

Sensorbasert overvåking av nedbørstyrte utslipp til vann

Fagrapport



RAPPORT

Hovedkontor

Gaustadalléen 21
0349 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internett: www.niva.no

NIVA Region Sør

Jon Lilletuns vei 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 37 04 45 13

NIVA Region Innlandet

Sandvikaveien 59
2312 Ottestad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 62 57 66 53

NIVA Region Vest

Thormøhlensgate 53 D
5006 Bergen
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 55 31 22 14

NIVA Danmark

Njalsgade 76, 4. sal
2300 København S, Danmark
Telefon (45) 39 17 97 33

Tittel Sensorbasert overvåking av nedbørstyrte utslipp til vann - fagrapport	Løpenummer 7286-2018	Dato 26.08.2018
Forfatter(e) Stephen John Sayfritz	Fagområde Miljøgifter - ferskvann	Distribusjon Åpent
	Geografisk område Agder	Sider 19

Oppdragsgiver(e) Saint-Gobain Ceramic Materials (SGCM) AS og Regionale forskningsfond Agder	Oppdragsreferanse O-17149
Oppdragsgivers utgivelse:	Utgitt av NIVA Prosjektnummer O-17149

<p>Sammendrag</p> <p>Nedbør på Saint-Gobain Ceramic Materials (SGCM) sitt produksjonsområde i Lillesand blir samlet i overvannsystemet og føres til Moelva. Partikler som har blitt avsatt på tak, asfaltflater og andre harde overflater transporteres med denne overvannsavrenningen og gir utslipp av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) og suspendert stoff (STS). Et sensorbasert overvåkningssystem er anvendt i kombinasjon med stikkprøver for å vurdere om det er mulig å definere en proxy-parameter for måling av utslipp.</p> <p>Både sensorbasert overvåking (turbiditet) og stikkprøver viser at overvannsavrenning fra SGCM til Moelva medfører en betydelig økning i konsentrasjoner av PAH-forbindelser og STS i Moelva i forbindelse med nedbør. Dette skyldes nedbørsstyrt transport av partikler som har samlet seg på bedriftens område mellom nedbørsepisodene. Undersøkelsen viser at sammenhengen mellom turbiditet og PAH under perioder med høy nedbør er svært god, og at det kan være mulig å beregne PAH-utslipp på kontinuerlig basis ved bruk av turbiditet som proxy-parameter. Metoden gir derfor en mulighet for fange opp effekten av episodiske nedbørsstyrte utslipp på en kostnadseffektiv måte.</p>

<p>Fire emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> Sensorbasert sanntids miljøovervåking Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) Diffuse utslipp 	<p>Four keywords</p> <ol style="list-style-type: none"> Sensor based Real-time environmental monitoring Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) Diffuse discharge
---	---

Denne rapporten er kvalitetssikret iht. NIVAs kvalitetssystem og godkjent av:

Prosjektleder
Stephen John Sayfritz

ISBN 978-82-577-7021-1
NIVA-rapport ISSN 1894-7948

Forskningsleder
Marianne Olsen

Sensorbasert overvåking av nedbørstyrte utslipp til vann – fagrapport

Innholdsfortegnelse

1	Introduksjon.....	6
1.1	Beskrivelse av test-området og utplasseringen av sensorer	6
2	Resultater	8
2.1	PAH ₁₆ EPA profil i overvannsavrenningen til Moelva	8
2.2	Proxyparameter	8
2.3	Nedbørsepisodene og utslipp til Moelva	10
2.4	Målinger i Moelva	11
2.4.1	Oppsummering av målinger i Moelva	15
2.5	Partikkelanalyse	16
2.5.1	Oppsummering av partikkelanalyse	18
3	Konklusjon og anbefalinger.....	19
4	Referanser.....	19

Sammendrag

Nedbør på Saint-Gobain Ceramic Materials AS (SGCM) sitt område blir samlet i overvannsystemet og slippes ut i Moelva via et utslippspunkt. Partikler på tak, bakken og andre harde overflater, transporteres med nedbør og overvannsavrenning til Moelva. Dette fører til utslipp av PAH-er og suspendert stoff (STS) i forbindelse med nedbørsepisoder.

Stikkprøver ble brukt til å kalibere et sensorbasert overvåkningssystem. Det sensorbaserte systemet målte hvert 2. minutt gjennom prosjektperioden og ble brukt til å estimere PAH₁₆EPA-utslipp til Moelva under 26 nedbørsepisoder. PAH-profilen er dominert av de tyngre og mellomtunge PAH-ene. Bidraget av krysen/trifenylen og benzo(b)fluoranten er spesielt høyt. Disse PAH-forbindelsene er typisk partikkelbundne. I løpet av perioden (130 dager) ble det beregnet at 62 gram av PAH₁₆EPA ble transportert til Moelva fra overvannsavrenningen. Basert på en lineær ekstrapolering (antall dager) utgjør dette 163 gram på årsbasis. Antall dager er brukt istedenfor nedbørsmengde siden nedbør er transport-mekanismen og ikke kilden. Denne tilnærmingen for beregning av års-utslipp tar ikke høyde for sesongvariasjoner og/eller andre produksjons- og tiltaksfaktorer på bedriftens områder utenfor måleperioden, for eksempel at det er lettere og mer effektivt å feie støv på våren enn om vinteren. Det bør derfor måles utslipp fra overvannsystemet for ett helt år, for å gi grunnlag til å estimere års-utslipp.

Både sensorbasert overvåkning og stikkprøver viser at overvannsavrenning til Moelva medfører en økning i konsentrasjoner av PAH-forbindelsene og STS i Moelva i forbindelse med nedbør. Dette skyldes nedbørsstyrt transport av partikler som har samlet seg på bedriftens område mellom nedbørsepisodene.

Partikler fra stikkprøver ved utslippspunkt til Moelva og prøvetakningstasjonen i Moelva ble filtrert og filtrene ble analysert ved hjelp av Scanning Electron Microscope (SEM) og Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX). De analyserte filtrene inneholdt mellom 15 og 22% SiC-partikler. Karbonpartikler kunne ikke måles på grunn av ujevne filtre. Dette medførte at det ikke var mulig å presentere en kildefordeling av partikler.

Overvann og nedbørsstyrt transport av partikler som har samlet seg på bedriftens område mellom nedbørsepisodene gir episodiske utslipp. Sensorbasert overvåkning og bruk av proxy-parameter er meget godt egnet for å kartlegge episodiske utslipp. Tradisjonell tilnærming som bruk av et begrenset antall stikkprøver vil ikke vise den totale utslippssituasjonen under de ulike nedbørsepisodene på grunn av for lav prøvetakingsfrekvens. Som eksempel kan både vannmengde og partikler/miljøgift-konsentrasjonen i et overvannsystem forandre seg betydelig i løpet av noe få minutter. Høyere prøvetakingsfrekvens innebærer store kostnader og er krevende å gjennomføre i praksis. Vår nye tilnærming hvor et begrenset antall stikkprøver benyttes for å kalibere et sensorbasert overvåkningssystem med en langt hyppigere målefrekvens, er den en kostnadseffektiv løsning for å beskrive slike episodiske utslipp.

1 Introduksjon

Tidligere arbeid i forbindelse med tiltaksrettet overvåking har vist at utslipp fra Saint-Gobain Ceramic Materials påvirker Moelva i Lillesand. Partikler fra overflateavrenningen inne på bedriftsområdet vaskes ut ved nedbør og gir en økning av PAH i elva.

Ved hjelp av sensorteknologi skal dette prosjektet bidra til utvikling av neste generasjons strategi for sanntids miljøovervåking av diffuse utslipp. Denne tilnærmingen vil også gi industrien sentral informasjon om egne prosesser og rutiner, og kan dermed bidra å redusere tap av verdier gjennom avfalls- og utslippsstrømmer.

