

RAPPORT LNR 3418-96

· Maritime Hydraulics AS.

Forekomster av PCB,
PAH og olje i sjø- og
grunnvannsprøver.

Analyser og vurdering av forurensning.

Hovedkontor

Postboks 173, Kjelsås
0411 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00

Sørlandsavdelingen

Televeien 1
4890 Grimstad
Telefon (47) 37 04 30 33
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Rute 866
2312 Ottestad
Telefon (47) 62 57 64 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Thormøhlensgt 55
5008 Bergen
Telefon (47) 55 32 56 40
Telefax (47) 55 32 88 33

Akvaplan-NIVA A/S

Søndre Tollbugate 3
9000 Tromsø
Telefon (47) 77 68 52 80
Telefax (47) 77 68 05 09

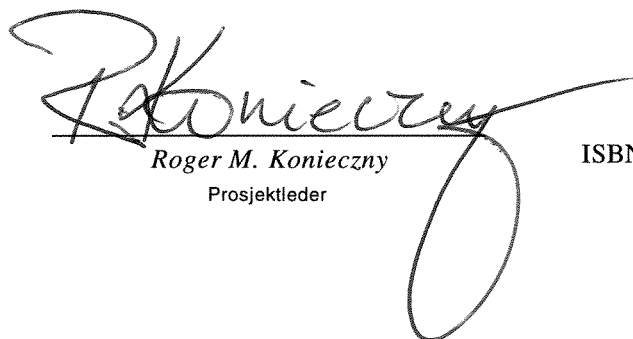
Tittel Maritime Hydraulics AS. Forekomster av PCB, PAH og olje i sjø- og grunnvannsprøver. Analyser og vurdering av forurensning.	Løpenr. (for bestilling) 3418-96	Dato 01. mars 1996
	Prosjektnr. Undernr. O-93004	Sider Pris 25
Forfatter(e) Konieczny, Roger M. Berglind, Lasse Brevik, Einar M.	Fagområde Marin økologi	Distribusjon
	Geografisk område Vest-Agder	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Maritime Hydraulics AS.	Oppdragsreferanse
---	-------------------

Sammendrag

Det er undersøkt to serier med vannprøver, hhv. grunnvann og sjøvann fra området tilhørende Maritime Hydraulics AS. Testing av hydraulisk drevet utstyr på området kan ha medført spill av olje til grunnen, forurensning av grunnvannet og påfølgende spredning til sjøen utenfor. Grunnet denne mistanken ble det analysert på PCB, PAH og olje i vannprøvene vha. GC-metodikk. Det ble funnet svært høye konsentrasjoner av olje, sammenlikningsvis mer moderate mengder PAH, mens PCB ikke lot seg påvise. Andre klororganiske komponenter ble detektert i begge typer prøver, men synes ikke her å utgjøre noe vesentlig problem, utover det som normalt observeres i vannprøver. Selv om enkelte av PAH-forbindelsene synes å forekomme i overkonsentrasjon, anses kun konsentrasjonene av olje å overskride den grensen som kan føre til skade på marine organismer. Det uvanlig høye nivået av olje på 1 mg/liter sjøvann bør verifiseres med nye analyser.

<p>Fire norske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Klororganiske forbindelser 2. Aromatiske hydrokarboner 3. Sjøvann 4. Grunnvann 	<p>Fire engelske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Chlorinated compounds 2. Aromatic hydrocarbons 3. Sea water 4. Ground water
---	--



Roger M. Konieczny
Prosjektleder

ISBN 82-577-2951-5



John Arthur Berge
for Administrasjonen

O-93004

Maritime Hydraulics AS

**Forekomster av PCB, PAH og olje i sjø- og
grunnvannsprøver**

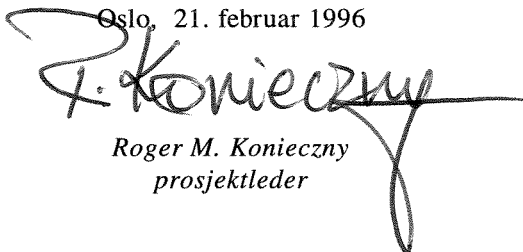
Analyser og vurdering av forurensning

Forord

Norsk institutt for vannforskning (NIVA) ble anmodet om å foreta analyser av sjø- og grunnvannsprøver på oppdrag fra Maritime Hydraulics AS i Kristiansand. Mistanke om forurensninger i grunnen, med mulig lekkasje til sjøen utenfor. Dette forhold har ledet til påbud overfor bedriften, fra Fylkesmannen i Vest-Agder/Miljøvernavdelingen, om å gjennomføre undersøkelser.

NIVA har utført de nødvendige analyser og rapporten omhandler presentasjon og vurderingen av resultatene. Ansvarlige for analysene har vært Einar M. Brevik, Lasse Berglind og Grete L. Sigernes. Tom Tellefsen har stått for den øvrige administrasjon av oppdraget. Kontaktperson hos oppdragsgiver har vært Kjell Brunvatne.

Oslo, 21. februar 1996

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'R. Konieczny', with a long horizontal stroke extending to the right and a vertical stroke extending downwards from the end of the horizontal stroke.

Roger M. Konieczny
prosjektleder

Innhold

Sammendrag	5
1. Innledning	6
1.1 Problembeskrivelse	6
1.2 Målsetting med oppdraget	6
2. Materialet og metoder	6
2.1 Vannprøver	6
2.2 Analysemetodikk	8
2.2.1 Klororganiske forbindelser	8
2.2.2 Aromatiske hydrokarboner	9
2.2.3 Oljehydrokarboner	9
3. Resultater og diskusjon	9
3.1 Kvalitetskriterier	9
3.2 Analyseresultater	11
3.2.1 Olje	11
3.2.2 PAH	12
3.2.3 Klororganiske forbindelser	13
4. Litteraturhenvisninger	14
Vedlegg A. Produktblad	16
Vedlegg B. Analysemetodikk	19
Vedlegg C. Rådata	20

Sammendrag

To sett vannprøver hhv. bestående av grunnvann fra en lokalitet på industriområdet til Maritime Hydraulics AS, og sjøvann fra den tilstøtende resipienten, er undersøkt mht. sitt innhold av organiske miljøgifter og oljeforurensninger.

Følgende komponenter ble kvantifisert over deteksjonsgrensen for de respektive metoder

1. Olje ble målt i konsentrasjon 10 mg/liter i grunnvannsprøven og 1 mg/liter i sjøvannsprøven.
2. Summen av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) ble målt i konsentrasjon hhv. 498.7 ng/liter i grunnvannet og 126.4 ng/liter i sjøvann.
3. Det ble funnet spor i hhv. grunnvann og sjøvann av de klororganiske forbindelsene HCB (0.39 og 0.07 ng/liter) og sum HCH (0.24 og 0.56 ng/liter).

Da det ikke ble påvist detekterbare mengder av PCB i vannprøvene (deteksjonsgrense 0.05 ng/liter for enkeltkongener).

