

PAH og tungmetaller i diverse avløpsstrømmer fra Saint-Gobain Ceramic Materials AS, Lillesand



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

Tittel PAH og tungmetaller i diverse avløpsstrømmer fra Saint-Gobain Ceramic Materials AS, Lillesand	Løpenr. (for bestilling) 6886-2015	Dato 21.9.2015
	Prosjektnr. Undernr. O-15099	Sider Pris 34
Forfatter(e) Atle Hindar og Christopher Harman	Fagområde Industri	Distribusjon Åpen
	Geografisk område Aust-Agder	Trykket NIVA
Oppdragsgiver(e) Saint-Gobain Ceramic Materials AS		Oppdragsreferanse Kontrakt av 16.2.2015

Sammendrag

Saint-Gobain Ceramic Materials AS i Lillesand produserer silisiumkarbid basert på koks og kvartssand og raffinerer produktet videre. Bedriften har prosessavløp fra raffineringssavdelingene, som det er knyttet utslippskrav til (suspendert stoff). I ovnshusets piper er det installert elektrostatfiltere. Vaskevannet fra disse filterene ble ledet til grop utenfor ovnshuset inntil mai 2015. Diffus avrenning samles opp i dreneringssystemer og føres ut av bedriftsområdet. To gravde brønner fungerer som grunnvannsreservoar for pipevask. Bedriften har et deponi for ovnsvanger og partikkelslam ved Skorrobekken. NIVA har, sammen med bedriften, kartlagt vannveiene for diffus avrenning, og NIVA har gjennomført undersøkelser av nevnte vannstrømmer, Skorrobekken og Moelva. Vaskevannet for elektrostatfiltere inneholdt betydelige mengder PAH, estimert til noe over 100 kg PAH per år. Bare en svært liten andel av dette er imidlertid løst, og tilsvarende lite PAH har trengt ned i grunnvannet. Vannet i grunnvannsbrønnene har svært lave konsentrasjoner av PAH og tungmetaller, og det er dermed liten påvirkning på Moelva via dette grunnvannet. Diffus avrenning kan imidlertid ha forholdsvis høye konsentrasjoner av PAH og tungmetaller. Passive prøvetakere i Moelva viser en klar konsentrasjonsøkning i løst PAH nedstrøms bedriften, og tiltak bør iverksettes for å redusere påvirkningen.

Fire norske emneord	Fire engelske emneord
1. Prosessindustri	1. Process industry
2. Avløp	2. Discharge
3. PAH	3. PAH
4. Tungmetaller	4. Heavy metals



Atle Hindar
Prosjektleder



Øyvind Kaste
Forskningsleder

**PAH og metaller i diverse avløpsstrømmer fra
Saint-Gobain Ceramic Materials AS, Lillesand**

Forord

I forbindelse med tilsyn Saint-Gobain Ceramic Materials i Lillesand har hatt fra Miljødirektoratet er det gitt pålegg om diverse undersøkelser. NIVA har fått i oppdrag av bedriften å lage og gjennomføre et prøvetakingsprogram for vaskevann (for elektrostatfiltere i piper) og overflatevannstrømmer for å dokumentere utslipp av PAH og metaller.

Mange personer ved bedriften har bidratt med viktig informasjon om vannstrømmer, vannmengder og relevante rutiner i dette prosjektet. Spesielt nevnes Katrine Hervik-Larsen, Per Ivar Seglem og Elias Dugan. Kontaktperson og tilrettelegger for vårt arbeid har vært Katrine Hervik-Larsen. Alle takkes for godt samarbeid.

Grimstad, 21. september 2015

Atle Hindar

Innhold

Sammendrag	5
Summary	6
1. Bakgrunn	7
2. Bedriftens produksjon og utslipp	7
2.1 Prosessavløpsvann	7
2.2 Vaskevann for elektrostatfiltere	8
2.3 Overflateavrenning	9
2.4 Kompressorkjølevann	9
2.5 Vann under ovnshus	10
2.6 Deponiet Skorrobekken	11
3. Målepunkter og måleprogram	11
4. Resultater	18
4.1 Vaskevann for ovnshuspiper	18
4.2 Vann under ovnshus og i grunnvannsbrønn GV-2	23
4.3 Overflateavrenning	24
4.4 Prosessavløpsvann	26
4.5 Passive prøvetakere for PAH og tungmetaller	26
5. Konklusjoner og anbefalinger	33
6. Referanser	34

Sammendrag

Saint-Gobain Ceramic Materials AS i Lillesand produserer silisiumkarbid basert på koks og kvartssand og raffinerer produktet videre. Bedriften har prosessavløp fra raffineringsavdelingene, som det er knyttet utslippskrav til (suspendert stoff). Dette avløpet går videre til kommunalt avløpssystem og det måles også tungmetaller og pH.

I ovnshusets piper er det installert elektrostatfiltere, som reduserer utslippet av partikler og PAH til luft. Disse filterene må vaskes daglig for å opprettholde effektiviteten. Inntil mai 2015 ble vaskevannet fra sentralt plasserte piper samlet opp og ført til vaskegrop på utsiden av ovnshuset. Øvrig vaskevann slippes ned over ovnsgruppene, og overskuddet (det som ikke fordampes) går ned i sentralt plassert renne under gulvet og i grunnen på sidene av denne renna.

Partikler som slippes til luft og som faller ned på tak- og asfalter overflater vaskes ut med regnvann og regnes som diffus avrenning. Denne avrenningen samles opp i dreneringssystemer og føres ut av bedriftsområdet. To mindre strømmer ledes til elvekanten og vil infiltrere i grunnen, mens hovedavløpet går i rør direkte til Moelva.

Bedriften har to gravde brønner som fungerer som grunnvannsreservoar og oppsamlingskummer for en vannstrøm fra dreneringssystemet ved den ene raffineringsdelen. Herfra pumpes vann tilbake til bedriften og brukes til pipevask. Vann fra raffineringsavdelingene brukes som kjølevann i ovnshuset. Bedriften har også et deponi ved Skorrobekken med mulig avrenning til bekken.

NIVA har, sammen med bedriften, kartlagt vannveiene for diffus avrenning. NIVA har gjennomført prøvetaking av vaskevann for piper i ovnshuset og en rekke andre vannstrømmer. Undersøkelser av Skorrobekken og Moelva har også inngått i prosjektet. Prøvene er analysert med hensyn på polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH), tungmetaller og flere støtteparametere. Hensikten har dels vært å dokumentere utslippene og beregne utslippsmengder, dels å karakterisere vannstrømmer mht kjemisk sammensetning. Målingene skulle også brukes som grunnlag for eventuelle forurensningsbegrensende tiltak. Asplan Viaks kartlegging av grunnvannskvalitet i 2015 er trukket inn her i forbindelse med tolkning av måledata.

Målingene viser at vannet fra vask av elektrostatfiltere inneholder betydelige mengder PAH. Et anslag basert på målingene tyder på at det kan ha utgjort noe over 100 kg PAH per år. En svært liten andel av dette er imidlertid løst, og våre data samt data fra grunnvannsundersøkelsene tyder på at svært lite PAH trenger ned i grunnvannet. Vaskevannet føres fra mai 2015 ned over ovnsgruppene.

Vannet i sentralrenna under ovnshuset var surt og inneholdt betydelige konsentrasjoner av tungmetaller og sulfat. Sulfatet kommer fra svovelsyren som brukes i raffineringsavdelingen, mens tungmetallene trolig løses ut fra diverse overflater som følge av at vannet er surt. Fordampning øker konsentrasjonene. Vannet drenerer (i rør og diffust) mot grunnvannsbrønnene, men her er det svært lave konsentrasjoner av tungmetaller og dermed liten påvirkning på Moelva fra denne kilden.

Diffus avrenning til Moelva kan imidlertid ha forholdsvis høye konsentrasjoner av PAH og tungmetaller, men kommer ut i vassdraget hovedsakelig i kraftige regnværsepisoder. Det episodiske forløpet gjør det uklart hvilken betydning slike utslipp har i resipienten. Passive prøvetakere i Moelva viser en klar konsentrasjonsøkning i PAH nedstrøms bedriften og at PAH-mønstret (basert på fordelingen av de 16 målte PAH-ene) er svært likt det som kjennetegner PAH fra bedriften. Middelkonsentrasjonene for noen komponenter viser at grenseverdier i vannforskriften sannsynligvis overskrides i perioder, og tiltak bør iverksettes for å redusere påvirkningen. Tilsvarende målinger i Skorrobekken ga ingen utslag som kan tilskrives påvirkning fra deponiet. Passive prøvetakere for metaller viste svært liten påvirkning i Moelva, men vi anbefaler å kvalitetssikre målingene med stikkprøver før endelige konklusjoner trekkes.

Summary

Title: PAH and heavy metals in effluents from Saint-Gobain Ceramic Materials AS, Lillesand

Year: 2015

Author: Atle Hindar and Christopher Harman

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: 978-82-577-6621-4

Saint-Gobain Ceramic Materials AS in Lillesand produces and refines SiC based on coke and quartz sand. Specific limits are set on suspended solids in the effluent from the refinery. This effluent runs into the municipal sewage treatment system, and is also monitored for heavy metals and pH.

Electrostatic filters have been installed in chimneys in the SiC production hall in order to retain particles and associated pollutants. These filters are washed on a daily basis in order to maintain their efficiency. Until May 2015 the wash water from central chimneys was collected in pipes and sent to a pit in the soil immediately outside of the hall. Wash water from the other chimneys is sent down on the ovens, and surplus water (not evaporated) runs to a central subfloor channel and to the ground on both sides of the channel.

Diffuse discharges from roof and asphalt surfaces are collected in drainage systems and led to the terrain outside the factory and to the River Moelva. Another water system consists of two dug wells and a pumping system which partly recirculates water from the production hall/drainage system and partly supplies the wash water system with groundwater. Cooling water for ovens is taken from the refinery, where sulphuric acid is added to the water, thus increasing the sulphate concentration significantly. The increase is also due to evaporation of a large part of the cooling water.

Together with the company, NIVA has mapped the diffuse discharges from the factory. NIVA has documented concentrations of PAHs, heavy metals and supporting parameters for these waters and also for the River Moelva and the stream Skorrobekken, which may receive runoff from a disposal site for scrapped oven parts and de-watered solid material from the chimney washing.

The results show significant amounts of PAHs in water from the chimney washing, estimated to a total discharge of more than 100 kg per year (this practice has now ceased). Only a small fraction of this is as dissolved PAH, however, and the influence on the ground water is correspondingly low. This was confirmed by Asplan Viak, who examined the groundwater close to the pit.

Concentrations of PAHs and heavy metals are relatively high in diffuse discharges to River Moelva. The discharge is concentrated in episodes however, and the biological effects in the river are uncertain. Results from passive samplers (SPMDs) collecting river PAHs over 2-3 week periods and examination of the PAH patterns, strongly indicate that concentrations of some of the prioritized PAHs may exceed limits set by the environmental authorities. Measures to reduce this impact should therefore be conducted.

Although concentrations of heavy metals were significant in several effluents, close to no signals from these effluents were identified by use of passive samplers for dissolved heavy metals (DGTs). We recommend that this result should be regarded as preliminary and controlled by point samples from the river.

1. Bakgrunn

Den direkte foranledningen til dette prosjektet var to forhold. Det ene var arbeidet med et tiltaksorientert overvåkingsprogram alle norske industribedrifter med utslippstillatelse fra Miljødirektoratet skulle utarbeide. Dette programmet skulle inneholde informasjon om bedriftenes utslipp, spesielt det som er omtalt og regulert i utslippstillatelsen. NIVA utarbeidet programmet for Saint-Gobain Ceramic Materials, og anbefalte i den sammenheng å beskrive forholdsvis detaljert også en del andre vannstrømmer og utslipp bedriften hadde.

Parallelt med dette arbeidet fikk bedriften pålegg fra Miljødirektoratet om dokumentasjon av stoffkonsentrasjoner i vaskevannet fra pipevasken og i grunnvannet omkring utslippsstedet. Dette vannet inneholder partikler fra elektrostatfilterne i pipene og ble ledet urensset til et utjevningsbasseng og deretter til en oppsamlingsgrop (vaskegrop) utenfor ovnshuset.

I tillegg til oppfølging av de direkte påleggene, har foreliggende prosjekt inkludert en kartlegging av diverse vannstrømmer og stoffinnhold i disse. Det omfatter spesielt det vaskevannet som ikke samles opp, men som er med å danne grunnvann under bedriften og vannstrømmer som stammer fra tak- og asfaltarealer på hele bedriftsområdet (diffus avrenning).

Programmets opprinnelige innhold er justert i takt med en bedre forståelse av vannstrømmene som dette prosjektet har resultert i, nye funn og de analysedata som er framkommet underveis. Deler av den tiltaksorienterte overvåkingen (Moelva og Skorrobekken) er inkludert.

2. Bedriftens produksjon og utslipp

Saint-Gobain Ceramic Materials i Lillesand (SG Lillesand) produserer råvaren silisiumkarbid (SiC) og raffinerte produkter basert på denne produksjonen. SiC produseres ved høy temperatur (2000-2500 °C) basert på kvartssand (som inneholder SiO₂) og koks (C). Bedriftsområdet kan ses på som todelt, med SiC-produksjon og lager for råvarer i ett område og raffinering i et annet, se *Figur 1*. Prosessavløpet, som etter rensing slippes til kommunalt avløpsanlegg, er kun fra raffineringdelen.