Den sensorbaserte overvåkingen står i sterk kontrast til dagens overvåkningsløsninger med lite frekvent prøvetaking, typisk én gang per måned, og ofte svært dyre kjemiske analyser av utslippskomponenter. Tradisjonell målestrategi gir veldig gode analysedata for konsentrasjonen av miljøgifter i utslippsstrømmer, men for et veldig begrenset tidspunkt (et øyeblikksbilde/noen sekunder) og resultatene er ikke tilgjengelige før etter flere dager siden prøven må sendes til laboratorium for analyse. Dette gir begrenset informasjon om variasjonen i utslippet, spesielt i nedbørstyrte avløpsstrømmer. En kan dermed ikke beregne usikkerhet og heller ikke kvantifisere utslippet over tid med en nødvendig grad av pålitelighet.

I dette prosjektet har vi testet ut muligheten og nytten av å måle utslipp av miljøgifter til vann «in-situ» i sanntid ved kontinuerlig sensorbaserte målinger. Framfor å måle miljøgiftene direkte, har vi brukt en proxy-parameter som kan måles med tilgjengelig sensorteknologi. En proxy-parameter har et dokumentert, direkte forhold til den parameteren (f.eks. miljøgiften) som vi ønsker å måle.

Bruk av proxy-parametere for måling av miljøgifter er et nytt fagfelt i utvikling (Rügner et al 2014, Schwientek et al 2013 og 2016, og Nasrabadi et al 2016). Eksisterende studier har imidlertid basert seg på stikkprøver og ikke kontinuerlige målinger. PAH-forbindelser i prosessutslipp kan være egnet for utprøving av sensorbasert overvåking ved hjelp av en proxy-parameter, siden i) mange industrivirksomheter har store PAH-utslipp (www.norskeutslipp.no), ii) flere av disse stoffene er kreftfremkallende og kan skade arvematerialet, iii) det er et mål å redusere utslippene, jfr. EUs vanddirektiv og den norske vannforskriften, og iv) forundersøkelser ved SGCM har indikert svært god sammenheng mellom PAH₁₆EPA og suspendert tørrstoff (STS), dvs. partikler i vann. Turbiditetssensor som måler partikler i vann vil derfor sannsynligvis gi en god indikasjon på nivåene av PAH, og i tillegg vil online-data gi et langt mer nyansert bilde av partikkelkonsentrasjonen.

1.1 Beskrivelse av test-området og utplasseringen av sensorer

SGCM er plassert på Fyresmoen i Lillesand ved siden av E18 og med grense til Moelva, figur 1. Fabrikken—produserer silisiumkarbid av Petroleumskoks og kvartssand. Det vises til den tiltaksorienterte overvåkingen for mer detaljer om bedrift, utslipp og påvirkning av Moelva (Hindar mfl. 2018).



Figur 1 – Kart over bedriftens områder, fra www.NVE.no

Tre sonder med sensorer ble satt ut; én i overvannsavrenningen fra bedriftsområdet (avløpsrøret ut i elva) og to i Moelva (figur 2). Overvannsavrenningen fra en stor del av industriområdet samles i en kum (1a) som føres til Moelva (1b) i rør. På bedriftsområder ble det først målt med sonde i 1a og deretter i 1b. I Moelva ble det plassert en sonde oppstrøms utslippet (punkt 2), og en sonde ble plassert nedstrøms (punkt 3) på et sted en antar homogen innblanding av utslippet. Alle sensorer ble utplassert i mai 2017.



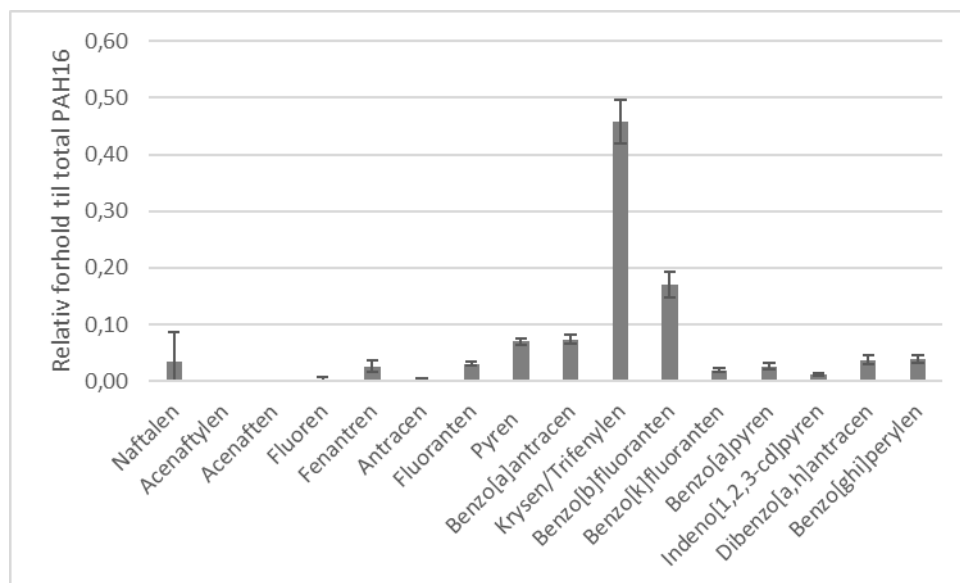
Figur 2 – Plassering av sondene. Kartgrunnlag: www.nve.no

Hver sonde hadde sensorer for turbiditet, konduktivitet og temperatur. Det vil si at en kunne følge dynamikken i tilførsel av løste komponenter (konduktivitet), partikler (turbiditet) og temperaturendringer/-forskjeller. Sensorene ble kalibrert før utplassering. I tillegg til standardsensorene brukte vi en enklere og billigere sensor. Denne er bygd på Arduino open-source plattformen for sammenligning med dagens standardsensorer. Denne billigere sensoren ble plassert ved punkt 1b og styringsenheten ble lagt i et skap ca. 1,5 m over bakken, 2,5m over normalt vannføring. Dessverre ble styringsenheten ødelagt av en høstflom og data gikk tapt. Sondene stod ute gjennom flere nedbørsepisoder, og stikkprøver ble analysert for PAH₁₆EPA, suspendert tørrstoff og turbiditet gjennom to forholdsvis kraftige nedbørsepisoder. Nedbørsdata ble registrert med en nedbørsmålter på bedriftsområdet.

2 Resultater

2.1 PAH₁₆EPA profil i overvannsavrenningen til Moelva

For å bestemme PAH₁₆EPA profilen for overvannsavrenningen fra SGCM ble sju vannprøver tatt ved punkt 1b under en kraftig nedbørsepisode (05.09.2017). Figur 3 viser at profilen har hovedvekt av de tyngre og mellomtunge PAH-ene. Naftalen ble detektert i alle prøver med relativ høy variasjon. PAH-profilen er sammenfallende med profilen fra prøvene tatt i juni 2017 på stasjon 5 i Moelva (Hindar mfl. 2018). Bidraget av krysen/trifenylen og benzo(b)fluoranten er spesielt høye. Disse PAH-forbindelsene er typisk partikkelbundne. Det er kun de letteste (minste) PAH-forbindelsene som ikke er vesentlig partikkelbundne.

