forurensningstilstanden må karakteriseres som alvorlig (tilstandsklasse V). Spesielt var nivåene av PCB, TBT, Hg og Cu høye. I tillegg ble det i enkelte prøver registrert forekomster av PAH, Pb og Zn tilsvarende høyeste forurensningsgrad. Det er derfor nødvendig å gjennomføre forurensningshindrende tiltak før anleggsarbeidet kan startes. Slike tiltak vil omfatte en kontrollert fjerning av ca. 10000 m³ løsmasser på sjøbunnen, med etterfølgende deponering eller sanering. Det må stilles krav til mudremetodikken som velges, slik at partikkelspredning og påvirkning av tilgrensende omgivelser hindres. Bruk av siltskjørt som dekker hele vannsøylen i mudringsområdet vil være nødvendig. Kontroll og overvåking kan skje ved måling av partikler og miljøgifter i vann, samt akkumulasjon av miljøgifter i organismer, i gitte avstander fra lokaliteten. Grenseverdier for sedimenter og vann i alle faser bør tilsvare nedre grense for tilstandsklasse III.

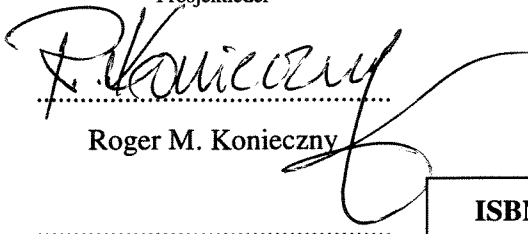
4 emneord, norske

1. Marine sedimenter
2. Tungmetaller
3. Organiske miljøgifter
4. Vurdering av tiltak

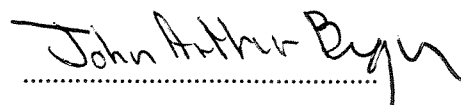
4 emneord, engelske

1. Marine sediments
2. Heavy metals
3. Organic micro pollutants
4. Restorative action

Prosjektleder


.....
Roger M. Konieczny

For administrasjonen


.....
John Arthur Berge

ISBN 82-577-2572-2

Norsk institutt for vannforskning

O-93040

**Sedimentundersøkelser og tiltaksvurdering i
forbindelse med kaiutbygging for
mineryddingsfartøy (P-6084), Haakonsvern 1994.**

Prosjektleder:

Roger M. Konieczny

Medarbeidere:

Lasse Berglind
Einar M. Brevik
Jon Knutzen
Jens Skei

Forord

Norsk institutt for vannforskning (NIVA) ble i møte den 20.04.1994 med Forsvarets Bygningstjeneste/Sentralledelsen (FBT/S), anmodet om å utarbeide et programforslag knyttet til undersøkelsene forbundet med prosjektert kaiutbygging (P-6084) ved marinebasen Haakonsværn. Programforslaget ble oversendt oppdragsgiver 29.04.1994.

Kontaktperson hos oppdragsgiver har vært prosjektleder Torgeir Mørch, mens Environmental Consultants as. ved Jens Laugesen har stått for oppdragsgivers eksterne kvalitetskontroll.

Analysearbeidet som danner grunnlaget for vurderingene i rapporten ble gjennomført ved følgende laboratorier; Chemlab Services A/S, SINTEF-SI Oslo, Unilab analyse A/S og NIVA.

Prosjektansvarlig ved NIVA har vært Roger M. Konieczny og følgende medarbeidere har bidratt med faglige innspill eller stått for kvalitetssikringen; Lasse Berglind, Einar M. Brevik, Jon Knutzen og Jens Skei.

Oslø, den 01. oktober 1994


Roger M. Konieczny
Prosjektleder

Innhold

Forord	3
1. SAMMENDRAG	5
2. INNLEDNING	7
2.1. Bakgrunn.....	7
2.2. Målsetting	7
3. MATERIALE OG METODER	9
3.1. Undersøkelsesområdet.....	9
3.2. Prøveinnsamling	9
3.3. Analysemetodikk	10
3.3.1. Tungmetall-analyser	10
3.3.2. Organiske analyser.....	11
3.4. Bakgrunnsnivå og forurensningsgrad	12
4. VURDERING AV RESULTATER	14
4.1. PCB i sedimenter	14
4.2. PAH i sedimenter.....	15
4.3. THC i sedimenter.....	16
4.4. Tungmetaller i sedimenter	17
4.5. TBT i sedimenter	18
5. VURDERING AV FORURENSNINGEN	18
6. VURDERING AV KILDER	20
6.1. Generelt om kilder	20
6.2. Kilder ved Haakonsværn	20
7. VURDERING AV TILTAK	21
7.1. Generelt om tiltak	21
7.2. Tiltak ved Minerydderkaiaen	22
8. LITTERATURHENVISNINGER.....	25
VEDLEGG	29

1. SAMMENDRAG

Det er foretatt en vurdering av de miljømessige forhold rundt etableringen av et nytt kaianlegget ved marinebasen Haakonsvern. Målsettingen har vært å klarlegge om de fremsatte byggeplaner kan tre i kraft uten nevneverdige konflikter, spesielt med hensynet til eksisterende pålegg fra forurensningsmyndighetene og forurensningsloven generelt. Etter gjennomgang av tilgjengelige miljøgiftdata og annen informasjon kan følgende konklusjoner trekkes:

- Antallet prøvestasjoner og utvalget av kjemiske analyseparametere anses tilstrekkelig for å beskrive den aktuelle forurensningssituasjonen i overflatesedimentene i området rundt Minerydderkaia. Det er ikke behov for ytterligere analyser eller nye parametere.
- Erfaringer fra tidligere undersøkelser ved Haakonsvern tilsier at det kan forventes noe høyere konsentrasjoner for enkelte miljøgifter vertikalt i sedimentene. Det er ikke utført målinger i dypere sedimentlag, men dette anses likevel ikke avgjørende for å beskrive den observerte tilstanden.
- Bunnsedimentene som influeres direkte av den planlagte kaiutbyggingen, var i hovedsak meget sterkt forurenset. Mest markert var den noe ujevne fordeling av polyklorerte bifenyler (PCB). Forekomsten på alle undersøkte stasjoner (total PCB mellom 0.12-7.5 mg/kg tørrvekt), indikerte forurensningsgrad 4 eller høyere. Det er imidlertid noe usikkerhet forbundet med avvik mellom resultatene for PCB i de ulike analyserundene.
- I tillegg forverres forurensningssituasjonen av til dels høye, men også ujevne forekomster, av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH; mellom 0.7-84 mg/kg tørrvekt), oljehydrokarboner (THC; mellom 44-975 mg/kg tørrvekt), tributyltin (TBT; 0.1-103.8 mg/kg tørrvekt) og enkelte tungmetaller (hhv. kvikksølv; ca. 70 mg/kg, kobber; ca. 11000 mg/kg, bly; 5250 mg/kg og sink; ca. 43000 mg/kg tørrvekt).
- Den observerte forurensningssituasjonen tilsier at det bør innføres ytterligere kortsiktige forurensningsbegrensende tiltak i området i form av utvidete ferdselsrestriksjoner (hindre fysisk forstyrrelse av bunnsedimentene). Den tidligere avviklingen av virksomheten ved ABC-/brannøvingsfeltet antas til nå også å ha gitt ønsket effekt, slik at forholdet i tillegg må opprettholdes.
- Av permanente tiltak og noe avhengig av sedimentenes horisontale dekningsgrad bør ca. 10.000 m³ av den forurensede sjøbunnen fjernes. Volumet vil da dekke de estimerte anleggsmessige behov for å fjerne løsmasser. Det er for øvrig ikke tatt stilling til annen form for nødvendig opprydding i området.
- Det må stilles strenge krav til mudring i det aktuelle området for mest mulig å hindre spredning av miljøgiftene via kontaminert porevann og partikler. Massenens beskaffenhet, primært innholdet av stein, vil vanskeliggjøre bruken av tradisjonelt mudringsutstyr (grabb og sugemudring).
- All form for sprengningsarbeid på sjøbunnen vil ikke være tilrådelig i det aktuelle området.
- Før eventuelle anleggsarbeider tar til må en kontrollert mudring være utført i henhold til myndighetenes krav. Til tross for overveiende grove løsmasser, vil det være behov for å benytte godkjent siltskjørt fra overflate til bunn i hele mudringsområdet.

- Under mudring bør arbeidet overvåkes vha. hensiktsmessige metoder og med strategisk plasserte målestasjoner utenfor siltskjørtet. Arbeidet kan dermed stanses, dersom grenseverdier overskrides f. eks. økt partikkelinnhold i umiddelbar nærhet eller konsentrasjoner tilsvarende nedre grense for tilstandsklasse III i sjøvann i gitte avstander innenfor 200-500 m fra mudringsstedet.
- Det kan i tillegg gjennomføres en kontroll av mudringens eventuelle negative effekt ved opptak i utplasserte blåskjell i nærområdet og marginalt i antatt influensområde.
- Under alle omstendigheter vil en mudringsoperasjon og de tiltak som iverksettes neppe hindre en spontan utlekking av miljøgifter til vannmassene. En slik utlekking vil ha en negativ påvirkning på organismene i nærområdet og redusere effekten av de tiltak som ble igangsatt i 1993.
- Det vil etter mudringen oppstå et behov for mellomlagring av sedimentene før sanering. Mellomlagringen bør foretas slik at det oppnås kontroll med overskuddsvann og en separering av fin- og grovfraksjon bør tilstrebes. Dette vil forenkle den endelige etterbehandling/sanering. Mellomlagringen vil kunne foretas ved å benytte tette innretninger (betongkummer, containere e.l.) med muligheter for avtapping produsert overskuddsvann.
- Konsentrasjonsnivåer som kan aksepteres i de resterende masser før deponering er nedre grense for tilstandsklasse III, mens konsentrasjonen i behandlet overskuddsvann som skal slippes ut bør ligge noe lavere.

2. INNLEDNING

2.1. Bakgrunn

Forsvarets Bygningstjeneste (FBT) har prosjektert en omfattende kaiutbygging (P-6084, kai mineryddingsfartøy) ved marinebasen på Haakonsværn. Den nye kaien er planlagt i et området tilknyttet dagens eksisterende kaianlegg, dvs. nord for hovedkai (figur 1.). Etter befaringer og på grunnlag av utførte grunnundersøkelser i flere faser (Noteby 1992, 1994a, 1994b), er det funnet mest hensiktsmessig med en type pilarkai, fremfor blokkai eller cellespункtai (Instanes 1993).

Av undersøkelsene fremgår det at grunnforholdene på sjøbunnen er relativt gode med fast fjell i store deler av området. Mot nord i området består grunnen til dels av bart fjell, men med løsmassemektheter opp til 0.5 m tykkelse enkelte steder. Sydover mot hovedkaien øker mektighetene til mer enn 2.5 m og grunnen består vesentlig av morenemasser. Erfaringer tyder på at morenemassene ikke kan graves ut, men trolig må sprenges. Det vil også være anleggsmessige behov for å fjerne deler av sjøbunnen, anslagsvis 1400 m³ masse, på innsiden av hovedkaien (Instanes 1994).

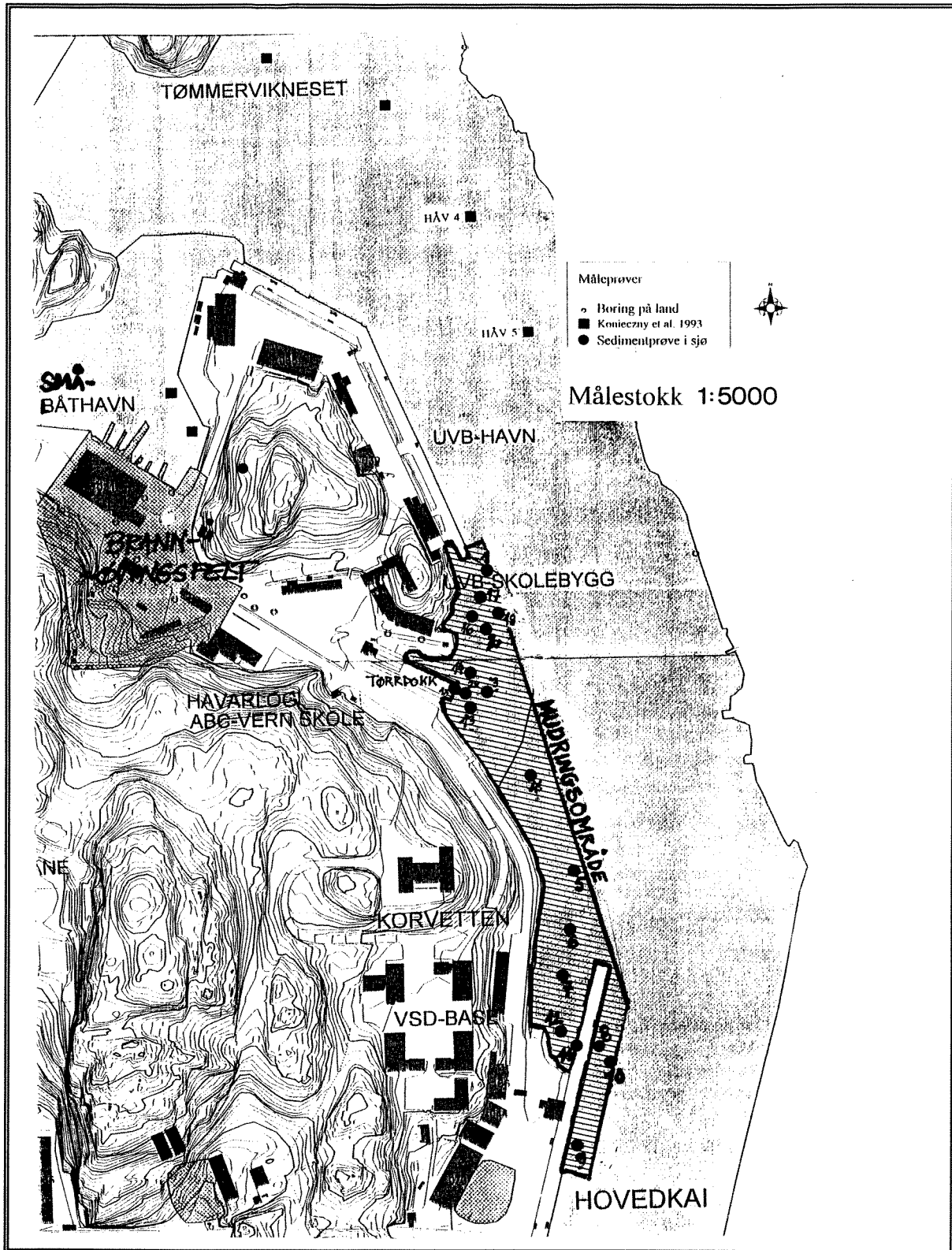
De observasjoner som er gjort ved analyser med hensyn til et utvalg miljøgifter i bunnsedimentene, tyder på en til dels alvorlig forurensningssituasjon i det aktuelle området (NGI 1994a, Noteby 1994b). De foreslåtte inngrep i sterk forurensede masser kan derfor ikke uten videre foretas. Det er derfor nødvendig å klarlegge behovene for tiltak, slik at etableringen av kaianlegget kan skje forsvarlig og etter de krav som måtte bli stilt fra myndighetene side.

2.2. Målsetting

Hovedmålsettingen med vurderingen av de miljømessige forhold rundt etableringen av det nye kaianlegget ved marinebasen Haakonsværn, har vært å klarlegge om de fremsatte byggeplaner kan tre i kraft uten nevneverdige konflikter, spesielt med hensynet til eksisterende pålegg fra forurensningsmyndighetene og forurensningsloven generelt.

For å nå dette mål har det vært nødvendig å finne svar på følgende problemstillinger (delmål):

- har de tilgjengelige miljøgiftdata fra innledende sedimentundersøkelser gitt nok og tilfredsstillende informasjon om forurensningstilstanden på og i nærområdet til lokaliteten?
- kan det finnes behov for supplerende kjemiske analyser av det tilgjengelig prøvemateriale spesielt mht. dårlig undersøkte, manglende eller nye parametere?
- medfører den totale forurensningstilstanden at det må gjennomføres særskilte tiltak i forbindelse med kaiutbyggingen (før, under og etter anleggsperioden) og for den fremtidig bruk av området og i tilfelle hvilke tiltak?



Figur 1. Kart over undersøkelsesområdet med utvalgte prøvepunkter for miljø- og sedimentundersøkelser utført ved Haakonsværn i perioden 1993-1994. Skrå skravering angir området for mudring. Kartet er modifisert etter Noteby 1994b og foreløpig forurensningskart utarbeidet av FBT.

3. MATERIALE OG METODER

3.1. Undersøkellesområdet

Undersøkellesområdet ved marinebasen Haakonsværn er angitt som strandlinjen og utenforliggende bunnsedimenter innenfor en linje mellom nordre del av Hovedkaien og søndre del av UVB-havnen. Spesielt ble området utenfor UVB-skolebygget og tidligere verksted/slipp bli vektlagt i undersøkellesprogrammet (figur 1).

Det ble også i begrenset grad ansett nødvendig å betrakte miljøtilstanden i det prosjekterte kaianleggets tilgrensende sjøområder p.g.a. antatt gjensidig påvirkning og mulige effekter (jfr. Konieczny et al. 1993, Knutzen og Biseth 1994).

I tillegg er det gjennomført en evaluering av mulige tilførselskilder for miljøgifter knyttet til lokaliteten. Basert på dette anses også undersøkellesområdet å omfatte, tilstøtende områder til kaianlegget, på land, hvor det er foretatt en rekke undersøkelser av forurensningstilstanden og transport av forurensninger i grunnen (CHK 1993, ASPLAN VIAK 1994, NGI 1994b).

3.2. Prøveinnsamling

Data vedrørende innsamlingen av det sedimentprøvematerialet som ligger til grunn for den sammenfatning rapporten omhandler er gitt i tabell 1 (merket a1 og a2). Det er også tatt med bakgrunnsdata for utvalgte prøveserier fra tidligere undersøkelser på sjøbunnen (b1-b2) og tilstøtende landområder (c1-c3). Sammenlikning med denne type data belyser det totale forurensningssituasjonen i anleggsområdet og vil ha betydning for evaluering av kilder.

Tabell 1. Data vedrørende innsamling av bunnsediment- og jordprøver Haakonsværn 1992-1994. (a) sjøbunnsprøver direkte tilknyttet undersøkelsen, (b) sjøbunnsprøver undersøkt fra tilgrensende områder og (c) jordprøver fra tilstøtende områder på land Data som ikke er oppgitt er merket (?).

ID	Ansvar for prøvetaking	Prøvetaking utført av	Innsamlings-dato	Antall prøver	Sediment nivå	Prøvetakings-metode, kommentarer og henvisning
a1	NOTEBY	VSD	okt. 1993	2	øvre lag	lettdykking, prøve direkte på prøveglass
a2	NOTEBY	VSD	des. 1993	17	øvre lag	lettdykking, prøve direkte på prøveglass
a3	ENCO	NOTEBY	mar. 1994	8	øvre lag	vannprøver, p.g.a. mislykket boring
b1	ENCO	VSD	ultimo 1992	10	øvre lag	lettdykking, prøve direkte på prøveglass. ENCO 1992, 1993
b2	NIVA	ØSD	9. mar. 1993	2 (+13)	0-20 cm	dykking med plexiglass-corer og Niemistö-corer og. 1993
c1	CHK	Brdr. Myhre	feb. 1993	14+14	1-5 m	Boring, sylindere prøvetaker. CHK 1993.
c2	VSD (?)	VSD (?)	medio 1994?	3	(?)	Sjaktning vest for hovedkai. NGI 1994a.
c3	NGI	NOTEBY	26. nov. 1993	3	10-70cm	Sjaktning prøve direkte på glass. NGI 1994a.