Resultatene gir grunnlag for å trekke følgende konklusjoner:

1. Nivåene av olje representerer reelle overkonsentrasjoner og ligger over konsentrasjoner målt på enkelte andre sammenliknbare lokaliteter som f. eks. Sjursøya og Haakonvern. Verdiene overskrider også grensen for når det kan forventes skadelige effekt på marine organismer, dersom forurenset grunnvann lekker ut i sjøvannsresipienten.
2. Konsentrasjonene av sum PAH og enkeltforbindelser viste at både grunnvannet og sjøvannet er moderat forurenset og ligger under grensene for når oppfølgende undersøkelser er nødvendig (kfr. nederlandske B kriterier). PAH-profilene (%-sammensetningen) antyder at innholdet i de to prøvene har ulikt opphav. Forurensningen i grunnvannet tyder på tilstedeværende olje, mens det i sjøen kan dreie seg om en ekstern forbrenningsrelatert kilde.
3. Konsentrasjonene av de detekterte klororganiske komponentene anses å ligge innenfor det som er normalt å finne i norske vannforekomster og anses ikke å utgjøre noe miljømessig problem.
4. Undersøkelsen bekrefter at spill av oljeprodukter har ført til forurensning av grunn og grunnvann. Forurensningene dvs. PAH og olje i sjøen er moderate til høye, men kan ikke knyttes direkte opp mot grunnforurensningen.

Oljekonsentrasjonen på 1 mg/liter i sjøvannsprøven (prøve 9) er uvanlig høy og kan skyldes en kontaminering av prøven i forbindelse med prøvetaking. Det anbefales at oljenivået verifiseres ved å undersøke 2 nye prøver, en fra samme lokalitet og en fra et referanseområde lenger unna.

1. Innledning

1.1 Problembeskrivelse

Maritime Hydraulics AS. utfører testing av hydraulisk drevet utstyr og dette kan ha medført spill av oljeprodukter til grunnen utenfor teststasjonen. Til testingen benyttes særskilte oljeprodukter dvs. hydraulikkoljer av typen RANDO OILS / HD / HDZ. Disse kan karakteriseres som høyraffinerte mineraloljer med tilsetninger og anses å være stabile og lite reaktive. Oljene er også uløselige i vann, lettere enn vann og vil ved spill flyte på overflaten (kfr. vedlegg A).

Området hvor teststasjonen ligger, grenser mot en sjøresipient i nord og grunnens øvre lag består stort sett av grus (kfr. figur 1). Det foreligger mistanke om at grunn og grunnvann mot nord og øst kan være forurenset og at forurensningene kan spres til sjøen utenfor. Mekanismene for dette styres trolig av tidevannsbevegelser og utveksling mellom tidevann/grunnvann.

1.2 Målsetting med oppdraget

Oppdraget omfatter rådgiving ved prøvetaking, analyser på utvalgte parametere og miljømessig vurdering av analyseresultatene. Målsettingen kan skisseres som følger:

- Analyse av polyklorerte bifenyler (PCB) og et utvalg andre klororganiske forbindelser i vannprøver.
- Analyse av polisykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i vannprøver
- Analyse av olje ved GC-metode i vannprøver
- Samlet miljømessig vurdering av forekomstene for de utvalgte komponentene.

2. Materialet og metoder

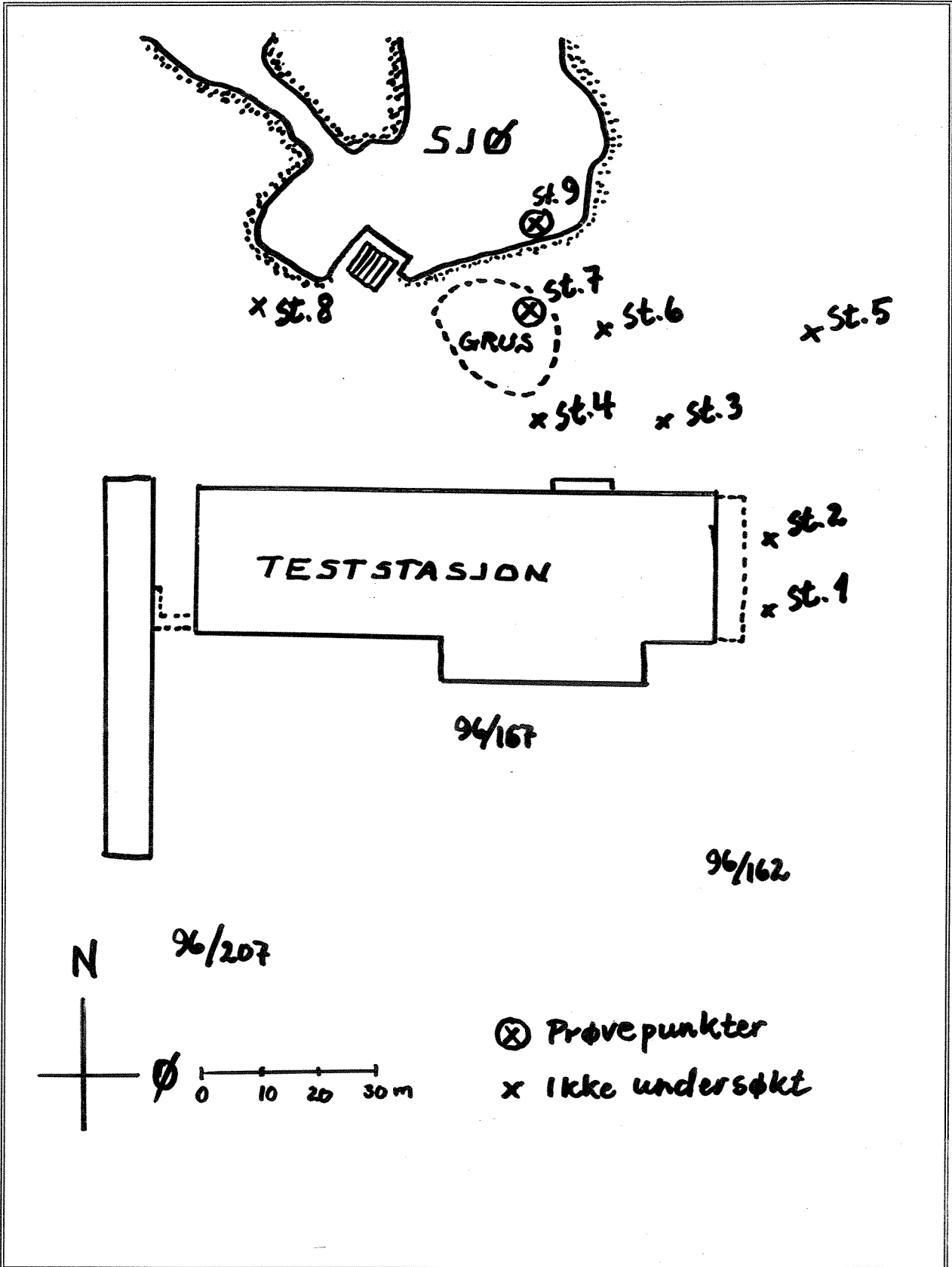
2.1 Vannprøver

Oppdragsgiver har, med rådgivning fra NIVA, selv foretatt innsamling av vannprøver i det aktuelle undersøkelsesområdet. Innsamlingen ble utført i to omganger hhv. den 19.12.1995 og 11.01.1996 og prøvene ble umiddelbart sendt til NIVA's laboratorium for opparbeiding og analyser.