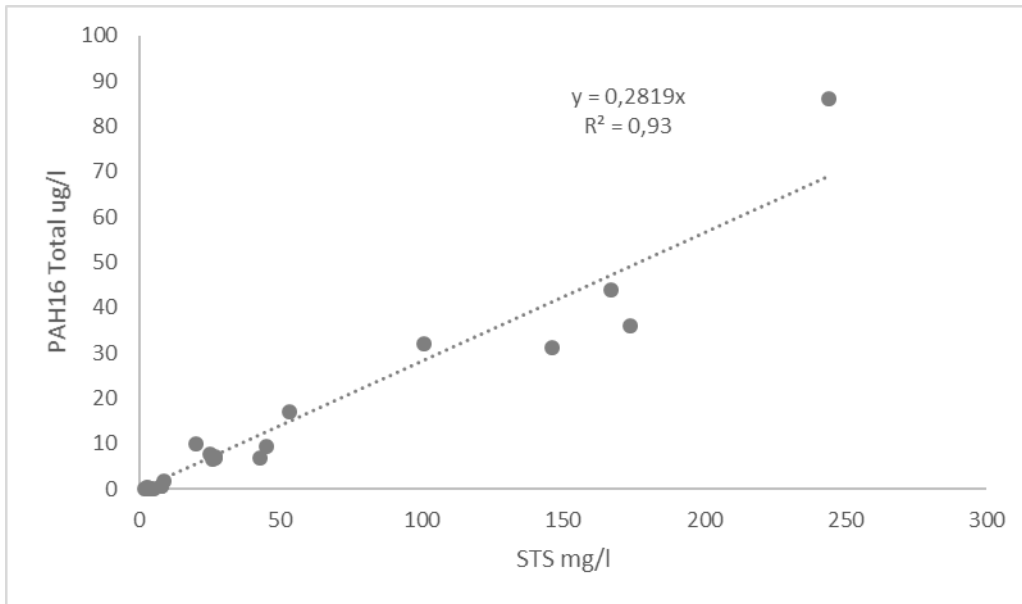


Figur 3. PAH₁₆EPA profil av overvannsavrenning fra SGCM, N=7.

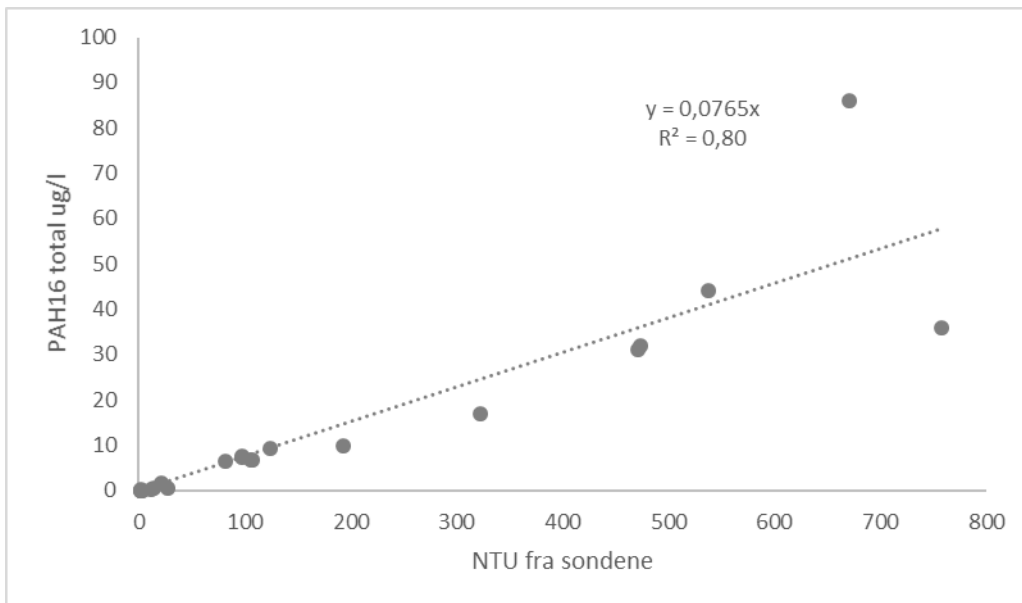
2.2 Proxyparameter

Basert på data fra 22 stikkprøver tatt 05.05.2017, ble statistisk relasjon mellom total konsentrasjon av PAH₁₆EPA og suspendert stoff (STS) vurdert. Begge parametere ble analysert ved et akkreditert laboratorium, og turbiditet ble målt med sonden. Prøvene ble tatt ved punkt 1b (8), punkt 2 (4) og punkt 3 (10). Figur 4, 5 og 6 viser forholdet mellom PAH₁₆EPA og STS, PAH₁₆EPA og turbiditet målt på sonden, samt STS og turbiditet målt på sonden.

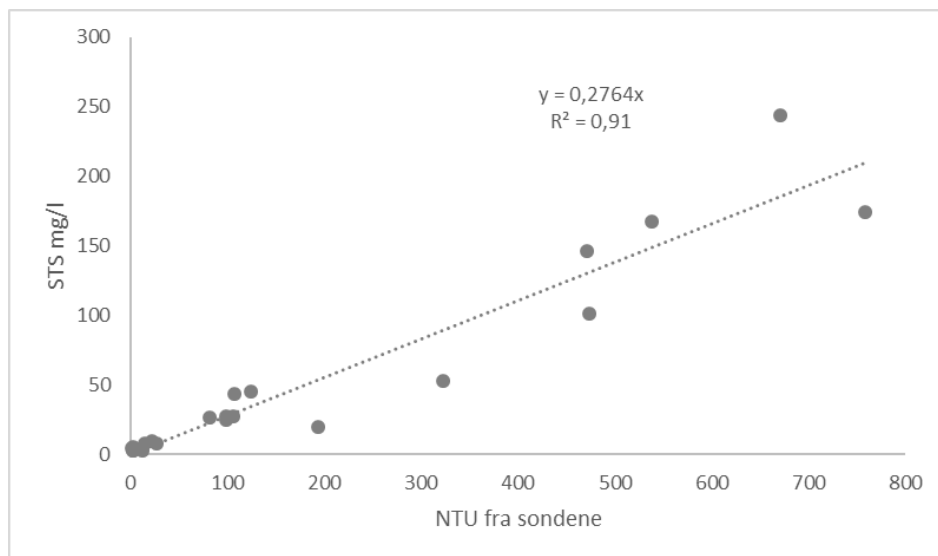
Resultatene fra måleperioden viste godt samsvar mellom parametere, med r^2 mellom 0,80 og 0,93 (mellom 80 og 93 % av variasjonen i målt PAH₁₆EPA forklares av STS og turbiditet). STS og turbiditet kan dermed brukes til å beregne konsentrasjonen av PAH₁₆EPA.



Figur 4. Forholdet mellom PAH₁₆EPA og STS.



Figur 5. Forholdet mellom PAH₁₆EPA og turbiditet målt på sondene.



Figur 6. Forholdet mellom STS og turbiditet målt på sonden.

2.3 Nedbørsepisodene og utslipp til Moelva

Tabell 1 viser data fra alle nedbørsepisoder som ble registrert i prosjektperioden (130 dager). Maksimum flow, nedbørssrater, total flow og total nedbør ble målt. Det mangler nedbørsdata fra 28. juni til 11. juli 2018.

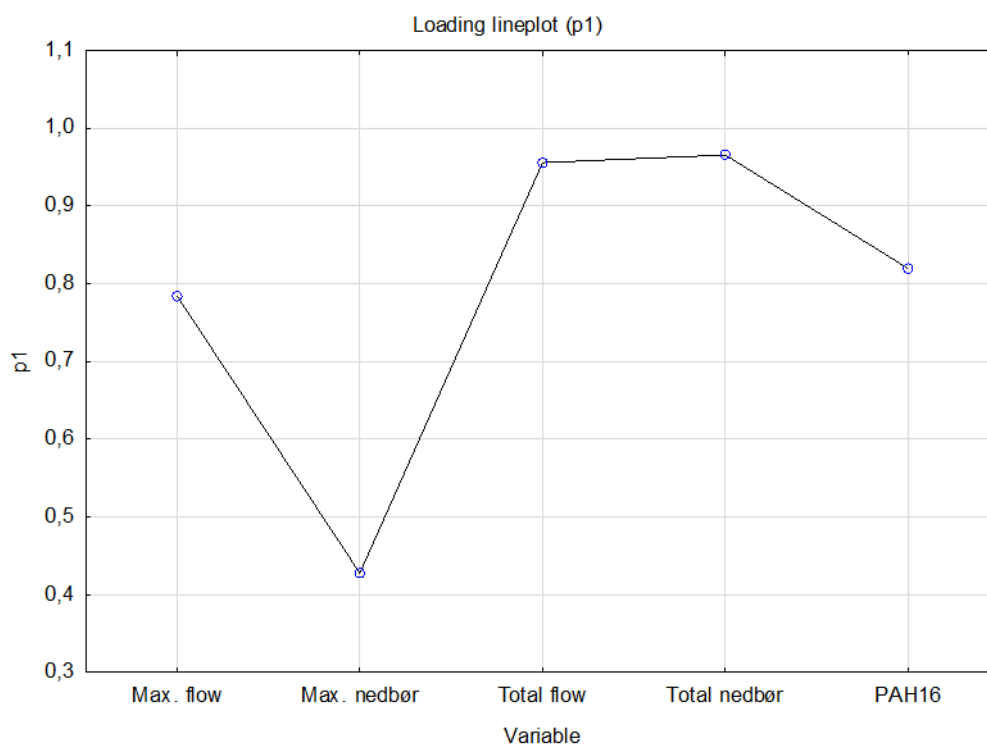
Tabell 1. Data fra alle nedbørsepisoder som ble registrert i prosjektperioden (130 dager). Målingene i overvannsystemet ble tatt ved 1a frem til 9. september 2017, deretter ble sonden flyttet til 1b.