Totalt er det vurdert data fra 21 prøvepunkter (inkludert st. HÅV 4 og HÅV 5; Konieczny et al. 1993). Lokaliseringen av prøvepunktene er gitt i originalrapportene, men ved prøvetaking a1 (tab. 1) mangler vanddyp (Noteby 1994b). Det planlagte Minerydderkaaien ligger innefor et relativt lite og avgrenset område på ca. 50 x 500 m og det høye antall prøver anses å være tilstrekkelig for å beskrive den generell forurensningstilstanden. Enkelte deler av dette arealet i anleggsområdet består av bart fjell og mangler kontaminerte sedimenter (Instanes 1993).

Usikkerheten med hensyn til hvilke sedimentnivåer som er prøvetatt er av vesentlig betydning. Først og fremst er dette viktig når ulike prøveserier skal sammenliknes, men også for angivelser av den reelle vertikale utbredelsen av miljøgiftene. Haakonsvernområdet har en kort forurensningshistorie slik at tykke vertikalsnitt gir dårlig oppløsning. Basert på den innsamlingsteknikk som er benyttet under dykking, vil dette trolig begrense seg til bunnsedimentets øvre 0-10 cm. Observasjonen gjort i den sterkt trafikkerte småbåthavnen antyder at prøvene i undersøkelsesområdet derfor anslagsvis dekker tilførselene de siste 30 år (Konieczny et al. 1993).

3.3. Analysemetodikk

Det er i de aktuelle fasene av undersøkelsen benyttet flere laboratorier, noe som fører til at ikke alle analyseresultater kan sammenliknes direkte. Dette er det tatt hensyn til i den påfølgende sammenstilling av resultater og diskusjon (kap. 4-6). Det er forsøkt å kode de respektive analyserundene for om mulig å lette oversikten noe (jfr. tabell 2).

Tabell 2. Koding av undersøkelsesenes ulike analyseserier, gjennomført ved respektive laboratorier, samt analyserte parametere og rapporteringsdato for resultater, Haakonsvern 1993/1994.

Analyse-laboratorium	ID Kode	Analyse parameter	Dato for rapportering	Prøver nr. analysert
Chemlab Services a/s	C1	Metaller	23.10.1993	1-2x
Chemlab Services a/s	C2	PCB	"	1-2x
Chemlab Services a/s	C3	THC	"	1-2x
NIVA	N1a	Metaller	09.12.1993	2,3,8,11,12,13,16
NIVA	N1b	Metaller	06.06.1994	1,4,5,7,9,14
NIVA	N2	PCB+	07.12.1993	7-14 og 16-18
NIVA	N4	PAH	07.12.1993	2,3,7 og 9-13
Unilab as.	U3	THC	20.12.1993	1-14 og 16-17
SINTEF-SI	S2	PCB	03.06.1994	1,4,5,7,9
SINTEF-SI	S4	PAH	"	1,4,5,7,9,14

3.3.1. Tungmetall-analyser

Følgende 7 tungmetaller er analyser ved NIVA og Chemlab (hhv. N1a, N1b og C1, jfr. tabell 2):

kvikksølv (Hg), kadmium (Cd), bly (Pb), kobber (Cu), sink (Zn), nikkel (Ni) og krom (Cr).

Metodikk for opparbeiding av sedimentmaterialet og påfølgende analyser av de respektive metallene (N1a og N1b) er gitt detaljert i vedlegg 1. Det er ikke oppgitt tilsvarende detaljer,

hverken vedrørende opparbeiding av sedimentprøvene eller øvrig analysemetodikk knyttet til Chemlab's tungmetallanalyser (C1). Det antas i det følgende at konsentrasjonene, dvs. Chemlab's resultater, gitt i vedlegg av Noteby (1994b), er på tørrvektsbasis, men at det ikke er benyttet totalopplutning som ved NIVA. Dette kan normalt føre til betydelige avvik i resultatene.

3.3.2. Organiske analyser

Det er foretatt analyser med hensyn til innholdet av polyklorerte bifenyler (PCB) i tre omganger, hhv. ved Chemlab (C2) og NIVA (N2) i 1993, samt SINTEF-SI (S2) i 1994. Enkelte av prøvene er analysert 2 ganger og siste gjennomførte analyser (S2) gir mulighet for beregning av total PCB innholdet på 2 måter. Dette er nærmere omtalt under og diskutert i kap. 4.

PCB-analysene (N2) ble supplert med bestemmelse av andre utvalgte persistente klororganiske forbindelser; penta- og heksaklorbenzen (5CB og HCB), oktaklorstyren (OCS), α - og γ -heksaklorsykloheksan (α -HCH og γ -HCH/Lindan) og sum diklordifenyltrikloretan + metabolitter og isomerer (Σ DDT = DDT+DDE+DDD). Disse komponentene er ikke innarbeidet i standard PCB-analyse ved SINTEF-SI (S2) og ble av den grunn ikke kvantifisert. Forholdet vurderes til å ha liten eller ingen betydning i tolkningsarbeidet, men blir ved en anledning kommentert særskilt (jfr. kap. 4.1). Analysemetoden (N2) for PCB (jfr. vedlegg 2) fokuseres på de antatt 7 viktigste/vanligste av de 209 teoretiske enkeltforbindelser (PCB-kongener) som kan være til stede (Ballschmitter et al. 1989). De 7 kongenerene omfatter PCB IUPAC nr. 28, 52, 101, 118, 138, 153 og 180 (Ballschmitter og Zell 1980, Ballschmitter et al. 1989, Ahlborg et al. 1992). Summen av disse blir i det følgende angitt som sum PCB-7. De samme kongenerene ble også kvantifisert ved SINTEF-SI (S2), som supplement til standardisert kvantifisering av total PCB (vedlegg 5). I tillegg kvantifiseres ytterligere 3 kongener ved NIVA (N2); PCB IUPAC nr. 105, 156 og 209 (=10CB eller dekalorbifenyl). Summen av de 10 angis som PCB-10. PCB-analysene ved Chemlab (C2) er kun utført ved kvantifisering av total PCB. Det er ellers ikke oppgitt detaljer vedrørende metodikk (kfr. Noteby 1994b).

Normalt utgjør PCB-7 omkring 40-60 % av den tilstedeværende kommersielle PCB-blandingen som observeres i miljøet (De Voogt og Brinkman 1989). Dette forhold er også observert i sedimenter i norske resipienter (se f.eks. Skei og Klungsoyr 1990, Bjerknes et al. 1992 mm.). Martinsen et al. (1991) total PCB = 1.5 x PCB-7, mens Berge (1991) foreslår faktoren på 2.4 for biologisk materiale. I blåskjell fra diffust belastede stasjoner fra JMG-programmet 1988-90 (felles overvåkningsprogram innen Oslo/Paris kommisjonen) var forholdet total PCB (gml. metodikk) : sum PCB-7 ca. 2 (NIVA upublisert). Det er ikke klarlagt om forholdstallet kan brukes for sedimenter. Det er likevel valgt å multiplisere summerte PCB-7 verdier med 2 (middelverdien av de ovennevnte) som en antatt verdi for sedimenter.

Det er utført analyser med hensyn til polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) både ved NIVA (N4) og ved SINTEF-SI (S4). Metodikk er gitt i hhv. vedlegg 3 og 5. PAH er ringformete molekyler av kun karbon og hydrogen. Strengt tatt omfatter PAH bare molekyler som har tre eller flere aromatiske ringer. Imidlertid medregnes ofte naftalener og andre disykliske og hetrosykliske forbindelser og oppgis som total PAH, hvilket også er benyttet i denne rapporten. Monosykliske forbindelser inngår ikke i analysene. Det er totalt analysert på standard 26 komponenter ved NIVA (N4) og 33 ved SINTEF-SI (S4), selv om antallet tilstedeværende forbindelser ofte er langt høyere (se bl.a. Thrane 1988). Av de kvantifiserte forbindelsene regnes 6 komponenter (+ dibenzopyrenene) i samlegruppen "potensielle kreftframkallende forbindelser" og betegnes sum KPAH. Gruppen har disse egenskapene overfor mennesker, dvs. at den tilhører IARC's kategorier 2A og 2B; sannsynlige og trolige cancerogener (IARC 1987). Av sum KPAH tillegges ofte benzo(a)pyren størst betydning ved vurdering av tilstand og forurensningsgrad i miljøet.

Analyse av THC er en kvantifisering av totalmengden oljehydrokarboner som avgrenses av ulike kokepunktområder og omfatter kun de upolare forbindelsene i prøvematerialet. Analysene er utført ved hhv. Unilab (U3) og Chemlab (C3). Metodikk for analysen (U3) er gitt i vedlegg 4, men tilsvarende ikke er tilgjengelig fra Chemlab. Det antas likevel at de to analysene i utgangspunktet er sammenliknbare, da de fleste laboratorier i dag benytter den angitte metoden med kun små modifikasjoner (jfr. vedlegg 4).

Analysemetodikk for TBT er gitt nederst i vedlegg 3.

3.4. Bakgrunnsnivå og forurensningsgrad

Miljøgifter som metaller og PAH har et naturlig bakgrunnsnivå (som følge av skogbrann, vulkanutbrudd o.l.). Andre, f. eks. DDT og PCB, stammer utelukkende fra menneskelige aktiviteter og skal ha en forventet null-forekomst i omgivelsene. Imidlertid har også slike stoffer nå fått en global spredning. Dette er årsaken til at det kan være formålstjenlig å operere med et "antatt høyt bakgrunnsnivå" også for disse. Med andre ord skjønsmessige øvre grenser for konsentrasjoner ("normalverdier"), som kan ventes i ulike medier ved bare diffus belastning (utenfor innflytelse av punktkilder).

Tabell 3. Antatte/foreslåtte bakgrunnsverdier/normalverdier for de undersøkte tungmetaller og organiske miljøgiftene i finkornige marine sedimenter. * usikre angivelser p.g.a. manglende eller entydige data.

Komponent	Konsentrasjon	Kommentar	Referanse
Bly-Pb	20 ± 10 mg/kg t.v.	Øvre grense benyttes	① ②
Kadmium-Cd	0.2 ± 0.05 mg/kg t.v.	Øvre grense benyttes	① ②
Kobber-Cu	25 ± 10 mg/kg t.v.	Øvre grense benyttes	① ②
Krom-Cr	50 ± 20 mg/kg t.v.	Øvre grense benyttes	① ②
Kvikksølv-Hg	0.1 ± 0.05 mg/kg t.v.	Øvre grense benyttes	① ②
Nikkel-Ni	20 ± 10 mg/kg t.v.	Øvre grense benyttes	① ②
Sink-Zn	100 ± 50 mg/kg t.v.	Øvre grense benyttes	① ②
THC	5-10 mg/kg t.v.	Bagrunnsnivå i Nordsjøen	③
ΣPAH	<300 µg/kg t.v.		① ②
B(a)P	<10 µg/kg t.v.	normalt 3-5% av sum PAH	① ②
Tot. PCB	<5 µg/kg t.v.		① ②
5CB*	<0.5 µg/kg t.v.	10% av tot. PCB	④
HCB	<0.5 µg/kg t.v.	10% av tot. PCB	① ②
OCS*	<0.5 µg/kg t.v.	Anslag 10% av tot. PCB	④
ΣDDT*	<0.3-0.5 µg/kg t.v.	Foreløpig anslag	⑤
α-HCH*	<0.5 µg/kg t.v.	Anslag 10% av tot. PCB?	⑥
γ-HCH*	<0.5 µg/kg t.v.	Anslag 10% av tot. PCB?	⑥
TBT*	0.3 ± 2µg/kg t.v.	Foreløpig forslag	⑦

① Knutzen et al. 1993, ② Rygg og Thélin 1993b, ③ Kaarstad og Tefler 1991, ④ Næs og Oug 1991, ⑤ Konieczny 1992, ⑥ Knutzen pers. med. ⑦ Litteraturstudie denne undersøkelse.

"Antatt høyt bakgrunnsnivå" er et upresist begrep med varierende innhold avhengig av f. eks. nærhet til industrialiserte områder, men muliggjør å anslå forurensningsgrad som grad av avvik fra det "normale" f. eks. langs kysten av Norge.

I tabell 3 gis de anvendte "bakgrunnsverdier" for de respektive miljøgiftene og det er benyttet øvre grense ved beregning av overkonsentrasjoner i diskusjonen. Det bemerkes at det for enkelte av de målte komponentene ikke foreligger tilfredsstillende mengde data for å angi sikre normalverdier. Det er likevel angitt som usikre verdier, hentet fra litteraturen for orientering.

Tabell 4 viser grenseverdiene for angivelse av tilstandsklasser og forurensningsgrad. Ved klassifisering av tilstand skilles det ikke mellom naturtilstanden og menneskelig påvirkning, men summen av disse er den observerte tilstand. Det opereres med fem tilstandsklasser, fra god (kl. I) til meget dårlig (kl. V) for sedimenter.

Tabell 4. Klassifisering av tilstand og forurensningsgrad i marine sedimenterens øvre lag med hensyn til utvalgte miljøgifter modifisert etter Knutzen 1992, Knutzen og Skei 1990, Knutzen et al. 1993, Rygg og Thélin 1993a, 1993b, Kaarstad og Tefler 1991, Næs og Oug 1991, Dowson et al. 1993b og Espourteille et al. 1993. * usikre angivelser p.g.a. manglende eller entydige data.

Komponent	Klasse I	Klasse II	Klasse III	Klasse IV	Klasse V
	"God"	"Mindre god"	"Nokså dårlig"	"Dårlig"	"Meget dårlig"
Pb (mg/kg)	<30	30-120	120-600	600-1500	>1500
Cd (mg/kg)	<0.25	0.25-1	1-5	5-10	>10
Cu (mg/kg)	<35	35-150	150-700	700-1500	>1500
Cr (mg/kg)	<70	70-300	300-1500	1500-5000	>5000
Hg (mg/kg)	<0.15	0.15-0.6	0.6-3	3-5	>5
Ni (mg/kg)	<30	30-130	130-600	600-1500	>1500
Zn (mg/kg)	<150	150-700	700-3000	3000-10000	>10000
ΣPAH (mg/kg)	<0.3	0.3-2	2-6	6-20	>20
B(a)P (µg/kg)	<10	10-50	50-200	200-500	>500
ΣPCB (µg/kg)	<5	5-25	25-100	100-300	>300
THC (mg/kg)	<10	10-100	100-1000	1000-10000	>10000
5CB (µg/kg)*	<0.5	0.5-2.5	2.5-10	10-50	>50
HCB (µg/kg)	<0.5	0.5-2.5	2.5-10	10-50	>50
OCS (µg/kg)*	<0.5	0.5-2.5	2.5-10	10-50	>50
ΣDDT (µg/kg)*	<0.5	0.5-2.5	2.5-10	10-50	>50
α-HCH (µg/kg)*	<0.5	0.5-2.5	2.5-10	10-50	>50
γ-HCH (µg/kg)*	<0.5	0.5-2.5	2.5-10	10-50	>50
TBT (µg/kg)*	<3	3-10	10-100	100-500	>500
Forurensningsgrad	Grad 1	Grad 2	Grad 3	Grad 4	Grad 5
	"Lite"	"Moderat"	"Markert"	"Sterk"	"Meget sterk"
Overkons. ca.	<1x	1-4x	4-20x	20-80x	>80x

Videre representerer forurensningsgradene som benyttes, avviket mellom den observerte tilstand (tilstandsklassene) og den forventede naturtilstand ("antatt bakgrunnsnivå"). Også her benyttes en femdeling, fra lite forurenset - grad 1 til meget sterkt forurenset - grad 5 (jfr. nedre del tabell 4).

4. VURDERING AV RESULTATER

4.1. PCB i sedimenter

Det ble målt mellom 70-228 µg/kg tørrvekt for sum PCB-10 i den første analyserunden (N2). Total PCB ble beregnet på basis av sum PCB-7 fra disse analysene og lå mellom 122-394 µg/kg tørrvekt (tabell 5). Gjennomsnittet for de beregnede total PCB verdiene var 270 µg/kg tørrvekt noe som er sammenlignbart med tidligere konsentrasjoner målt i overflatesedimentene (Konieczny et al. 1993). Andre analyserunde (S2) viste konsentrasjoner på mellom 140-1500 µg/kg tørrvekt for kvantifisert mengde total PCB. Beregnede mengder basert på oppgitt PCB-7 var mellom 268-1280 µg/kg tørrvekt (tabell 5).

Avviket mellom kvantifisert mengde (analyse S2, 24% høyere konsentrasjon) og beregnet mengde total PCB i sedimentet på stasjon 1 er for undersøkelsen noe atypisk og har trolig årsak i at sum PCB-7 kun utgjør 38% av totalen på 1500 µg/kg tørrvekt. Prosentverdien er innenfor det som anses normalt 40-60% (jfr. 3.3.2 over). Men sum PCB-7 på stasjonene 4, 5, 7 og 9 (se nedenfor), alle analysert av SINTEF-SI (S2) utgjør mellom 58-96% av den målte total PCB, gjennomsnitt 65% som ligger nær den antatte andelen. Den lave prosenten for PCB-7 kan også tyde på tilstedeværelse av en eller flere kongener i forhøyet konsentrasjon som kun fanges opp i totalkvantifiseringer.

Tabell 5. Resultater av PCB-analyser gitt i µg/kg tørrvekt, Haakonsvern 1993/1994. N = NIVA, S = SINTEF-SI og C = Chemlab. Videre a og b i kolonne A angir parallellanalyser, samt x angir særskilt analyseserie. i.a. (i kolonne D) og i.m. (i kolonne E) betyr hhv. ikke angitte og ikke målte verdier.

Prøve	Kode lab.	Sum PCB-7 målt	Sum PCB-10 målt	Målt total PCB	Beregn. total PCB	Kommentar
A	B	C	D	E	F	
1	S-94	570	i.a.	1500	1140	C og F noe lav ?
4	S-94	536	i.a.	830	1072	
5	S-94	560	i.a.	970	1120	
7a	N-93	61	70	i.m.	122	
7b	S-94	134	i.m.	140	268	C og F for høy ?
8	N-93	197	228	i.m.	394	
9a	N-93	181	208	i.m.	362	
9b	S-94	640	i.a.	970	1280	C og F for høy ?
10	N-93	115	128	i.m.	230	
11	N-93	140	145	i.m.	280	
12	N-93	196	220	i.m.	392	
13	N-93	130	151	i.m.	260	
14	N-93	105	117	i.m.	210	
16	N-93	163	189	i.m.	326	
17	N-93	134	153	i.m.	268	
18	N-93	64	73	i.m.	128	
1x	C-93	i.a.	i.a.	664	-	
2x	C-93	i.a.	i.a.	7500	-	Lokal "hot spot" ?

Stasjonene 7 og 9 ble analysert i begge runder (N2 og S2), men det var et uforklarlig avvik mellom resultatene fra de to laboratoriene. Verdien for PCB-7 på stasjon 7 var dobbelt så høy ved SINTEF-SI (S2-7b) i forhold til NIVA (N2-7b) og utgjorde samtidig 96% av kvantifisert mengde total PCB. Dette gir et avvik mellom målt og beregnet mengde total PCB på 48% (S2), dvs. at sum PCB-7 skulle vært omtrent det halve og nærmere resultatet i NIVA-analysen (N2).