Plasseringen av prøvepunkter er vist i kartskissen figur 1 og omfatter et prøvepunkt på land nord for teststasjonen (prøve 7) og et prøvepunkt i sjøen like utenfor (prøve 9).

Prøvene for PCB og PAH er tatt på spesialvaskede 10 liters flasker, ved å fylle disse direkte (uten skylling) og helt fulle. Prøvene til olje/GC er tilsvarende fylt opp på 1 liters flasker, men først etter gjentatt skylling med det aktuelle prøvevannet.

Anmerkninger til prøvetakingen er at grunnvannsprøven ble tatt (etter graving) i et område med løsmasser hovedsakelig av grus og nivå kote ca. -1.5 m. Vannprøven, var tydelig blakket, hadde bunnfall og svak petroleumslukt. Prøve 9 fra sjøresipienten ble tatt i et område nær land med potensiell lekkasje. Vannprøven ble tatt i en periode med lav/synkende vannstand (fjære sjø).



Figur 1. Kartskisse over undersøkelsesområdet med prøvepunkter for sjø- og grunnvannsprøver.

Bakgrunnsdata vedrørende vannprøvene og det gjennomførte analyseprogrammet for denne undersøkelsen er gjengitt tabell 1 nedenfor. Vannprøvene ble ikke filtrert før opparbeiding og kan av den grunn inneholde partikler med forurensende stoffer.

Tabell 1. Bakgrunnsdata vedrørende sjø- og grunnvannsprøver fra Maritime Hydraulics AS., 1995/1996.

Data/Prøve → ↓	Prøve 7			Prøve 9		
	I	II	III	I	II	III
Prøvetatt dato	19.12.95	19.12.95	11.01.96	19.12.95	19.12.95	11.01.96
Mottatt dato	29.12.95	29.12.95	15.01.96	29.12.95	29.12.95	15.01.96
Lab. kode	NOL 1	NOL 3	78-1	NOL 2	NOL 4	78-2
Type	Gr.vann	Gr.vann	Gr.vann	Sjøvann	Sjøvann	Sjøvann
Volum	10 liter	2x1 liter	10 liter	10 liter	2x1 liter	10 liter
Analysert						
PCB	X	-	-	-	-	X
PAH	-	-	X	X	-	-
Olje/GC	-	X	-	-	X	-
Analysert dato	18.01.96	30.01.96	20.02.96	30.01.96	30.01.96	30.01.96

Det bemerkes til analysene mht. PAH, at prøvene hadde et særdeles høy innhold av forstyrrende organiske komponenter, slik at gjentatt rensing og reanalyse var påkrevet.

2.2 Analysemetodikk

2.2.1 Klororganiske forbindelser

En kortfattet metodebeskrivelse for opparbeidelse av vannprøver og påfølgende analyse av polyklorerte bifenyler (PCB) er gitt i vedlegg B.

Analysemetoden som ble benyttet ved NIVA er kongenerspesifikk og omfatter følgende PCB forbindelser (IUPAC nr.):

28, 52, 101, 118, 138, 153, 180, samt 105, 156, 209.

Summen av de 7 førstnevnte kongener angis som sum PCB₇ og benyttes for å beregne prøvens innhold av total PCB, dvs. ved å multiplisere sum PCB₇ med en faktor 2. Summen av alle kvantifiserte kongener angis som PCB₁₀.

I tillegg inneholder PCB-analysene ved NIVA bestemmelse av andre utvalgte persistente klororganiske forbindelser, hovedsakelig pesticider. Disse er:

pentaklorbenzen (5CB)
 heksaklorbenzen (HCB)
 oktaklorstyren (OCS)
 α -heksaklorsykloheksan (α -HCH)
 γ -heksaklorsykloheksan (γ -HCH/Lindan)
 diklorfenyltrikloretan (sum metabolitter og isomerer; DDT + DDE + DDD).

De klororganiske forbindelsene er analysert ved hjelp av en GC/ECD. Deteksjonsgrensen for enkeltkongener av PCB og andre forbindelser har vært 0.05 ng/liter.

2.2.2 Aromatiske hydrokarboner

Analysemetodikk for de polysykliske aromatiske hydrokarbonene (PAH) er kort beskrevet i vedlegg B. Strengt tatt omfatter PAH bare molekyler som har tre eller flere aromatiske ringer av karbon og hydrogen. Imidlertid medregnes ofte naftalener og andre disykliske og heterosykliske forbindelser. Analysene er sammenlignet med en standard som inneholder 26 komponenter, selv om antallet tilstedeværende forbindelser ofte er langt høyere (Thrane 1988).

Av de kvantifiserte forbindelsene regnes 6 komponenter (+ dibenzopyrener) i samlegruppen "potensielle kreftfremkallende forbindelser" og betegnes sum KPAH (kfr. vedlegg B og IARC 1987). Av sum KPAH tillegges ofte benzo(a)pyren størst betydning ved vurdering av tilstand og forurensningsgrad i miljøet.

PAH-analysen er utført ved hjelp av en GC/MSD. Deteksjonsgrensen for enkeltforbindelser av PAH har vært 0.5 ng/liter.

2.2.3 Oljehydrokarboner

Metoden og analysen belyser det samlede innhold av oljehydrokarboner i vann og kvantifiseringen er utført ved hjelp av en GC/MSD. Deteksjonsgrensen har vært 10µg/liter, som tilsvarer den øvre grense NIVA har satt for karakterisering og godkjenning av drikkevannskvalitet (vedlegg B).

3. Resultater og diskusjon

Det ble funnet både olje, PAH og enkelte klororganiske forbindelser i de undersøkte vannprøvene. Omfanget og betydningen av dette blir diskutert i det følgende. Det ble ikke påvist detekterbare mengder av PCB i vannprøvene (kfr. deteksjonsgrensen avsnitt 2.2.1). Tross det begrensede antall prøver, antas PCB å ikke utgjør noe miljømessig problem og diskuteres ikke nærmere i rapporten.

3.1 Kvalitetskriterier

Det er foreløpig ikke etablert enhetlige norske kvalitetskriterier mht. de undersøkte komponentene, hverken for sjøvann- eller grunnvannsføremster. Dog eksisterer det slike kriteriesett i andre land, som det kan være naturlig å sammenlikne med. I tabell 2 er det samlet en del kvalitetskriterier og bakgrunnsnivåer for de forbindelsene som ble påvist i prøvene hentet fra litteraturen. Det kan ses av tabellen at det er store variasjoner i hva som benyttes i ulike sammenhenger og at vurderingsgrunnlaget fortsatt er mangelfullt.

Resultatene er primært, så lang det lar seg gjøre, relatert til noen av disse vannkvalitetskriterier og bakgrunnsverdier. I tillegg sammenliknes resultatene med tilsvarende observasjoner fra utvalgte lokaliteter i Norge.

Det bemerkes at diskusjonen omkring de klororganiske komponentene kan virke noe ambisiøs, men dette har sammenheng med at det vanskelig kan avgjøres om registreringene i vannprøvene skyldes lokal forurensning (kfr. avsnitt 3.2.3). Oljeproduktene som er benyttet ved bedriften oppgis å inneholde uspesifiserte tilsetninger (kfr. vedlegg B), slik at det her kan dreie seg om klorerte forbindelser.