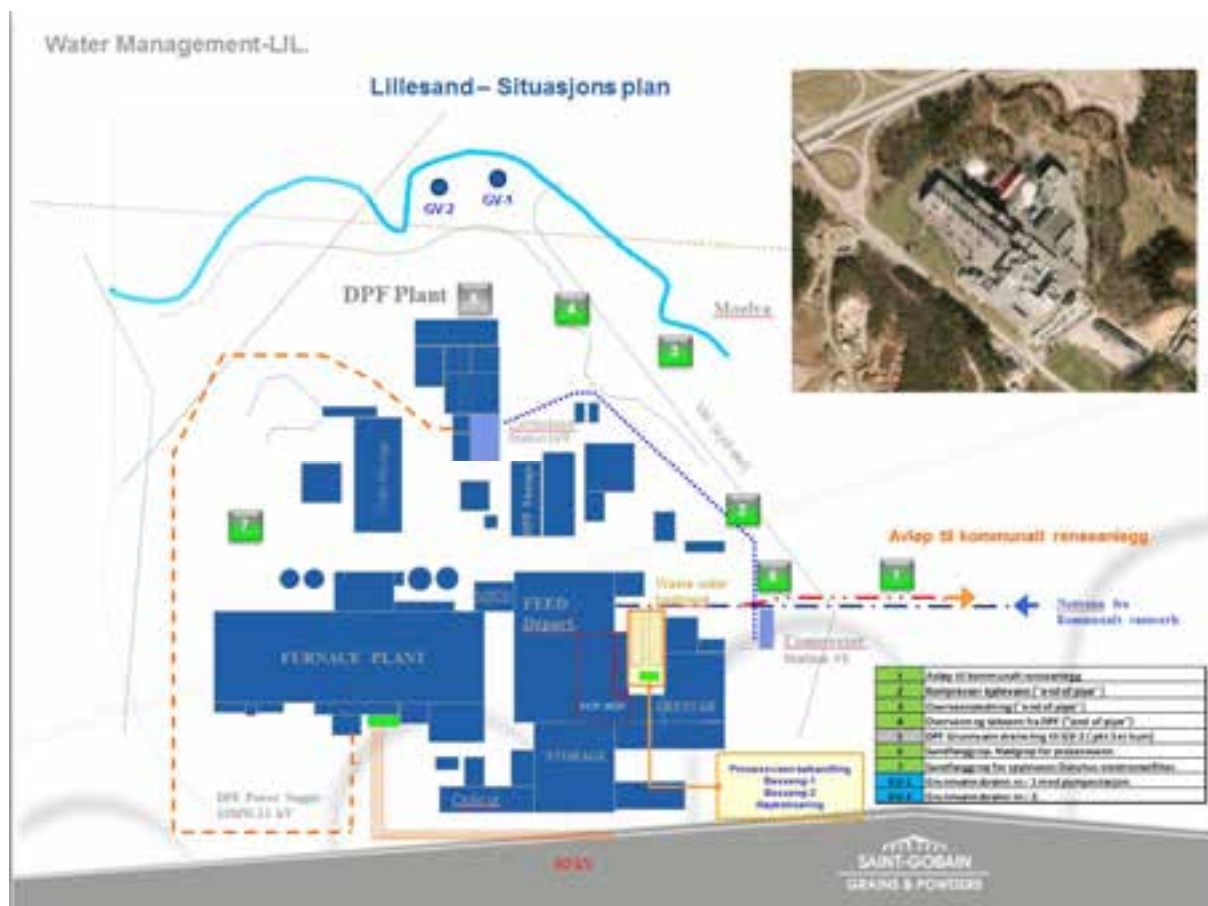
Siden etableringen av bedriften på 1960-tallet har det vært diverse endringer som er relevante for det ytre miljø, spesielt innsettingen av elektrostatfiltere i pipene i ovnshuset. Etableringen ga en vesentlig reduksjon av partikkelutslipp til luft. Vaskevannet for de sentralt plasserte pipene samles opp og ble inntil mai 2015 ledet til vaskegrop utenfor ovnshuset, mens vaskevannet for pipene langs begge sider av ovnshuset faller ned over ovnsgruppene. En viktig del av det foreliggende arbeidet var å dokumentere PAH-innholdet i det vaskevannet som samles opp, både partikulært og løst, og klarlegge hvor det øvrige vaskevannet tar veien og hva det inneholder.

2.1 Prosessavløpsvann

SG Lillesand har målinger av det prosessavløpsvannet som stammer fra raffinering av produkter og som slippes videre til det kommunale renseanlegget på Fossbekk. Her måles totalt suspendert tørrstoff (STS) og tungmetaller. Analyseverdier rapporteres og finnes på norskeutslipp.no.

Når det vaskes på filterpressene i Fines/Crystar og i FCP så føres det sure prosessvannet (pH 1,2-2,2) til første sedimentasjonsbasseng. Det er altså ingen bevisst surgjøring av hensyn til partikkelfjerning. Men basert på situasjonen ved verket på Eydehavn, antas forholdene for sedimentasjon å være gode ved disse

pH-verdiene. Avløpet pH-justeres deretter med lut til pH omkring 6-7 i basseng 2 og videre opp mot 7 (kommunens akseptgrense er pH 5,5-9) før det slippes til kommunalt avløp, se *Figur 1*.



Figur 1. Oversikt over bedriften med ovnshallen i nedre venstre del. Lager for råvarer (kvarvssand og koks) ligger i øvre venstre del. Raffinering og rensing av prosessvannet fra raffineringen foregår i nedre høyre del. Raffinering foregår også i bedriftens nyeste avdeling i øvre del (produksjon av DPF; Diesel Particulate Filter). Punktet 7 er vaskegropp, som fram til mai 2015 tok imot vaskevann for elektrostatfiltere i pipene. Pkt 3 og 4 er utslippspunkt for overflateavrenning. Pkt 3 er enden på et rørsystem som drenerer alt overvann med unntak av DPF-området fram til Moelva. Rørsystemet fram til pkt 4 drenerer DPF-området, og ligger i terrassekanten. Pkt 2 er utslippspunkt for kompressorkjølevann. Fra pkt 5 ledes grunnvann i rør fra DPF-drenering og ovnshusområdet til grunnvannsbrenneren GV-2. GV-1 er et pumpehus for grunnvann. Herfra pumpes vann opp til ovnshuset for pipevask. Vann fra raffinering+renseanlegg (nedre høyre del) brukes til kjøling i ovnshuset. Det er åpen forbindelse mellom GV-1 og GV-2, og det er åpen forbindelse fra GV-1 til Moelva. Moelva er vist med blå strek i øvre del.

2.2 Vaskevann for elektrostatfiltere

Bedriften vasker elektrostatfilterne i ovnshusets piper for å bedre filtrenes funksjon. Vaskingen ble innført etter at det viste seg at filtrene mistet sin renseseffekt forholdsvis raskt. Vaskevannet for de sentralt plasserte pipene, se *Figur 2*, ble inntil mai 2015 samlet opp og ført i rør ut av ovnshuset og til en samlegrop i bakken (vaskegropp) ved ovnshusets nordvestre hjørne (*Figur 1*). Vaskevannet for pipene langs den nordøstre og sørvestre del av ovnshuset faller ned over ovnsgruppen.

I dette prosjektet var det viktig med en nøyaktig klarlegging av ovnsplassering, piper og vaskeprosedyrer i ovnshallen. Ovnshuset inneholder to rekker med ovner, 16 mot sørvestre vegg (nedre del i *Figur 1*) og 14

langs den nordøstre vegg. Fire ovner på nordøstre vegg er dobbel størrelse, så 10 «vanlige» og 4 doble her er en bedre beskrivelse, se *Figur 2*.

I ovnshallen er det tre rekker med piper (*Figur 2*). I midten er det 12 piper som hver er delt i 2 kamre (24 kamre). Hver av de 12 pipene blir spylt med 2000 liter vann hvert døgn, dvs. 24.000 liter/døgn. Dette vannet ble inntil mai 2015 ledet ut i et mindre utjevningsbasseng og deretter til vaskegropa. Mot nordøst er det 8 piper som hver blir spylt med 1000 liter vann per døgn. Dette vannet slippes ned over ovnsgruppene, og det antas at mesteparten fordamper. Det som ikke fordamper siger ned gjennom gulvet og grunnen og kan påvirke grunnvannet under ovnshuset. Noe av dette vaskevannet samles opp i en sentralt plassert renne under ovnsgulvet. Mot sørvest er det også 8 piper, og 6 av dem spyles hvert døgn med 1000 liter vann. De siste to pipene spyles ikke daglig, slik at en unngår at vannet renner inn på ovnshusverkstedet, men de rengjøres to ganger i året. Vannmengden for disse to pipene er vanskelig å anslå fordi dette gjøres med brannslange og manuell spyling.

Pipene på sidene er egentlig 4 piper på hver side delt i 2 kamre med totalt 2000 liter spylevann i hver pipe. Men siden det er fysisk avstand mellom hvert kammer, så velger vi å forholde oss til 8 enkeltstående piper på hver side.

Alle pipene spyles også manuelt med brannslange to ganger pr. år. Det er fordi ordinær vask over tid ikke er tilstrekkelig for å opprettholde renseseffekten. Den manuelle vaskingen er betydelig grundigere, men vannmengden som brukes er vanskelig å fastslå. All automatisk spyling stanses i ferietiden (fra 3 til 5 uker).

Vann som inntil mai 2015 ble samlet opp og ledet til utjevningsbassenget blir altså 24.000 liter/døgn, totalt ca. 8000 m³/år, mens vann som i samme tidsperiode ble sluppet ned i ovnshallen blir 14.000 liter/døgn, totalt 4700 m³/år. Total spylevannsmengde for automatisk spyling blir derfor 38.000 liter/døgn, totalt 12700 m³/år.

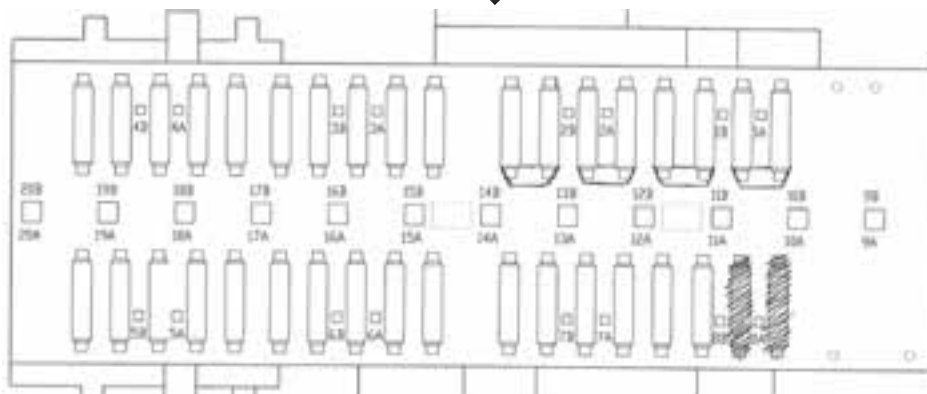
I tillegg til dette vaskevannet brukes det 70000 m³/år til kjøling av ovner og rør. Dette vannet tas fra sedimentasjonsbasseng-2 og to tanker på 10 og 90 m³ inne i raffineringsavdelingen. Vaske- og kjølevann fra ovnshuset går ikke tilbake til raffineringsavdelingen og da heller ikke til renseanlegget og videre til det kommunale renseanlegget Fossbekk. Andelen som fordamper er ikke kjent.

2.3 Overflateavrenning

Bedriften har utslipp til luft som faller ned over takflater og faste flater inne på bedriftsområdet. Det foregår også transport av råvarer fra kokslager og sandlager, som vil dra med seg materiale ut på åpent område. Takvann og vann fra faste flater samles opp via kummer og rørsystemer under bakken og ledes til tre utslippspunkt i ytterkanten av bedriftsområdet i østre del mot Moelva, se *Figur 1*. Fra området omkring DPF-bygget går det to rør som ender midtveis nede i terrassekanten. Vannet samles opp mot grusveien utenfor bedriftsområdet og går deretter ned i grunnen og ut mot Moelva. Fra øvrig område, blant annet hele ovnshusarealet, går det et rørsystem via sentralt plassert kum og direkte til Moelva. Prøver fra alle disse utslippspunktene er med i foreliggende undersøkelse.

2.4 Kompressorkjølevann

Avrenning av kompressorkjølevann ledes langs grusveien i øst og deretter i 90° mot høyre under veien og direkte til Moelva. Trolig er det koplet på hovedavløpet nevnt over, men det er ledningsbrudd langs veien, så mye av vannet forsvinner trolig i grunnen. Dette vannet var forholdsvis varmt, trolig om lag 30 °C, men var klart ved prøvetaking den 15.4. Det ble antatt at prøvetaking av dette vannet ville kunne dokumentere at det ikke inneholdt farlige stoffer. Effekten av vannets temperatur på Moelva bør imidlertid dokumenteres.



Figur 2. Ovnshuset med piper (kvadrater i skissen med nr 9-20 er sentralt plassert og to rekker med nr. 1-8 er plassert på sidene) og ovner (sylinderformede). Den sentralt plasserte renna i betong (ikke inntegnet) går under gulvnivået under sentralpipene.