Tilsvarende lå verdien PCB-7 hele 3.5 ganger høyere i SINTEF-SI analysen (S2-9a) på stasjon 9 (tabell 5), men forholdet var snudd mellom målt og beregnet mengde (avvik +24%). SINTEF-SI's avvik mellom de samme størrelsene på stasjon 4 og 5 (S2) var hhv. +23% og +14%. Dette tyder på at de angitte verdier for total PCB i SINTEF-SI analysene, totalt sett er noe usikre og samtidig ligger noe høyt. Høye verdier ble også målt i analysene på Chemlab (C2), spesielt prøve 1x (jfr. tabell 5 og stasjon C1, Noteby 1994b), med hele 7500 µg/kg tørrvekt. Det er imidlertid vanskelig å avgjøre om denne verdien er representativ for lokaliteten.

Oppsummert så er det ingen klare helt klare konsentrasjons- eller avstandsgradienter i det planlagte kaiområdet. Dog kan det antydes at de høyeste konsentrasjonene er knyttet til 3 delområder. Ett mot nord stasjon 1 og ett mulig akkumulasjonsområde, mot sydøst utenfor tørrdokken og rundt stasjon 3 og 2x (jfr. C2 i Noteby 1994b), samt videre sydover til stasjon 4 og 5. Det tredje ligger lengst syd i undersøkelsesområdet utenfor Hovedkaaien, stasjon 9 (figur 1). De andre stasjonene faller kvalitetsmessig (sammensetning mht. kloreringsgrad) inn i sine respektive områder, men riktignok ikke helt systematisk. Forholdet diskuteres nærmere under kap. 6.

Det bemerkes at det i prøven fra stasjon 9 (N2) ble funnet kvantifiserbare mengder av HCB og α -HCH (jfr. 3.3.2). Betydningen av dette er noe uklar, da det ikke tidligere er analysert på disse parameterene i sedimenter og at disse heller ikke tidligere ble detektert i jord- og vannprøver fra Haakonsvernområdet (CHK 1993).

4.2. PAH i sedimenter

Konsentrasjonene målt for sum PAH (N4 og S4) var mellom 720-84236 µg/kg tørrvekt. Av dette utgjorde summen av de potensielle kreftfremmende komponentene mellom 470-17860 µg/kg tørrvekt eller 12-65% av sum PAH (tabell 6). En av prøvene (stasjon 4) synes å være dominert av oljeavledet PAH, mens resten (11 stasjoner med 13 analyser) inneholdt mest forbrenningsavledet PAH (gjennomsnittlig 30%).

Det ble også foretatt parallelle analyser mht. PAH på stasjonene 7 og 9. Men forskjellene i konsentrasjoner var innenfor samme størrelsesorden (N4 og S4). For øvrig var det ellers rimelig god sammenheng mellom forekomstene av enkeltkomponenter i alle analysene, hvor fluoranten stort sett dominerte i alle prøver og med betydelig innslag av fenantren, pyren og benzo(b,+k,j)fluoranten. Liknende observasjonene ble også gjort av (Koniczny et al. 1993) i undersøkelser rundt marinebasen. Det bør merkes spesielt at det ble funnet spor av den tyngste PAH forbindelsen coronen (mol. vekt. 300,36) på stasjon 7 og 9 (S4). Denne komplette 7-rings PAH-forbindelsen (se f.eks. Thrane 1988) er relativt sjelden registrert i sedimenter og kan indikere en særegen kilde til PAH ved Haakonsvern.

Oppsummert så PAH-forekomstene noe klarere konsentrasjons- eller avstandsgradienter i det planlagte kaiområdet. De høyeste konsentrasjonene er knyttet til 2 viktige områder. Det ene, ett mulig "hot spot"-område i det antatte akkumulasjonsområde utenfor tørrdokken på stasjon 3. Det andre ligger på innsiden og vest av Hovedkaaien, stasjon 11 og 12 (figur 1). Klart forhøyet PAH innhold ble også funnet på stasjon 9 utenfor Hovedkaaien. De andre stasjonene viser tilnærmede gradienter ut fra disse områdene.

Tabell 6. Resultater av PAH-analyser gitt i $\mu\text{g}/\text{kg}$ tørrvekt, Haakonsvern 1993/1994. N = NIVA og S = SINTEF-SI i kolonne B. Videre a og b i kolonne A angir parallellanalyser. %KPAH og % B(a)P beregnet av sum PAH i kolonne C. Vedrørende KPAH i kolonne D jfr. vedlegg 3 og 5.

Prøve	Kode	Sum	Sum	%		Kommentar	
A	B	PAH	KPAH	KPAH	B(a)P		
	lab.	målt	målt	målt	målt		
1	S-94	3660	1140	31	160	4	Forbrennings-PAH
2	N-93	3791	893	24	150	4	Forbrennings-PAH
3	N-93	84236	17860	21	2850	3	Forbrennings + oljeavledet-PAH ?
4	S-94	5850	730	12	90	1.5	Oljeavledet-PAH
5	S-94	1620	670	41	80	5	Forbrennings-PAH
7a	N-93	4012	1305	33	270	7	Forbrennings-PAH
7b	S-94	3150	780	25	110	5	Forbrennings-PAH
9a	N-93	8914	3619	41	716	8	Forbrennings-PAH
9b	S-94	2080	510	25	70	3	Forbrennings-PAH
10	N-93	2877	720	25	152	5	Forbrennings-PAH
11	N-93	21346	7481	35	1780	8	Forbrennings-PAH
12	N-93	42305	15041	36	3150	7	Forbrennings-PAH
13	N-93	1487	372	25	86	6	Forbrennings-PAH
14	S-94	720	470	65	10	1	Forbrennings-PAH

4.3. THC i sedimenter

Det ble gjort totalt 18 analyser mht. kvantifisering av total mengde hydrokarboner eller olje (THC). Det ble ikke gjort uvanlige observasjoner og nivåene lå mellom 44-975 mg/kg tørrvekt (U3 og C3). Tidligere observasjoner av THC i tilgrensende områder i sjøvannsresipienten har vært 1-2 størrelsesordener høyere (Konieczny et al. 1993).

Fordelingen av oljehydrokarbonene viser en oppkonsentrering (ca. 150-1000 ppm) i 4 områder og dette mønsteret er til dels overlappende med forekomstene av både PCB og PAH. Nest høyeste verdi ble funnet utenfor Hovedkaien på stasjon 8 og noe lavere på den nærmeste stasjon 10. Likeledes var også relativt høye verdier på innsiden av Hovedkaien, stasjon 11 og 12. Lenger mot nord peker igjen det antatte akkumulasjonsområdet seg ut med høyeste verdi på stasjon 2x, samt stasjon 1 og 16 i området nær en overvannsledning fra brannøvingsfeltet (CHK 1993).

Tabell 7. Resultater av THC-analyser gitt i mg/kg tørrvekt, Haakonsvern 1993. U3 = Unilab 1993 og C3 = Chemlab. 1993. Jfr. også vedlegg 4.

Prøve	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Lab.	U3	U3	U3	U3	U3	U3	U3	U3	U3
THC	142	99	320	76	95	76	74	370	79
Prøve	10	11	12	13	14	16	17	1x	2x
Lab.	U3	U3	U3	U3	U3	U3	U3	C3	C3
THC	217	191	154	59	44	230	70	357	975

4.4. Tungmetaller i sedimenter

Det er ikke tidligere målt tungmetallforekomster i sedimentene omkring marinebasen, da det i tidligere undersøkelser kun har vært fokusert på organiske miljøgifter. Resultatene fra denne undersøkelsen (N1a, N1b og C1) aktualiserer i høyeste grad enkelte av de prioriterte metallene i det totale forurensningsbildet.

Mest markert var forekomsten av kvikksølv (Hg) som ble funnet fra bakgrunnsnivåer (to stasjoner) til maksimalt 473 ganger overkonsentrasjon på stasjon 3. Utover dette viste resten av prøvene forhøyde verdier ca. 1-5 mg/kg tørrvekt. Dette kan enten tyde på en jevn og lokal Hg-forurensning eller en spredning fra "hot spot"-området utenfor tørrdokken (tabell 3, 4 og 8).

Ofte følger kadmium (Cd) med i en massiv Hg-forurensning, men relativt sett var dette tungmetallet som hadde mest begrenset betydning. Kun prøven fra tørrdokken stasjon 1x (jfr. analyse C1) viste en klart forhøyet konsentrasjon, men kun 13 ganger overkonsentrasjon (tabell 3, 4 og 8). Dette og svakt forhøyde Cd verdier på stasjon 3 og 2x understøtter Cd tilknytning til aktiviteter i dokkområdet (figur 1).

Tabell 8. Resultater av tungmetall-analyser gitt i mg/kg tørrvekt, Haakonvern 1993/1994. N = NIVA og C = Chemlab i kolonne B. Videre x i kolonne A angir særskilt analyseserie.

Prøve	Kode lab.	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr
A	B							
1	N-94	3.22	0.15	67	116	126	12.4	36
2	N-93	1.17	0.10	43	77	104	10.2	23
3	N-93	70.90	0.70	492	7035	2050	41.7	88
4	N-94	1.57	0.11	43	151	129	7.5	15
5	N-94	1.49	0.18	42	88	86	7.2	17
7	N-94	0.47	0.12	52	40	78	7.5	17
8	N-93	2.59	0.57	448	344	990	40.9	100
9	N-94	2.36	0.37	217	158	591	13.8	41
11	N-93	4.93	0.43	448	355	870	11.8	31
12	N-93	1.29	0.33	1935	135	367	39.5	99
13	N-93	1.31	0.07	370	65.8	66	10.1	23
14	N-94	0.14	0.12	33	36	63	9.2	22
16	N-93	0.71	0.15	3	39	73	8.1	17
1x	C-93	0.10	3.25	5250	2487	43220	330	827
2x	C-93	5.00	0.99	1360	11050	3138	38	118

De tre tungmetallene bly (Pb), kobber (Cu) og sink (Zn) ble maksimalt registrert i overkonsentrasjoner på hhv. 175 ganger, 315 ganger og 288 ganger (jfr. analyse N1a, N1b og C1). De tre metallene hadde i utgangspunktet tilnærmet lik forekomst i de undersøkte overflatesedimentene, med forhøyde konsentrasjoner både i tilknytning til tørrdokken og Hovedkaien. Disse forholdene antyder at metallene hovedsakelig stammer fra skipsmaling, men ved nærmere ettersyn kan pekes på noen detaljerte forskjeller i utbredelsen. Zn hadde høyest forekomst i tørrdokken (stasjon 1x), mens nivået på bunnen utenfor (stasjon 3 og 2x) var 1 størrelsesorden lavere. Forekomsten ved Hovedkaien var ca. 2 størrelsesordener lavere, enn i tørrdokken (tabell 8).

Cu derimot ble målt med høyeste konsentrasjoner i akkumulasjonsområdet utenfor (stasjon 2x og tilnærmet stasjon 3), men nivået i tørrdokken var 1 størrelsesorden lavere. Forekomsten mellom Zn og Cu i dette området var m.a.o. motsatt og skilte seg i de markerte konsentrasjonssprangene. Forekomsten av Pb var lik den beskrevet for Zn i tilknytning til tørrdokken, dog uten like store sprang i konsentrasjonene, men maksimumskonsentrasjon ble målt lenger syd, dvs. i området innefor og vest for Hovedkaien (figur 1).

De lave forekomstene av nikkel (Ni) og krom (Cr) begge med maksimalt 11 ganger overkonsentrasjon ble begge funnet i tørrdokken (stasjon 1x) og synes å følge Cu og Zn i utbredelse (tabell 8). Dette er understøttet av svakt forhøyde verdier av begge metaller både i sedimentene i det antatte akkumulasjonsområdet og langs Hovedkaien (figur 1).

4.5. TBT i sedimenter

Grunnet antatt forekomst av tributyltinn (TBT) i sedimentene utenfor Minerydderkaien, ble det besluttet å analysere for denne komponenten på et utvalg av 6 stasjoner. Følgende stasjoner med generelt høyt innhold av andre forurensningskomponenter ble analysert; stasjonene nr. 3, 8, 9, 12, 13 og 16. Nivåene var gjennomgående høye sammenliknet med nivåer målt i en rekke belastede havneområder andre steder i Norge (Konieczny og Juliussen 1994a, 1994b, 1994c). Variasjonen utenfor Minerydderkaien lå mellom 100 µg/kg t.v. (st. 16) og ca. 103800 µg/kg t.v. (st. 3), noe som anslagsvis (og foreløpig) tilsvare ca. 20-20000 ganger et høyt bakgrunnsnivå.

Tabell 9. Resultater av TBT-analyser i sedimenter gitt i µg/kg tørrvekt, Haakonsvern 1993/1994. * angir orienterende verdi, da målingen gikk langt utenfor standard kurven.

Prøve	St. 3	St. 8	St. 9	St. 12	St. 13	St. 16
Lab. kode	ASN 3	ASN 8	ASN 9	ASN 12	ASN 13	ASN 16
TBT µg/kg t.v.	103800*	1040	2650	1150	490	100

5. VURDERING AV FORURENSNINGEN

Til tross for noe usikkerhet i analysenivåene er det liten tvil om at tilstanden i bunnsedimentene i undersøkelsesområdet og tilgrensende deler av sjøresipienten omkring Haakonsvern er dårlig (se også ENCO 1992, 1993, Konieczny et al. 1993, Knutzen og Biseth 1994). Generelt utgjør PCB-forekomstene den største miljøbelastningen og det er de observerte konsentrasjonene som danner grunnlaget for de kostholdsråd som er gitt for området. Resultatene som ligger til grunn for undersøkelsen tilsier i hovedsak at tilstanden i sedimentene må karakteriseres som dårlig til meget dårlig i avgrensede deler av området mht. PCB (SFT's tilstandsklasse IV-V, kfr. Knutzen et al. 1993).

Tabell 10 gir en samlet oversikt over de observerte forurensningsgradene for utvalgte miljøgiftparametere i overflatesedimentene.

Tabell 10. Samlet oversikt over forurensningsgraden i overflatesedimentene basert på utvalgte parametere rundt den planlagte Minerydderkaien Haakonsværn 1993/1994. Kun benzo(a)pyren merket *, ikke målt merker -.

Prøve	PCB	TBT	PAH	THC	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr
1	5	-	3	3	4	1	2	2	1	1	1
2	-	-	3	2	3	1	2	2	1	1	1
3	-	5	5	3	5	2	3	5	3	2	2
4	5	-	3	2	3	1	2	3	1	1	1
5	5	-	3*	2	3	1	2	2	1	1	1
7	4	-	3	2	2	1	2	2	1	1	1
8	5	5	-	3	3	2	3	3	3	2	2
9	5	5	3	2	3	2	3	3	2	1	1
10	4	-	3	3	-	-	-	-	-	-	-
11	4	-	5	3	4	2	3	3	3	1	1
12	5	5	5	3	3	2	5	2	2	2	2
13	4	4	3*	2	3	1	3	2	1	1	1
14	4	-	2	2	1	1	2	2	1	1	1
16	5	4	-	3	3	1	1	2	1	1	1
1x	5	-	-	3	1	3	5	5	5	3	3
2x	5	-	-	3	5	2	4	5	3	1	2

Variasjonene i forekomstene av PAH er noe mer markert enn for PCB, noe som skyldes opphavet til de formene for PAH som registreres i sedimentene. PAH-konsentrasjonene stammer i sedimentene hovedsakelig fra forbrenningsavlede komponenter, men ofte med et betydelig innslag av de oljeavlede forbindelsene. I biologisk materiale som f. eks. blåskjell er det observert et motsatt forhold (jevnfør NPD-forekomster (oljeavlede PAH) rapportert av Konieczny et al. (1993). Totalt sett tilsier også PAH-mengdene i overflatesedimentene nokså dårlig (tilstandsklasse III) til meget dårlig tilstand (tilstandsklasse V).

Det er ikke etablert noen endelig klassifisering mht. forurensning av oljehydrokarboner (THC), men det kan foreløpig antydes en generell tilstandsklasse III (jfr. tabell 4).

Derimot er det etablert tilstandsklasser for tungmetallene (tabell 4), men disse forekommer ikke like markert i sedimentene som de organiske miljøgiftene. Dog ble det registrert svært høye konsentrasjoner for enkeltmetaller lokalt i området. Kvikksølvforurensningen er som nevnt mest markert og tilsvarte tilstandsklasse III eller mer i 65% av de undersøkte prøvene. Metallene Cu og Zn viste begge lokalt i og ved tørrdokken tilstandsklasse V, mens Pb antydte dette tilsvarende vest for Hovedkaien. Resterende metaller og prøvestasjoner varierte innenfor forurensningsgradene lite forurenset (grad 1) til sterkt forurenset (grad 4).

De forholdsvis høye verdiene for forekomsten av TBT i sedimentene tilsvarende fra omkring nedre grense tilstandsklasse IV til mer enn 200 ganger grensen for tilstandsklasse V (jfr. tab. 4 og 9). På verdensbasis (litteraturstudie) må konsentrasjonen på st. 3 utenfor slippen, anses som ekstrem (forurensningsgrad 5). Registreringer gjort i sediment i sterkt trafikkerte eller belastede havner (tilførsler fra skipsindustri) i f. eks. Japan, USA og Storbritannia ligger 1-2 størrelsesordener lavere enn det som er målt ved Haakonsværn (jfr. bl.a. Krone et al. 1989, Yonezawa et al. 1993, Dowson et al. 1993a, 1993b).

6. VURDERING AV KILDER

6.1. Generelt om kilder

Ved evaluering av belastende forurensnings- eller tilførselskilder, skilles det normalt mellom primære og sekundære kilder. Primære kilder oppfattes som klart definerte punktutslipp av f. eks. miljøgifter og som bidrar til forurensning, belastning og effekter i en resipient. Deponering av miljøgifter på land (grunnforurensning) eller utslipp/deponering i sjøvannsresipienter med påfølgende akkumulasjon av miljøgiftene i bunnsedimentene er eksempler på primær forurensning. Uforsvarlig deponering, med drenering i grunnen og senere utveksling til sjø kan karakteriseres som sekundær forurensning. Kontaminerte bunnsedimenter kan i sin tur under visse forutsetninger karakteriseres som potensielle sekundære kilder til forurensning.

6.2. Kilder ved Haakonsvern

Det er noe uklart hva som forekommer av direkte utslipp, knyttet til avløpsnett eller andre installasjoner (primærkilder) i det aktuelle området som er undersøkt. Ved gjennomgang av det ugraderte grunnlagsmateriale over avløpsnett for marinebasen som ble stilt til rådighet (kart og oversiktsliste personlig meddelt av B. Grimstvedt, VSD og T. Mørch, FBT/S), finnes det utløp til sjø. Til tross for avvikende informasjon kan det sluttet at hovedvekten av utslipp som berører det fremtidige anleggsområdet ligger mot nord (jfr. figur 1), men antallet og hva utslippene består av vites ikke.

Til tross for at lokalisering og karakterisering av kildene kan ha betydning både for tolkningen av den forurensningstilstanden som er observert og vurdering av nødvendige tiltak som må treffes, er det valgt å ikke vektlegge forholdet. Det må derimot bemerkes at i senere oppfølgende undersøkelser knyttet til den fremtidige handlingsplan, vedrørende miljøfremmende tiltak og overvåking av hele Haakonsvernområdet, bør videre kildeevaluering utgjøre en vesentlig del. Fra sammenstillingen av de miljøgiftdata som danner grunnlaget for rapporten tyder det på at forekomsten og fordelingen av de ulike komponentene i overflatesedimentene, i hovedsak skyldes 3 forhold. Disse er den generelle forurensningen i området fra aktiviteter ved marinebasen, som brannøving, bunkring mm., tilførsler fra aktiviteter i slippen og andre kjente (og mulige ukjente) punktutslipp.