Tabell 2. Normale bakgrunnsverdier i vannforekomster fra diffust belastede områder. Verdier for sum PAH, individuelle PAH forbindelser og olje er gitt i $\mu\text{g/liter}$. Verdier for klororganiske forbindelsene er gitt i ng/liter . Usikker verdi angitt (?).

Stoff	Grunnvann	Ferskvann Hardhet ²	Sjøvann	Kommentarer og referanser
Naftalen	0.2-7			Grenseverdi A-B, Siegrist 1989 ¹
Fenantren	0.005-2	2	<0.001(?)	Grenseverdi A-B, Siegrist 1989 ¹ MAR ⁸ , forslag fra Meent et al. 1990 Norskekysten, Næs et al. 1992
Antracen	0.005-2	0.01 2	0.01	Grenseverdi A-B, Siegrist 1989 ¹ EF ⁵ ref. til Knutzen og Skei 1990 MAR ⁸ , forslag fra Meent et al. 1990
Pyren			<0.001(?)	Norskekysten, Næs et al. 1992
Fluoranten	0.005-1	0.5	<0.001(?)	Norskekysten, Næs et al. 1992 Grenseverdi A-B, Siegrist 1989 ¹ MAR ⁸ , forslag fra Meent et al. 1990
Chrysen	0.005-0.5		<0.001(?)	Grenseverdi A-B, Siegrist 1989 ¹ Norskekysten, Næs et al. 1992
B(a)A ⁹	0.005-0.5		<0.001(?)	Grenseverdi A-B, Siegrist 1989 ¹ Norskekysten, Næs et al. 1992
B(a)P ¹⁰	0.005-0.2	0.1	<0.001(?)	Norskekysten, Næs et al. 1992 Grenseverdi A-B, Siegrist 1989 ¹ MAR ⁸ , forslag fra Meent et al. 1990
B(k)F ¹¹	0.005-0.5			Grenseverdi A-B, Siegrist 1989 ¹
Indeno ¹²	0.005-0.5	0.04	<0.001(?)	Norskekysten, Næs et al. 1992 MAR ⁸ , forslag fra Meent et al. 1990 Grenseverdi A-B, Siegrist 1989 ¹
B(ghi)P ¹³	0.005-1		<0.001(?)	Grenseverdi A-B, Siegrist 1989 ¹ Norskekysten, Næs et al. 1992
Sum PAH	0.005-0.01 10	3 (0.005-0.01)	3 (0.005-0.01)	Nicholson 1984 Berglind pers. med. erfaringstall Grenseverdi B, Siegrist 1989 ¹
Olje	<10	<10	0-10	Erfaringstall fra kystomr., T. Bakke pers. med. Drikkevannskriterium, L. Berglind pers. med. Grenseverdi A-B, Siegrist 1989 ¹
Mineral olje	50-200			
HCB	10-50	6.5 ^C 1	1 <0.02	CCREM 1987 EF ⁵ ref. til Knutzen og Skei 1990 Nordsjøen-Skagerrak, Gaul 1992 Grenseverdi A-B, Siegrist 1989 ¹
α -HCH			1-2	Nordsjøen-Skagerrak, Gaul 1992
β -HCH			<0.03-0.1	Nordsjøen-Skagerrak, Gaul 1992
γ -HCH		1 80/2000 ^B 10 ^C 550	1 - /160	hhv. Lindan, Nicholson 1984 CCC ⁶ /CMC ⁷ fra EPA 1986 CCREM 1987 MAR ⁸ , forslag fra Meent et al. 1990 Nordsjøen-Skagerrak, Gaul 1992
Sum HCH		3 100	3 200	alle isomerer, Nicholson 1984 sum HCH i EF ³ , verdier >50 skal rapp.

1. Nederlandske ABC-kriterier; A=uforurensset, B=nærmere undersøkelser og C=tiltak nødvendig
2. Vannforekomstens hardhet A: 10 CaCO₃/liter, B: 50 mg CaCO₃/liter og C: 0-60 mg CaCO₃/liter.
3. EF's rådsdirektiver (vedtatte grenseverdier) for kvalitetsmålsetninger.
4. Forslag fra EF Kommissjonen etter behandling.
5. Foreløpig forslag til behandling i EF Kommissjonen, gjelder pr. 1990.
6. CCC = Criterion Continuous Concentration tilsvarer 4 dagers middel som ikke bør overskrides mer enn én gang hvert 3. år.
7. CMC = Criterion Maximum Concentration tilsvarer 1 times middel.
8. MAR = Maksimale Akseptable Risikonivåer.
9. Benzo(a)antracen inngår i KPAH = PAH-forbindelser med potensielt kreftfremkallende egenskaper.
10. Benzo(a)pyren inngår i KPAH = PAH-forbindelser med potensielt kreftfremkallende egenskaper.
11. Benzo(k)fluoranten inngår i KPAH = PAH-forbindelser med potensielt kreftfremkallende egenskaper.
12. Indeno(1,2,3-cd)pyren inngår i KPAH = PAH-forbindelser med potensielt kreftfremkallende egenskaper.
13. Benzo(ghi)perylen

3.2 Analyseresultater

Rådata for analysene av klororganiske forbindelser, PAH og olje/GC er gitt i vedlegg C og disse er summarisk gjengitt nedenfor. Den mest fremtredende forurensningen i begge prøver var innholdet av oljehydrokarboner.

3.2.1 Olje

Prøve 9 (sjøvannsprøven) inneholdt en oljemengde på 1 mg/liter eller ca. 100 ganger overkonsentrasjon, dersom generelle erfaringstall fra kyst og fjordvannmasser legges til grunn (kfr. tabell 2). Dette anses for å være en uvanlig høy konsentrasjon og det foreligger her en mistanke om feil. Det foreligger dokumentasjon på at oljekonsentrasjoner i vannmassene etter oljespill i sjøområder eksempelvis ligger så lavt som 1-40 µg/liter (Forrester 1971, Gordon og Michalik 1971, Levy 1971). Pilotforsøk med oljespill i sjøvann har vist at det etter 8-9 timer ble målt 450 µg/liter 1 meter under oljefilmen og at nivået et døgn senere var under deteksjonsgrensen på 10 µg/liter (DODDS 1970).

Det kan derfor dreie seg om en eller annen type kontaminering av sjøvannsprøven (Prøve 9) i forbindelse med prøvetaking f. eks. en oljedråpe. Det anbefales at oljenivået verifiseres ved å undersøke 2 nye prøver, en fra samme lokalitet og en fra et referanseområde lenger unna.

I Prøve 7 (grunnvannsprøven) viste tilsvarende måling en 10 ganger høyere konsentrasjon dvs. 10 mg/liter eller 1000 ganger overkonsentrasjonen. For ferskvannforekomster benyttes tentativt 10 µg/liter som tilsvarende øvre grense for drikkevannskvalitet (L. Berglund pers. med.). Konsentrasjonern utgjør derfor en reell grunnforurensning.