2.5 Vann under ovnshus

Under kontrollrommet på siden av ovnshuset står det grunnvann. Det må ved behov pumpes vekk for ikke å stå opp i kontrollrommet, og går da videre til kommunens kloakkanlegg. Ved prøvetaking den 15.4 var dette vannet helt klart. Den 2.6. var det ikke vann i dette området fordi grunnvannsnivået var for lavt. Det står også tidvis vann i den sentralt plasserte renna under ovnshuset. Dette er grunnvann som påvirkes av den delen av vaskevannet som ikke samles opp eller fordampes inne i ovnshuset. Pumperutinene og vannets temperatur (ca. 10-15 °C den 2.6.) indikerer at vannstanden i denne renna styres av endringer i grunnvannstanden. Det antas at noe av dette vannet drenerer mot DPF-bygget, samles opp der og ledes til GV-2. Men vannet i GV-2 er langt varmere, og er målt til omkring 40 °C. Noe av vannet fra den delen av

ovnshuset som har drenering ved siden av renna vil trolig også sige mot DPF-bygget, mens en andel også vil sige lenger ned i grunnen og bli med en antatt grunnvannsstrøm i samme retning, men uten å samles opp i kum ved DPF-bygget. Prøvetaking av vannet i renna den 15.4. og 2.6. var et ledd i arbeidet med å kartlegge hva som skjer med det vaskevannet som ikke samles opp. Vannet var gulaktig ved begge anledninger og liknet av utseende på det vannet som den 5.5 ble prøvetatt i GV-2.

2.6 Deponiet Skorrobekken

Bedriften har tillatelse til å plassere inntil 1000 tonn ovnsvanger og annet ikke-farlig avfall på deponiet Skorrobekken 2. Deponiområdet ble befart 10.2.2015 av NIVA og Asplan Viak sammen med bedriften. Deponiet er flatt og ser ut til å ligge tørt i terrenget, med en grøft som avskjærer deponiet fra området omkring. Ovnsvanger tippes imidlertid ned i denne grøfta, som er i ferd med å fylles igjen. PAH-holdig tørrstoff fra rens av elektrostatfiltrene ble kjørt til deponiet en gang i året fram til 2015. Dette er tørrstoff fra både vaskegrop og utjevningsbasseng. Denne massen legges oppå deponiet og blir eksponert for nedbør og dermed utvasking. Ved befaringen så det ut til å ligge en forholdsvis stor haug av dette materialet i vestre del av deponiet. Det vises til bedriftens tiltaksorienterte overvåkingsprogram for data om deponiarealer og nedbørfeltarealer.

3. Målepunkter og måleprogram

Når det står PAH i dette programmet, menes det PAH₁₆EPA. Metaller vil si en pakke bestående av Pb, Cd, Hg og Ni (som brukes for klassifisering av kjemisk tilstand i resipienter etter vannforskriften), samt Cu, Cr, As og Zn, som også måles i bedriftens avløp.

Vaskevann for elektrostatfiltre til vaskegrop

Det ble samlet inn prøver den 10.2.2015 for analyse av det vaskevannet som ble samlet opp og ført til vaskegrop. Det vises til notat av 19.2.2015. Det går fram av denne enkle forundersøkelsen at PAH-nivået i vaskevannet var høyt; 31 mg/L basert på en blandprøve av vaskevannet for pipe nr. 18 og 12 mg/L i utløpet av utjevningsbassenget. Basert på et vannforbruk på 24 m³/døgn for de sentralt plasserte pipene, ble det anslått et årlig utslipp fra disse pipene på 100-250 kg PAH. Det var imidlertid behov for en bedre dokumentasjon, slik at variasjon og årlige utslipp kunne beregnes mer presist.

Det var også viktig å dokumentere konsentrasjonen av PAH i vannfasen, i og med at vannet renner ned i grunnen og kan påvirke grunnvannet. Det ble også anbefalt å måle et utvalg metaller for å undersøke om det er andre stoffer i dette vaskevannet som bedriften bør kjenne til.

Prøveuttak

Prøveuttak i avløpsrør på utsiden av ovnshuset (*Figur 3*) ble gjennomført 25.3.2015.

Variasjonen i vannstrøm og konsentrasjon av PAH og metaller i vaskevannet ble dokumentert ved å ta ut prøver i løpet av vaskeprosedyrene for elektrostatfiltre i tre tilfeldig valgte piper. Vi tok utgangspunkt i at vaskeprosedyren for hver pipe gjennomføres en gang per døgn og fører vaskevann til utjevningsbassenget i løpet av 20 minutter. Følgende piper ble vasket; for test: pipe 9, oppstart 10.40; første pipe (pipe 1) var pipe nr. 11, oppstart 11.10; Pipe 2 var pipe nr. 15, oppstart 12.25; Pipe 3 var pipe nr. 18, oppstart 13.00. De tre pipene er fordelt langs hele den sentrale piperekka.

Under prøvetakingen var det for kraftig vannstrøm til at vannstrømmen kunne måles slik planen var. For nærmere kvantifisering av mengder stoff per vask ble det derfor innhentet informasjon om vannbruk i kontrollrommet, og vi noterte tida med forholdsvis lik vannstrøm fram til markant avtak.

Det tok noen minutter fra igangsetting til oppstart vask fordi filtrene måtte vendes, iflg internprosedyre. Det vil si at vannstrømmen ut av prøvetakingsrøret ute kom ca. 4-5 min etter igangsetting i

kontrollrommet. Det skulle vise seg at vasken ble gjennomført i løpet av kortere tid enn antatt, hhv. 7-9, 9 og 13 minutter. Loggen i ovnshuset bekreftet dette. Det ble registrert et vannforbruk på hhv. 2001, 2002 og 2001 liter vann.

Siden vi ikke kjente variasjonen i PAH, ble det tatt prøver hvert minutt, første ved tid 0. Det ble laget blandprøver i et 10 liters blandekar av disse slik at det forelå fire blandprøver til analyse for hver vask basert på hhv. 4, 3 og 5 enkeltprøver for Pipe 1, 2 og 3.



Figur 3. Rør for utslipp av vaskevann til utjevningsbassenget. Utløpet fra bassenget (høyre bilde) er et overløp i høyre hjørne i nærmeste bildekant.

Fra alle blandprøvene ble det tatt ut:

- en prøve for analyse av suspendert tørrstoff (STS), totalt organisk karbon (TOC) og metaller (Eurofins)
- en prøve for PAH₁₆ EPA (Eurofins) og
- en prøve (pipe 1 og 2) for analyse av PAH, STS, TOC og metaller i vannfasen (Eurofins).
Prøvene ble filtrert på laboratoriet gjennom et 0,45 mm GFC-filter, og det ble målt på filtratet (det filtrerte vannet). Det ble i tillegg målt stoffinnhold på de partiklene som ble samlet på filteret.

For å få tatt representative prøver var det tett samarbeid med personalet i kontrollrommet, der pipevasken igangsettes. Kriterier for pipevalg var avtalt på forhånd: Det skulle ikke være knyttet spesielle forhold til de pipene som skulle vaskes som del av prosjektet. De pipene som skulle være med skulle vaskes på omtrent samme tidspunkt dagen før og på prøvetakingsdagen, slik at det var ca. ett døgn mellom hver vask. Det er dette som er vaskerutinen.

Fra igangsetting og gjennom hele prøveuttaket ble beskjed om igangsetting av vask gitt av NIVA. På den måten ble det sikret at oppsettet for prøveuttak var klart idet vaskingen ble satt i gang.

Øvrig vaskevann for elektrostatfiltere og ovnskjølevann

Vaskevannet for de øvrige pipene (14 m³/døgn) slippes passivt ned over ovnsgruppene. Det antas at mesteparten av vannet fordampes, mens partiklene i vannet blir igjen inne i ovnshuset. Partikler i ovnshuset samles opp og sendes inn i produksjonen igjen. Ovnene kjøles med vann fra raffineringsdelen og sedimentasjonsbasseng, i alt 70.000 m³/år. Det skulle bli drøyt 200 m³/døgn, dvs. en langt større vannmengde enn vaskevannet. Kjølevannet vil i stor grad også fordampe og vil ha mindre kontakt med produkt og støv enn vaskevannet. Men det er ikke til å unngå at også dette vannet kan være preget av produkt og støv i ovnshallen, særlig hvis det blir liggende i dammer på ovnsgulvet uten å fordampe.

I den langsgående, sentralt plassert betongrenna under gulvnivået i ovnshuset samles det opp ufordampert vann fra den sentrale delen av ovnshuset. Øvrig ufordampert vann kan sige ned i grunnen. Vannet i denne renna er trolig hovedsakelig grunnvann som tidvis blir pumpet over i hoved-overvannsnett som går til Moelva. Årsaken til at det pumpes ut er faren for at det skal bli stående for høyt oppunder ovnsgulvet. Sammensetningen av dette vannet kan være representativt for grunnvannet under ovnshuset, og ble hentet i bølge av bedriftens folk den 15.4.2015 og 2.6.2015. Fargen på vannet var da svakt gulaktig. NIVA overtok vannet umiddelbart etter prøvetaking og sendte vannet til analyse. Samtidig ble det tatt prøve av tilsynelatende upåvirket grunnvann under kontrollrommet utenfor ovnshuset. Også dette vannet pumpes tidvis vekk, men over til kommunalt avløpsnett.

Prosessavløpsvann

Vaskevannet fra elektrostatfilterne inneholdt høye konsentrasjoner av PAH den 10.2.2015, men det var ikke grunn til å tro at tilsvarende PAH-holdige partikler fantes i prosessavløpsvannet. Som nevnt over tas det vann fra raffineringsdelen av bedriften til kjøling i ovnshuset, mens det ikke tas vann fra ovnshuset og tilbake til renseanlegg og avløp til kommunalt anlegg. Dette framkommer av tegninger over ledningsnett i raffineringsdelen, og ble bekreftet av to ansatte med ansvar for renseanlegget. Prosessavløpsvannets utseende (lys slamfarge) den 15.4. bar heller ikke preg av påvirkning fra ovnshuset. Prøver av prosessvannet (fra ukeblandprøven) for analyse av PAH og metaller ble likevel tatt den 15.4.2015. Dette ble gjort på samme sted som bedriften selv tar prøver for rapportering av suspendert tørrstoff og metaller til norskeutslipp.no.

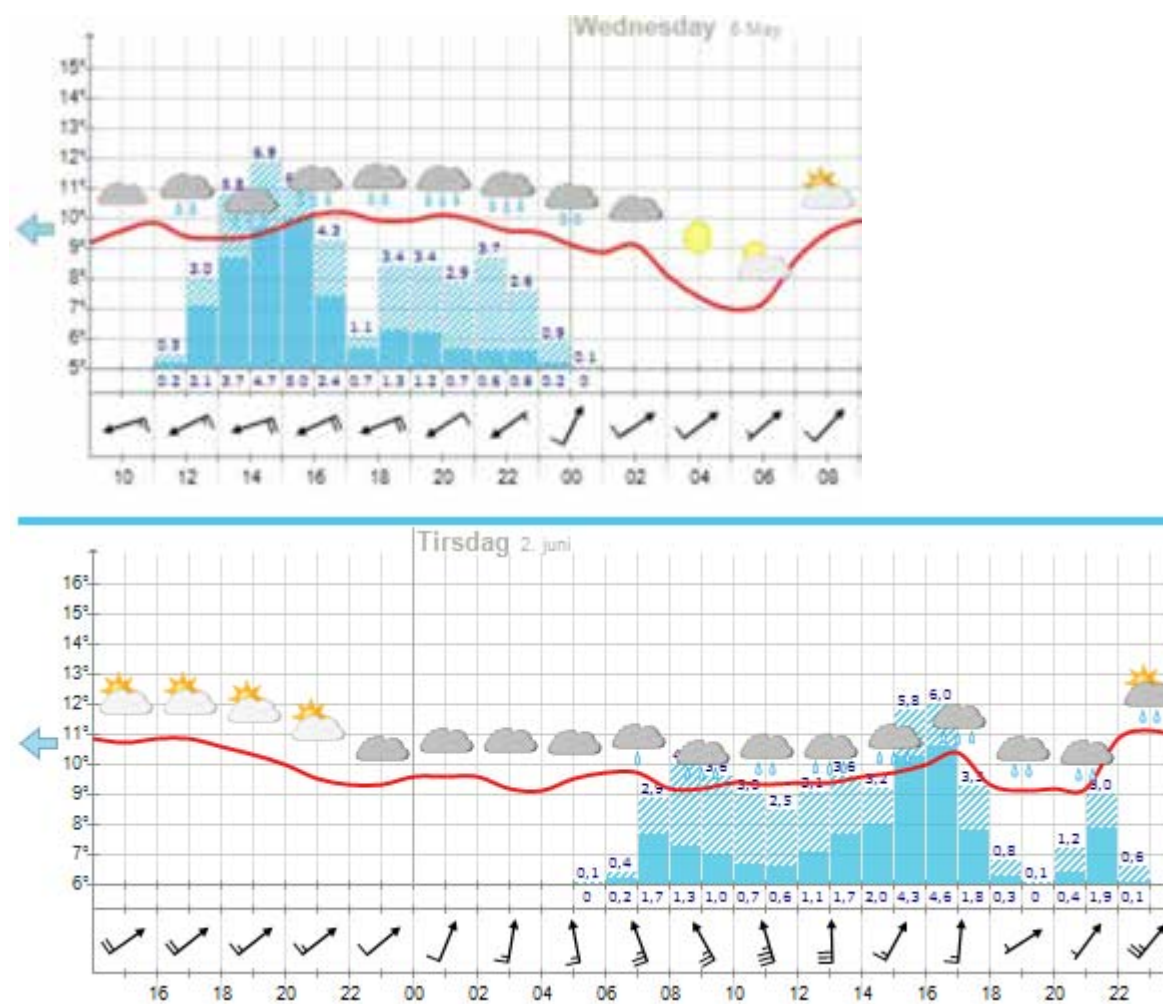
Overflateavrenning på industriområdet

Ved befaring i svakt regnvær den 15.4.2015 kl. 11.00 ble to rør ved pkt 4 i *Figur 1* inspisert. Det var mest vann i det øverste av disse rørene (SG-Ø) og minst i det nederste (SG-N). Det øverste inneholdt mørke partikler, mens det andre virket klart. Ved ny befaring tre timer seinere var vannstrømmen nærmest opphørt fordi det hadde sluttet å regne. I skråningen og på flata nedstrøms utslippspunktene mot grusvei var det slam av mørke partikler. Det forelå ingen analyseresultater av disse avløpene og det var ingen

rutiner for oppsamling av slammet. Dette vannet er drenering fra DPF-byggets tak og området omkring bygget.