PCB-forurensningen på lokaliteten synes å være generell og sammenlignbar med hele Haakonsvernområdet. Både konsentrasjoner og kongenersammensetningen på de enkelte prøvestasjoner gjenspeiler den variasjonen som ellers er observert rundt marinebasen (Koniczny et al. 1993). Det ble av Koniczny et al. (1993) beskrevet 3 hovedprofiler for kongenersammensetningen. Det ble referert til en "gammel type PCB" som ble observert vertikalt i sedimentene i småbåthavnen. Denne PCB-typen ble karakterisert som høyklorert og kan trolig være av typen Arochlor 1260. Resterende prøver på alle stasjonene, med unntak av St. HÅV 2 (kfr. figur 2.1 i Koniczny et al. 1993), ble det funnet en PCB-type med relativt flat profil noe forskjøvet "normalfordeling" rundt tetra- og pentaklorerte kongener ("hovedprofilen"). PCB-typen kan forklares ut fra tilstedeværelse av f. eks. Arochlor 1254 (+1242). Den siste profiltypen var svært lavklorert med samlet ca. 55% tri- og tetraklorerte kongener. De to sist nevnte ble observert i denne undersøkelsen, noe som tyder på at tilførslene kan være av nyere dato. Hovedvekten av prøvene hadde en profil tilsvarende "hovedprofilen". SINTEF-SI analysene (S2) bekrefter også dette gjennom kvantifisering nettopp mot Arochlor 1242+1254 standardene (vedlegg 5).

Unntatt fra dette var 3 stasjoner, hvor stasjon 10 og 11 på hver side av Hovedkaaien, inneholdt den tidligere beskrevne lavklorerte PCB-typen. Sammenhengen mellom disse observasjonene lar seg foreløpig ikke forklare. Derimot ble det på stasjon 14 nærmest tørrdokken observert en PCB-profil med omkring 60% sum hekso-, hepta- og oktaklorete kongener, ikke helt ulik den gamle PCB-typen beskrevet over.

Basert på de samlede observasjoner som er gjort i sedimentene peker tørrdokken og de aktiviteter som har foregått der seg ut som en hovedkilde. Dette ses fra det høye miljøgiftinnholdet i og like i nærheten av denne (akkumulasjonsområdet mot sydøst). Ved siden av høye konsentrasjoner av PCB, PAH og oljehydrokarboner, peker også forekomsten av tungmetallene og TBT på dette. Det er kjent at både Hg, Pb, Cu, Cr og Zn (som supplement til TBT) har vært benyttet i skipsmaling, i begroingshindrende midler og annen overflatebehandling av skipsskrog. Avskraping av gammel maling, påføring av ny, sandblåsing osv. fører til at også tungmetaller tilføres og spres i det akvatiske miljø. I hvilken utstrekning dette er utført i området er ukjent, men anses likevel som en betydelig kilde. Tungmetallenes tilknytning til skipsfarten ved marinebasen forsterkes også av de observerte forekomstene langs Hovedkaaien, hvor det over tid har foregått en ikke ubetydelig utlekking til vannmassene fra fartøyers overflate.

De lokale forekomstene av Pb, oljehydrokarboner og PAH på innsiden vest for hovedkaaien tyder på at det kan eksistere en tilførselskilde her. Type og størrelse kan foreløpig ikke avgjøres, men det kan f. eks. dreie seg om tilførsler av en eller annen form for drivstoff. Det utelukkes i denne sammenheng at det aktuelle området er et akkumulasjonsområde. Med eventuelle tilførsler fra andre deler av resipienten ville også de andre tilstedeværende tungmetaller og ikke minst PCB som måtte være i omløp finnes i langt høyere konsentrasjoner enn observert.

7. VURDERING AV TILTAK

7.1. Generelt om tiltak

Forurensede sedimenter kan underlegges flere typer og grader av tiltak, men styres hovedsakelig i to retninger. Enten aksepteres det at sedimentene fortsatt kan bli liggende på stedet ellers så må eller bør disse fjernes. Etter at en forurensningssituasjonen er kartlagt, kan sedimentene bli liggende og det iverksettes ikke tiltak ut over restriksjoner i bruken av området. Dette kan være aktuelt dersom det samlede forurensningsnivået befinner seg i et grensetilfelle (nedre halvdel av tilstandsklasse III) eller at kun en av mange miljøgiftkomponenter registreres i en av de høyeste tilstandsklassene (kfr. Knutzen et al. 1993). Er derimot tilstanden alvorlig bør alle fysiske forstyrrelser av sedimentene i så fall hindres og samtidig overvåke situasjonen. I det siste tilfelle må situasjonen vurderes særskilt på basis av hvilke komponenter det dreier seg om.

I andre tilfeller kan det f.eks. kombinasjoner av at kilden er avsnørt, kort forurensningshistorie, forventet rask bedring, begrenset spredning eller effekt og store naturlige sedimenttilførsler være årsaker til at man finner omfattende tiltak unødvendig. Ofte er et svært viktig punkt at tiltakene vil overskride kost-nytte verdien.

Tiltak i særs alvorlige forurensningssituasjoner vil være *in situ*-"behandling" av de kontaminerte sedimentene. Kjemisk og biologisk behandling av sedimenter på stedet har vi i Norge liten erfaring med og dessuten er dette et svært kostbart tiltak. Derimot kan bunnsedimentene tildekkes, enten med naturlige masser (grader av sand, tette leirlag, inert masser etc.), med kunstige materialer i form av geotekstiler, betong eller en kombinasjon av disse. *In situ*-tiltak er som regel egnet ved

mindre arealer, men løser sjelden de reelle problemene, da sedimentene i mange tilfeller representerer overflødige eller opphopede masser (f.eks. i kaiområder, seilingsled, ved utfyllingsfronter, i elvemunninger, osv.). I slike tilfeller må sedimentene med tid flyttes/fjernes noe som medfører at det oppstår flere problemer for problemeier.

Et problem vil være valg av metode for oppgraving/mudring av bunnsedimentene, hvordan dette best utføres og behovet for mellomlagring av muddermassene som dette medfører. Direkte dumping av problemmasse i bulk er i dag lite aktuelt. Spesielt hydraulisk mudring (sugemudring) vil som kjent produsere store mengder overskuddsvann i tillegg til muddermassene. Dette vannet sammen med sedimentenes sterkt kontaminerte finfraksjon bør etterbehandles eller saneres. Et nytt problem knytter seg til valget av saneringsmetode og deponering av restproduktene.

Ulike saneringsmetoder for vann og sedimenter, som f. eks. kombinasjoner av biologisk nedbryting (bakterier, sopp, enzymer), algenering, kjemisk endring (redoks., kelatering, hydrolyse), dehaloginerings-, kjemisk ekstraksjon og utvasking (syreutløsning), kondisjonering, pelletisering eller fortykning (flokkuleringskjemikalier), separering, forbrenning o.a., produserer ulike volumer av restprodukter med varierende behov for deponering. Deler av dagens kunnskapsstatus omkring mudring/deponering er oppsummert av Skei (1991a, 1991b, 1993).

7.2. Tiltak ved Minerydderkaien

På bakgrunn av de høye forurensningsgrader i de undersøkte bunnsedimentene og den noe uklare tilførselsituasjonen vil det være nødvendig å utføre tiltak forbundet med etableringen av kaianlegget. Primært, bør all forurenset masse vurderes fjernet før anleggsperioden starter. Det nødvendige volum vil være i størrelsesorden 10.000 m³. Beregningen er gjort på basis av de berørte sedimentenes totale areal 23000 m² (jfr. fig. 1), minus anslagsvis 15% bart fjell. Videre er det antatt et nødvendig mudringsdyp på 50 cm, antatt maksimal sedimentakkumulasjon siden 1970, pluss vertikal transportdyp p.g.a. bioturbasjon. Anslått volum dekker de beregnede anleggsmessige behov for å fjerne 1400 m³ løsmasser (Instanes 1994). Massene består vesentlig av grove masser (bl.a. sand, skallgrus, grus og stein).

Mudring av de aktuelle sterkt forurensede massene vil kreve enten en tett grabb-konstruksjon eller som alternativ sugemudring. Det faktiske forhold ved Minerydderkaien er at bunnen overveiende består av grove løsmasser, slik at de tradisjonelle mudremetoder vil være vanskelig å gjennomføre p.g.a. innholdet av stein. Sugemudring kan om mulig effektiviseres ved at stein skilles fra og hindres fra å komme inn i mudringsapparatet. Likeledes vil høyt innhold av stein hindre effektiviteten av lukkemekanismen ved grabbing ved at stein kiler seg fast.

Dersom mudring skal gjennomføres, vil det i tillegg være nødvendig å benytte siltskjørt for i best mulig grad hindre spredning av miljøgiftene via kontaminerte partikler. Siltskjørtet må i dette tilfellet dekke hele vannsøylen for å oppnå ønsket effekt. I tillegg bør et minimumskrav være at mudringen skjer enten avgrenset i tid eller i kortere perioder ved inngående strømmer (tidevannseffekt) og i perioder med eksisterende sprangsjikt (normalt tilstede i sommerhalvåret). Sprengningsarbeid på sjøbunnen vil ikke være tilrådelig.

Under alle omstendigheter vil en mudringsoperasjon og de tiltak som iverksettes neppe hindre en spontan utlekking av miljøgifter til vannmassene. En slik utlekking vil kunne ha en negativ påvirkning på organismene i nærområdet og redusere effekten av de tiltak som ble igangsatt i 1993. Retningslinjene for de krav til grenseverdier som bør stilles ved mudringen (konsentrasjoner av miljøgifter, organisk materiale, partikkeltetthet mm.) har SFT oppsummert i sine veiledninger nr. 93:01, 93:02, 93:03, 93:04 og 93:05; "klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann"

(Rygg og Thélin, 1993a, 1993b, 1993c, 1993d, Knutzen et al. 1993). Avgjørelser om disse klassifiseringer skal fravikes eller om det må stilles særskilte krav til parametere som ikke er omtalt, må tas av myndighetene.

Forslag til grenseverdier som kan aksepteres for de fleste aktuelle parametere er f. eks. nedre grense for tilstandsklasse III i vannmassene utenfor siltskjørtet i en avstand av 200-500m. Det bemerkes at det ved måling av miljøgiftkonsentrasjoner (tungmetaller) i vannprøver under normale forhold ved Minerydderkaien (Noteby 1994b) ble registrert verdier tilsvarende tilstandsklasse II-V (jfr. Rygg og Thélin, 1993b). Det er da innlysende at en spontan utlekking under mudring vil føre til langt høyere verdier.

De kjemiske målemetoder i vannprøver vil ikke kunne gi tilbakemeldende resultater i tid til å effektivt aksjonere. Derfor må det ved mudringen også plasseres en målestasjon/måleenhet i umiddelbar nærhet av anleggsområdet. Måleenheten bør være av en slik type at resultater kan oppnås umiddelbart (f.eks. turbiditetsmåling, transmisjon e.l. eller biologisk overvåking vha. lukkefrekvens hos blåskjell).

Ut over dette bør akkumulasjon av miljøgifter i f.eks. utplasserte blåskjell benyttes for å belyse eventuelle negative effekter av mudringen. En slik kontroll bør gjøres både i umiddelbar nærhet og marginalt i antatt influensområde til mudringsstedet. Målehyppigheten på de ulike målestasjoner avgjøres av varigheten på mudrings- og anleggsarbeidet. Tabell 11 gir et forslag til måleprogram over noe tid, men dette er selvfølgelig avhengig av hvilke krav som stilles til kontroll og overvåking.

Tabell 11. Forslag til målehyppighet for kontroll og overvåking av mudring og anleggsarbeid. På lokaliteten tilsvarer avstand 50-100 m, nærområdet 200-500 m og marginalt i influensområdet anslagsvis 1-2 km.

	Turbiditet/transmisjon alt. lukkefrekvens hos blåskjell	Miljøgifter i vann	Akkumulasjon i blåskjell
Før start tiltak/utbygging	Kontroll og startverdier for partikler i vann	Bakgrunns-konsentrasjoner	Bakgrunns-konsentrasjoner
Under mudringsperioden	Kontinuerlig på lokaliteten og eventuelt i nærområdet	Daglig på lokaliteten og i nærområdet Ukentlig marginalt	Etter avsluttet mudring, alt. også en gang i mudringsperioden
Under anleggsperioden	På lokaliteten etter behov ved fare for spredning	Ukentlig i nærområdet	Etter endt anleggsperiode

Det vil etter mudringen oppstå et behov for mellomlagring av sedimentene før sanering. Mellomlagringen bør foretas slik at det oppnås kontroll med overskuddsvann og en separering av fin- og grovfraksjon bør tilstrebes. Dette vil forenkle den endelige etterbehandling/sanering. Mellomlagringen vil kunne foretas ved å benytte tette innretninger (betongkummer, containere e.l.) med muligheter for avtapping av overskuddsvannet. Det må avklares hvilke konsentrasjonsnivåer som aksepteres i de resterende masser før eventuell deponering og hvor store volumer av vann og finfraksjon som det er realistisk å sanere. Tilnærmet vil også her nedre grense for tilstandsklasse III kunne aksepteres som restkonsentrasjon i de sanerte sedimentene, mens overskuddsvannet som skal slippes ut bør ligge noe lavere. Dette fordi den naturlige adsorpsjon av frigjorte/løste miljøgifter til bæreparklene vil skje i langt mindre grad enn ved oppvirvling og

spontanutlekking. De endelige oppnådde volumer (sediment og vann) er også avgjørende for hvilke saneringsmetoder som egner seg og kan tenkes benyttet. Det er derfor ikke klart om ønsket metode vil løse problemet tilfredsstillende eller hva kostnadsrammene for saneringen vil bli. Det er derfor vanskelig å gi ytterligere anbefalinger i denne rapporten. Men erfaringer viser at kostnadene forbundet med destruksjon/forbrenning og ekstraksjon er langt høyere enn f.eks. biologisk nedbryting. Det må her bemerkes at biologisk nedbryting kun egner seg på organiske miljøgifter og ikke eventuelle tilstedeværende tungmetaller.

8. LITTERATURHENVISNINGER

Henvisninger merket (*) refererer seg til vedleggene.

- Anon., 1982.** Manual and guides no. 11. The determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Intergovernmental Oceanographic Commission, UNESCO. (*)
- Ahlborg, U.G, A. Hanberg og K. Kenne, 1992.** Risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs). *NORD 1992:26*, Nordisk Ministerråd, København, 99s.
- Ahlborg, U.G., H. Håkansson, F. Wærn og A. Hanberg, 1988.** Nordisk dioxinriskbedømming. Miljørapport 1988:7 (*NORD 1988:49*), Nordisk Ministerråd, København, 129s.
- Asplan VIAK AS., 1994.** ABC-/Brannøvingsfeltet, Haakonsvern, Vestlandet sjøforsvarsdistrikt, Bergen kommune FBT lok. nr. 1201 005. Planlegging av miljøbeskyttende tiltak. Rapport nr. HK 94103/ P 93708, 13s + vedlegg.
- Ballschmiter, K. og M. Zell, 1980.** Analysis of polychlorinated biphenyls by capillary gas chromatography. *Fresenius Z. Analyt. Chem.*, 302, 20-31.
- Ballschmitter, K., C. Rappe og H.R. Buser, 1989.** Chemical properties, analytical methods and environmental levels of PCBs, PCTs, PCNs and PBBs. *In: R. Kimbrough and S. Jensen (eds.), Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products.* Elsevier Science Publishers B.V. 1989. (Biomed. Div.), 47-69.
- Berge, J. A., 1991.** Miljøgifter i organismer i Hvaler/Koster området. Overvåkingsrapport SFT nr. 446/91, NIVA-rapport nr. O-895501/O-900346, l.nr. 2560, 192s.
- Bjerknes, W., N. Green, J. Klungsøyr og S. Wilhelmsen, 1992.** Undersøkelse av PCB i det marine miljø utenfor ubåtbunker ved Nordrevåg, Bergen. Fase 1 - innledende observasjoner. NIVA-rapport nr. O-92008, l.nr. 2789, 29s.
- Björklund, I., 1987.** Skeppsbottnfärgernas miljöeffkter. Rapport 7/87 fra Kemikalieinspektionen, 15s. (*)
- CHK A/S, 1993.** Supplerende miljøtekniske grunnundersøkelser, ABC-/Brannøvingsfeltet ved Haakonsvern - FBT lok. nr. 1201 005. CHK-rapport nr. A1617/93-129, 26s + vedlegg.
- De Voogt, P. og U.A.Th. Brinkman, 1989.** Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls. *In: R. Kimbrough and S. Jensen (eds.) Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products.* Elsevier Science Publishers B.V. 1989. (Biomedical Division), 3-43.
- Dowson, P.H., J.M. Bubb og J.N. Lester, 1993a.** Depositional profiles and relationships between organotin compounds in freshwater and estuarine sediment cores. *Environm. Monit. Assessm.*, 28, 145-160.
- Dowson, P.H., J.M. Bubb og J.N. Lester, 1993b.** Temporal distribution of organotins in the aquatic environment: Five years after the 1987 UK retail ban on TBT based antifouling paints. *Mar. Poll. Bull.*, 26, 9, 487-494.

- ENCO A/S, 1992.** ABC-/Brannøvingsfeltet Haakonsvern. Vestlandet sjøforsvarsdistrikt, Bergen Kommune (FBT lok. nr. 1201 005). Resultater fra dykkerundersøkelser og analyser av sedimentprøver. ENCO-notat, 4s + vedlegg.
- ENCO A/S, 1993.** ABC-/Brannøvingsfeltet Haakonsvern, Bergen Kommune (FBT lok. nr. 1201 005). Analyser av hydrokarboner og utvalgte PCB-kongenerer i sedimentprøver. ENCO-brev datert 22.02.1993, 5s + vedlegg.
- Espourteille, F.A., J. Greaves og R.J. Huggett, 1993.** Measurement of tributyltin contamination of sediments and *Crassostrea virginica* in the Southern Chesapeake Bay. Environ. Tox. Chem., 12, 305-314.
- Green, N., 1988.** Felles europeisk overvåkingsprogram (JMP) i Norge. Overvåking av miljøgifter i sjøvannsmiljø. Oslofjord-området, Sørfjorden, Hardangerfjorden og Orkdalsfjord-området 1984-1985. NIVA-rapport nr. O-80106, l.nr. 2139, 76s. (*)
- Gremm, T.J. og F.H. Fimmel, 1992.** Determination of organotin compounds in aqueous samples by means of HPGC-AED. Wat. Res., 26, 1163-1170. (*)
- Grimmer, G. og H. Böhnke, 1975.** Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Profile Analysis of High-Protein Foods, Oils and Fats by Gas Chromatography. J. of the AOAC, 58 no.4, 725-733. (*)
- IARC, 1987.** IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Overall evaluation of carcinogenicity: An updating of IARC Monographs volume 1 to 42. Suppl. 7. Lyon.
- Instanes A/S, 1993.** Forsvarets Bygningstjeneste P-6084 kai mineryddingsfartøy. Forprosjekt. Rapport feb. 1993, 20s + vedlegg.
- Instanes A/S, 1994.** Kai for mineryddere. Løsningsprisipp for miljøtekniske forhold. Rapport nr. 94133005, prosjekt nr. 2658, 35s.
- Kaarstad, I. og T. Telfer, 1991.** 1990 environmental monitoring survey of the Gullfaks Field. IKU-rapport nr. 22.1968.00/01/90, 249s.
- Knutzen, J., 1992.** Accumulation and elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and persistent organochlorines in gill-breathing marine organisms. A review. NIVA-rapport nr. E-90408/O-91943, l.nr. 2717, 40s.
- Knutzen J. og AA. Biseth, 1994.** Undersøkelse av non-ortho polyklorerte bifenyler og polyklorerte dibenzofuraner/dibenzo-p-dioksiner i organismer og sedimenter fra omegnen av marinebasen ved Haakonsvern, 1993. NIVA-rapport nr. O-93040, l.nr. 3073, 45s.
- Knutzen, J. og J. Skei, 1990.** Kvalitetskriterier for miljøgifter i vann, sedimenter og organismer samt foreløpige forslag til klassifikasjon av miljøkvaliteter. NIVA-rapport nr. O-862602, l.nr. 2540, 139s.