Date	Max flow (l/min)	Max. nedbør (mm)	Total flow m3	Total nedbør (mm)	PAH16 utslipp (g)
28.04.2017	5261	15,2	562,8	24,2	10,4
09.05.2017	1285	5,8	158,5	6,3	2,4
10.05.2017	981	4,4	68,8	2,0	1,7
10.05.2017	457	2,8	70,88	2,3	2,8
13.05.2017	557	4,8	33,1	2,6	0,44
16.06.2017	5059	6,4	141,9	5,8	4,8
22.06.2017	137	2,6	3,03	1,9	0,26
23.06.2017	1960	5	54,2	3,6	1,46
25.06.2017	456	10,3	9,9	2,1	0,23
28.06.2017	155		9,9		0,24
29.06.2017	441		34		0,89
07.07.2017	169		5,7		0,09
08.07.2017	1473		26,6		1,05
11.07.2017	298	2,6	18,7	0,9	0,21
16.07.2017	606	5,7	100,7	3,7	2
20.07.2017	4277	13,4	621,2	24,9	7,75
22.07.2017	1634	4,1	109	1,0	0,57
23.07.2017	821	7,1	79,8	8,6	0,55
27.07.2017	2293	11,6	187,7	8,4	2,4
29.07.2017	1438	75,2	189	12,7	0,375
30.07.2017	3225	18,1	196,7	6,6	3,29
02.08.2017	6082	33,4	323	20,5	2,51
04.08.2017	8055	17,4	194	10,2	2,39
07.08.2017	7098	26,4	263	17,2	3,3
15.08.2017	634	8,4	89,4	5,6	2,1
05.09.2017	2658	12,6	262,6	14,4	8,2
Average	2512,4	13,3	169,9	8,4	2,7
SD	2346,7	15,6	158,6	7,3	2,7
Total			3814,1		62,4

Mengde overvann (l/min) ble målt via vannhøyden i 1a (Manning ligningen) eller dopplerhastighet hvert annet minutt gjennom nedbørsepisodene. PAH₁₆EPA (µg/l) ble beregnet fra turbiditet med ligningen fra trendlinjen. Ved å multiplisere overvannsavrenningen med konsentrasjonen av PAH₁₆EPA får vi et mål på utslippsmengden (µg/min).

I løpet av perioden (130 dager), ble det beregnet at 62 gram PAH₁₆EPA ble transportert til Moelva via overvannsavrenningen. Dette blir 163 gram på årsbasis med lineær ekstrapolering. Denne tilnærmingen for beregning av års-utslipp tar ikke høyde for sesongvariasjoner og/eller andre produksjons- og tiltaksfaktorer på bedriftens områder utenfor måleperioden, for eksempel at det er lettere og mer effektivt å feie støv på våren enn om vinteren. Det bør derfor måles utslipp fra overvannssystemet for ett helt år, for å gi grunnlag til å estimere års-utslipp.

En hovedkomponentanalyse (PCA) viser at det er en god korrelasjon (like verdier i p1) mellom total nedbør, total flow, maksimum flow og utslipp av PAH₁₆EPA (figur 7). Det fantes kun en hovedkomponent i PCA-en.

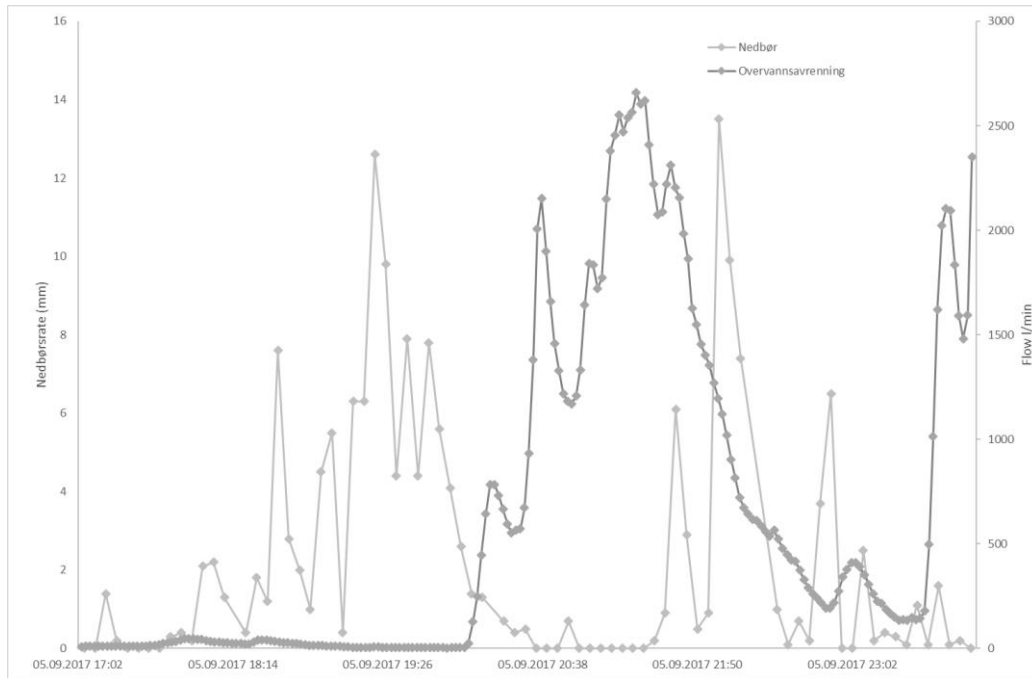


Figur 7. Hovedkomponentanalyse (PCA) fra data fra tabell 1.