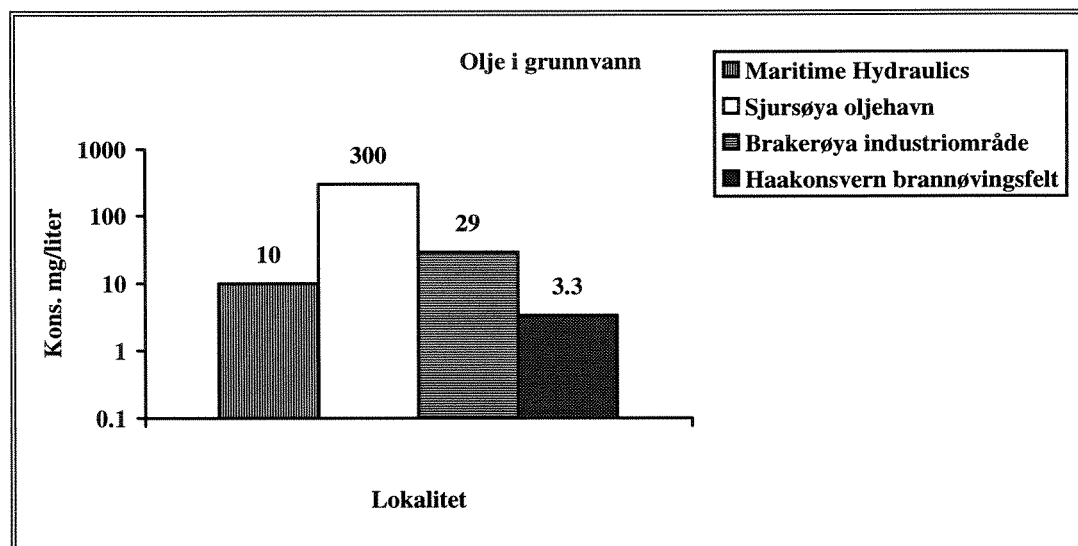
Det bemerkes at SFT krav til maksimal grenseverdier for utslipp av olje til vann (prosessvann) er 5 mg/liter (G. Sorte pers. med.). I dette tilfelle vil en eventuell lekkasje fra grunnen ved teststasjonen til sjø strengt talt ikke overskride denne grensen. Men et hvert olje utslipp/tilsig i den aktuelle størrelsesordenen vil være en risiko for det akvatiske miljø.

Eksempler fra Norge på tidligere utført tester på marine organismers toleranse overfor vannløslige fraksjoner (WSF) av råolje, viser at oljekonsentrasjoner i sjøvannet på 0.5-1.0 mg/liter gir tydelige effekter (Berge et al. 1983, Reiersen og Berge 1985). Men generelt gir kronisk eksponering signifikante økologiske effekter fra konsentrasjoner på 0.05 mg/liter (Lange et al. 1984). Dette betyr at nivået som ble registrert i Prøve 9 (1 mg/liter) ligger langt høyere enn det som forventes å gi effekter på organismene i nærområdet.

Som eksempel på olje i grunnvann kan nevnes en undersøkelse ved Sjursøya Oljehavn i Oslo havnebasseng (se figur 2), hvor det ble kvantifisert ulike aromatiske forbindelser (NGI 1992). Her varierte f. eks. innholdet av naftalen over 4 størrelsesordener dvs. mellom 0.2 og 210 µg/liter (mest vanlig 0.8 µg/liter, n=5). Tilsvarende var innholdet av mineralolje ca. 0.2-300 mg/liter (mest vanlig 0.27 mg/liter, n=5). Sammenliknet med "vanlige verdiene" på Sjursøya med grunnvannsprøven (Prøve 7), ligger sistnevnte ca. 4 ganger høyere.

Tilsvarende undersøkelser fra Marinens ABC-brannøvingsfeltet ved Haakonvern, viste at grunnvannsprøver her (n=14) inneholdt oljemengder på mellom 100 og 3300 µg/liter (se figur 2), med et gjennomsnitt på 943 µg/liter (CHK 1993, NGI 1994). Det betyr at konsentrasjonen i Prøve 7 ligger ca. 3-100 ganger høyere enn oljeinnholdet i grunnvannet på Haakonvern.

En undersøkelse fra Brakerøya i Drammen (Noteby 1995) viste at her lå oljeinnholdet i grunnvannet på konsentrasjoner fra 5.5 til 29 mg/liter (n=4). Sammenlikningsvis ligger oljemengdene her fra ca. 1/2 til 3 ganger høyere en ved teststasjonen (se figur 2).



Figur 2. Forekomster av olje i grunnvann fra utvalgte lokaliteter i Norge. Konsentrasjoner i mg/liter.

3.2.2 PAH

Det ble også funnet høyest konsentrasjon for sum PAH i grunnvannsprøven (Prøve 7), tilsvarende 498.7 ng/liter. Ut fra denne prøvens dominerende forbindelse og øvrige sammensetning av PAH-forbindelser kan det antydes at kilden er olje. Vanligvis kan prøvenes oljerelasjon belyses på to måter.

1) Det samlede innholdet av NPD (ikke substituerte + alkyl-substituerte naftalener, fenantrener og dibenzothiofener) sier noe om oljeforekomsten. Det ble ikke analysert spesifikt for NPD, men avledet fra rådatatabellen (vedlegg C) kan det antydes at ca. 50% av prøven består av denne gruppen forbindelser. Forbindelsen 1-metyl-fenantren utgjorde her ca. 28% av sammensetningen alene.

2) Også summen av lavaromatiske forbindelser dvs. di- og heterosykliske med molekylvekt lavere enn fenantren, utgjorde omkring 12 %, noe som tyder på innhold av olje i PAH-forekomsten. Denne andelen kan også ses opp mot prøvens innhold av KPAH som i Prøve 7 utgjorde til sammen 78 ng/l eller 15.6 % av PAH-sammensetningen. Normalt vil KPAH-andeler på >35-40% antyde forbrenningsavledet PAH (kfr. videre diskusjon nedenfor).

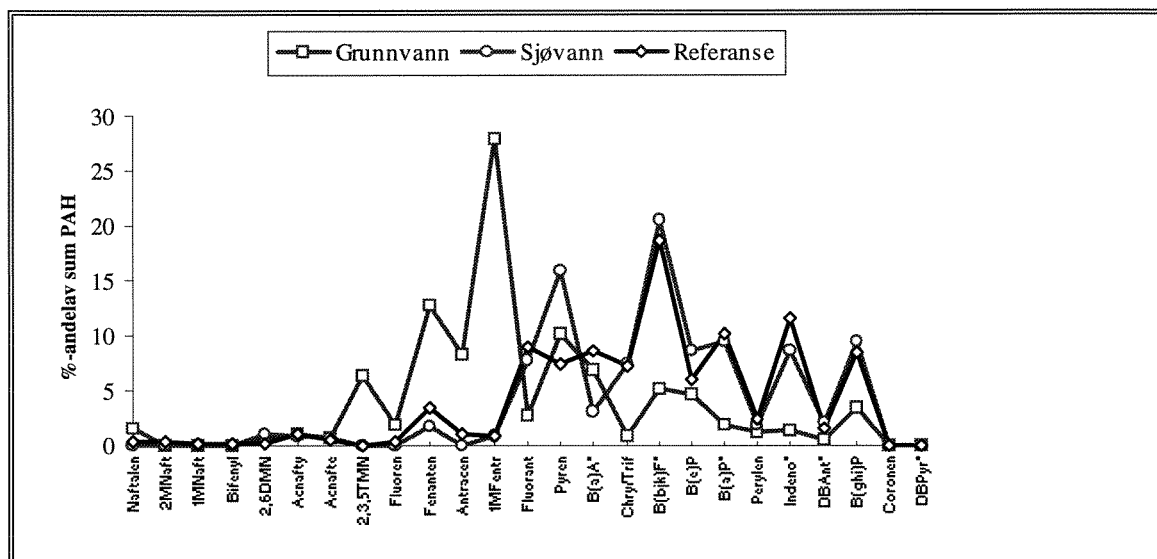
Begge konsentrasjonene av sum PAH i undersøkelsen ligger under kravet for nærmere undersøkelse i Nederland (B-kriterium 10 µg/liter) og et forslag til grenseverdi på 3 µg/liter for ferskvann/sjøvann fra Australia (Nicholson 1984). Derimot ligger verdien for Prøve 9 ca. 12-25 ganger over normalnivået for sum PAH i overflatevann på 5-10 ng/liter (erfaringstall, Berglind pers. med.).