- Knutzen, J., B. Rygg og I. Thélin, 1993.** Klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann. Virkninger av miljøgifter. (Classification of environmental quality in fjords and coastal waters. Effects of micropollutants). SFT-veiledning Nr. 93:03, TA-923/1993, 26s. (Under trykking).
- Konieczny, R.M., 1992.** Kartlegging og vurdering av forurensningssituasjonen i området Bjørvika - Bispevika, Oslo havn. NIVA-rapport nr. O-92024, l.nr. 2808, 87s.
- Konieczny, R.M., T.M. Johnsen, J. Klungsøyr og J. Knutsen, 1993.** Undersøkelser av organiske miljøgifter i bunnsedimenter og marine organismer i nærområdet utenfor ABC/Brannøvingsfeltet Haakonsvern, Bergen 1993. NIVA-rapport nr. O-93040, l.nr. 2942, 73s.
- Konieczny, R.M. og A. Juliussen, 1994a.** Sonderende sedimentundersøkelser i norske havner og utvalgte kystområder. Fase I: Narvik-Kragerø. NIVA-rapport nr. O-93177. Under utarbeidelse.
- Konieczny, R.M. og A. Juliussen, 1994b.** Sonderende sedimentundersøkelser i norske havner og utvalgte kystområder. Miljøgifter i Sandefjordsfjorden. NIVA-rapport nr. O-93177. Under utarbeidelse.
- Konieczny, R.M. og A. Juliussen, 1994c.** Sonderende sedimentundersøkelser i norske havner og utvalgte kystområder. Fase II: Stavern-Hvitsten. NIVA-rapport nr. O-93177. Under utarbeidelse.
- Krone, C.A., D.W. Brown, D.G. Burrows, S.-L. Chan og U. Varanasi, 1989.** Butyltins in sediments from marinas and waterways in Puget Sound, Washington State, USA. Mar. Poll. Bull., 20, 528-531.
- Martinsen, I., G. Staveland, J.U. Skåre, K.I. Ugland og A. Haugen, 1991.** Levels of environmental pollutants in male and female Flounder (*Platichthys flesus* L.) and Cod (*Gadus morhua* L.) caught during the year 1988 near or in the waterways of Glomma, the largest river of Norway. I. Polychlorinated biphenyls. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 20, 353-360.
- NGI, 1994a.** Miljøtekniske grunnundersøkelser Haakonsvern. Datarapport prøvetaking hovedkaia. NGI-rapport nr. 934102-1, 5s + vedlegg.
- NGI, 1994b.** Miljøtekniske grunnundersøkelser Haakonsvern. Datarapport prøvetaking ABC-brannøvingsfelt. NGI-rapport nr. 934102-2, Noteby-rapport nr. 43497-1, 6s + vedlegg.
- Noteby AS., 1992.** Forsvarets Bygningstjeneste, Stavanger. Kai Haakonsvern. Borplan grunnundersøkelser. Noteby-rapport nr. 51018-1.
- Noteby AS., 1994a.** Forsvarets Bygningstjeneste, Stavanger. Kai Haakonsvern. Supplerende grunnundersøkelser. Noteby-rapport nr. 51018-2.
- Noteby AS., 1994b.** Forsvarets Bygningstjeneste, Stavanger. Kai Haakonsvern. Miljøtekniske grunnundersøkelser datarapport. Noteby-rapport nr. 51018-3, 13s + vedlegg.

- Næs, K. og E. Oug, 1991.** Sedimentenes betydning for forurensningstilstanden i Friarfjorden og tilgrensende områder. Rapport 1. Konsentrasjoner og mengde klororganiske forbindelser, polysykliske aromatiske hydrokarboner, kvikksølv og pyrolyseolje. NIVA-rapport, O-895903/E-90406, l.nr. 2570, 193s.
- Rygg, B. og I. Thélin, 1993a.** Klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann. Generell del. (Classification of environmental quality in fjords and coastal waters. General part). SFT-veiledning Nr. 93:01, TA-921/1993, 20s.
- Rygg, B. og I. Thélin, 1993b.** Klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann. Kortversjon. (Classification of environmental quality in fjords and coastal waters. Short version). SFT-veiledning Nr. 93:02, TA-922/1993, 20s.
- Rygg, B. og I. Thélin, 1993c.** Klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann. Virkninger av næringssalter. (Classification of environmental quality in fjords and coastal waters. Effects of nutrients). SFT-veiledning Nr. 93:04, TA-924/1993, 16s.
- Rygg, B. og I. Thélin, 1993d.** Klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann. Virkninger av organisk stoff. (Classification of environmental quality in fjords and coastal waters. Effect of organic matter). SFT-veiledning Nr. 93:06, TA-925/1993, 16s.
- Skei, J., 1991a.** Miljøproblemer knyttet til mudring og dumping av forurensede masser i det marine miljø. Fase 1: Evaluering av dagens kunnskap. NIVA-rapport nr. O-91002, l.nr. 2560, 26s.
- Skei, J., 1991b.** Miljøproblemer knyttet til mudring og dumping av forurensede masser i det marine miljø. Fase 2: Utredning av alternative mudrings- og dumpemetoder. NIVA-rapport nr. O-91002, l.nr. 2614, 19s.
- Skei, J., 1993.** Miljøproblemer knyttet til mudring og dumping av forurensede masser i det marine miljø. Fase 3: Oppdatert kunnskapsstatus og fremtidsperspektiver. NIVA-rapport nr. O-92203, l.nr. 2870, 29s.
- Skei, J. og J. Klungsøyr, 1990.** Kartlegging av PCB i sedimenter fra Indre Sørfjord. NIVA-rapport nr. O-90180, l.nr. 2528, 16s.
- Thrane, K.E., 1988.** A study of the impact of the aluminium industry on the air quality with respect to polycyclic aromatic hydrocarbons. Dr. Phil. Thesis, Univ. Oslo, 80s + vedlegg.
- Yonezawa, Y., K. Nakata, Y. Miyakozawa, A. Ochi, T. Kowata, H. Fukawa, Y. Sato, S. Masunaga og Y. Urushigawa, 1993.** Distributions of butyltins in the surface sediments of Ise Bay, Japan. Environm. Tox. Chem., 12, 1175-1184.

VEDLEGG

Analysemetodikk metaller - NIVA

Akkreditert metode E 10-2 NIVA - Metaller, flussyreoppslutning.

Denne metoden anvendes ved totaloppslutning av slam og sedimenter som skal analyseres mht. metaller. Metoden benyttes for følgende metaller (ikke kvikksølv, Hg): aluminium (Al), kalsium (Ca), kadmium (Cd), kobolt (Co), krom (Cr), jern (Fe), kalium (K), litium (Li), magnesium (Mg), mangan (Mn), natrium (Na), nikkel (Ni), bly (Pb), vanadium (V), og sink (Zn).

Prinsipp: Maksimum 200 mg frysetørket, homogenisert prøve veies inn i en teflonbombe og tilsettes kongevann og flussyre. Beholderen lukkes og prøven oppsluttes i mikrobølgeovn, lukket system. Etter avkjøling overføres innholdet til en 100 ml målekolbe som på forhånd er tilsatt et overskudd av borsyre. Prøven fortynnes med avionisert vann og rystes på rystemaskin til borsyren er løst. Bestemmelsen av metaller foretas på den klare væskefasen ved atomabsorpsjon i flamme eller med grafittovn.

Akkreditert metode E 4-2 NIVA - Kvikksølv, kalddamp atomabsorpsjon.

Denne metoden anvendes til avløpsvann, slam, sedimenter og biologisk materiale. Kvikksølv analyseres i våt prøve så raskt som mulig etter prøvetaking eller i homogenisert, frysetørret prøve. Tørking i varmeskap over 80 °C bør unngås p.g.a. tap av flyktige organiske kvikksølvforbindelser og fordampning av metallisk kvikksølv. Deteksjonsgrense for avløpsvann er 0.1 µg/l, og for faste prøver ved innveiging av 1 g tørket materiale 0.01 µg/g.

Prinsipp: En nøyaktig innveid mengde prøve oppsluttes ved autoklaving med salpetersyre. Organisk bundet kvikksølv oksyderes til toverdige kvikksølv i ioneform (Hg⁺⁺). Deretter reduseres kvikksølvet til elementær tilstand med tinnklorid, og drives ut som damp ved hjelp av helium som bæregass. Kvikksølvet amalgamerer på gullfellen, og blir senere frigjort ved elektrotermisk oppvarming av denne. Bæregassen fører kvikksølvdampen gjennom kvartskyvetten hvor absorbanse måles ved 253.7 nm ved kalddamp atomabsorpsjon.

Merk rådata også gitt i NOTEBY 1994b.

Bestemmelse av klororganiske mikroforurensninger i sedimenter og biologisk materiale (til *eksternt* bruk) - NIVA

Det følgende er en oppdatering etter den mal som har vært benyttet i en oversikt over analysemetoder benyttet av JMP i Norge 1981 - 1987. Det følgende blir således en noe generell oversikt som de enkelte saksbehandlere skal kunne benytte deler av i sine eksterne rapporter, dersom det er nødvendig med en såvidt stor detaljeringsgrad. Generell omtale av metodikk (Green 1988).

Rensing/ kontroll av kjemikalier og utstyr.

Gassutstyret legges i vannbad tilsatt såpe (3% RBS/ Deconex). Det skylles deretter med springvann, så med ionebyttet vann og lufttørkes. Til slutt skylles utstyret med aceton og lufttørkes i avtrekk for deretter å oppvarmes til 500 ° C

Alle partier av løsemidler blir kontrollert. Dette gjøres ved å oppkonsentrere løsemidlet 200 ganger og analysere konsentratet på gasskromatograf for identifisering / kvantifisering av forbindelser som kan interferere med komponenter i prøvene. Dersom dette skulle være tilfelle blir analyseresultatene korrigert for bidraget fra løsemiddelet. Nå er noen løsemiddelkvaliteter blitt så god at den kvalitet vi kjøper kan benyttes til analyser uten ekstra rensing/destillering.

Alle kjemikalier/ forbruksartikler som f.eks natriumsulfat, svovelsyre, dest.vann og ulik emballasje blir rensed/ ekstrahert med løsemidler som deretter blir kontrollert som angitt forran. I tillegg til ekstraksjon med løsemiddel blir natriumsulfat oppvarmet til 550°C før bruk. Generelt foretas hyppig blindprøvekontroll som omfatter kontroll av hele opparbeidingsprosedyren, innkludert alt glassutstyr og alle kjemikalier.

Homogenisering.

Biologisk materiale: Til homogenisering benyttes nå en food prosessor med en plastbeholder på 0.5 l (Plastbeholderen er vasket/ ekstrahert med org.løsemiddel som så er analysert som beskrevet forran). Sedimenter: Sedimentprøvene frysetørres og homogeniseres/ knuses i agatmølle før analyse.

Ekstraksjon - prøvemengder

Sedimenter: 1.0 g eller 2.5 g frysetørret materiale, avhengig av antatt nivå/ønsket deteksjonsgrense for sedimentprøven. Biologisk materiale: 1 til 10 g fiskefilet (avhengig av art), 10 g blåskjellhomogenat og 2 g torskelever/ krabbesmør.

Ekstraksjon - prosedyre

Prøven tilsettes indre standard og ekstraheres to ganger med 35 ml aceton/ cykloheksan (20:15 v/v) ved bruk av ultralyd-desintegrasjon (Maks. effekt 475 W). Ekstraksjonstiden varierer fra 2 til 10 min avhengig av prøvetype (biologisk materiale 2 - 5 min, sedimenter 10 min). Ekstraksjonseffektivitet er uttestet/kontrollert ved bruk av internasjonalt standardisert referansmateriale. Prøven sentrifugeres og de to ekstraktene slås sammen og dampes inn til "tørrhet". Biologiske prøver: Prøvene settes i varmeskap ved 105 °C til konstant vekt og fettmengden bestemmes. Klorpesticid og PCB-nivået påvirkes ikke av denne prosedyren. Presisjonen til fettbestemmelsen anslås til 10%.

Opprensing av ekstrakter.

Biologiske prøver: 0.1 g fett løses i 2 ml cykloheksan og ristes med 6 ml konsentrert svovelsyre.

Sedimenter: Prøven løses i diklormetan og renses for blant annet svovel, ved bruk av gelkromatografi (Waters HPLC-GPC clean-up kolonne). Deretter behandles prøven med svovelsyre.

Gasskromatografiske betingelser.

Hewlett-Packard 5890 Serie II med elektroninnfangningsdetektor (ECD). Slitless injeksjon ved 90 °C og programmert temp. økning med 3° /min til 280 °C. Kolonne: 60 m x 0.25 mm I.D. 0.25µm 95% dimetyl 5% diphenyl polysiloxan (cross bound) fused silica kapillærkolonne. Bæregass: Hydrogen, 37 cm/sek.

Kvantitativ analyse

Ekstraktet inndampes til ønsket volum på glødede prøveglass. De enkelte forbindelser identifiseres utfra deres spesifikke retensjonstider. Retensjonstidene finnes ved analyse av kjente standarder/standardblandinger og det benyttes kun enkeltkongenere av PCB-komponentene. Med sum-PCB menes derfor et nærmere angitt antall av de enkeltkongenere PCB-komponenter. Kvantifisering utføres via egne dataprogram ved bruk av 8-punkts standardkurve og konsentrasjonsnivået til alle parametre justeres til å ligge innenfor standardkurvens lineære område. Rutinemessig kvantifiseres (pr.1. Des. 1992): 5-CB, α-HCH, Lindan (γ-HCH), HCB, pp-DDT, pp-DDE, pp-DDD, OCS og PCB-kongenere nr.: 28, 52, 101, 118, 153, 105, 138, 156, 180 og 209 .

Kvalitetssikring

Analysene kvalitetssikres ved blant annet å analysere kjente standarder for hver 10-ende prøve på gasskromatografen, samt ved jevnlig kontroll av hele opparbeidings - og analyseprosedyren ved bruk av internasjonalt sertifiserte referansematerialer. Videre analyseres minst en blindprøve for hver større prøveserie, vanligvis for hver 10-ende prøve. Alle analyseserier blir således korrigert for blindprøvebidrag relatert til de aktuelle prøvers opparbeidingsstidspunkt.

921204/emb

Merk rådata også gitt i NOTEBY 1994b.

Bestemmelse av PAH i sedimenter og biologisk materiale - NIVA

Prøveopparbeiding

Sedimenter

Frysetørket materiale tilsettes indre standarder og Soxhletekstraheres med cyklohexan. Ekstraktet renses som beskrevet av Grimmer og Bøhnke (1975) ved partisjonering med DMF:vann. Deretter foretaes ytterligere rensing ved kromatografering på silikagel før GC-analyse. Hvis svovelinnholdet er høyt, blir dette fjernet med gelpermeasjonskromatografi (GPC).

Biologisk materiale.

En noe modifisert utgave av Grimmer og Bøhnkes metode benyttes. Etter homogenisering tilsettes indre standarder og prøven forsåpes ved koking med KOH/metanol. PAH ekstraheres fra løsningen ved ekstraksjon med cyklohexan. Ekstraktet vaskes deretter med metanol:vann før videre rensing med DMF:vann-partisjonering og kromatografering på silikagel-kolonne.

Gasskromatografi

I perioden 1980 til 1989 ble PAH analysert på gasskromatograf tilkoblet flammeionisasjonsdetektor (GC/FID). I 1989 ble også masseselektiv detektor (MSD) tatt i bruk.

Identifisering skjer ut fra retensjonstider og/eller signifikante ioner. Kvantifisering blir utført v.h.a.de indre standardene.

Kvalitetssikring

Analysemetodene kontrolleres ved analyse av referansematerialer for sedimenter og blåskjell med sertifiserte konsentrasjoner for PAH. Gasskromatografene recalibreres regelmessig og blir dessuten kontrollert ofte ved analyse av standarder.

14.1.93

Brg

Merk rådata også gitt i NOTEBY 1994b.

Tributyltinn, TBT.

Ved TBT-analysene oppsluttes først biologisk materiale eller sediment med konsentrert HCl. Prøvene ekstraheres så med organisik løsningsmiddel tilsatt tropolone. Ekstrahert TBT behandles deretter med metylmagnesiumbromid (Grignard-reaksjon). TBT-derivatet analyseres med GC/MSD i SIM. Kvantifisering gjøres ut fra ekstern standard. Deteksjonsgrensen avhenger av utveid prøvemengde og ekstraktets sluttvolum. For nærmere detaljer om analysemetodikk henvises til Bjørklund (1987) og Gremm og Frimmel (1992).

Norsk Institutt for Vannforskning
Postboks 173 Kjeldsås
0411 OSLO

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING	
Jent:	560/94
Sak nr:	93040
Mottatt:	17.2

Tromsø, 14.02.94

ANALYSE AV SEDIMENTER

For NIVA:

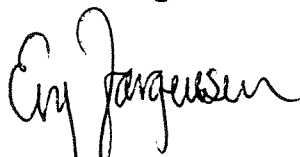
Prosjektnavn: Dykkerundersøkelser på Haakonsvern i Bergen
Saksbehandler: Einar Brevik
Kontaktperson: L. Kronvall
NIVA-kode:

For Unilab Analyse AS:

Prøver mottatt: 20.12.93
Antall prøver: 19
Analyser m.h.p. : Totalt hydrokarbon innhold (THC)
Kontaktperson/ansvarshavende:
Evy Jørgensen

Vedlagt oversendes analyseresultatene på de innsendte sedimentprøvene samt en beskrivelse av de benyttede analysemetodene.

Med vennlig hilsen



Evy Jørgensen
Faglig leder/dr.scient

Analyse av sedimenter

Prøvepreparering

Prøvene ble tint i kjøleskap natta over og deretter homogenisert med en metall skje.

Tørrstoff

Ca 5-15 g av den homogeniserte prøven ble veid inn nøyaktig og tørket i varmeskap til konstant vekt (104° C i et døgn). Etter avkjøling i eksikator, ble prøvene veid igjen. Tørrstoff er så beskrevet ved tørrvekt/våttvekt.

Opparbeiding

Ca 15-25 g av den homogeniserte prøven ble veid nøyaktig inn og tilsatt en blanding av metanol (100 ml) og kalium hydroksid (3 g) sammen med koksteiner. Prøven ble refluksert i 1.5 t, avkjølt og tilsatt 20 ml destillert vann. Ved filtrering ble kolben og filteret skylt med 2x10 ml metanol. De løste hydrokarbonene ble ekstrahert med 2x25 ml pentan i 2x10 min. Pentanfraksjonene ble så oppkonsentrert og rensset på Bond-Elute fast fase ekstraksjons kolonne (Varian SI 1210-2037) med 3x2ml pentan Uvasol før eluatet ble oppkonsentrert, overført til vial, dampet forsiktig inn og tilsatt 100 µl heksan Uvasol.

Prøveoppbevaring

Prøvene lagres mørkt og ved ca -20° C dersom de ikke opparbeides/analyseres samme dag.