Prøvetaking under ekstremt kraftig regnvær ble gjennomført den 5.5.2015. Prøvetakingen av SG-Ø, SG-N startet 12.45, dvs. i første del av nedbørepisoden (Figur 4). Neste prøvetaking her (kun SG-Ø) var 15.00, og siste prøve i SG-Ø tatt 16.30. Vannet i SG-Ø var tydelig turbid og koks-farget ved de to første prøvetakingene, men ikke ved siste, mens vannet i SG-N var klart hele tiden. Det kom fram at hovedavløpet fra bedriftsområdet, blant annet fra ovnshustak og det andre raffiningsområdet, gikk via sentralt plassert kum (SG-H) og i rør direkte til Moelva. Prøvetaking i SG-H ble gjort 14.30 og deretter 16.20. Det ble tatt prøve i grunnvannsbrønnen GV-2 14.45. Her var vannet forholdsvis varmt, trolig 35-40 °C.

Ved disse prøvetakingene ble vannstrømmen fra DPF-bygget anslått til 10 L/s i øvre rør og 5 L/s i nedre rør. Vannstrømmen i hovedavløpet (koks-farget av partikler) var trolig 50-100 L/s. Ved inspeksjon i Moelva 14.50 viste det seg at det var synlig forskjell på denne vannstrømmen og vannet i Moelva, som på det tidspunktet var slampreget blant annet pga avrenning fra pukkverket til Lillesand Pukk på den andre siden av Moelva. Ved prøvetakingen den 2.6.2015 ble prøve tatt i SG-H kl. 07.45, og i SG-Ø og SG-N 07.50, dvs. tidlig i nedbørepisoden (Figur 4). Vannstrømmene ved alle steder var svært frisk, men noe mindre enn den 5.5.



Figur 4. Varslede (ikke målte) nedbørepisoder i Lillesand ved prøvetakinger den 5.5.2015 og 2.6.2015. Data fra yr.no.

Kompressorkjølevann

Ved befaring den 15.4. gikk det kompressorkjølevann fra pkt 2 i *Figur 1*, først i rør, siden i åpent avløp, som så ble fanget opp i kum. Ved pkt 3 så det ut til at kompressorvannet kom ut i kum og deretter direkte ut i rør til elva. Prøvetaking var direkte i røråpningen ved bruddstedet.

Moelva og Skorrobekken

I følge bedriftens godkjente tiltaksprogram i hht. vannforskriften skulle det gjennomføres prøvetaking av PAH og metaller på fire stasjoner i Moelva, hvorav en referansestasjon (St. 2), og en i Skorrobekken (St.1) i 2015 (*Figur 5* og *Figur 6*). Resultatene fra denne undersøkelsen er inkludert i foreliggende rapport.

To bekkesig, se *Figur 6*, kunne være aktuelle for prøvetaking i Skorrobekken. Det ene (sig nr.1) kommer fra terrenget i sørvestre del, men tangerer bare deponiet, og vil neppe gi et representativt bilde av avrenningen fra deponiet. Det andre (sig nr. 2) er en gravd grøft i nordøstre ende av deponiet. Den går fra deponiet, nordøstover og ut i Skorrobekken, men er trolig tørr i store deler av året. Prøvetakingsstasjon for sedimenter og passive prøvetakere ble derfor lagt i selve bekken (blått punkt i *Figur 6*). Prøvetakingsstedet ble flyttet hit fra opprinnelig fastsatt sted i nedre del etter nye befaringer.

Passive prøvetakere for PAH (SPMD; passiv prøvetaker basert på semipermeable membraner for opptak av organiske forbindelser) og metaller (DGT; passiv prøvetaker basert på diffuse gradienter i tynnfilm for opptak av løste metaller) ble satt ut første gang i perioden 29.5-21.6.2015, mens neste utsetting var i perioden 21.6.-16.7.2015. Det ble benyttet tre replikater på hvert prøvetakingssted. Bruk av disse passive prøvetakerne ble valgt fordi de gir en meget lav deteksjonsgrense og en gjennomsnittskonsentrasjon over forholdsvis lang tid. Episodiske forhold kan derfor inngå. De akkumulerer bare den frie (løste) og biotilgjengelige stoff-fraksjonen, er godt beskrevet og hyppig brukt for både PAH og metaller.

Alle prøvetakerne var intakte ved opptak. Vi valgte å sende alle tre replikater fra første prøvetakingsrunde og ett replikat fra andre runde til analyse. Avtalen med bedriften var at de to siste replikatene fra andre runde og den tredje prøvetakingen ble satt på vent til resultatene av analysene forelå. Prøver av elvededimenter for PAH-analyse ble også satt på vent.

SPMD-prøver ble analysert på NIVAs laboratorium i Oslo, mens DGT-prøver ble sendt til akkreditert analyse hos E&H Services i Tsjekkia. Analytiske metoder og metoder for opparbeiding er beskrevet av Schaanning et al. (2011), og er basert på GC-MS og ICP-MS metoder for hhv. SPMD, og DGT.



Figur 6. Skorrobekken-deponiet med sigevann i sørvestre og nordøstre del. Punktet markerer prøvetakingspunkt for passiv-prøvetakere.

4. Resultater

4.1 Vaskevann for ovnshuspiper

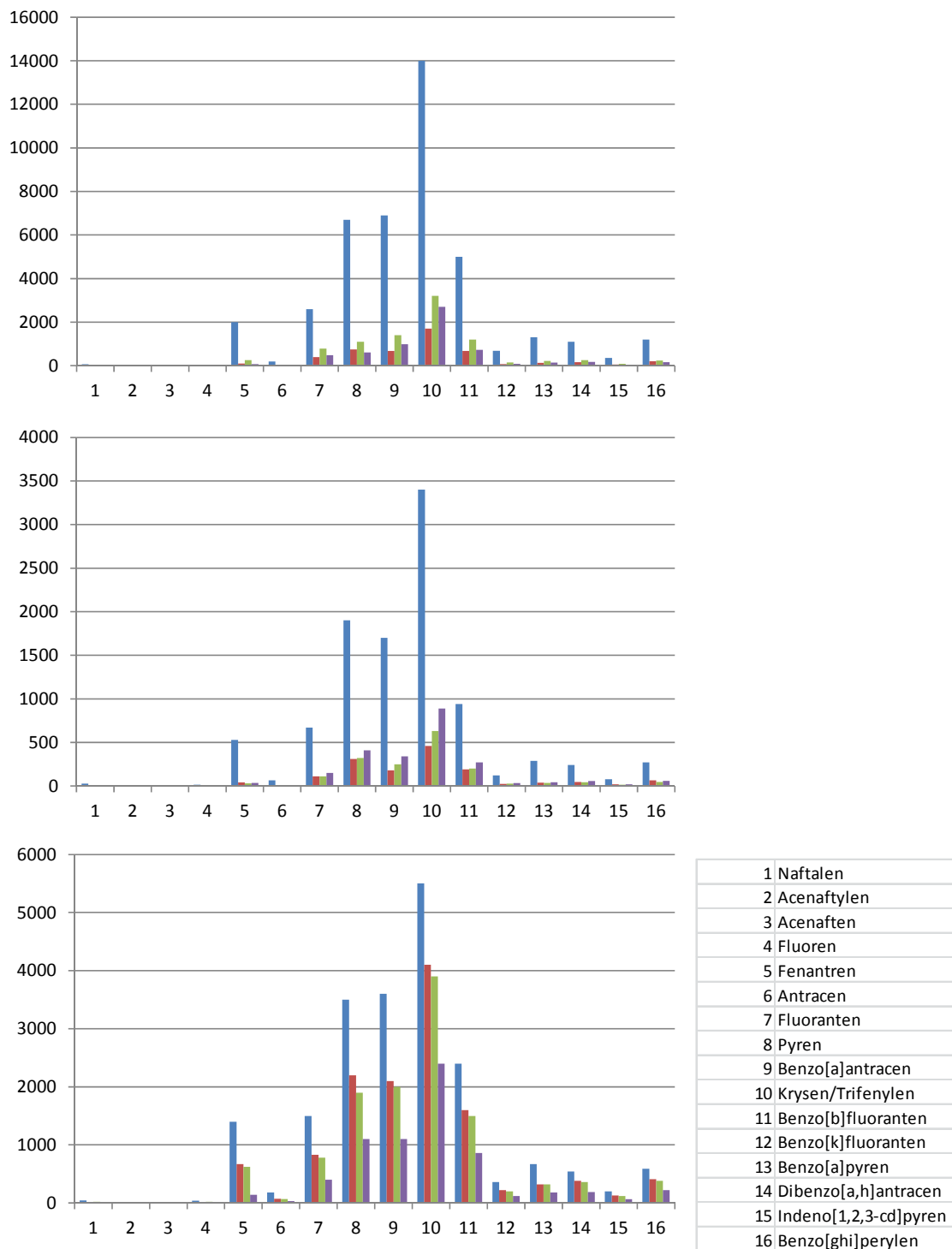
Resultatene fra undersøkelsen av totalkonsentrasjoner i vaskevannet er gitt i *Tabell 1*. Vannet inneholdt betydelige konsentrasjoner av metaller, spesielt Zn og Ni, men også av Pb, Cu, Cr og As. Konsentrasjonene var høyest i blandprøvene av de første prøveuttakene.

Det var nær 10 mg/L Zn i første blandprøve fra vask av pipe nr. 1, men betydelig mindre i de etterfølgende og i vannet fra vasken av de to andre pipene. I denne blandprøven var det også høyest konsentrasjon av de andre metallene.

Det var betydelige konsentrasjoner av PAH i vaskevannet (*Tabell 1, Figur 7*), spesielt de noe tyngre komponentene pyren, benzo(a)antracen, krysen/trifenylen og benzo(b)fluoranten. Også for PAH var det klart høyest konsentrasjon i blandprøvene av de første prøveuttakene.

Tabell 1. Metaller, PAH, total organiske karbon og totalt tørrstoff i blandprøver av vaskevann fra tre piper (P1-P3). Prøve nr. 1-4 fra hver pipevask er blandprøver av 4, 3 og 5 fortløpende prøveuttak fra hhv. pipe 1, 2 og 3, slik at f.eks. P1-1 er blandprøven av de fire første prøvene ved vask av pipe nr. 1. PAH'ene er ordnet etter molekylvekt, med de letteste øverst i tabellen.

	P1-1	P1-2	P1-3	P1-4	P2-1	P2-2	P2-3	P2-4	P3-1	P3-2	P3-3	P3-4	
As	μg/l	260	48	90	50	45	7,6	7,2	9,9	85	39	38	25
Pb	μg/l	2400	400	550	320	300	42	39	61	510	250	220	130
Cd	μg/l	15	2,5	4,0	2,1	2,3	0,24	0,18	0,27	3,9	1,3	1,4	1,3
Cu	μg/l	940	240	460	150	500	57	41	54	520	220	190	85
Cr	μg/l	580	200	480	330	480	140	170	430	970	440	490	380
Hg	μg/l	0,37	0,084	0,078	0,049	0,15	0,034	0,031	0,052	0,299	0,144	0,131	0,069
Ni	μg/l	6500	1700	2400	1600	1900	240	230	520	1700	660	710	670
Zn	μg/l	9900	2200	2900	1600	2300	320	290	400	2900	1200	1100	980
Naftalen	μg/l	65	7,6	15	8,3	27	2,4	2,7	3,8	43	15	22	12
Acenaftylen	μg/l	0,85	0,13	0,20	0,11	0,55	0,058	0,056	0,076	0,92	0,28	0,31	0,17
Acenaften	μg/l	1,7	0,29	0,44	0,27	0,68	0,093	0,091	0,13	1,6	0,52	0,78	0,40
Fluoren	μg/l	47	3,1	9,6	5,2	15	1	1,8	2,3	39	13	20	6,9
Fenantren	μg/l	2000	95	260	74	530	41	29	35	1400	670	620	140
Antracen	μg/l	200	18	38	14	64	8,1	5,6	6,9	180	74	71	31
Fluoranten	μg/l	2600	400	780	480	670	110	110	150	1500	830	780	400
Pyren	μg/l	6700	750	1100	610	1900	310	320	410	3500	2200	1900	1100
Benzo[a]antracen	μg/l	6900	680	1400	980	1700	180	250	340	3600	2100	2000	1100
Krysen/Trifenylen	μg/l	14000	1700	3200	2700	3400	460	630	890	5500	4100	3900	2400
Benzo[b]fluoranten	μg/l	5000	670	1200	730	940	190	200	270	2400	1600	1500	860
Benzo[k]fluoranten	μg/l	690	75	150	88	120	24	26	33	360	220	200	120
Benzo[a]pyren	μg/l	1300	130	220	140	290	38	34	43	670	320	320	180
Dibenzo[a,h]antracen	μg/l	1100	160	260	170	240	47	43	58	540	380	360	190
Indeno[1,2,3-cd]pyren	μg/l	350	59	83	50	78	19	15	18	200	130	120	66
Benzo[ghi]perylen	μg/l	1200	210	240	160	270	65	46	60	590	410	380	220
Total organiske karbon	mg/l	42	28	33	35	32	17	16	19	40	29	32	30
Total tørrstoff	mg/l	53000	8700	10000	6900	11000	3400	3500	3900	13000	6200	5900	4600



Figur 7. Fordelingen av PAH'er i vaskevann fra pipe 1-3 (1 øverst og 3 nederst). Resultater for blandprøven av de første prøveuttakene er kolonnene til venstre, og deretter uttak 2, 3 og 4. PAH'ene er ordnet etter molekylvekt ihht. tabellen. Alle tall i $\mu\text{g/L}$.