Flere av de målte konsentrasjonene for enkeltforbindelser av PAH i grunnvannsprøven; fenantren, antracen, fluoranten, benzo(a)antracen, benzo(a)pyren, indeno(1,2,3-cd)pyren og benzo(ghi)perylene over grensen for uforurenset grunnvann (ca. 1-12 ganger iht. A-kriterium 5 ng/liter). Men samtidig ligger samtlige av de målte verdier under grensen for videre undersøkelser (B-kriterium på 500-1000 ng/liter). Næs et al. 1992 antyder at enkeltforbindelser av PAH sjelden kommer over 1 ng/liter i norske kystfarvann.

I den ovennevnte undersøkelsen av grunnvannet på Sjursøya ble også naftalen kvantifisert. Sammenliknet med grunnvannsprøven (Prøve 7) ligger nivået ved teststasjonen 100 ganger lavere enn på Sjursøya (NGI 1994). Data fra sjøresipienten utenfor Haakonsvern (Noteby 1994) viste konsentrasjoner mellom 9-60 ng/liter for sum PAH, dvs. at sjøvannsprøven (Prøve 9) ligger 2-14 ganger høyere.

Den tilsvarende undersøkelse av PAH-forekomster i grunnvann fra Brakerøya (Noteby 1995) viste konsentrasjoner for sum PAH på 500-4000 ng/liter (n=5). Disse nivåene er alle høyere enn det som ble funnet utenfor teststasjonen.

Et høyt KPAH-innhold er tilfelle for sjøvannsprøven (Prøve 9), hvor det ble målt 126.4 ng/liter for sum PAH. Her utgjorde KPAH-andelen 55.6 ng/liter eller 44% av sammensetningen. Normalt tilsier dette tilstedeværelse av forbrenningsavledet PAH i denne prøven. Fra figur 3 kan det ses at de to undersøkte prøvene har ulik profil og at sjøvannsprøven likner en referanseprøve for typisk forbrenningsrelatert PAH. Fra dette sluttes at PAH-forekomsten i sjøvannsprøven trolig har et annet opphav enn tilførsler fra oljeholdig grunnvann.



Figur 3. PAH-profiler (%-sammensetning) i sjø- og grunnvannsprøver fra Maritime Hydraulics AS., 1995/1996. Referansprøven er fra en typisk forbrenningsavledet profil (sum KPAH = 51%) i sediment fra Stavanger (Konieczny og Juliussen 1995).

3.2.3 Klororganiske forbindelser

Tidligere er det dokumentert at hydrauliske væsker kan inneholde PCB (Hutzinger et al. 1974). Det kan også tenkes at andre klororganiske komponenter kan være tilstede i slike produkter. Det ble imidlertid ikke påvist kvantifiserbare mengder av PCB i noen av vannprøvene.

Derimot inneholdt begge prøver mindre mengder av de klororganiske forbindelsene HCB, α -HCH og γ -HCH (Lindan). Det poengteres at stoffene, og da særlig Lindan, ofte påtreffes i norske vannforekomster, og skyldes primært en regional spredning eller langtransport av slike stoffer via luft og vann.

Grunnvannsprøven (Prøve 7) inneholdt 0.39 ng/liter av HCB og dette ligger langt under nivået for uforurenset grunnvann (A-kriterium 50 ng/liter) i Nederland (Siegrist 1989). Det registrerte HCB-nivået ligger også godt under tilsvarende kriterier for ferskvann i Canada (CCREM 1987) og forslag til ferskvannskriterium i EF (kfr. Knutzen og Skei 1990, se også tabell 2).

Et forslag til bakgrunnsnivå for HCB i Skagerrak, Nordsjøen og Nord-Atlanteren, mao. i områder langt fra punktkilder er blitt satt til 0.02 ng/liter (Gaul 1992), mens foreslått EF-krav er satt til 1 ng/liter (kfr. Knutzen og Skei 1990). Sjøvannsprøven (Prøve 9) hadde en HCB-konsentrasjon på 0.07 ng/liter som ligger mellom de to foreslåtte verdiene.

Innholdet av α -HCH var på 0.08 ng/liter i grunnvannet og 0.14 ng/liter i sjøvannsprøven. Det er funnet en referanseverdi for dette stoffet, som gjelder Nordsjøen/Skagerrak-området (Gaul 1992). Her antas bakgrunnsnivået for α -HCH å ligge mellom 1 ng/liter (nord i Nordsjøen) og 2 ng/liter (Skagerrak), noe som i begge tilfeller er høyere enn hva som ble funnet i undersøkelsen.

Motsvarende er kriteriegrensene for γ -HCH i ferskvann godt dokumentert, men disse varierer mye fra land til land (jfr. tabell 2). Det ble i undersøkelsen funnet hhv. 0.16 ng/liter i grunnvannsprøven og 0.42 ng/liter i sjøvannsprøven. Også i dette tilfellet ligger konsentrasjonene under kjente grenser, men forholdsvis nær de som gjelder for sjøvann.

Oppsummert synes ikke forekomsten av klororganiske forbindelser i vannprøvene generelt å overskride nivåer som anses naturlige for vannforekomster, med unntak av HCB i sjøvannsprøven. Likevel anses dette ikke å utgjøre noe vesentlig miljømessig problem.

4. Litteraturhenvisninger

- Ahlborg, U.G., A. Hanberg og K. Kenne, 1992.** Risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs). *NORD 1992:26*, Nordisk Ministerråd, København, 99s. ISBN 92-9120-075-1
- Ballschmiter, K. og M. Zell, 1980.** Analysis of polychlorinated biphenyls by capillary gas chromatography. *Fresenius Z. Analyt. Chem.*, 302, 20-31.
- Berge, J. A., K. I. Johannessen og L.-O. Reiersen, 1983.** Effects of the water soluble fraction of North Sea crude oil on the swimming activity of the sand goby, *Pomatoschistus minutus* (Pallas). *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 68, 159-167.
- CCREM, 1987.** Canadian water quality guidelines. Canadian Council of Resource and Environment Ministers, Mars 1987. Environment Canada, Ottawa.
- CHK, 1993.** Supplerende miljøtekniske grunnundersøkelser. ABC-/brannøvingsfelt Haakonsværn, VSD, Bergen kommune. Rapport nr. A1617/93-129, 26s + vedlegg.
- DODDS, 1970.** Report of oil spillage trial - June 1970. Colloquium of Pollution of the Sea by Oil Spills, Brussels Nov. 1970, 7.1-7.8.
- EPA, 1986.** Quality criteria for water, 1986. EPA-nr. 440/5-86-001. NTIS-nr. PB 87-226759.
- Forrester, W. D., 1971.** Distribution of suspended oil particles following the grounding of the tanker *Arrow*. *J. Mar. Res.*, 29, 151-170.
- Gaul, H., 1992.** Temporal and spatial trends of organic micropollutants in seawater of the Baltic Sea, the North Sea and North Atlantic. ICES Variability Symposium No. 8.
- Gordon Jr., C. D. og P. A. Michalik, 1971.** Concentration of Bunker C Fuel Oil in water of Chedabucto Bay, April 1971. *J. Fish. Res. Board of Can.*, 28, 12, 1912-1914.
- Hutzinger, O., S. Safe og V. Zitko, 1974.** The chemistry of PCB's. CRC Press Inc. Cleveland, Ohio, 269pp. ISBN 0-87819-049-X.