Ekstern standard

Som ekstern standard for de kvantitative analysene ble Esso Marine Special olje brukt. Standard kurve for THC analysene ble oppnådd ved GC/FID-analyse av den eksterne standarden som var rensset på samme måte som sediment prøvene.

Instrumentering - instrumentparametre

- GC/FID: Chrompack CP9000 med
- splitless injektor
 - autosamper Chrompack Automatoc Liquid Sampler Model 911
 - Chrompack Control og PCI-integrasjonssystem

Instrumentparametre

- GC-kolonne: CP-Sil 8 CB, 25 m, 0.32 mm ID og 0.25 µm filmtykkelse
- Bæregass: H₂, 3.7 ml/min
- Splitless injeksjon
- Injektortemperatur: 280° C
- Detektortemperatur: 280° C
- Injeksjon 1 ml, splitløs i 60 s
- GC-temperaturprogram:
55° C i 3 min - 20° C/min - 100° C i 0 min - 8° C/min - 170° C i 0 min - 20° C/min - 280° C i 10 min.

Autosampler betingelser:

- Fillstroke: 3
- Clean mode: 4
- Inj/vial: 1
- Fast inj: 0
- Air plug: 0
- Front: 1

Kvalitetskontroll

Alle kjemikalier som er brukt er av p.a. eller kromatografi kvalitet og er ellers i overensstemmelse med spesifikasjoner referert i Anon,1982.

For kontroll av nøyaktighet og reproduserbarhet er tre prøver av ikke-kontaminert sediment tilsatt kjente mengder av standard olje og deretter opparbeid og analysert for totalt hydrokarbon innhold. Gjenvinningen er 97 ± 4 %. Reproduserbarheten av analysene er videre bekreftet ved fire parallelle prøver fra samme sediment.

Instrumentets stabilitet og respons ble sjekket daglig og minst etter hver 20. prøve ved analyse av kontroll-løsninger med kjente mengder hydrokarboner. Under hele opparbeidingsperioden ble blindprøver opparbeidet og analysert for kontroll av eventuell kontaminering.

Anon., 1982. Manual and Guides No.11. The determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Intergovernmental Oceanographic Commission, UNESCO.

TOTALT HYDROKARBONINNHOLD (THC) I SEDIMENTPRØVER

Her følger resultat fra analyse av THC i sedimentprøver.

Resultat:

<u>Prøve nr.</u>	<u>mg THC / kg tørt sediment</u>
1	142
2	99,0
3	320
4	75,8
5	95,1
6	76,0
7	74,0
8	370
9	79,4
10	217
11	191
12	154
13	58,8
14	44,3
16	231
17	69,6
19	93,9
20	90,9
21	146

SINTEF Oslo

Adresse/Address:
Postboks 124 Blindern
N-0314 Oslo 3, NORWAY

Besøksadresse/Location:
Forskningsveien 1

Telefon/Telephone:
+ 47 22 06 73 00

Telefax:
+ 47 22 06 73 50

Telex:
71 536 SI N

Enterprise nr.: 948007029

NIVA
Postboks 173
0411 Oslo

Att.: Einar M Brevik

Rapport

Deres ref.:
E. Brevik

Vår ref.:
A. Kringstad

Direkte innvalg:
22067705

Oslo,
1994-06-06

Oppdrag nr.:
270204.54
Prøveserie.:
1994-240

Oppdragets tittel:

ANALYSE AV PAH OG PCB I SEDIMENTER.

Sammendrag

PCB og PAH ble påvist i samtlige prøver. PCB-innholdet var en blanding av PCB-oljer med 42% og 54% kloreringsgrad. Konsentrasjonen av Σ PCB varierte fra 140-1500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tørt materiale. Innholdet av PAH varierte fra 720-5650 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tørt materiale.

Innledning

Prøvene ble mottatt 6. mai d.å. for analyse av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) og 7 utvalgte kongenerer av polyklorete bifenyler (PCB).

Eksperimentelt

Prøvene ble tilsatt interne standarder og ekstrahert med en blanding av metanol og diklormetan. Ekstraktet ble konsentrert og overført til syklohexan. Etter flere opprensingstrinn ble PAH bestemt ved bruk av gasskromatografi/massespektrometri mens PCB ble bestemt gasskromatografisk med Electron Capture detektor. Analysemetoden er beskrevet i vedlegget.

Resultat

Resultatene er gitt i tabell 1 og 2.
Kopi av kromatogrammer er vedlagt.


PCB ble påvist i samtlige prøver. PCB-mønsteret i kromatogrammene av prøvene var relativt like. Basert på mønster-gjenkjenning inneholdt prøvene en blanding av PCB-oljer

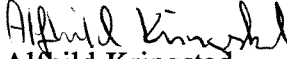
med 42% og 54% kloreringsgrad. Aroclor 1242 utgjorde i overkant av 50% av totalmengden PCB i alle prøvene.

Høyest konsentrasjon av PCB ble påvist i prøven mrk "ASN-1" og lavest konsentrasjon ble funnet i prøven mrk. "ASN-7", h.h.v. 1500 μ g/kg og 140 μ g/kg tørt materiale.

PAH ble påvist i samtlige prøver. Høyest konsentrasjon ble funnet i prøven mrk. "ASN-4" og lavest konsentrasjon ble funnet i prøven mrk. "ASN-14", h.h.v. 5650 μ g/kg og 720 μ g/kg tørt materiale.

Med hilsen
SINTEF Industriell kjemi


Arne Lund Kvernheim
Laboratorieleder


Alfild Kringstad
Prosjektleder

Prosjektmedarbeider: Grete Tveten

Vedlegg:
Metodebeskrivelse
Kopi av gasskromatogrammer.

Tabell 1

Innhold av PCB i sedimenter fra Håkonsvern.

Resultatene er angitt $\mu\text{g}/\text{kg}$ tørt materiale.

Løpe- nr.	Prøve	% tørrstoff	ΣPAH	ΣPCB 1242+1254	PCB IUPAC-nr						
					28	52	101	118	153	138	180
1	ASN-1	43.1	3660	1500	20	60	130	130	90	100	40
2	ASN-4	65.7	5850	830	70	130	140	130	50	6	10
3	ASN-5	60.0	1620	970	60	150	160	60	50	60	20
4	ASN-7	70.1	3150	140	6	20	30	30	20	20	8
5	ASN-9	75.6	2080	970	70	140	150	150	50	60	20
6	ASN-14	75.3	720	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.
Deteksjonsgrense			-	20	1	4	2	1	2	1	

Tabell: 2 Bisykliske og polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH), og andre polysykliske organiske forbindelser (POM).

PRØVE :	1994-240	ASN-1	ASN-4	ASN-5	ASN-7	ASN-9	ASN-14
Enhet:	µg/kg tørt materiale	1	2	3	4	5	6
1	Naftalen						
2	2-Metylnaftalen						
3	1-Metylnaftalen						
4	Bifenyl						
Sum identifiserte bisykliske							
5	Acenaftylen						
6	Acenaften						
7	Fluoren						
8	2-Metylfluoren						
9	1-Metylfluoren						
10	Fenantren	270	1100	110	350	170	40
11	Antracen	210	100	50	110	190	
12	3-Metylfenantren		200		60	50	
13	2-Metylfenantren		260			60	
14	2-Metylantracen					30	
15	4,5-Dimetylfenantren		40		90	60	
16	4-og/eller 9-Metylfenantren		90			50	
17	1-Metylfenantren		90		30	20	
18	Fluoranten	510	1800	210	420	230	90
19	Benz(e)acenaftylen *						
20	Pyren	330	510	110	270	160	50
21	Etyl-metyl-fenantren *		90	30	400	30	
22	Benzo(a)fluoren	100	50	30	40	60	
23	Benzo(b)fluoren	70	50	20	40		
24	4-Metylpyren	40			10	70	
25	2-Metylpyren / Metylfluoranten	30	30	20		20	
26	1-Metylpyren	20	10		10	10	
27	Benzo(ghi)fluoranten	80	20	10	20	10	
28	Benzo(c)fenantren		30	10	20	10	
29	Cyclopenteno(cd)pyren						
30	Benz(a)antracen	180	110	60	120	80	20
31	Krysen og Trifenylen	250	180	70	140	100	20
32	Benzo(b)fluoranten						
33	Benzo(j)fluoranten	490	320	240	320	220	400
34	Benzo(k)fluoranten						
35	Benzo(e)pyren	220	120	100	130	90	20
36	Benzo(a)pyren	160	90	80	110	70	10
37	Perylen	50	20	30		30	10
38	Indeno(1,2,3-cd)pyren	300	160	240	180	100	40
39	Dibenz(ac / ah)antracener	10	50	50	50	40	
40	Benzo(ghi)perylen	260	130	140	150	80	20
41	Antantren				20	10	
42	Coronen				30	<0.006	
Sum identifisert PAH		3580	5650	1610	3120	2050	720
	Dibenzofuran						
	Dibenzothiofen		80				
	Carbazol		50				
	Benzo(d,e,f)dibenzotiofen *						
	Benzotionaften	60	50	10	20	20	
	Benzo(fenantridin	20	20		10	10	
	Benzo(c,d)pyren-6-on						
Sum identifiserte POM		80	200	10	30	30	
Total sum identifisert		3660	5850	1620	3150	2080	720
Deteksjonsgrense for enkelt forb.		5-20	5-20	5-20	5-20	5-20	5-20

* Verifisert ved tidligere MS-data. Kommersielle standarder ikke tilgjengelig.

akr/676-94/PCBPAHSED

Vedlegg

ANALYSE AV POLYKLORETE BIFENYLER (PCB) OG POLYSYKLISKE AROMATISKE HYDROKARBONER (PAH) I SEDIMENT OG JORD.

Prøven homogeniseres, tilsettes interne standarder og ekstraheres i ultralydbad og på ristebord med en blanding av diklormetan og metanol. Ekstraksjonen gjentas. Ekstraktet vaskes med vann, tørkes med natriumsulfat, konsentreres og overføres til cykloheksan. Konsentreringen utføres ved 50°C med svakt vakuum og nitrogenstrøm. De interne standardene er PCB-30 og -204 for PCB-analysen og deutererte isomere av naftalen, bifenyl, fenantren, pyren, krysen og perylen for PAH-analysen. Deretter deles ekstraktene for de respektive analysene.

Tørrstoffbestemmelsen ble utført etter Norsk standard NS 4764.

PCB-analyse:

For å fjerne forbindelser som kan forstyrre den gasskromatografiske analysen behandles ekstraktet gjentatte ganger med konsentrert svovelsyre, deretter med TBA-løsning for å fjerne svovel, en alkalisk etanol-løsning og til slutt med konsentrert svovelsyre.

PCB bestemmes ved bruk av en gasskromatograf med halogenfølsom detektor (GC/ECD.)

Identifiseringen av enkeltforbindelser baseres på sammenlikning av retensjonstider.

Identifiseringen av sum PCB baseres på sammenlikning av retensjonstider samt mønstergjenkjenning ved å sammenlikne kromatogrammet av prøven med kromatogrammet av kommersielle PCB-oljer med ulik kloreringsgrad.

Kvantifiseringen utføres ved bruk av både intern og ekstern standard.

Gasskromatografiske betingelser:

Gasskromatograf:	Hewlet Packard 5730A
Detektor:	Electron Capture
Injektor:	Splitless
Detektor temp.	275°C
Injektor temp.	250°C
Bæregass:	Hydrogen
Make-up-gass:	Argon+4%metan
Kolonne:	Fused silica DB 5 30m, 0.25mm i.d.
Temperaturprogram:	100°C(2min.)-3°C/min.-290°C(8min)

PAH-analyse:

For å fjerne forbindelser som kan forstyrre den gasskromatografiske analysen ble evt. PAH-forbindelser ekstrahert over i dimetyl-formamid/vann. DMF-ekstraktet ble deretter tilsatt vann og PAH-forbindelsene ble ekstrahert tilbake i cykloheksan.

PAH ble deretter bestemt ved bruk av gasskromatografi/massespektrometri (GC/MSD). med

Til identifisering av de forskjellige PAH komponentene ble den enkelte forbindelses spesifikke ion innenfor et bestemt tidsintervall registrert. De enkelte PAH komponentene ble kvantifisert ved hjelp av en PAH-standard og de tilsatte indre standarder.

Kromatografiske betingelser for PAH-analysen:

Massespektrometer	:	Hewlett Packard 5970
Gasskromatograf	:	Hewlett Packard 5890
GC-kolonne	:	30m x 0.25mm, 0.1µm DB 5
Temperaturer°	:	
Kolonne	:	80°C (5min) - 6 °C/min - 140 °C - 15 min - 4°C/min -220°C - 35min - 8°C/min - 300°C - 15min
Injektor	:	250°C
Ionekilde	:	300°C
Bæregass	:	He
Ionisering	:	70 eV
Scan frekvens	:	0.6 sec/scan
Masseområde	:	35-400
Injeksjon	:	2 µl

12.0 K240022

11.5

ASN-1

11.0

10.5

10.0

9.5

9.0

8.5

8.0

7.5

7.0

6.5

6.0

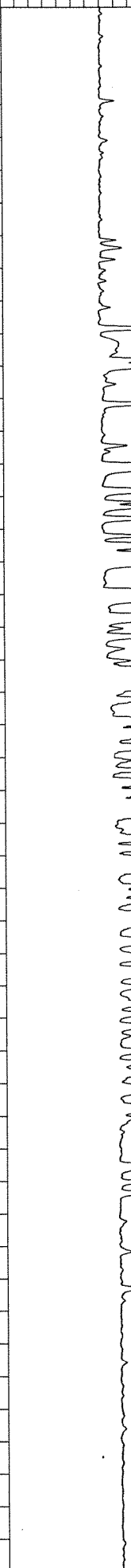
5.5

5.0

4.5

4.0

28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72

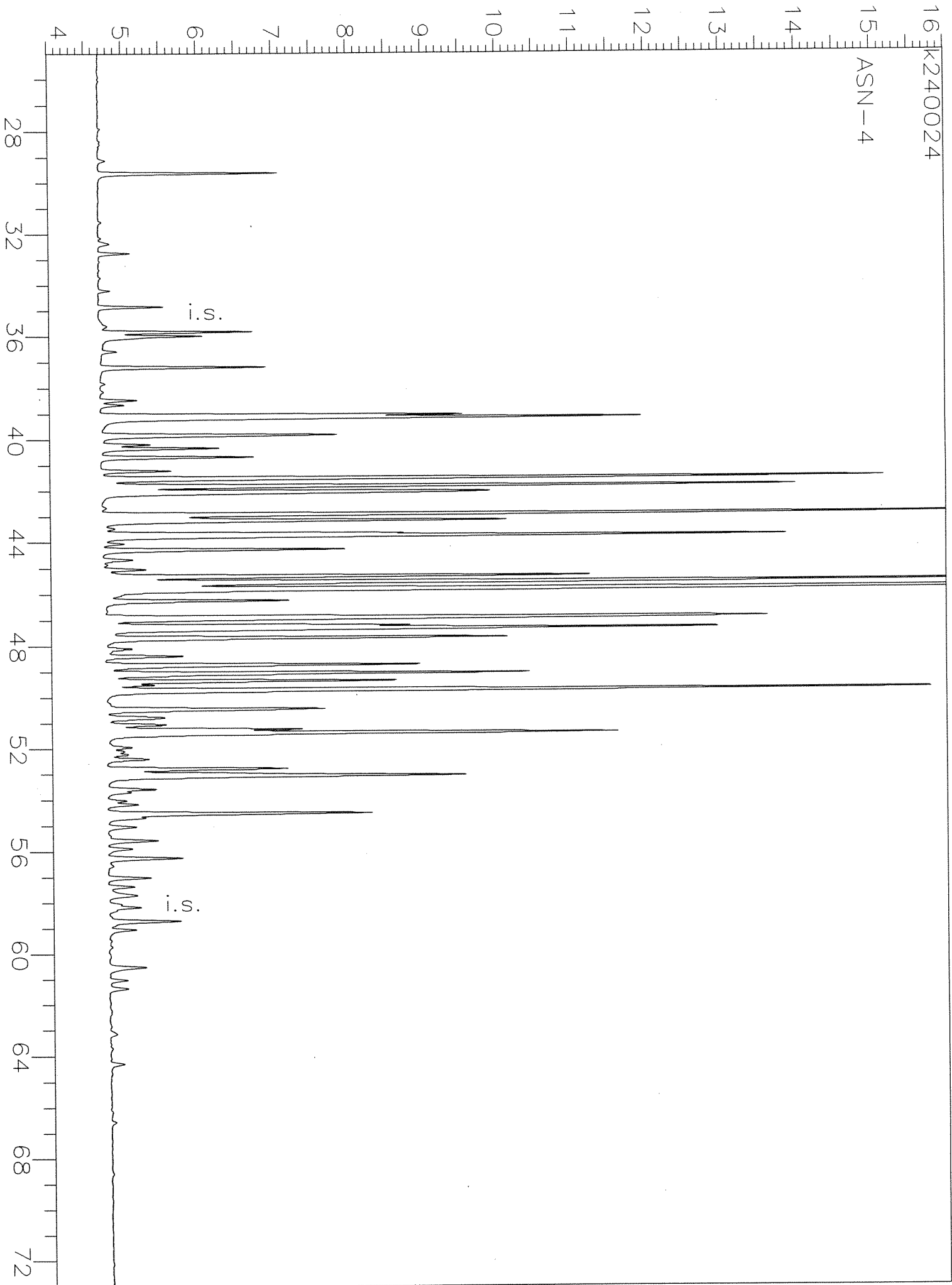


i.s.

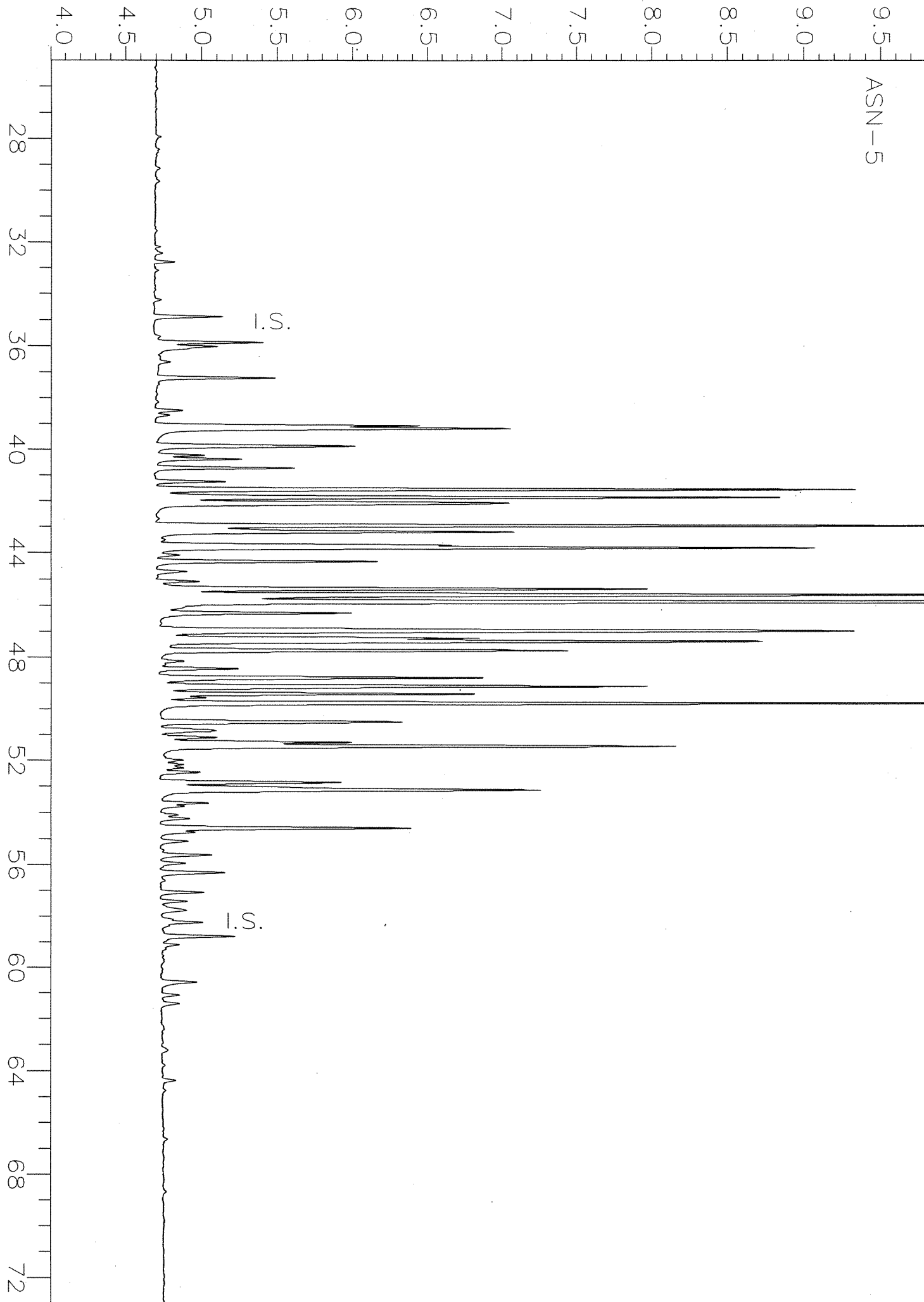
i.s.