Basert på konsentrasjoner i blandprøvene og den andelen av de totale vaskevannmengdene de enkelte blandprøvene representerte har vi beregnet totale mengder av metaller og PAH'er som ble sluppet ut med hver vask. Disse mengdene framkommer som SUM-P1, SUM-P2 og SUM-P3 i *Tabell 2*. Middelverdiene av disse er deretter brukt som utgangspunkt for å estimere totalt utslipp per år. Som det framkommer av tabellen, er det stor variasjon mellom de tre pipevaskene, med relativt standardavvik på 40-110 %, størst for metaller.

De totale utslippene per år fra pipevaskene er estimert til mellom 1 g og 22 kg for metallene, minst for Hg og størst for Zn. For total PAH er utslippet estimert til 118 kg/år, hvorav om lag 70 % utgjøres av pyren, benzo(a)antracen, krysen/trifenylen og benzo(b)fluoranten, mens 3,2 kg er benzo(a)pyren.

PAH utgjør halvparten av det organiske karbonet (TOC) som er målt og en promille av det suspenderte materialet (SS).

Tabell 2. Beregnede mengder av metaller, PAH'er, total organiske karbon (TOC) og suspendert stoff (SS) i vaskevannet fra hver pipe (de tre kolonnene til venstre) med middelverdi og relativt standardavvik. Benevnningen er mg, g eller kg avhengig av mengde. Ved å multiplisere middelverdiene med antall piper som vaskes (12 sentralt plasserte) og antall vaskedøgn i året (330) framkommer et estimat for årlig utslipp.

	SUM-P1	SUM-2	SUM-P3	Mean	Rel stdev		
						%	Utslipp/år
As	0,295	0,040	0,104	0,146	g	91	0,6 kg
Pb	2,646	0,253	0,629	1,176	g	109	4,7 kg
Cd	0,017	0,002	0,004	0,008	g	105	29,9 g
Cu	1,134	0,396	0,593	0,708	g	54	2,8 kg
Cr	0,782	0,534	1,233	0,850	g	42	3,4 kg
Hg	0,428	0,143	0,368	0,313	mg	48	1,2 g
Ni	7,864	1,580	1,999	3,814	g	92	15,1 kg
Zn	11,492	1,933	3,369	5,598	g	92	22,2 kg
Naftalen	0,069	0,021	0,052	0,047	g	51	0,2 kg
Acenaftylen	0,926	0,441	0,966	0,778	mg	38	3,1 g
Acenaften	1,888	0,574	1,864	1,442	mg	52	5,7 g
Fluoren	0,047	0,012	0,046	0,035	g	57	0,1 kg
Fenantren	1,954	0,397	1,704	1,352	g	62	5,4 kg
Antracen	0,205	0,051	0,207	0,155	g	58	0,6 kg
Fluoranten	2,861	0,592	1,995	1,816	g	63	7,2 kg
Pyren	6,991	1,682	4,889	4,521	g	59	17,9 kg
Benzo[a]antracen	7,164	1,416	4,952	4,511	g	64	17,9 kg
Krysen/Trifenylen	14,916	2,990	8,732	8,880	g	67	35,2 kg
Benzo[b]fluoranten	5,371	0,886	3,545	3,267	g	69	12,9 kg
Benzo[k]fluoranten	0,723	0,113	0,503	0,446	g	69	1,8 kg
Benzo[a]pyren	1,344	0,240	0,842	0,809	g	68	3,2 kg
Dibenzo[a,h]antracen	1,194	0,220	0,824	0,746	g	66	3,0 kg
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,387	0,074	0,290	0,250	g	64	1,0 kg
Benzo[ghi]perylen	1,329	0,253	0,890	0,824	g	66	3,3 kg
SUM PAH16EPA	47,368	9,963	32,301	29,878	g	63	118,3 kg
TOC	69,840	43,470	66,608	59,973	g	24	237,5 kg
SS	58,116	11,931	16,250	28,766	kg	89	113,9 tonn

Tabell 3. Totale og løste konsentrasjoner av metaller og PAH i blandprøver fra pipe 1 (P1-1, P1-3 og P1-4) og pipe 2 (P2-1, P2-3 og P2-4). PAH'er er her ordnet alfabetisk. Alle data i µg/L.

	Tot P1-1	Løst P1-1	Tot P1-3	Løst P1-3	Tot P1-4	Løst P1-4	Tot P2-1	Løst P2-1	Tot P2-3	Løst P2-3	Tot P2-4	Løst P2-4
As	260	26	90	6,7	50	5,1	45	5	7,2	2,4	9,9	1,5
Pb	2400	0,58	550	2,1	320	4,1	300	0,77	39	2,5	61	1,1
Cd	15	0,033	4,0	0,056	2,1	0,3	2,3	0,17	0,18	0,081	0,27	0,12
Cu	940	<0,25	460	<0,25	150	<0,25	500	0,4	41	1,8	54	1,9
Cr	580	7,8	480	10	330	19	480	12	170	29	430	22
Hg	0,37	<0,002	0,078	0,006	0,049	<0,002	0,15	<0,002	0,031	<0,002	0,052	<0,002
Ni	6500	860	2400	650	1600	910	1900	540	230	130	520	340
Zn	9900	730	2900	480	1600	760	2300	580	290	69	400	130
Acenaften	1,7	0,12	0,44	0,057	0,27	0,051	0,68	0,11	0,091	<0,010	0,13	0,04
Acenaftylen	0,85	0,071	0,20	0,016	0,11	0,017	0,55	0,065	0,056	0,12	0,076	0,016
Antracen	200	<1,2	38	<0,090	14	<0,070	64	<0,30	5,6	0,021	6,9	<0,040
Benzo[a]antracen	6900	0,071	1400	0,28	980	0,26	1700	0,22	250	0,11	340	0,23
Benzo[a]pyren	1300	0,031	220	0,1	140	0,099	290	0,065	34	0,19	43	0,11
Benzo[b]fluoranten*	5000	0,11	1200	0,59	730	0,68	940	0,28	200	0,93	270	0,5
Benzo[k]fluoranten	690		150		88		120		26		33	
Benzo[ghi]perylen	1200	0,021	240	0,14	160	0,13	270	0,069	46	0,25	60	0,12
Dibenzo[a,h]antracen	1100	0,015	260	0,11	170	0,096	240	0,044	43	0,14	58	0,071
Fenantren	2000	9,6	260	1,1	74	2	530	3,4	29	<0,010	35	0,023
Fluoranten	2600	1,6	780	1,3	480	2,9	670	1,8	110	0,076	150	1,1
Fluoren	47	0,84	9,6	0,17	5,2	0,19	15	0,4	1,8	0,012	2,3	0,017
Indeno[1,2,3-cd]pyren	350	<0,010	83	0,077	50	0,047	78	0,035	15	0,12	18	0,047
Krysen/Trifenylen	14000	0,14	3200	0,58	2700	0,48	3400	0,46	630	0,24	890	0,31
Naftalen	65	1,7	15	0,29	8,3	0,86	27	0,42	2,7	<0,020	3,8	0,021
Pyren	6700	3,8	1100	1,9	610	3,1	1900	4,8	320	0,19	410	2,7

Tabell 4. Andelen løst av totale konsentrasjoner for metaller og PAH. Det er beregnet en middelværdi og et relativt standardavvik i % basert på de seks blandprøvene. PAH'ene er ordnet etter molekylvekt, med de letteste øverst i tabellen. Tallet i rødt er trolig feil (for høy løst verdi) og er ikke brukt i beregningene.

	Løst/Tot P1-1	Løst/Tot P1-3	Løst/Tot P1-4	Løst/Tot P2-1	Løst/Tot P2-3	Løst/Tot P2-4	Løst/Tot Mean	Løst/Tot Stdev,%
As	0,10000	0,07444	0,10200	0,11111	0,33333	0,15152	0,14540	66
Pb	0,00024	0,00382	0,01281	0,00257	0,06410	0,01803	0,01693	142
Cd	0,00220	0,01400	0,14286	0,07391	0,45000	0,44444	0,18790	110
Cu	<0,0003	<0,0005	<0,002	0,00080	0,04390	0,03519	0,01355	150
Cr	0,01345	0,02083	0,05758	0,02500	0,17059	0,05116	0,05643	104
Hg	<0,006	0,07692	<0,05	<0,02	<0,07	<0,04		
Ni	0,13231	0,27083	0,56875	0,28421	0,56522	0,65385	0,41253	51
Zn	0,07374	0,16552	0,47500	0,25217	0,23793	0,32500	0,25489	54
Naftalen	0,02615	0,01933	0,10361	0,01556	<0,008	0,00553	0,02903	129
Acenaftylen	0,08353	0,08000	0,15455	0,11818	2,14286	0,21053	0,12936	42
Acenaften	0,07059	0,12955	0,18889	0,16176	<0,11	0,30769	0,15225	60
Fluoren	0,01787	0,01771	0,03654	0,02667	0,00667	0,00739	0,01881	61
Fenantren	0,00480	0,00423	0,02703	0,00642	<0,0003	0,00066	0,00721	139
Antracen	<0,006	<0,003	<0,005	<0,005	0,00375	<0,006		
Fluoranten	0,00062	0,00167	0,00604	0,00269	0,00069	0,00733	0,00317	90
Pyren	0,00057	0,00173	0,00508	0,00253	0,00059	0,00659	0,00285	87
Benzo[a]antracen	0,00001	0,00020	0,00027	0,00013	0,00044	0,00068	0,00029	83
Krysen/Trifenylen	0,00001	0,00018	0,00018	0,00014	0,00038	0,00035	0,00021	67
Benzo[b]fluoranten*	0,00002	0,00044	0,00083	0,00026	0,00412	0,00165	0,00122	125
Benzo[k]fluoranten								
Benzo[a]pyren	0,00002	0,00045	0,00071	0,00022	0,00559	0,00256	0,00159	136
Dibenzo[a,h]antracen	0,00001	0,00042	0,00056	0,00018	0,00326	0,00122	0,00094	128
Indeno[1,2,3-cd]pyren	<0,00003	0,00093	0,00094	0,00045	0,00800	0,00261	0,00216	139
Benzo[ghi]perylen	0,00002	0,00058	0,00081	0,00026	0,00543	0,00200	0,00152	134

For seks av blandprøvene ble prøvevannet filtrert, og det ble målt på konsentrasjonene i filtratet. Resultatene (*Tabell 3* og *Tabell 4*) viser at andelen løst varierer forholdsvis mye for metaller. Mens andelen er lav for Pb, Cu og Cr (1-6 % løst), er den betydelig større for As, Cd, Ni og Zn (15-41 % løst), størst for Ni.

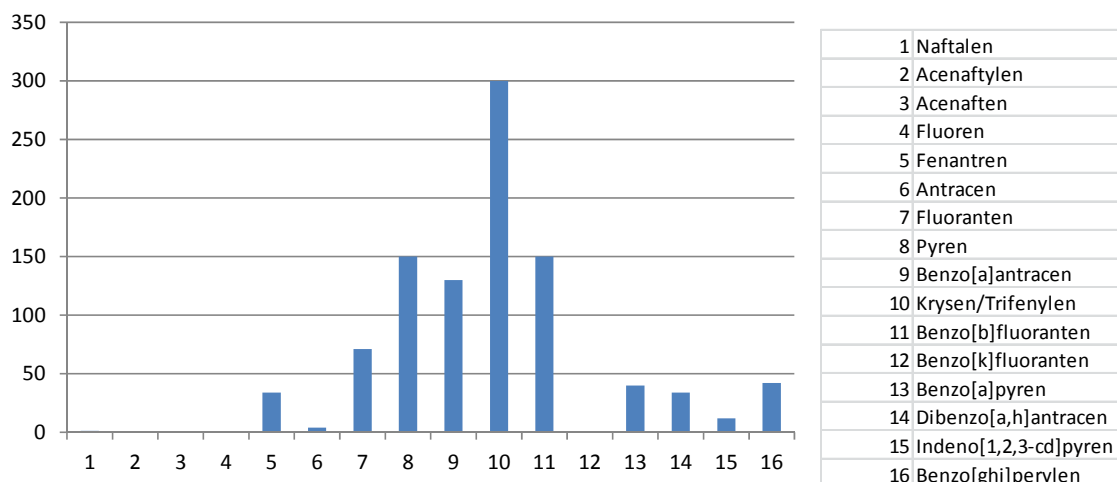
For PAH er andelen løst forholdsvis stor for PAH'er med lavest molekylvekt, spesielt acenaftalen og acenaften (13-15 % løst), mens den er svært lav for de med større molekylvekt enn fenantren (< 0,5 %). Tatt i betraktning at totalkonsentrasjonen av de PAH'er med lav molekylvekt er lav, vil dette si at PAH i vaskevannet i all hovedsak er partikkelbundet og at lite PAH følger vannfasen fra vaskegrop til grunnvann. Dette ble også bekreftet fra målinger i grunnvannsbrønner utført av Asplan Viak i 2015 (Kraft 2015).