2.4 Målinger i Moelva

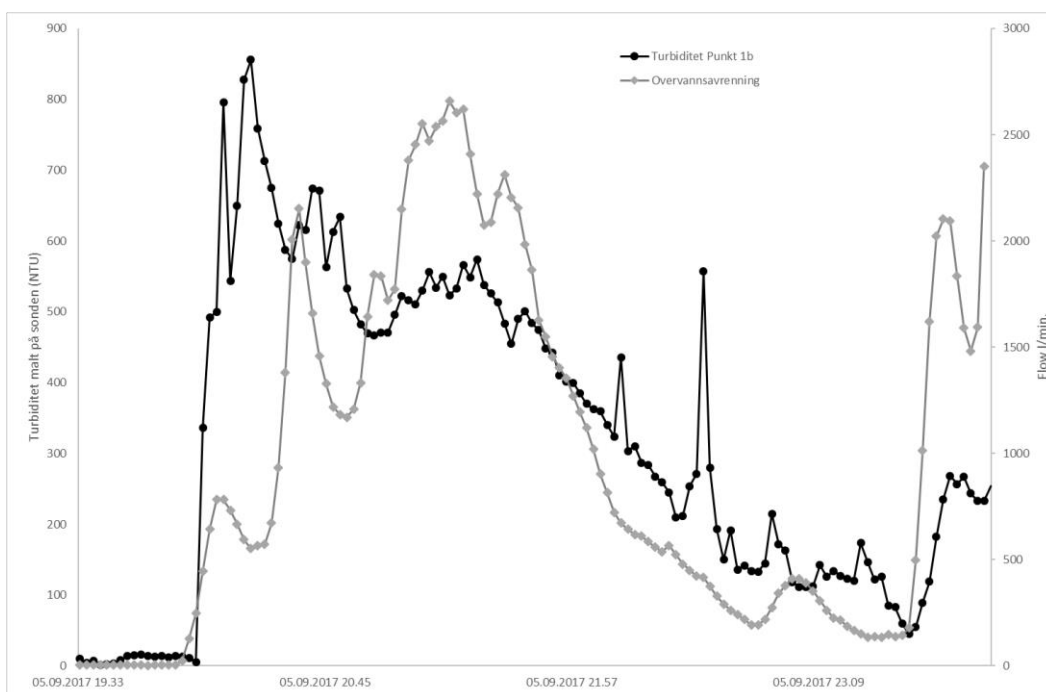
Som tidligere beskrevet ble to sonder plassert i Moelva, se figur 2. I det følgende er disse målingene knyttet til målinger i overvannet. Nedbørsepisoden den 5. mai 2017 er her brukt som et eksempel.

Figur 8 viser nedbør hvert 5. minutt mot vannføring i overvannssystemet (punkt 1a). Det er en forsinket respons i avrenningen på om lag to timer.



Figur 8. Nedbørsrate i mm målt over 5 minutter mot vannmengde i overvannssystemet (punkt 1a).

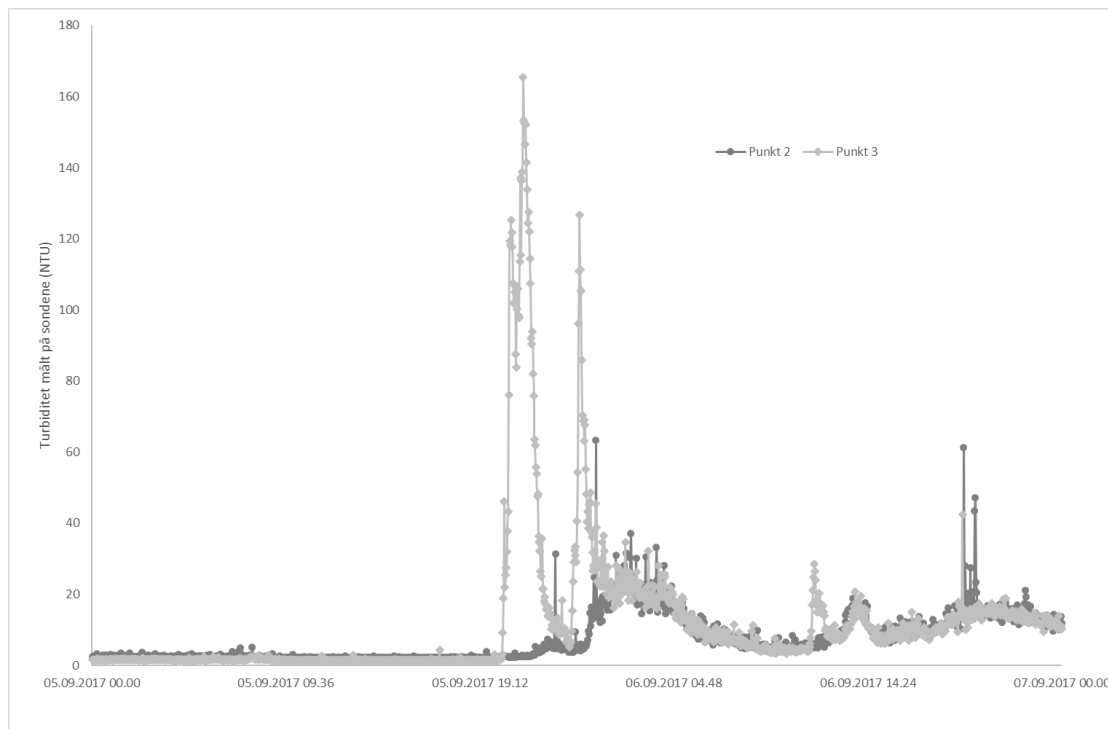
Figur 9 viser vannmengde i overvannssystemet under episoden mot turbiditet målt på sonden (punkt 1b). Økning i vannmengde på grunn av nedbør gir en umiddelbar økning i turbiditet, som vil si at partikler er transport fra bedriftens områder til Moelva. Basert på sammenhengen mellom turbiditet og vannmengde ble det estimert at 8,2 gram PAH₁₆EPA var sluppet ut til Moelva i løpet av denne nedbørsepisoden (varighet på ca 4,5 timer).



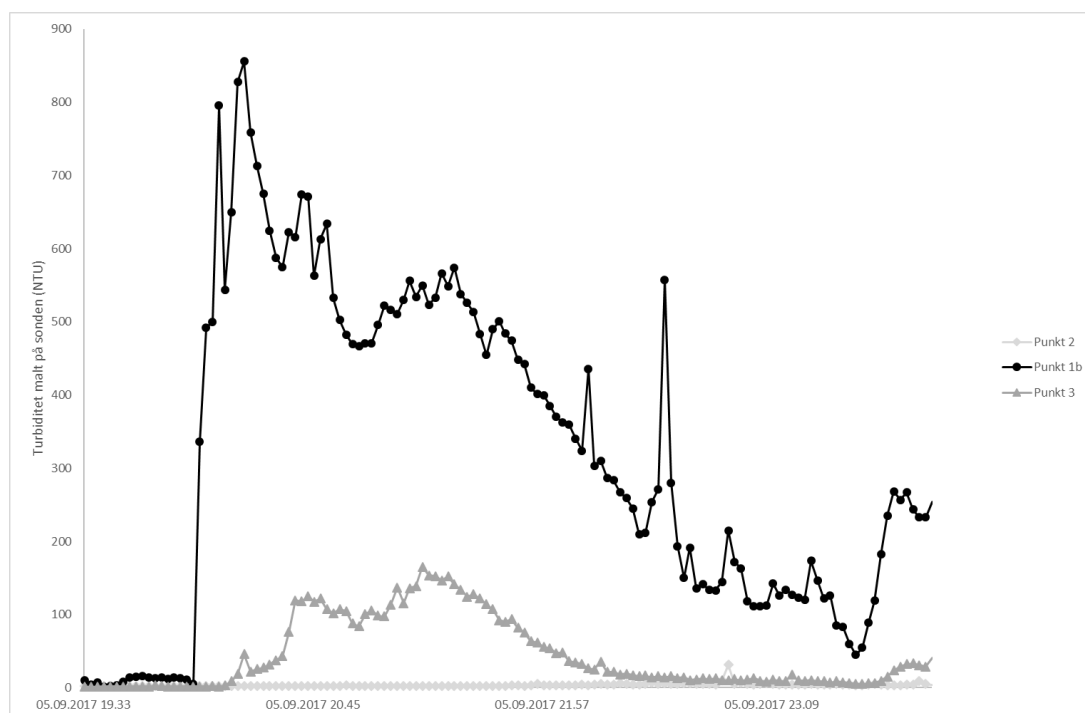
Figur 9. Vannmengde i overvannssystemet under episoden mot turbiditet målt på sonden (punkt 1b).