16-K240024

15-ASN-4

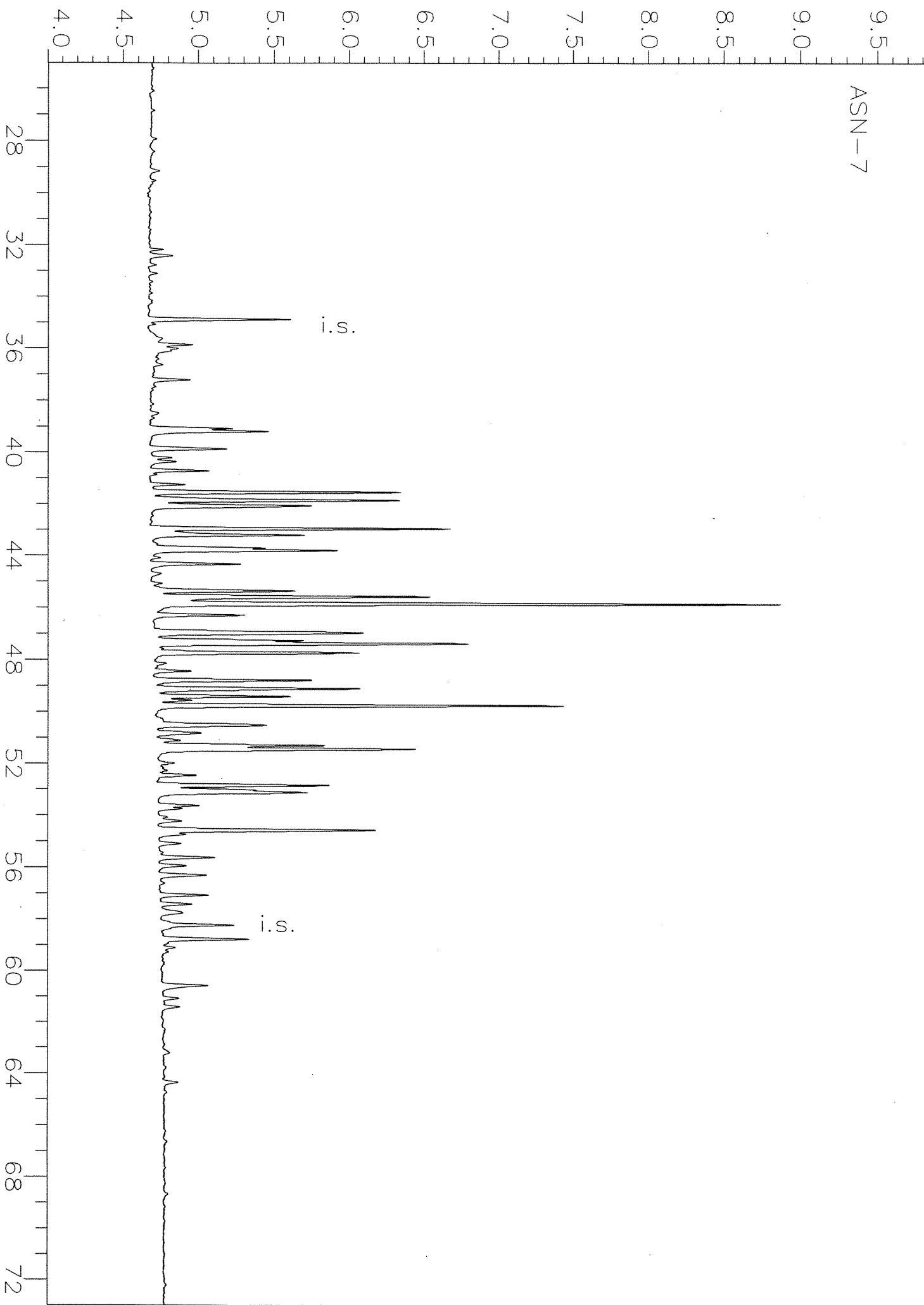


9.5 ASN-5



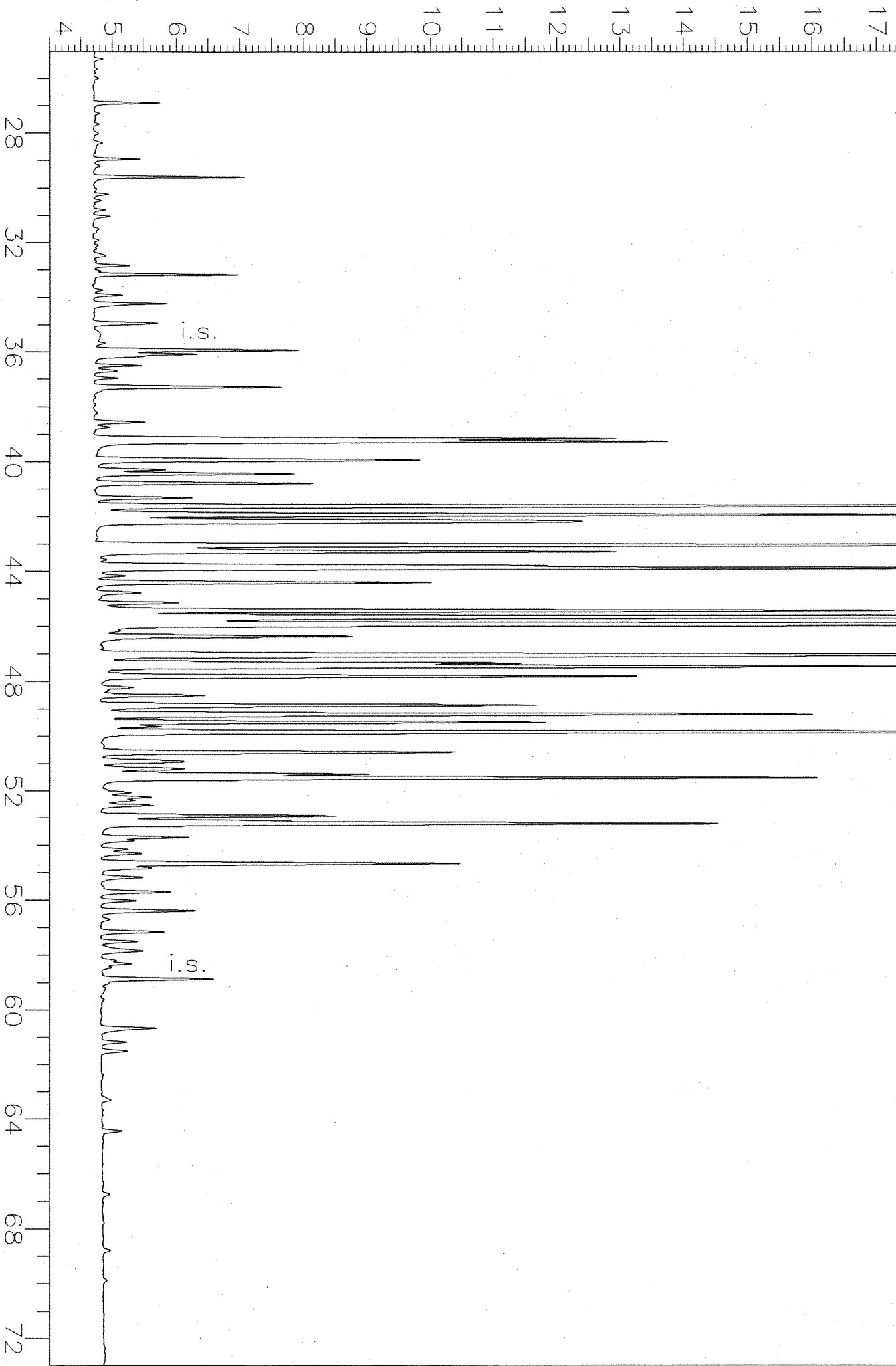
10.0 K240028

ASN-7

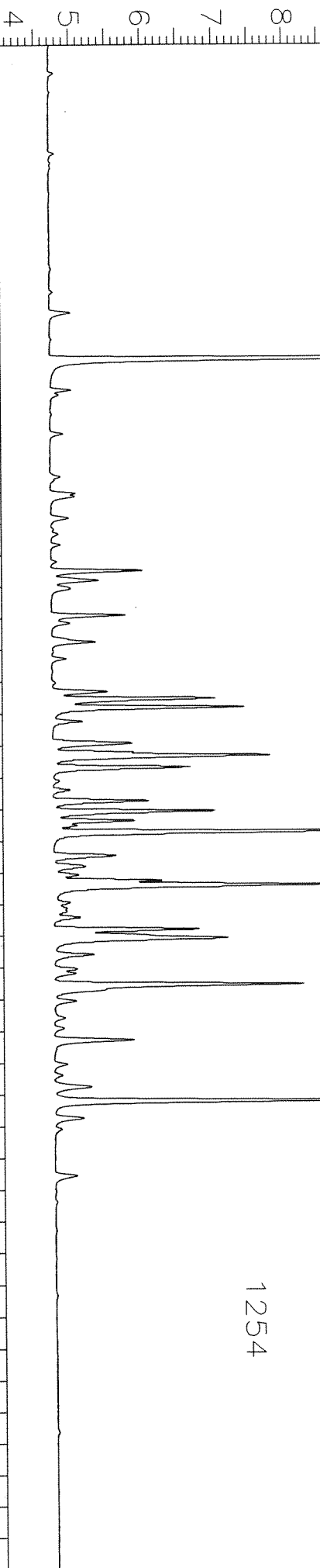


19 K240030

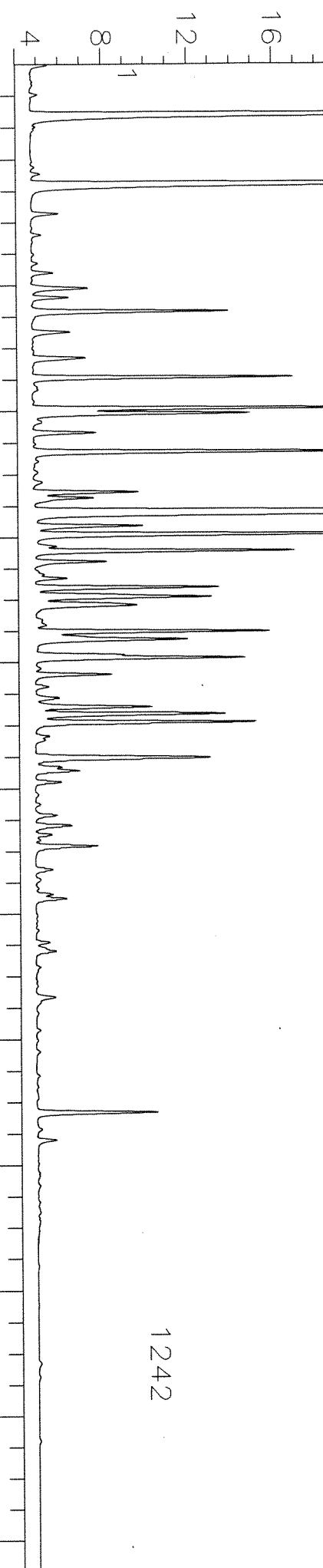
18 ASN-9



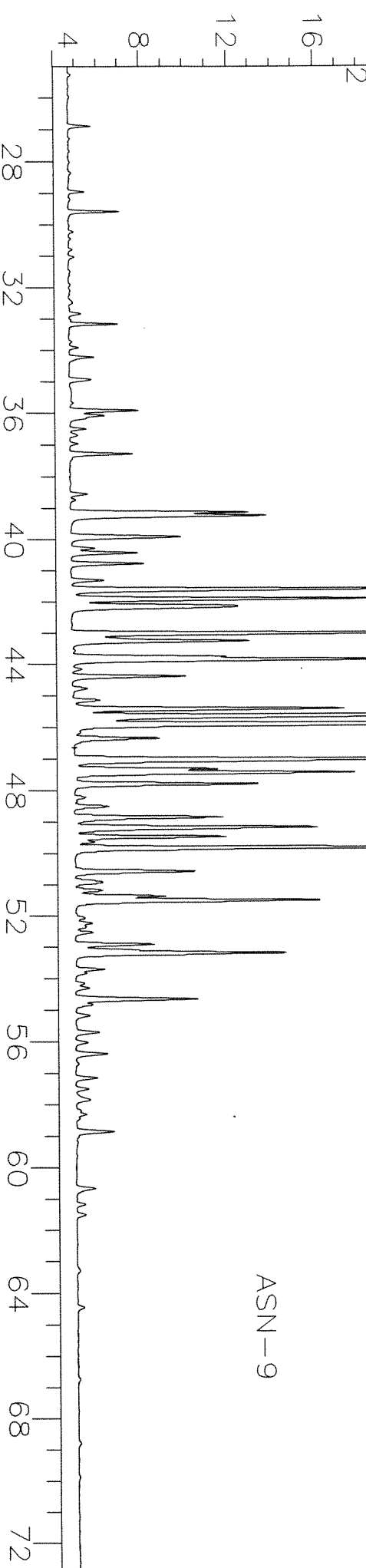
k240019



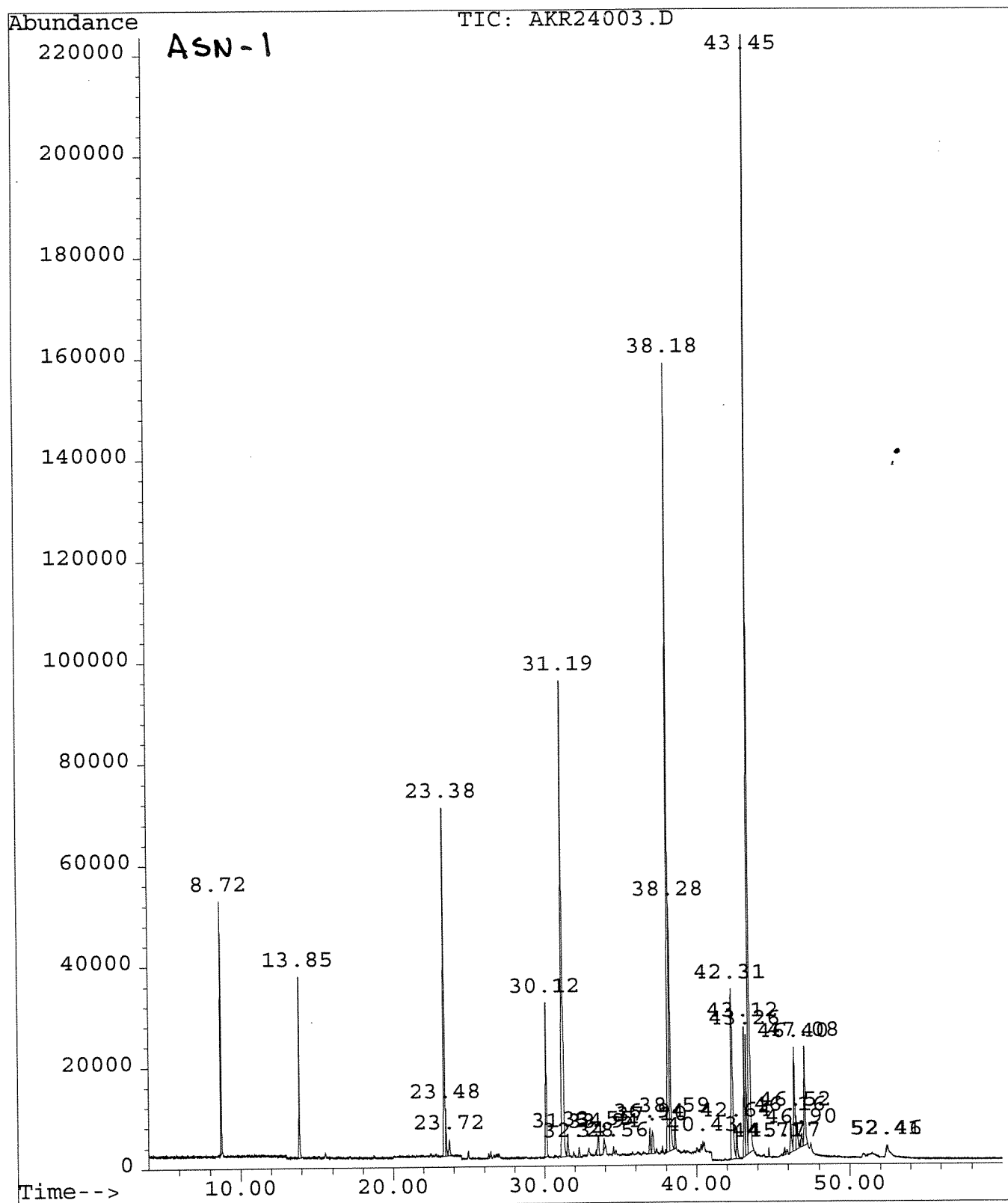
k240035



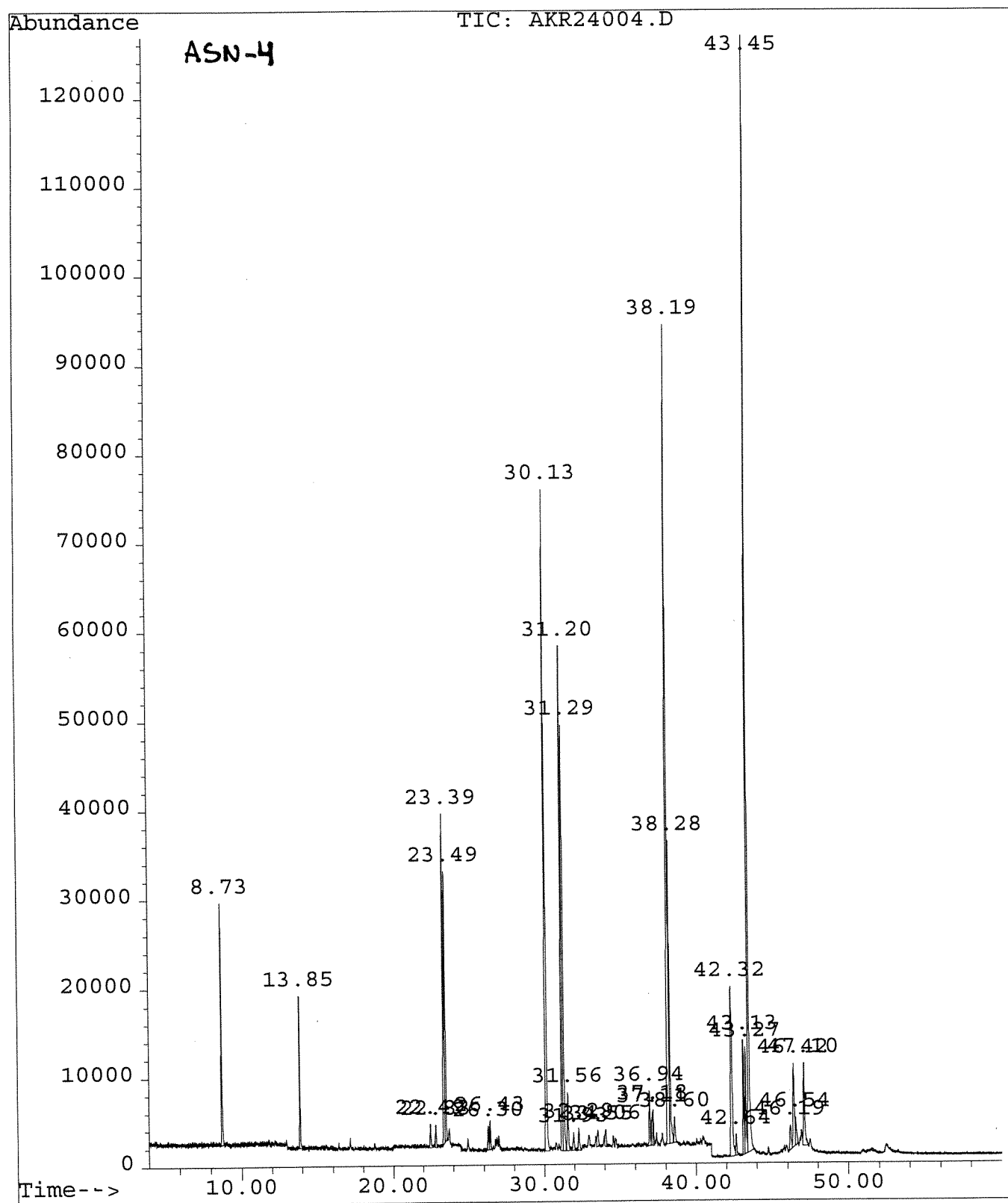
k240030



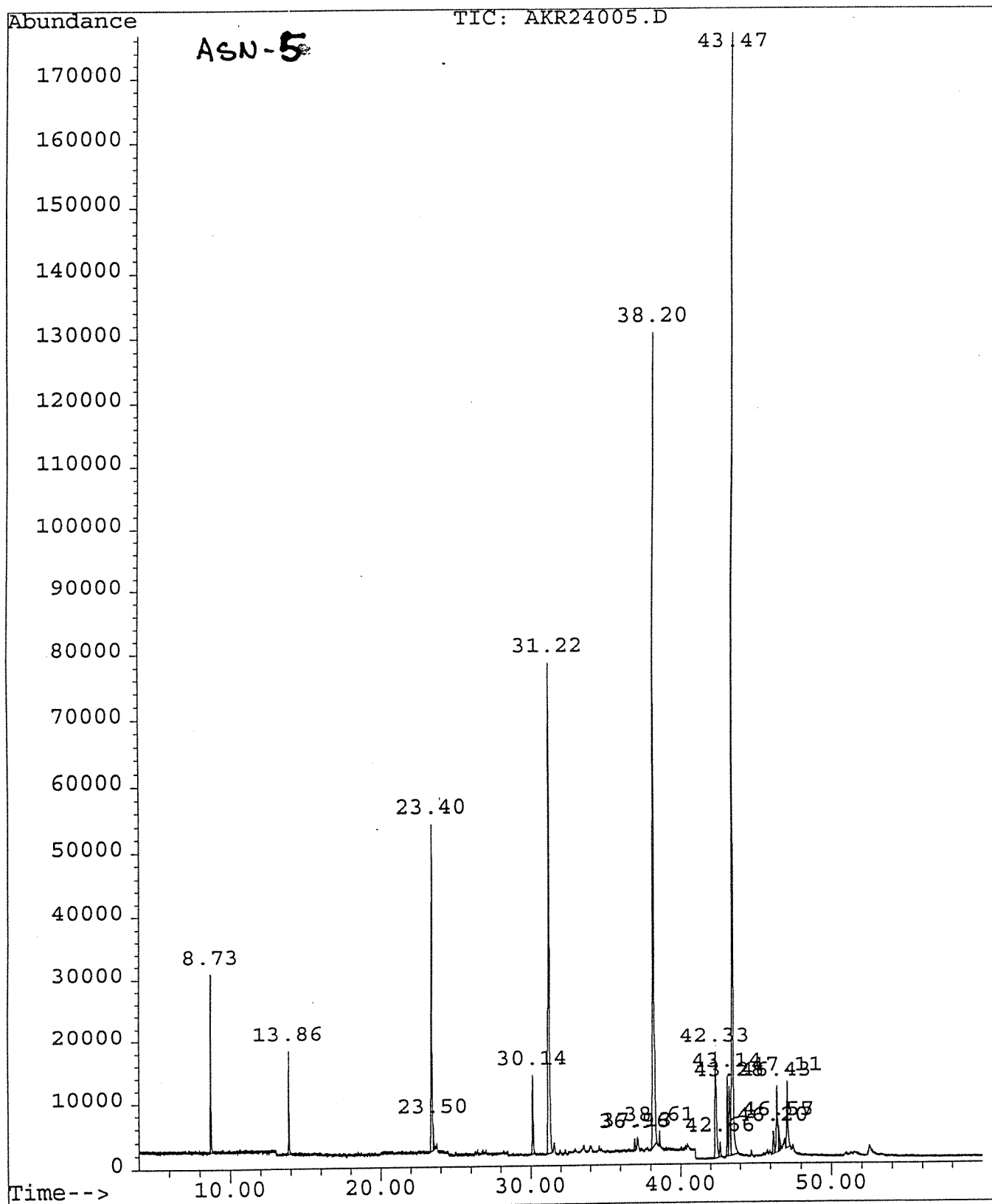
File : C:\HPCHEM\1\DATA\PAH1\AKR24003.D
Operator : gtv
Acquired : 30 May 94 1:12 pm using AcqMethod PAH1
Instrument : 5970A / S
Sample Name: 1994-240-1
Misc Info :
Vial Number: 3



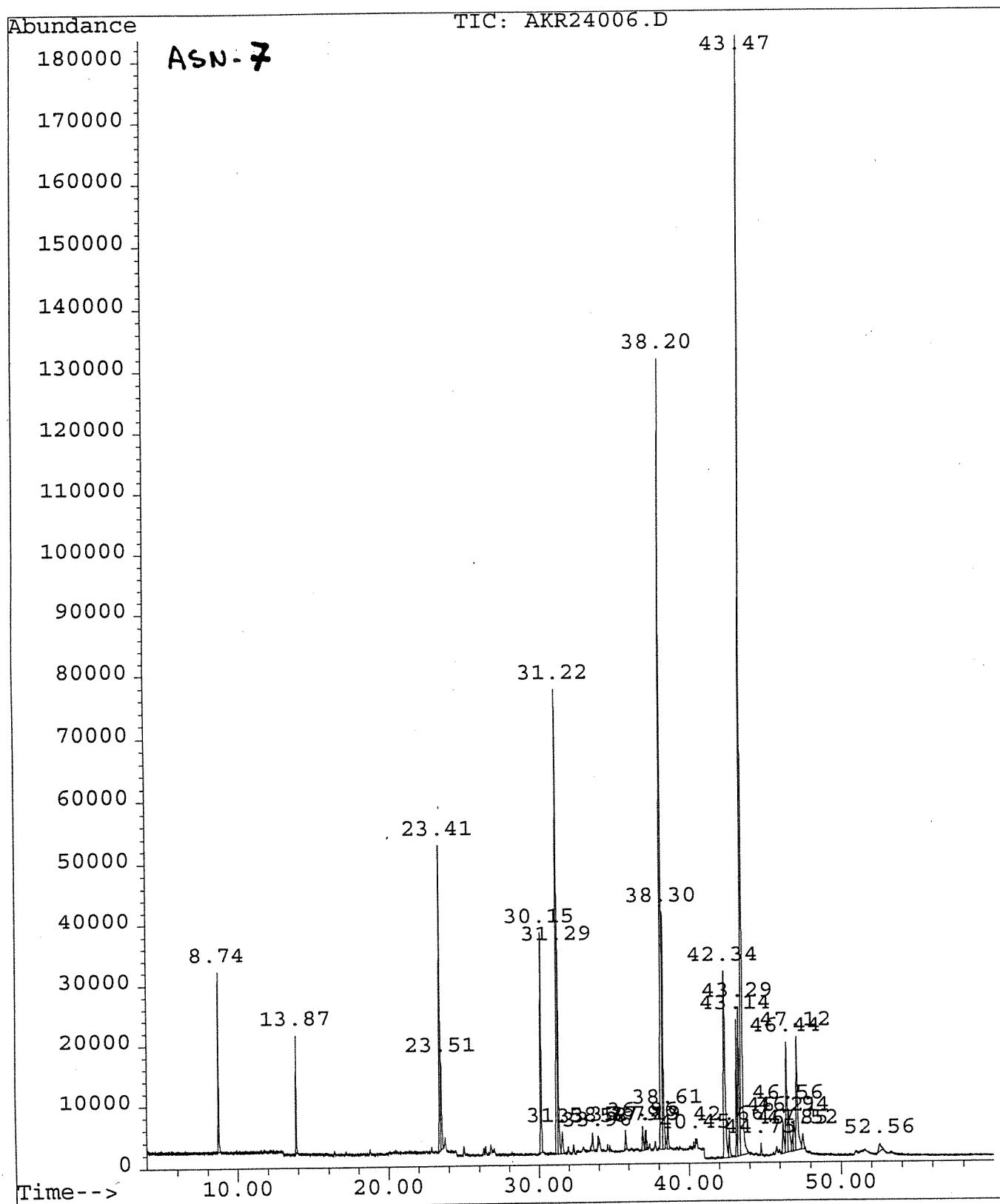
File : C:\HPCHEM\1\DATA\PAH1\AKR24004.D
Operator : gtv
Acquired : 30 May 94 2:18 pm using AcqMethod PAH1
Instrument : 5970A / S
Sample Name: 1994-240-2
Misc Info :
Vial Number: 4



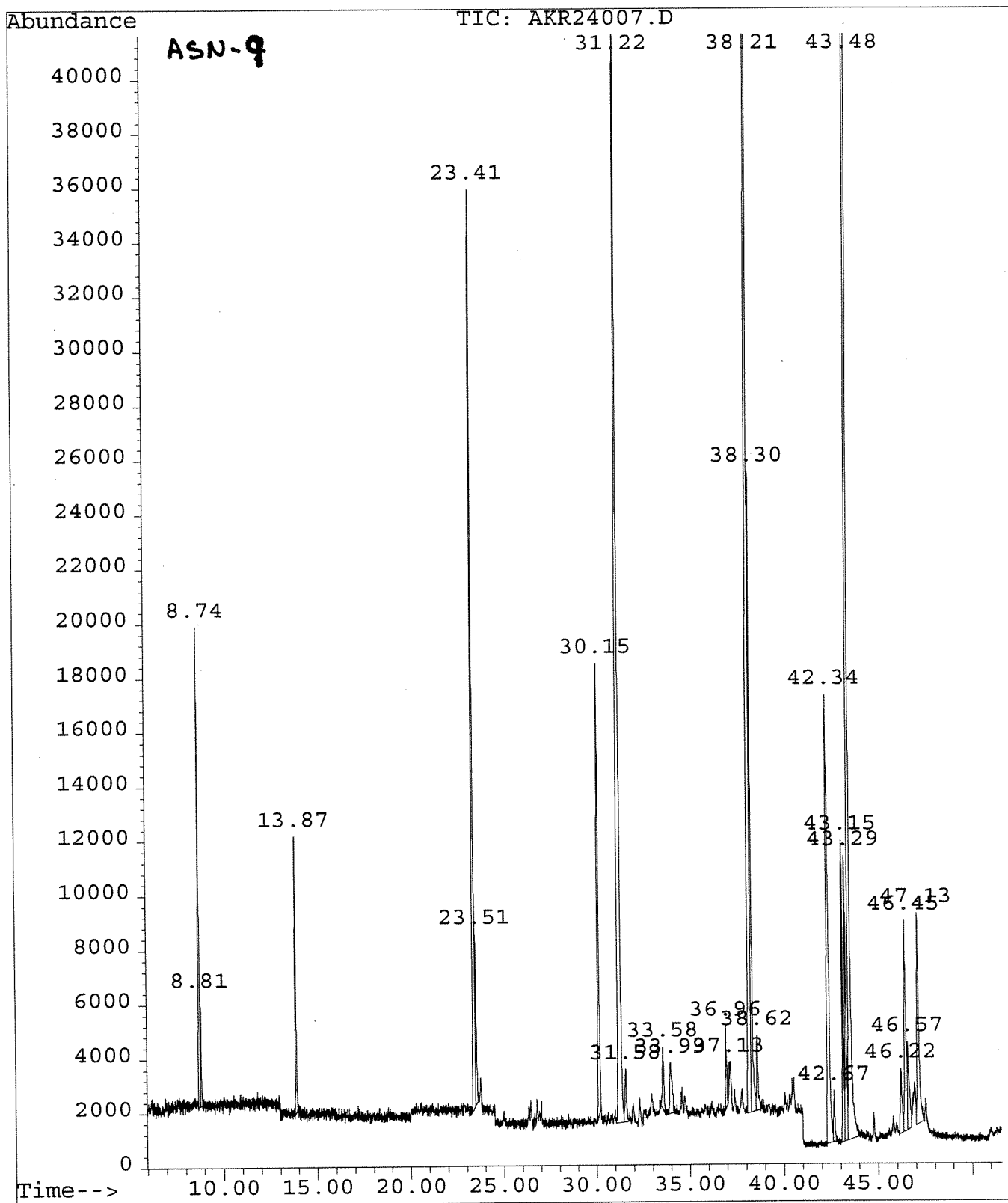