Filtreringen av disse prøvene ble ikke foretatt før flere dager etter prøveuttaket, slik at det har vært god tid for etablering av likevekter mellom fast og løst fase før filtrering. Det er derfor grunn til å anta at resultatet er representativt for det vannet som tidligere ble stående i vaskegropa.

Analyser av partikulært materiale på filteret etter filtrering av blandprøven P1-1 bekrefter at vaskevannets partikler inneholder forholdsvis høye konsentrasjoner av enkelte metaller, spesielt Vanadium (V), Zn og Ni, men også Pb, barium (Ba) og Cu (*Tabell 5*). Fordelingen av PAH'er i det partikulære materialet er om lag som for totalkonsentrasjonene, med dominans av de noe tyngre komponentene (*Tabell 5* og *Figur 8*). Det var totalt 970 mg PAH/kg tørrstoff, som blir svært nær 1 g/kg, dvs. en promille, som også ble funnet for totalkonsentrasjonene.

Tabell 5. Partikulære konsentrasjoner av metaller og PAH, analysert på filtermateriale etter filtrering av blandprøven P1-1. Benzo(b)fluoranten og benzo(k)fluoranten er her oppgitt som benzo(b,k)fluoranten. Alle konsentrasjoner i mg/kg tørrstoff.

As	9,7
Ba	77
Pb	100
Cd	0,76
Cu	56
Co	6,1
Cr	22
Hg	< 0,017
Ni	240
Zn	420
V	1100
Naftalen	1,2
Acenaftalen	< 0,030
Acenaften	0,044
Fluoren	0,83
Fenantren	34
Antracen	4
Fluoranten	71
Pyren	150
Benzo(a)antracen	130
Krysen	300
Benzo(b,k)fluoranten	150
Benzo(a)pyren	40
Dibenzo(a,h)antracen	34
Indeno(1,2,3-cd)pyren	12
Benzo(g,h,i)perylene	42



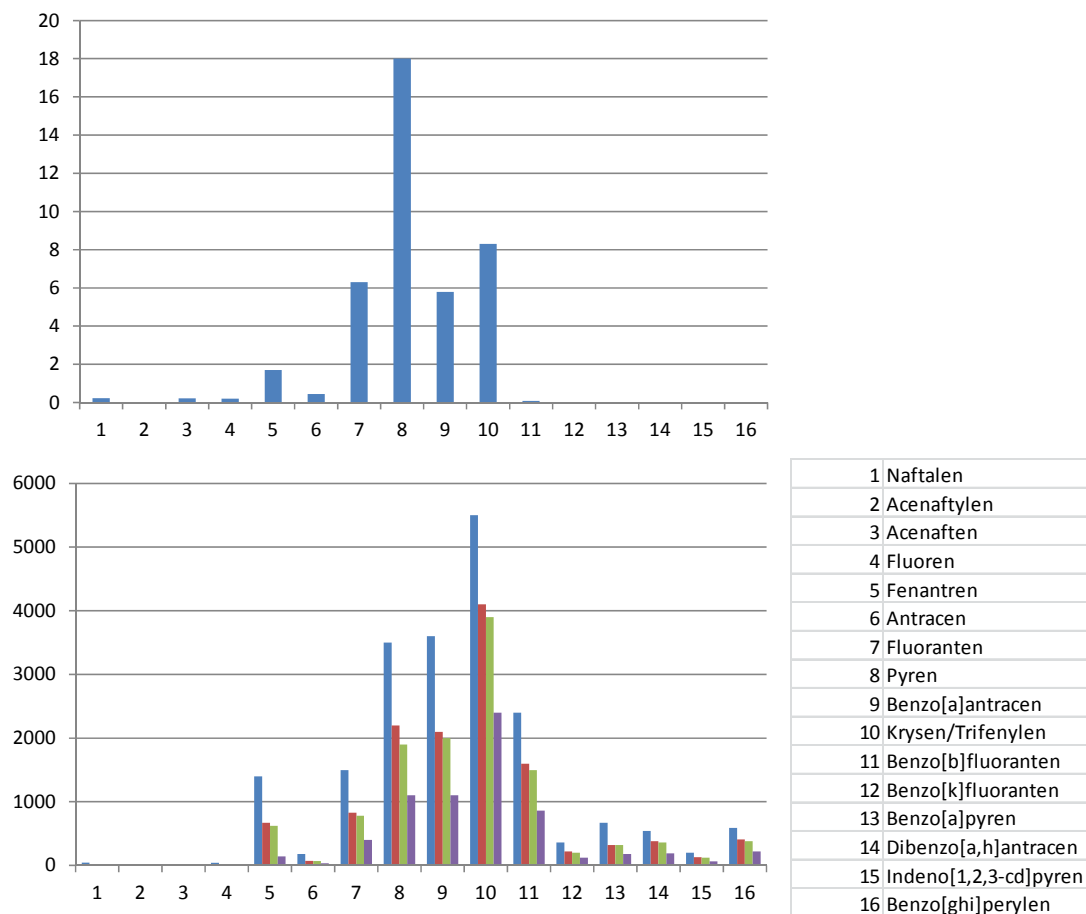
Figur 8. Fordelingen av PAH'er (etter molekylvekt) i partikulært materiale, analysert etter filtrering av blandprøve P1-1. Benzo(b)fluoranten og benzo(k)fluoranten er her oppgitt som benzo(b,k)fluoranten (PAH nr. 11).

4.2 Vann under ovnshus og i grunnvannsbrønn GV-2

Prøver tatt i sentralrenna under ovnshuset den 15.4 viser at dette vannet inneholder svært lite PAH. Den totale konsentrasjonen var 1,5 µg/L, mens konsentrasjonen av benzo(a)pyren var 0,016 µg/L. Det bekrefter at det sannsynligvis er en ubetydelig transport av løste PAH'er fra ovnshuset og til grunnvann. Dette til tross for at en betydelig andel vaskevann for elektrostatfiltere (pipene langs sideveggene, se omtale tidligere) ble sluppet ned over ovnsgruppene på denne tiden. Konsentrasjonen av enkelte metaller var imidlertid betydelig, spesielt for Zn (18 mg/L), men også for Ni og Cu (hhv. 2 og 3 mg/L).

Høye metallkonsentrasjoner i sentralrenna ble bekreftet ved prøvetaking den 2.6.2015; 7,5 mg Zn/L og om lag 1 mg/L av Ni og Cu. Ytterligere analyser i dette vannet viste at det hadde svært høy konsentrasjon av sulfat (9000 mg/L) og var surt (pH 4,3). Til sammenlikning hadde vannet i GV-2 samme dag (vann fra «DPF-røret») også svært høy konsentrasjon av sulfat (2140 mg/L), men pH var 8,2. Den totale ionekonsentrasjonen i GV-2 var 28 % av ionekonsentrasjonen i sentralrenna. Metallkonsentrasjonen i GV-2 var til sammenlikning svært lav, med kun 6 µg Zn/L og under 1 µg/L av Ni og Cu. Konsentrasjonen av Hg var under deteksjonsgrensen både i sentralrenna og i GV-2.

Prøve tatt den 5.5.2015 i innløpet (fra «DPF-røret») til GV-2 inneholdt totalt 41 µg PAH/L, men som den 2.6., svært lite metaller (4,4 µg/L Zn og under 1 µg/l av Ni og Cu). Opphavet til PAH i GV-2 er uklart. Det er en forskyvning mot PAH'er med noe lavere molekylvekt i forhold til fordelingen i vaskevannet, og de tyngste er fraværende (Figur 9).



Figur 9. PAH-fordeling i prøven fra GV-2 den 5.5.2015 (øverst), sammenliknet med fordelingen i vaskkevannet fra pipe P3 (nederst). Data i µg/L.

Det at vannet i sentralrenna under ovnshuset har høy konsentrasjon av sulfat og er surt skyldes trolig bruken av svovelsyre i raffineringen av SiC og at dette vannet brukes til kjøling av ovner og rør. Selv om mye fordampes, forsynes åpenbart grunnvannet i sentralrenna med en andel av dette kjølevannet. En betydelig temperatur på vannet i GV-2 og høy konsentrasjon av sulfat tyder på at området under og omkring ovnshuset fanges opp i GV-2. Det ser ut til først og fremst å skyldes den direkte tilførselen via røret fra DPF-bygget. På veien blir vannet nøytralisert og får høy pH. Den høye konsentrasjonen av metaller i sentralrenna reduseres da sterkt, noe som sannsynligvis betyr at metallene holdes tilbake i grunnen.

4.3 Overflateavrenning

Overflateavrenning inne på bedriftsområdet (diffus avrenning) samles i kummer og rørsystemer, og ble prøvetatt i flere punkter under nedbørepisoden den 5.5.2015. Avrenningen via hovedavløpet, som inneholder avrenning fra ovnshustaket og arealet omkring, og direkte til Moelva hadde en betydelig vannmengde (kanskje opp mot 100 L/s) og inneholdt 10 µg PAH/L ved første prøvetaking, og den halve mengden ved neste (Tabell 6). Prøvene fra øvre og nedre rør utenfor DPF-bygget hadde totalt 1-7 µg PAH/L. Vannmengden her, spesielt i øvre rør, var også betydelige, målt til om lag 10 L/s.

Konsentrasjonen av enkelte metaller i disse diffuse, men oppsamlede avløpsstrømmene var forholdsvis høye, spesielt for Zn (200-500 µg/L).

Prøvetakingen og analyseprogrammet fra 5.5.2015 ble gjentatt på de samme punktene den 2.6.2015. Konsentrasjonen av total PAH i kummen for hovedavløpet var 11 µg/L (Tabell 7), dvs. om lag det samme som i mai. I øvre rør fra DPF-bygget var konsentrasjonen 2,4 µg/L og kun 0,5 µg/L i nedre rør. Konsentrasjonen av Zn var høy, og denne gangen høyest i nedre rør fra DPF (850 µg/L). Konsentrasjonen av Cr var begge ganger 3 µg/L i kum for hovedavløpet til Moelva.

Tabell 6. Konsentrasjoner av metaller og PAH i overflateavrenning. Prøvetakingsstedene er kum for hovedavløpet til Moelva (H), nedre (N) og øvre (Ø) rør fra DPF-bygget. Alle prøver ble tatt fra 12.45 og fram til ca. 16.15 den 5.5.2015. Nedbørepisoden startet ca. 11.30, med styrtregn fra 12.00 og noe avtakende mot slutten av perioden.

	H1	H3	N1	Ø1	Ø2	Ø3	
As	0,9	0,62	0,21	0,39	0,23	0,21	µg/l
Pb	2,5	1,5	0,36	1,5	0,52	0,3	µg/l
Cd	0,033	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	µg/l
Cu	4,9	3,7	3,3	3	1,2	1,1	µg/l
Cr	3,2	2	< 0,50	1,1	< 0,50	< 0,50	µg/l
Hg	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	µg/l
Ni	9,1	6,3	0,74	3,2	1,7	1,3	µg/l
Zn	370	270	480	270	280	210	µg/l
Naftalen	0,11	0,045	0,014	0,057	0,039	0,03	µg/l
Acenaftylene	<0,010	<0,010	<0,010	0,012	<0,010	<0,010	µg/l
Acenaften	<0,010	<0,010	<0,010	0,16	0,051	0,075	µg/l
Fluoren	0,026	0,011	<0,010	0,34	0,1	0,21	µg/l
Fenantren	0,34	0,15	0,038	0,24	0,13	0,062	µg/l
Antracen	0,053	0,023	<0,010	0,18	0,045	0,042	µg/l
Fluoranten	0,25	0,12	0,051	0,48	0,14	0,11	µg/l
Pyren	0,63	0,3	0,087	2	0,55	0,37	µg/l
Benzo[a]antracen	0,96	0,5	0,049	0,42	0,24	0,11	µg/l
Krysen/Trifenylene	3,8	2,1	0,37	1,9	1,2	0,5	µg/l
Benzo[b]fluoranten	1,9	0,87	0,14	0,61	0,49	0,17	µg/l
Benzo[ghi]perylene	0,86	0,4	0,09	0,29	0,22	0,079	µg/l
Benzo[a]pyren	0,49	0,23	0,034	0,16	0,12	0,044	µg/l
Dibenzo[a,h]antracen	0,56	0,26	0,04	0,17	0,14	0,043	µg/l
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,23	0,11	0,028	0,086	0,065	0,028	µg/l
Benzo[k]fluoranten	0,24	0,12	0,016	0,072	0,068	0,02	µg/l
Sum PAH(16) EPA	10	5,2	0,96	7,2	3,6	1,9	µg/l
Total organisk karbon	2,5	1,9	0,85	2,8	1	1,2	mg/l
Total tørrstoff	84	32	<20	62	53	<20	mg/l

Tabell 7. Konsentrasjoner av metaller og PAH i overflateavrenning. Provetakingsstedene er kum for hovedavløpet til Moelva (H), nedre (N) og øvre (Ø) rør fra DPF-bygget. Alle prøver ble tatt den 2.6.2015.