Figur 10 viser turbiditet i Moelva målt på sondene ved punkt 2 og 3. Målinger fra referansestasjonen (punkt 2) viser at det var svært få partikler i elva oppstrøms utslippspunktet før og under episoden. På

referansestasjonen ble det målt en svak økning i turbiditet i elva noen timer etter episoden pga. utvasking oppstrøms bedriften. Et grus- og sandtak kan være kilden. Målinger fra punkt 3 viser en sterk økning i turbiditet, som da mest sannsynlig skyldes overvannsavrenning fra SGCM. I figur 11 vises turbiditet målt på sondene på alle de tre punktene (1b, 2 og 3) under episoden.

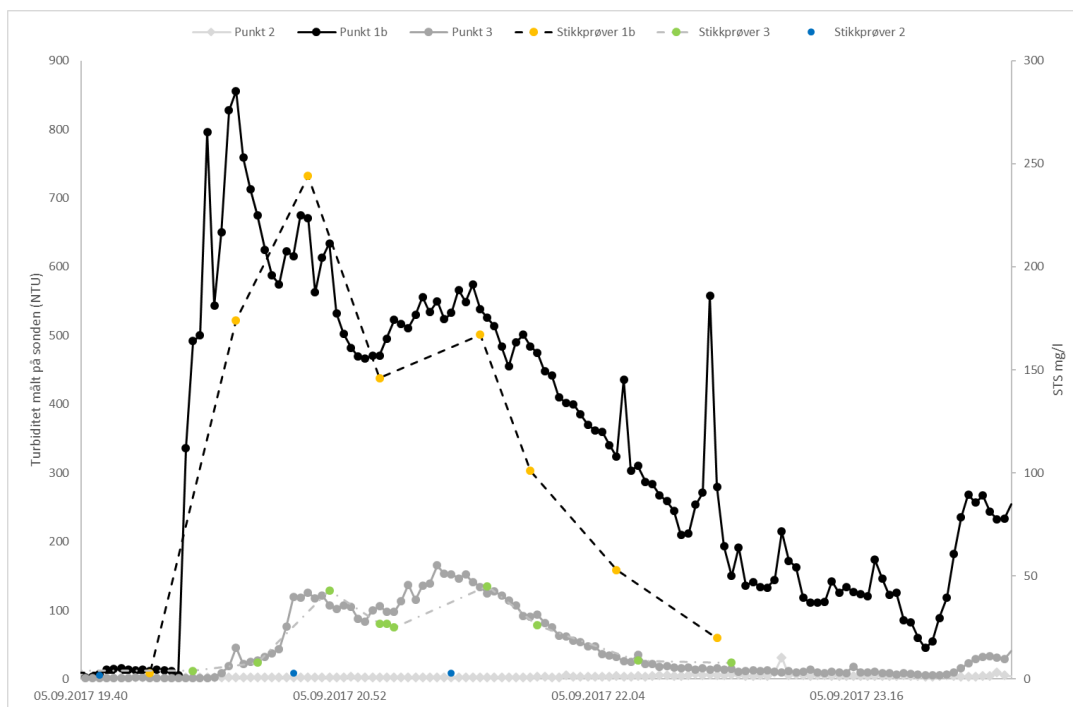


Figur 10. Turbiditet i Moelva målt på sondene ved punktene 2 (referansestasjonen) og 3 (nedstrøms utslippet) før og under nedbørsepisoden 05.09.2017.



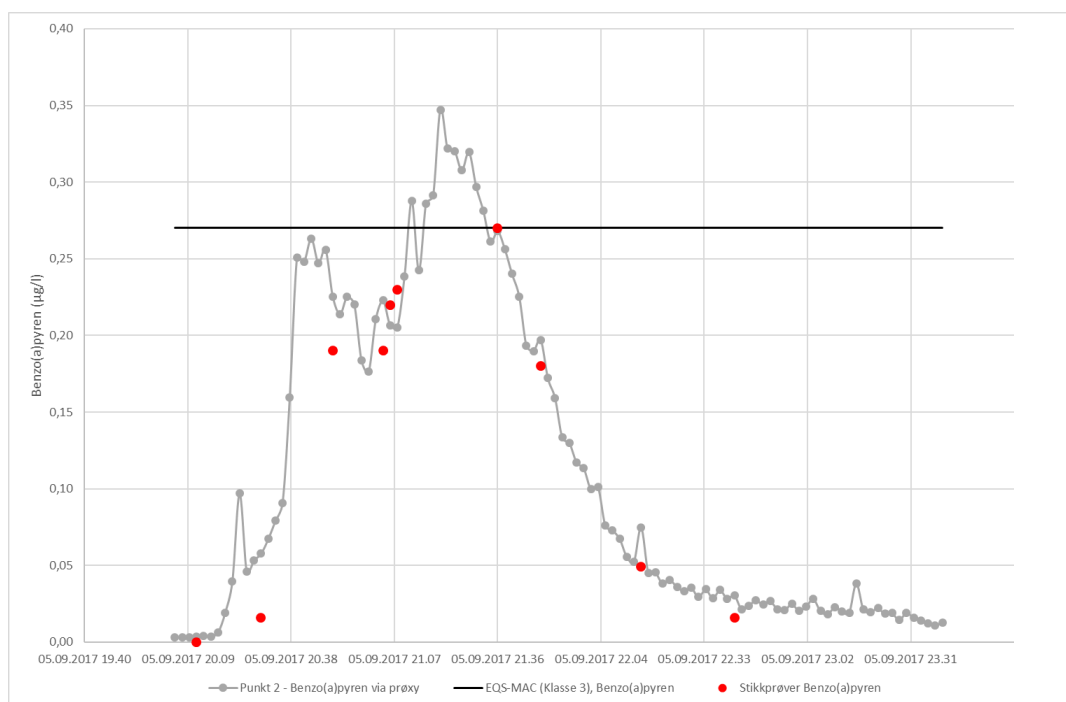
Figur 11. Turbiditet målt på sondene på alle tre punkter (1b, 2 og 3) under nedbørsepisoden 05.09.2017.

Figur 12 viser turbiditet målt på sondene på de tre punktene og suspendert stoff (STS, mg/l) i stikkprøver. Sammenhengen mellom parameterne er meget god.



Figur 12. Turbiditet målt på sondene på de tre punktene og suspendert stoff (STS, mg/l) målt på laboratorium ved stikkprøver.

Figur 13 viser benzo(a)pyren konsentrasjon mot tid beregnet fra det etablerte proxy-forholdet til turbiditet, basert på stikkprøver analysert ved et akkreditert laboratorium. Konsentrasjonene for alle de 16 EPA PAH-ene kan beregnes på denne måten.



Figur 13. Benzo(a)pyren konsentrasjon mot tid, beregnet fra forholdet mellom turbiditet og benzo(a)pyren i stikkprøver.

Tabell 2 viser konsentrasjonene fra alle prioriterte- og vannregionspesifikke PAH-forbindelser basert på stikkprøver tatt ved punkt 3 under nedbørsepisoden 05.09.2017. Konsentrasjonene for alle PAH₁₆EPA finnes i Vedlegg A. Det er viktig å presisere at selv om en enkelt måling/konsentrasjon i Moelva er i klasse II (AA-EQS), må årlig gjennomsnittsverdi (AA) baseres på flere prøver i løpet av et helt år. Dette er i motsetning til MAC-EQS der en enkelt overskridelse avgjør klassifiseringen.

Tabell 2. Konsentrasjonene for alle prioriterte- og vannregionspesifikke PAH-er basert på stikkprøver tatt ved punkt 3 under nedbørsepisoden 05.09.2017.