File : C:\HPCHEM\1\DATA\PAH1\AKR24005.D
Operator : gtv
Acquired : 30 May 94 4:29 pm using AcqMethod PAH1
Instrument : 5970A / S
Sample Name: 1994-240-3
Misc Info :
Vial Number: 5



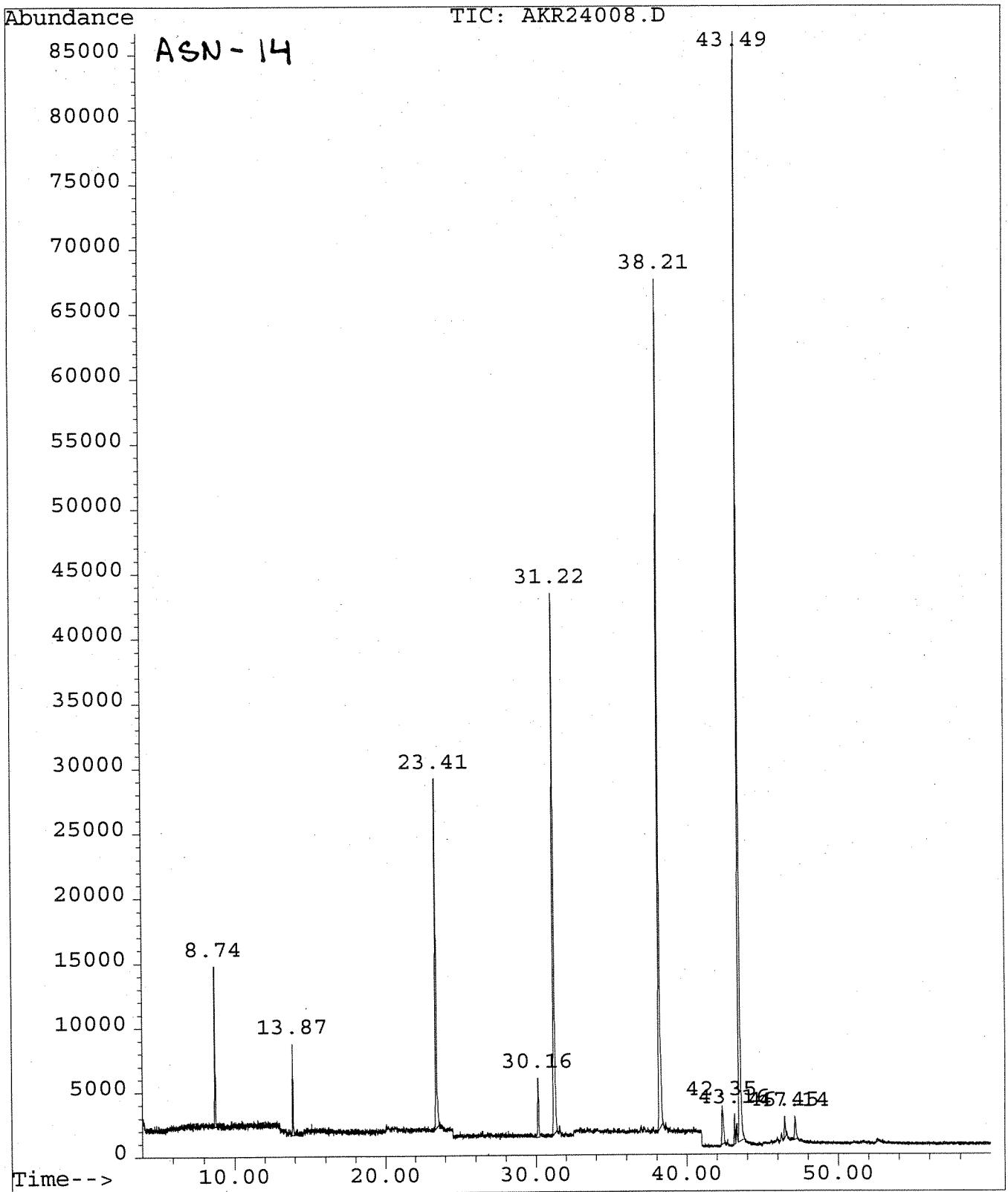
File : C:\HPCHEM\1\DATA\PAH1\AKR24006.D
Operator : gtv
Acquired : 30 May 94 5:36 pm using AcqMethod PAH1
Instrument : 5970A / S
Sample Name: 1994-240-4
Misc Info :
Vial Number: 6



File : C:\HPCHEM\1\DATA\PAH1\AKR24007.D
Operator : gtv
Acquired : 30 May 94 6:42 pm using AcqMethod PAH1
Instrument : 5970A / S
Sample Name: 1994-240-5
Misc Info :
Vial Number: 7



File : C:\HPCHEM\1\DATA\PAH1\AKR24008.D
Operator : gtv
Acquired : 30 May 94 7:49 pm using AcqMethod PAH1
Instrument : 5970A / S
Sample Name: 1994-240-6
Misc Info :
Vial Number: 8



NIVA



Norsk institutt for vannforskning

Postboks 173 Kjelsås, 0411 Oslo

Telefon: 22 18 51 00 Fax: 22 18 52 00

ISBN 82-577-2572-2