	SG-H	SG-N	SG-Ø	
As	0,69	0,25	< 0,20	µg/l
Pb	2	0,3	0,56	µg/l
Cd	0,065	0,014	0,037	µg/l
Cu	4,5	6,4	2,3	µg/l
Cr	3,1	< 0,50	0,51	µg/l
Hg	< 0,005	< 0,005	< 0,005	µg/l
Ni	12	1,1	3,2	µg/l
Zn	350	850	570	µg/l
Naftalen	0,098	<0,010	0,03	µg/l
Acenaftylene	<0,010	<0,010	<0,010	µg/l
Acenaften	0,022	<0,010	0,018	µg/l
Fluoren	0,047	<0,010	0,085	µg/l
Fenantren	0,34	0,038	0,08	µg/l
Antracen	0,055	<0,010	0,056	µg/l
Fluoranten	0,41	0,039	0,14	µg/l
Pyren	0,87	0,065	0,52	µg/l
Benzo[a]antracen	1,3	0,032	0,16	µg/l
Krysen/Trifenylen	4,4	0,17	0,69	µg/l
Benzo[b]fluoranten	1,8	0,078	0,29	µg/l
Benzo[ghi]perylene	0,61	0,036	0,11	µg/l
Benzo[a]pyren	0,44	0,024	0,071	µg/l
Dibenzo[a,h]antracen	0,29	0,015	0,045	µg/l
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,2	0,015	0,041	µg/l
Benzo[k]fluoranten	0,19	0,011	0,032	µg/l
Sum PAH(16) EPA	11	0,52	2,4	µg/l
Total organisk karbon	1,7	0,79	1,2	mg/l
Total tørrstoff	90	<20	<20	mg/l

4.4 Prosessavløpsvann

Prosessavløpsvannet i raffineringssdelen inneholdt den 15.4.2015 ubetydelige konsentrasjoner av PAH (0,3 µg/L totalt), men forholdsvis høye konsentrasjoner av Zn (2 mg/L) og Ni (0,19 mg/L), og også Cu (43 µg/L).

4.5 Passive prøvetakere for PAH og tungmetaller

De målte konsentrasjonene av PAH i SPMD var forholdsvis lav, men det var en klar økning nedstrøms bedriften. På ST 1 (Skorrobekken) og 2 (Moelva ref), var nivåene 1-2 ng/L PAH (Tabell 8), noe som kan betraktes som et bakgrunnsnivå. Deponiet har derfor ingen målbar effekt på Skorrobekken mht PAH. Nivåene var fortsatt lave ved ST 3 (nedstrøms ny E18; 4,3 ng/L), og denne svake økningen kan skyldes avrenning fra E-18 eller andre mindre kilder oppstrøms. Deretter ble det en synlig endring i mønsteret av dominerende PAH'er (økt andel PAH med 4 ringer; Figur 10), og konsentrasjonen økte først til 11 ng/L ved ST 4 (nedstrøms GV 1+2) og deretter til 37 ng/L ved ST5 (nedstrøms direkteavløpet for diffus avrenning).

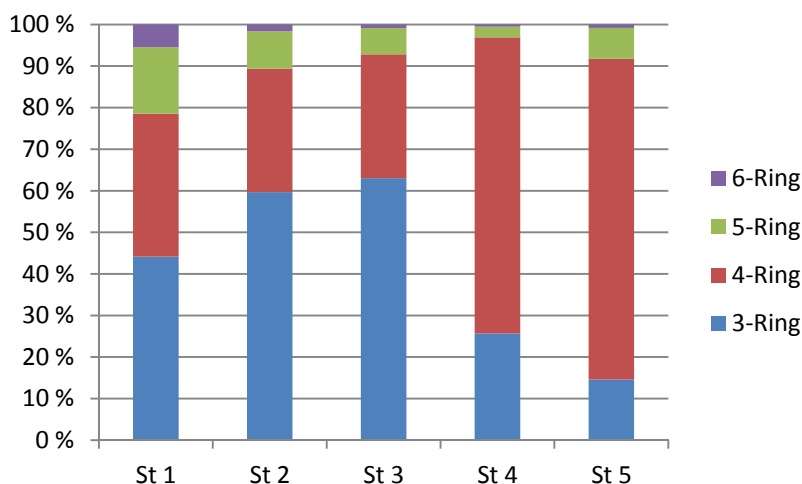
Mønsteret av PAH i SPMD avviker noe fra det som er målt i avrenningsprøvene (Tabell 6), spesielt for de tyngre 5 og 6 rings forbindelsene. Dette er ikke uventet fordi de større, mer hydrofobe PAH'ene er sterkt bundet til partikler og dermed ikke tilgjengelige for prøvetaking med SPMD. For eksempel vil

benzo[a]pyren, med en log K_{ow} verdi som er en log-enhet høyere enn pyren, ha ca. ti ganger høyere affinitet for partikkelfasen enn pyren.

På grunn av lav variasjon mellom replikatene i den første runden av prøvetaking, ble bare én replikat fra den andre runden analysert (de to andre er lagret). Relative standardavvik (RSD) av replikatene var typisk 1-30 %, som er i tråd med tidligere studier (Harman m.fl. 2008;. 2009). Et unntak var for stasjon 5 hvor RSD var > 30 %, sannsynligvis et resultat av de høye konsentrasjonene, som nærmer seg grensen instrumentkalibreringen. Resultater fra den andre prøvetakingsrunden var som den første; konsentrasjonene økte nedstrøms bedriften. Men konsentrasjonene var høyere, og over 120 ng/L for total PAH ved ST5, som nærmer seg et moderat forurenset nivå.

Tabell 8. Gjennomsnittlig konsentrasjoner (ng/L) av PAH beregnet fra SPMD prøvene, med relativt standardavvik (%) i parentes. Antall prøver er tre ($n=3$) for den første runden (R1), mens det bare er enkeltverdier i andrerunden (R2). Der resultatene var mindre enn deteksjonsgrensen (D.L.), er denne verdien brukt i beregningsmodellen for å estimere «teoretisk maksimumsverdi» (markert med «<»). * = forstyrrende høy blindverdi.

	Stasjon 1		Stasjon 2		Stasjon 3		Stasjon 4		Stasjon 5	
	R1 Av.	R2	R1 Av.	R2	R1 Av.	R2	R1 Av.	R2	R1 Av.	R2
Naftalen	<6,95	<7,05	<6,83	<6,93	<6,82	<6,84	<6,88	<7,04	<6,83	<6,89
Acenaftilen	<0,05	<0,06	<0,04	<0,05	<0,04	<0,05	<0,05	<0,06	<0,05	<0,05
Acenaften	<0,05	0,09	0,32 (10)	0,61	0,91 (5)	1,35	0,66 (4)	1,52	1,30 (7)	2,19
Fluoren	*<0,07	<0,11*	0,17 (4)	0,40	0,47 (3)	0,80	0,38 (1)	0,84	0,40 (2)	0,63
Dibenzothiofene	0,04 (3)	0,06	0,07 (4)	0,11	0,26 (2)	0,49	0,33 (4)	0,94	0,84 (14)	2,22
Fenantren	0,34 (5)	0,53	0,58 (3)	0,95	1,03 (2)	1,84	1,31 (7)	2,80	1,67 (6)	3,66
Antracen	<0,03	<0,03	<0,02	<0,03	0,05 (17)	0,08	0,10 (8)	0,34	0,63 (8)	2,07
Fluoranten	0,16 (1)	0,23	0,29 (8)	0,29	0,41 (3)	0,53	2,09 (4)	10,11	7,98 (35)	26,46
Pyren	0,12 (5)	0,13	0,21 (10)	0,19	0,54 (3)	0,94	4,81 (4)	23,31	17,53 (33)	59,89
Benzo[a]antracen	<0,04	<0,04	<0,02	0,04	0,10 (3)	0,27	0,52 (4)	2,85	1,24 (13)	5,35
Krysen	0,04 (20)	0,05	0,08 (11)	0,06	0,24 (3)	0,62	0,31 (8)	1,93	1,60 (16)	7,15
Benzo[b,j]fluoranten	0,05 (10)	0,06	0,06 (10)	0,05	0,10 (4)	0,19	0,11 (22)	0,70	0,84 (27)	3,33
Benzo[k]fluoranten	<0,03	<0,03	<0,02	<0,02	0,02 (3)	0,02	<0,02	0,09	0,12 (26)	0,44
Benzo[e]pyren	0,05 (13)	0,05	0,04 (13)	0,04	0,11 (5)	0,30	0,14 (24)	1,19	1,51 (30)	6,27
Benzo[a]pyren	<0,03	<0,03	<0,02	<0,03	<0,01	0,02	<0,02	0,09	0,10 (31)	0,31
Perylene	0,05 (27)	0,05	0,07 (16)	0,03	0,03 (4)	<0,02	0,02 (5)	<0,03	0,04 (11)	0,03
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,02 (18)	0,04	0,02 (5)	0,13	0,01 (6)	0,03	0,02 (26)	0,08	0,08 (31)	0,14
Dibenzo[a,h]antracen	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01 (5)	0,01	<0,01	0,06	0,11 (35)	0,37
Benzo[ghi]perylene	0,03 (28)	0,03	0,02 (8)	<0,01	0,02 (9)	0,03	0,03 (16)	0,12	0,22 (32)	0,51
ΣPAH (> D.L.)	0,96	1,32	1,91	2,90	4,31	7,52	10,83	46,96	36,21	121,03

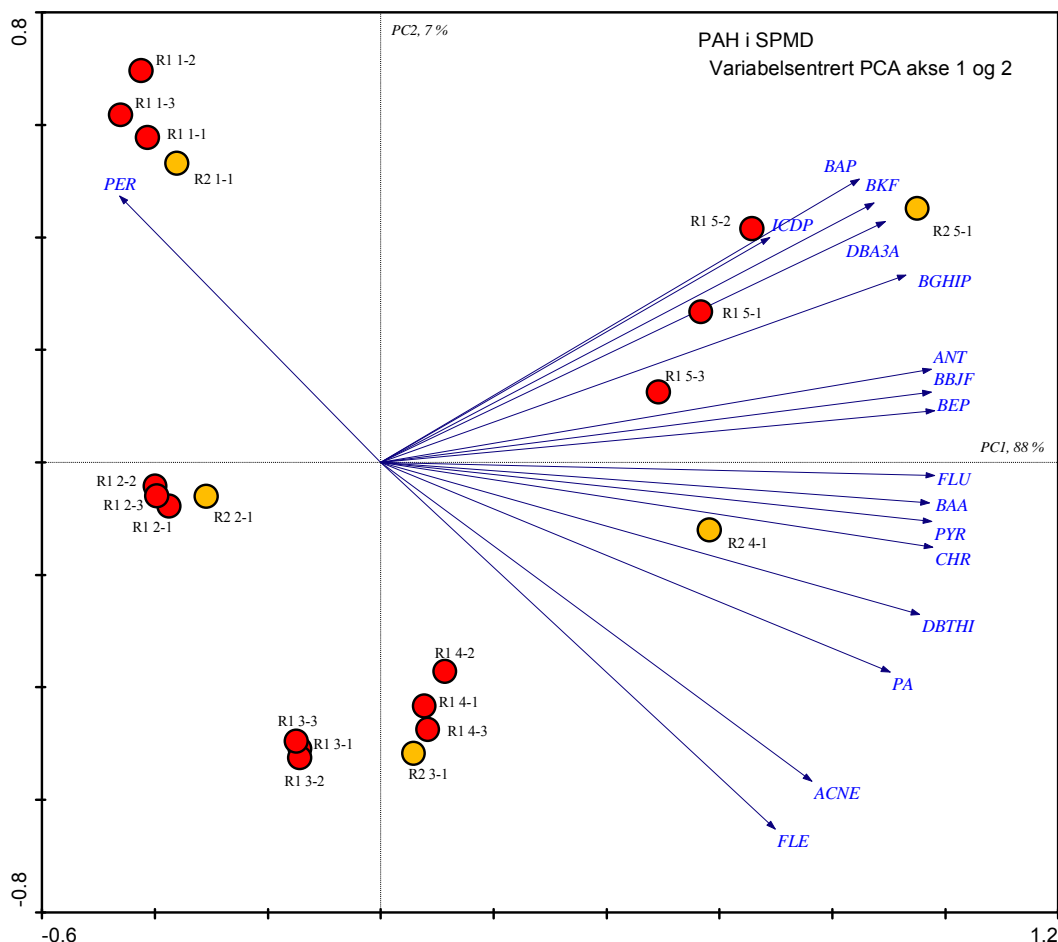


Figur 10. Relativ andel av 3,4,5 og 6 ring PAH på de fem prøvetaknings stasjonene. Se Figur 5 for kart over stasjonene.