05.09.2017	Naftalen	Antracen	Fluoranten	Benzo[b] fluoranten	Benzo[k] fluoranten	Benzo[a] pyren	Indeno [1,2,3-cd] pyren	Benzo[ghi] perylen
16:45	<0,010	<0,010	0,033	<0,010	<0,010	<0,010	<0,0020	<0,0020
20:12	<0,010	<0,010	0,034	<0,010	<0,010	<0,010	<0,0020	<0,0020
20:30	0,032	<0,010	0,053	0,095	<0,010	0,016	0,0038	0,020
20:50	0,047	0,022	0,22	1,2	0,13	0,19	0,074	0,24
21:05	0,081	0,021	0,23	1,2	0,13	0,19	0,072	0,26
21:06	0,076	0,023	0,24	1,3	0,14	0,22	0,088	0,30
21:07	0,075	0,024	0,25	1,4	0,15	0,23	0,096	0,31
21:35	0,097	0,026	0,29	1,8	0,19	0,27	0,12	0,41
21:49	0,041	0,016	0,20	1,3	0,15	0,18	0,078	0,26
22:17	0,015	<0,010	0,076	0,35	0,036	0,049	0,017	0,064
22:42	0,010	<0,010	0,044	0,11	0,011	0,016	0,0047	0,024

2.4.1 Oppsummering av målinger i Moelva

Nedbør på SGCM sitt område blir samlet i overvannsystemet og slippes ut i Moelva via et utslippspunkt. Partikler som har blitt avsatt på tak, bakken og andre tette flater, transporteres med nedbør og overvannsavrenning til Moelva. Dette fører til utslipp av PAH-er og suspendert stoff (STS) i forbindelse med nedbørsepisoder.

Stikkprøver ble brukt til å kalibrere et sensorbasert system. Det sensorbasert systemet målte hvert 2. minutt gjennom prosjektperioden og ble brukt til å estimere PAH₁₆EPA-utslipp til Moelva under 26 nedbørsepisoder.

Både sensorbasert overvåking og stikkprøver viser at overvannsavrenning til Moelva medfører en betydelig økning i konsentrasjonen av PAH og STS i Moelva i forbindelse med nedbør. Dette skyldes nedbørsstyrt transport av partikler som har samlet seg på bedriftens område mellom nedbørsepisodene.

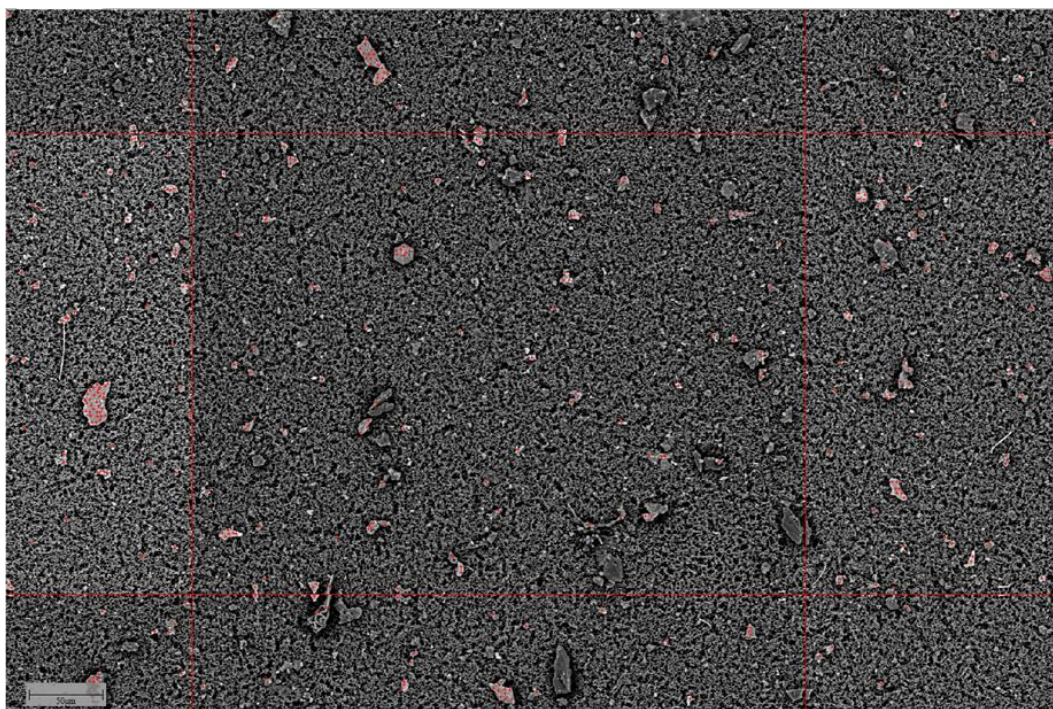
2.5 Partikkelanalyse

I tillegg til analyse av STS og PAH₁₆EPA ble partikkelinnholdet i 10 prøver som ble samlet inn under den samme nedbørsepisoden (05.09.2017) studert hos Elkem Technology i Kristiansand. I første omgang ble prøvene fortynnet med renavn (type 2) basert på STS-analysene slik at de inneholdt samme STS-konsentrasjon. Prøvene ble filtrert både med et standard STS-filter (glassfiber) og et 0,45 µm karbon mikrobiologi-filter. Standard STS-filtrene viste seg å være for ujevne for Scanning Electron Microscope (SEM).

Analysen ble utført ved hjelp av SEM, Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX) og mineralogiprogrammet AMICS (Advanced Mineral Identification and Characterization System). Hvert filter ble plassert på en standard SEM-prøveholder med et karbonbånd. For å unngå ladning av prøvene ble hvert filter behandlet med Pt i 40 sekunder. Ag-maling ble påført på kantene for å sikre god ledning. Betingelser fra analysene var som følger:

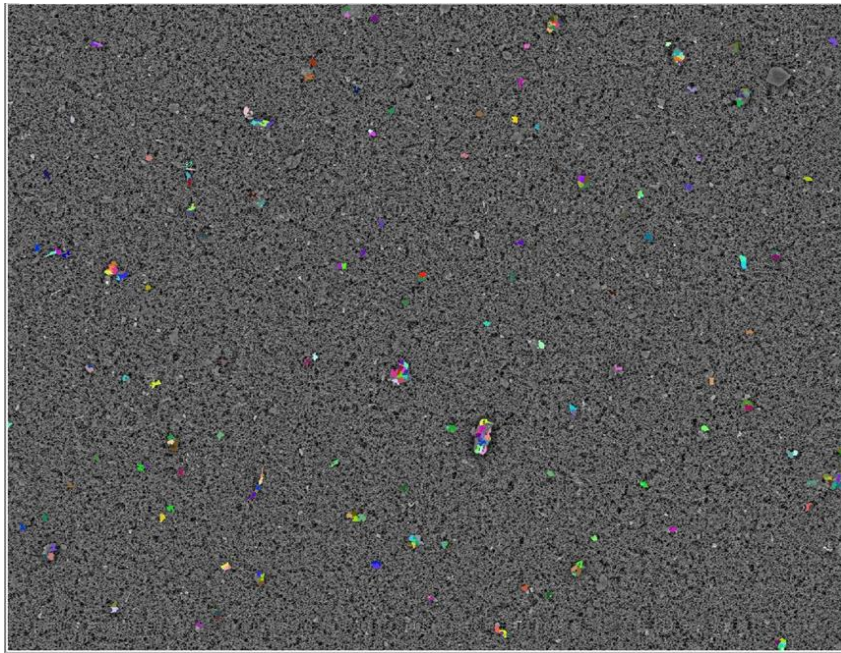
- 133 felt ble målt ved 300X forstørrelse (oppløsning: 0,4 µm / pixel)
- Feltstørrelsen er 109634 (382x287) µm²
- Røntgentiden ble satt til 200 ms (ved 15 Kv)
- Minimumpartikkelstørrelsen ble satt til 25 µm²

Figur 14 viser et eksempel på observerte partikler (SEM) på filteret. AMICS-programmet er basert på en bakgrunnsborttrekking, og derfor blir bare de lysere partiklene (SiC, silikater og andre mineraler) målt ved hjelp av denne metoden. De mørkere partiklene på filteret er karbonpartikler i forskjellige former og kan ikke skiller fra bakgrunnen. De røde prikkene på partiklene indikerer hvor analysene utføres.



Figur 14. Et eksempel på observerte partikler på filteret.