- 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.
- Knutzen, J. og J. Skei, 1990.** Kvalitetskriterier for miljøgifter i vann, sedimenter og organismer samt foreløpig forslag til klassifikasjon av miljøkvalitet. NIVA-rapport O-862602, l. nr. 2540, 139s. ISBN 82-577-1855-6.
- Konieczny, R. M. og A. Juliussen, 1995.** Sonderende undersøkelser i norske havner og utvalgte kystområder. Fase 1, Miljøgifter i sedimenter på strekningen Narvik-Kragerø. Overvåkingsrapport SFT nr. 587/94, TA 1159/1994. NIVA-rapport nr. O-93177, l.nr. 3275, 185 s. ISBN 82-577-2780-6.
- Lange, R. (ed.) et al., 1984.** Oljens skjebne og effekter i havet. Avslutningsrapport fra Forskningsprogram om havforurensninger (FOH) 1976-1984, 75s. ISBN 82-991225-0-3.
- Levy, E. M., 1971.** The presence of petroleum residues off the east coast of Nova Scotia, in the Gulf of St. Lawrence, and the St. Lawrence River. *Water res.*, 5, 723-733.
- Meent, D. van de, T. Aldenberg, J. H. Canton, C. A. M. van Gestel og W. Slooff, 1990.** Desire for levels. Background study for the policy document "Setting environmental quality standards for water and soil". Rijksinstituut voor Volksgezondheid en milieuhygiene. Rapport 670101 002, 58s.
- Næs, K., E. Oug, J. Klungsøyr og J. Knutzen, 1992.** Organochlorines and PAHs in the marine environment, 35-50. *In: A. Molven og A. Goksøyr (eds.), Organochlorines and PAHs in the marine environment: State of the art and research needs. Res. Prog. Mar. Pollut. (PMF), 1992.* ISBN 82-7224-334-2.
- NGI, 1992.** Oslo Havnebasseng - Forurensning. Undersøkelse av forurensning i grunn og grunnvann på Sjursøya. Rapport 924006-4, 14s + vedlegg.
- NGI, 1994.** Miljøtekniske grunnundersøkelser Haakonsværn. Datarapport prøvetaking ABC-brannøvingsfelt. Rapport 934102-2, 6s + vedlegg.
- Nicholson, B. C., 1984.** Australian water quality criteria for organic compounds. Australian Water Resources Council. Tech. Paper 82, 217s.
- Noteby 1994.** Kai Haakonsværn. Miljøtekniske grunnundersøkelser datarapport. Rapport nr. 51018-3, 11s + vedlegg.
- Noteby 1995.** Industriområdet på Brakerøya. Miljøtekniske grunnundersøkelse og vurderinger. Rapport nr. 43462-4, 35s + vedlegg.
- Reiersen, L.-O. og J. A. Berge, 1985.** Increased swimming activity of the sand goby, *Pomatoschistus minutus*, exposed to low concentrations of water soluble fraction of North Sea crude oil, 379-387. *In: J. S. Gray og M. E. Christiansen (eds.), Marine biology of polar regions and effects of stress on marine organisms.* John Wiley & Sons Ltd.
- Siegrist, R. L. 1989.** International review of approaches for establishing cleanup goals for hazardous waste contaminated land. GEFO.
- 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.

Vedlegg A. Produktblad


TEXACO

Produktdatablad

PD-nr.: 31
Date: 09-1997

 Norak Texaco a.s., Hegdehaugsvn. 31, 0352 Oslo
 Telefon (02) 95 73 00 - Telefaks (02) 69 95 18

Datablad utarbeidet av Akre-Aa& Miljøkjemi AS, P.b. 79, 2550 Os i Ø. - Telefon 06 49 72 55

Handelsnavn: RANDO OILS / HD / HD Z ISO-grader fra 10 til 150	Emballasje: 20 - 205 liter	Anvendelse: Hydraulikkoljer.
--	-------------------------------	---------------------------------

1. Klassifisering og merking

(Helsefare-symbol)	(Brannfare-symbol)	Risiko- og Sikkerhets-setninger:
		BRUKERVEILEDNING FOR MINERALOLJE: Produktet må bare brukes til det angitte formål. Olje på huden fjernes med såpe og lunkent v. Unngå hudkontakt med brukt olje. Brukt olje skal destrueres på forskriftsmessig vis - må ikke blandes med andre kjemikalier. OPPBEVARES UTILGJENGELIG FOR BARN. VED SVELGING MÅ IKKE BREKNINGER FREMKALLES - KONTAKT LEGE.
YL-gruppe:	-	
YL-tall (m ³ /l):	-	
FN / UN nr.:	Ikke klassifisert som farlig gods.	Kjøretøyskilt - farenr.:
Sjøtransport - IMDG:		Kjøretøyskilt - stoffpr.:
Landtransport - ADR:		Emb. fareseddel nr.:
Lufttransport - IATA:		Transportuhellskort:

2. Sammensetning

CAS-nr.	Stoff	Vekt %	Fareklasse	Adm. Norm 1
	Høyraffinert mineralolje med tilsetninger	60 - 100		1 mg / m ³ (tå

3. Fysiske data

Beskrivelse av farge, lukt og form:	Lys gul / brun væske med svak petroleumslukt.		
Løselighet i vann:	Uløselig	Løselighet i org. løsem.:	Løselig
Densitet (kg / m ³):	870 - 900	Viskositet (cSt / 40 °C):	10 - 150
Damptetthet (luft = 1):	> 1	pH (konsentrert form):	Ikke relevant
Damptrykk:		pH (brukeløsning):	
Kokepunkt (°C):		Flammepunkt (°C):	150 - 240
Sm. / frysepkt.:	- 24 til - 60 grader C	Tenntemperatur (°C):	

4. Reaktivitet, korrosivitet og spesielle forholdsregler

Stabil og lite reaktiv.

5. Toksikologiske data

Ikke kjent.

Vedlegg B. Analysemetodikk

H 2-1. PAH I VANN (ekstern versjon)

Metoden benyttes for bestemmelse av PAH i vann og avløpsvann. Med 10 l prøve varierer deteksjonsgrensen mellom 0.2-0.5 ng/l for den enkelte PAH med GC/MSD.

Prinsipp: Prøvene tilsettes indre standarder og ekstraheres med syklohexan. Ekstraktet gjennomgår ulike renseprosesser for å fjerne forstyrrende stoffer. Tilslutt analyseres ekstraktet med GC/FID eller GC/MSD. PAH identifiseres med FID ut fra retensjonstider og med MSD ut fra retensjonstider og forbindelsenes molekylioner. Kvantifisering utføres ved hjelp av de tilsatte indre standarder.

Oslo, date 21.02.1996
HRH

OLJE I VANN (ekstern versjon)

Olje i vann ekstraheres i en renset "microextractor" med cyclohexan.

Etter fase-separering blir ekstraksjonsvolumet redusert før analyse vha. GC/MSD i SCAN med "mass range 50-400 amu".

Som ekstern standard benyttes "Esso Marine Special" for kvantifisering, og standarden behandles på samme måte som den aktuelle oljeprøven.

Deteksjonsgrense 10 µg/l som tilsvarer øvre grense for drikkevannskvalitet.

Oslo, date 21.02.1996
BRG

H 3. PCB I VANN (ekstern versjon)

Metodene benyttes for bestemmelse av klororganiske komponenter i sedimenter og slam, renvann og avløpsvann, samt ulike typer av biologisk materiale fra det vandige miljø. Med klororganiske komponenter menes i denne sammenheng klorpesticider og polyklorerte bifenyler (PCB).

Prinsipp: Prøvene tilsettes indre standard og ekstraheres med organiske løsemidler. Ekstraktene gjennomgår ulike rensetrinn for å fjerne interfererende stoffer. Tilslutt analyseres ekstraktet ved bruk av gasskromatograf utstyrt med elektroninnfangningsdetektor, GC/ECD. De klor-organiske forbindelsene identifiseres utfra de respektives retensjonstider på to kolonner med ulik polaritet. Kvantifisering utføres ved hjelp av indre standard.

Oslo, date 21.02.1996
HRH

Vedlegg C. Rådata

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : Maritime Hydraulics
 Oppdragsnr. : ~~95020-109~~ 0-93004
 Prøver mottatt : 29.12.95
 Lab.kode : NOL1
 Jobb.nr. : 95/286
 Prøvetype : Vann **Prøve 7**
 Kons. i : Ng/l
 Dato : 18.01.96
 Analytiker : SIG Godkjent : EMB

1: Nr.7, Grunnvann 4:
 2: 5:
 3: 6:

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
5-CB	<0.05					
a-HCH	0.08					
HCb	0.39					
g-HCH	0.16					
PCB 28	<0.05					
PCB 52	<0.05					
OCS	<0.05					
PCB 101	<0.05					
p,p-DDE	<0.05					
PCB 118	<0.05					
p,p-DDD	<0.05					
PCB 153	<0.05					
PCB 105	<0.05					
PCB 138	<0.05					
PCB 156	<0.05					
PCB 180	<0.05					
PCB 209	<0.05					
SUM PCB	0					
SUM SEVEN DUTCH PCB	0					
%Fett						
%Tørrstoff						

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : Marine Hydraulics
 Oppdragsnr. : ~~95020-109~~ 0-93004
 Prøver mottatt : 29.12.95
 Lab.kode : NOL 2
 Jobb nr. : 95/286
 Prøvetype : Vann **Prøve 7**
 Kons. i : Ng/l
 Dato : 30.1.96
 Analytiker : Brg

1: Nr.7. Prøve 2 sjøvann
 2:
 3:
 4:
 5:
 6:

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
Naftalen	8					
2-M-Naf.						
1-M-Naf.						
Bifenyl						
2,6-Dimetylnaftalen	2.7					
Acenaftylen	5.5					
Acenaften	3.4					
2,3,5-Trimetylnaftalen	32					
Fluoren	9.8					
Fenantren	64					
Antracen	41					
1-Metylfenantren	139					
Fluoranten	14					
Pyren	51					
Benz(a)antracen*	34					
Chrysen/trifenylen	4.7					
Benzo(b)fluoranten*	19					
Benzo(j,k)fluoranten*	7					
Benzo(e)pyren	23					
Benzo(a)pyren*	9.1					
Perylen	5.6					
Ind.(1,2,3cd)pyren*	6.6					
Dibenz.(a,c/a,h)ant.* 1)	2.3					
Benzo(ghi)perylen	17					
Coronen						
Dibenzopyrener*						
SUM	498.7					
Derav KPAH(*)	78					
%KPAH	15.6					
%Tørrstoff						

Anm.: Prøven har et høyt innhold av hydrokarboner som forstyrrer i området naftalen-fenantren! Kvantifiseringen av disse forbindelsene er derfor usikker.

* markerer potensielt kreftfremkallende egenskaper overfor mennesker etter IARC (1987), dvs. tilhørende IARC's kategorier 2A+2B (sannsynlige+trolige cancerogene).
 Sum av * utgjør KPAH.

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : Marine Hydraulics
 Oppdragsnr. : 95020-109
 Prøver mottatt : 15.1.96
 Lab.kode : 78-1
 Jobb nr. : 96/8
 Prøvetype : Vann **Prøve 9**
 Kons. i : Ng/l
 Dato : 15.1.96
 Analytiker : Brg

1: St.9.Sjøvann
 2:
 3:
 4:
 5:
 6:

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
Naftalen						
2-M-Naf.						
1-M-Naf.						
Bifenyl						
2,6-Dimetylnaftalen	1.3					
Acenaftylen	1					
Acenaften	0.8					
2,3,5-Trimetylnaftalen						
Fluoren						
Fenantren	2.2					
Antracen						
1-Metylfenantren	1					
Fluoranten	9.7					
Pyren	20					
Benz(a)antracen*	3.9					
Chrysen/trifenylen	9.4					
Benzo(b)fluoranten*	26					
Benzo(j,k)fluoranten*	x)					
Benzo(e)pyren	11					
Benzo(a)pyren*	12					
Perylen	2.4					
Ind.(1,2,3cd)pyren*	11					
Dibenz.(a,c/a,h)ant.* 1)	2.7					
Benzo(ghi)perylene	12					
SUM	126.4					
Derav KPAH(*)	55.6					
%KPAH	44.0					
%Tørrstoff						

x)-inkludert i benzo(b)fluoranten
 Deteksjonsgrense 0.5 ng/l

* markerer potensielt kreftfremkallende egenskaper overfor mennesker etter IARC (1987), dvs. tilhørende IARC's kategorier 2A+2B (sannsynlige+trolige cancerogene).
 Sum av * utgjør KPAH.

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : Maritime Hydraulics
 Oppdragsnr. : 95020-109
 Prøver mottatt : 29.12.95
 Lab.kode : NOL 3-4
 Jobb.nr. : 95/286
 Prøvetype : Vann
 Kons. i : Mg/l
 Analysemetode : OLJE GC
 Dato : 30.1.96
 Analytiker : Brg

- 1: Prøve 1. Grunnvann
- 2: Prøve 2. Sjøvann
- 3:
- 4:
- 5:
- 6:

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
OLJE	10	1				

Norsk institutt for vannforskning

Postboks 173 Kjelsås
0411 Oslo

Telefon: 22 18 51 00
Telefax: 22 18 52 00

Ved bestilling av rapporten,
oppgi løpenummer 3418-96

ISBN 82-577-2951-5