Basert på elementanalyse ble hver identifiserte partikkel fargekodet basert på element-sammensetning og videre analysert med hjelp av AMICS, se figur 15.



Figur 15. Et eksempel på observerte (SEM) partikler på filteret. Partiklene er fargekodet.

Av de 10 prøvene som ble analysert ble prøve 5 tatt i punkt 1b rett før nedbørsepisoden den 05.09. 2017 og prøvene 7, 10, 12, 17, 19 og 22 under nedbørsepisoden (Tabell 4). Prøve 13-15 ble tatt i Moelva nedstrøms utslippet under nedbørsepisoden.

Tabell 4. Prøveoversikt øverst og prøvenes mineralinnhold nederst.

Prøve	Punkt	Tid
5	1b	20:00
7	1b	20:25
10	1b	20:45
12	1b	21:05
13	3	21:05
14	3	21:06
15	3	21:07
17	1b	21:32
19	1b	21:47
22	1b	22:11

Tabell 5 viser antall observerte partikler med en utvalgt elementsammensetning. Siden vi bare kunne bruke karbonfiltre, kan vi ikke se på karboninnhold i partikler.

Tabell 5. Antall observerte partikler med en målt element-sammensetning basert på SEM, EDX og mineralogiprogrammet AMICS.

Filter No:	5	7	10	12	13	14	15	17	19	22
SiC	6	1861	1656	1039	1379	1271	982	1733	1865	1165
SiO2	4	868	1219	518	808	758	689	857	1146	921
AlMgSiFeO	8	753	854	457	804	692	688	649	628	730
AlMgSiCO	7	2100	2176	1017	1932	1466	1288	1415	1537	1098
AlMgSiCaO	1	87	75	44	80	63	55	71	66	57
Al(Mg,Si)O	0	1	0	2	3	1	1	1	1	1
Si(Mg,Al)O	4	496	458	239	412	350	324	336	364	325
AlMgSiO	0	9	3	4	6	2	11	6	7	5
AlSiMgKO	1	18	32	6	19	21	17	23	39	13
MgSiCaO	0	3	4	1	3	4	3	4	2	2
AlSiO	0	12	21	10	20	24	22	19	15	29
AlSiCaO	4	250	309	132	226	183	217	263	291	243
AlSiCaTi	0	3	7	4	10	3	4	5	7	8
AlSiNaCaO	2	29	70	21	51	43	31	54	79	47
AlSiKO	0	247	198	114	197	152	177	186	179	167
AlSiCO	6	1427	2327	863	2227	1264	1274	1084	1501	675
AlSiKONa	4	177	198	89	154	156	146	184	175	155
AlSiCaNaFe	2	67	125	68	103	93	65	110	100	77
AlSiNaO	1	14	22	9	30	9	10	6	11	12
AlSiFeO	2	128	204	100	296	213	131	181	115	86
AlOSFe	0	2	12	7	7	6	11	2	5	2
SiFeO	5	97	141	68	237	153	191	96	114	91
SiTiFeO	0	0	1	0	3	3	1	0	1	0
FeTiO	0	1	1	2	0	3	0	0	1	2
TiO	0	2	4	1	4	2	1	4	2	2
SiCaPOC	0	9	7	5	7	4	7	4	7	7
SiOC	0	152	285	74	175	137	83	153	146	78
Other minerals	9	642	589	256	858	556	502	536	841	360
Total Number of grains	66	9455	10998	5150	10051	7632	6931	7982	9245	6358

2.5.1 Oppsummering av partikkelanalyse

De analyserte filtrene inneholdt mellom 15 og 22% SiC-partikler, unntatt filter nr. 5 som inneholdt 9%. Kategorien "andre mineraler" inneholder oksydmineraler som ikke passer i de forskjellige klassifikasjonene. Den viktigste gruppen av mineraler som er funnet er SiC, rent silikat (SiO₂), Al-Mg-silikater og Al-silikater. I alle de forskjellige silikatene er Ca, Fe, Ti, Na, K og P de vanligste elementene.

Noen av de større mineralgruppene inneholder karbon, som AlMgSiCO og AlSiCO. Det kan forventes at noen av mineralene er karbonater, men siden filtrene er av papir (med karbon), kan det være at disse mineralgruppene er silikater uten C. Mange av partiklene antas å være lavere enn terske for minimal partikkelstørrelse (25 µm), og er dermed ikke med i analysen.

Karbonpartikler kunne ikke måles på grunn av ujevne filtre. Dette betyr at en kildefordeling av partikler ikke er mulig.

3 Konklusjon og anbefalinger

Både sensorbasert overvåkning og stikkprøver viser at overvannsavrenning til Moelva medfører en betydelig økning i konsentrasjonen av PAH og STS i Moelva i forbindelse med nedbør. Dette skyldes nedbørsstyrt transport av partikler som har samlet seg på bedriftens område mellom nedbørsepisodene.

I løpet av perioden (130 dager) ble det beregnet at 62 gram av PAH₁₆EPA ble transportert til Moelva fra overvannsavrenningen. Basert på en lineær ekstrapolering (antall dager) utgjør dette 163 gram på årsbasis. Antall dager er brukt istedenfor nedbørsmengde siden nedbør er kun transport mekanismen og ikke kilden. Denne tilnærmingen for beregning av års-utslipp tar ikke høyde for sesongvariasjoner og/eller andre produksjons- og tiltaksfaktorer på bedriftens områder, for eksempel at det er lettere og mer effektivt å feie støv på våren enn om vinteren. Det bør derfor måles utslipp fra overvannssystemet for ett helt år, for å gi grunnlag til å estimere års-utslipp.

Det anbefales å gjennomføre mer omfattende målinger av PAH i overvannsavrenningen ved bedriften som går over ett år, samt å vurdere tiltak for å hindre/minst utslipp fra overvannssystemet.

4 Referanser

Hermann Rügner, Marc Schwientek, Marius Egner, Peter Grathwohl, 2014, Monitoring of event-based mobilization of hydrophobic pollutants in rivers: Calibration of turbidity as a proxy for particle facilitated transport in field and laboratory, *Science of The Total Environment*, Volume 490: 191-198.

Hindar mfl. 2018 - Atle Hindar, Jarle Håvardstun, Christopher Harman, Alfild Kringstad og Liv Bente Skancke. 2018. Tiltaksrettet overvåking i Moelva og Lillesandsfjorden for Saint-Gobain Ceramic Materials AS, Lillesand. NIVA-rapport 7232. 43 s.

Marc Schwientek, Gaëlle Guillet, Hermann Rügner, Bertram Kuch, Peter Grathwohl, 2016, A high-precision sampling scheme to assess persistence and transport characteristics of micropollutants in rivers, *Science of The Total Environment*, Volume 540: 444-454.

Marc Schwientek, Hermann Rügner, Barbara Beckingham, Bertram Kuch, Peter Grathwohl, 2013, Integrated monitoring of particle associated transport of PAHs in contrasting catchments, *Environmental Pollution*, Volume 172; 155-162.

T. Nasrabadi, H. Rügner, Z.Z. Sirdari, M. Schwientek, P. Grathwohl, 2016, Using total suspended solids (TSS) and turbidity as proxies for evaluation of metal transport in river water, *Applied Geochemistry*, Volume 68: 1-9.

NIVA: Norges ledende kompetansesenter på vannmiljø

NIVA gir offentlig vannforvaltning, næringsliv og allmennheten grunnlag for god vannforvaltning gjennom oppdragsbasert forsknings-, utrednings- og utviklingsarbeid. NIVA kjennetegnes ved stor faglig bredde og godt kontaktnett til fagmiljøer i inn- og utland. Faglig tyngde, tverrfaglig arbeidsform og en helhetlig tilnæringsmåte er vårt grunnlag for å være en god rådgiver for forvaltning og samfunnsniv.



Norsk institutt for vannforskning

Gaustadalléen 21 • 0349 Oslo
Telefon: 02348 • Faks: 22 18 52 00
www.niva.no • post@niva.no