For å se videre på forskjeller i PAH-mønster mellom stasjonene, har vi gjennomført en «principal component analysis (PCA)». Det er foretatt to analyser: ordinær PCA-analyse (Figur 11) og standardisert PCA-analyse (Figur 12). Forkortelser for PAH-komponenter i figurer og tekst er gjengitt i Tabell 9.

Tabell 9. Forkortelser for PAH-forbindelser i PCA-analysene. De øverste er PAH₁₆EPA, mens de fire nederste også inngikk i SPMD-analysene. Enkelte av forbindelsene er ikke med i figurene pga lave konsentrasjoner.

ACNE	Acenaften
ACNLE	Acenaftylen
ANT	Antracen
BAA	Benzo[a]antracen
BAP	Benzo[a]pyren
BBJF	Benzo[b]fluoranten
BKF	Benzo[k]fluoranten
BGHIP	Benzo[ghi]perylene
DBA3A	Dibenzo[a,h]antracen
PA	Fenantren
FLU	Fluoranten
FLE	Fluoren
ICDP	Indeno[1,2,3-cd]pyren
CHR	Krysen/Trifenylene
NAP	Naftalen
PYR	Pyren
PER	Perylen
BEP	Benzo[e]perylene
DBTHI	Dibenzothiofen
BBJF	Benzo[b,j]fluoranten



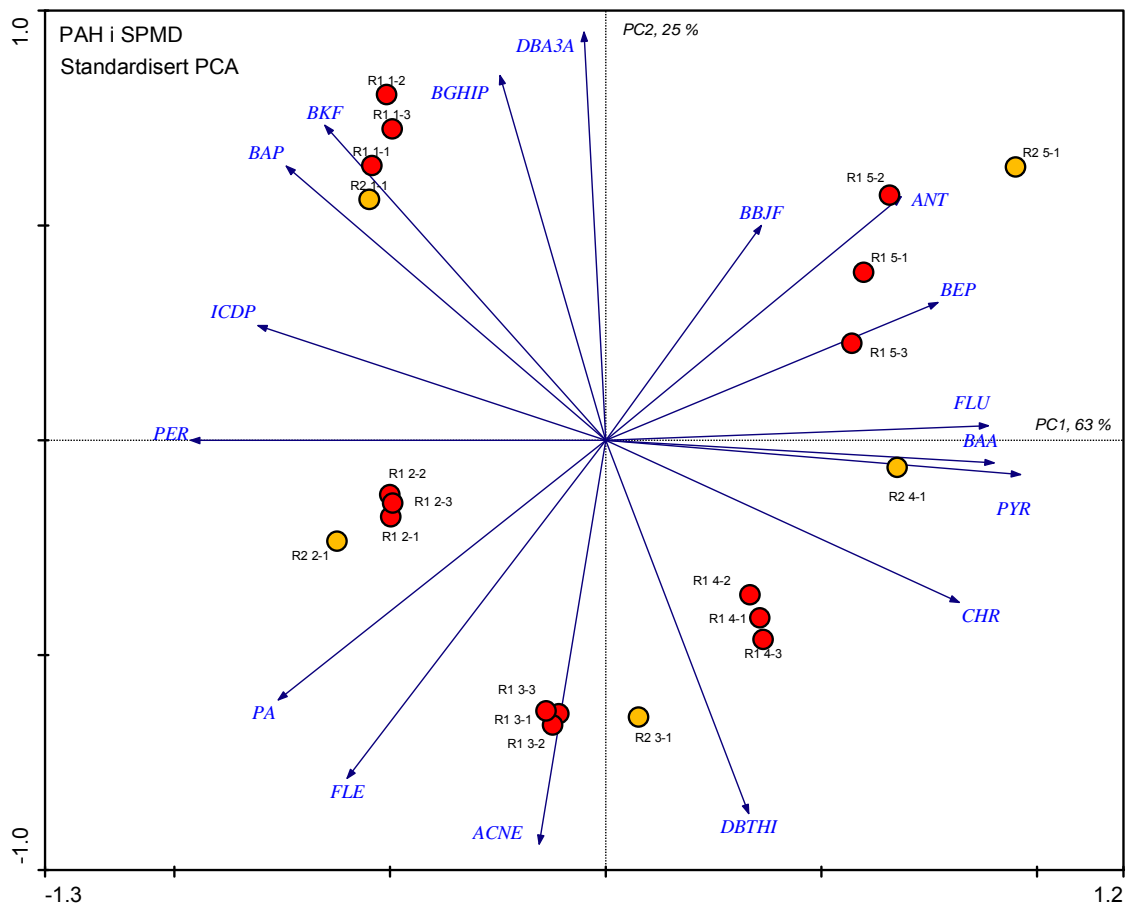
Figur 11. Ordinær PCA (variabelsentrert PCA). Stasjonene 1-5 (se Figur 5), fra første utsetning er markert med rødt ($n=3$), den andre med gult ($n=1$).

Hovedgradienten (Figur 11; akse 1) utgjøres av økende konsentrasjoner fra stasjon 1 og 2 (til venstre i plottet) til stasjon 5 (til høyre i plottet). Økningen gjelder for alle komponenter med unntak av perylen (PER), som avtar mot stasjon 5 og derved viser et helt annet mønster. Pilene (vektorene) for komponentene peker i retning mot økende konsentrasjoner, og piler som ligger tett sammen illustrerer korrelerte komponenter. Akse 1 og akse 2 illustrerer til sammen 95 % av variansen i datamaterialet. Svært mye av dette utgjøres av forskjellene i konsentrasjoner mellom stasjonene.

Forordningen av komponentene følger i hovedsak en gradient fra lette forbindelser (nederst i 'vifta'), til tunge forbindelser (øverst). Dette er et vanlig mønster å finne i analyser av PAH og viser at komponenter med omtrent samme molekylvekt korrelerer høyest – dvs. oppfører seg mest likt i miljøet. I denne sammenheng er der klart at stasjon 5 er dominert av de tyngre PAH'ene.

Alle parallelle prøver ligger godt samlet, spesielt stasjon 2, 3 og 4, dvs svært like resultater for replikatene. Det er størst avstand mellom replikatene for stasjon 5, som ikke er uvanlig ved høye konsentrasjoner. Stasjon 2, 3 og 4 har relativt mer av lette forbindelser (FLE, ACNE, PA) enn stasjon 1 og 5. Stasjon 1 og 2 har relativt mye perylen (PER) sammenlignet med de øvrige. Dette er et helt avvikende mønster og kan indikere noe med målingene som gir systematisk forskjell for denne komponenten. Prøver fra andre utsetning (oransje) ligger for stasjon 1 og 2 nær prøvene fra serie 1, mens de for stasjonene 3, 4 og 5 er forskjøvet mot høyre. Det siste representerer økte totalkonsentrasjoner (se også Tabell 8). Prøven fra stasjon 4 er samtidig flyttet oppover i plottet mot tyngre komponenter. Dette er også signal om endring i

profilen mot tyngre komponenter på denne stasjonen, og at stasjon 4 også er påvirket av diffus forurensing/avrenning fra fabrikkområdet.



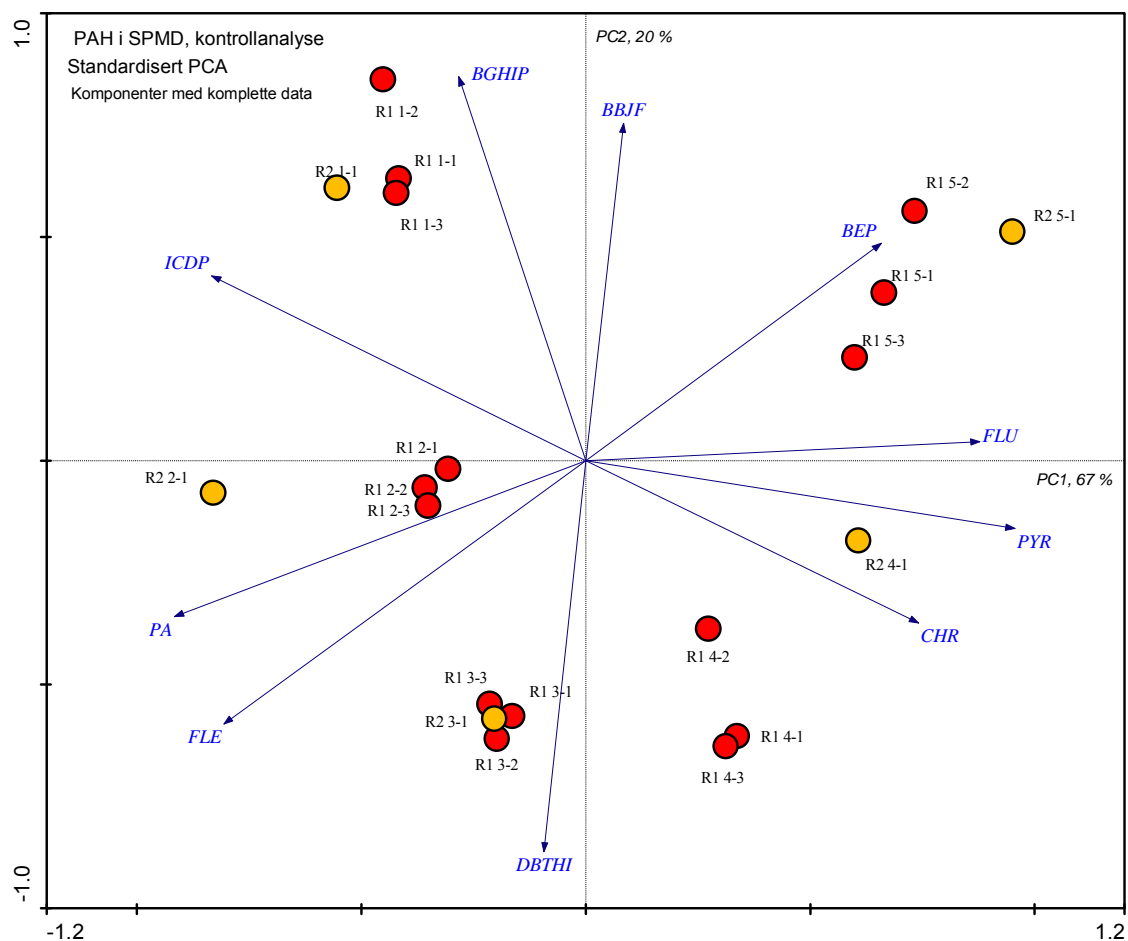
Figur 12. Standardisert PCA (analyse av relativ sammensetning av profiler).

Analysen av standardisert PCA (Figur 12) viser de samme hovedmønstre i fordelingen mellom prøvene som ordinær PCA. Dette viser at det er tydelige forskjeller mellom stasjonene og stor likhet mellom parallellprøver i den relative sammensetningen av komponenter (uavhengig av konsentrasjoner). Akse 1 og 2 representerer her 88 % av variansen. Dette innebærer at hovedmønstrene for profilforskjeller er tydelige. Utslaget for perylen er mindre markert, men det viser at stasjon 1 og 2 i tillegg også har relativt mer av komponenter som PA, FLE og ICDP. Stasjonene 2, 3 og 4 er preget av forholdsvis lette komponenter, men prøven på stasjon 4 fra andre utsetning skiller seg ut ved høyere andel av noe tyngre komponenter og nærmer seg stasjon 5 i profilmønstre. Det er ikke usannsynlig at stasjonene 2 og 3 er påvirket av avrenning fra veien. Siden stasjonene 1,2,3 er sammenfallende i begge prøvetaknings-runder, synes stasjon 4 (som avviker) til å bli mer påvirket av fabrikkens utslipp i denne andre runden. Dette har konsekvenser for det antatte influensområdet for bedriftens utslipp.

Stasjon 5 har relativt sett mest av middels tunge komponenter. I prøven fra andre utsetning synes det å være disse forbindelsene som relativt sett øker mest, på bekostning av lettere komponenter (PER, PA, FLE).

I hele datasettet (summert i Tabell 10) er det flere komponenter med verdier som er under deteksjonsgrensen. Dette gjelder komponentene ACNE, ANT, BAA, BKF, BAP, PER, DBA3A.

Disse verdiene vil skape noe usikkerhet i analysene. Det er derfor kjørt en kontrollanalyse med disse komponentene utelatt (Figur 13).



Figur 13. Kontrollanalyse (standardisert PCA).

Kontrollanalysen viser samme hovedmønstre som analysen på alle komponenter. Det innebærer at de utelatte komponentene ikke bidrar med noen særegen variasjon, men faller inn i det generelle hovedmønstret. Med andre ord bidrar de usikre verdiene ikke til vesentlig forstyrrende variasjon i datamaterialet.

Vi har sammenliknet målte konsentrasjoner med de grenseverdiene for enkeltkomponenter av PAH (prioriterte stoffer) som er oppgitt i vedlegg til klassifiseringsveilederen (Direktoratsgruppa 2009; Veileder 01-2009) under vannforskriften. Siden disse grenseverdiene i all hovedsak er basert på toksisitetsdata, kan man forvente negative biologiske effekter hvis konsentrasjonene overstiger dem. For PAH er det ingen «total» grenseverdi fordi der er store forskjeller i toksisitet mellom de enkelte forbindelsene, og sammensetningen kan, som vi har sett, variere med kilde osv.

Gjeldene grenseverdier er gitt i Tabell 10, sammen med maksimale verdier målt med SPMD i Moelva. En slik sammenlikning må tolkes med forsiktighet, ikke minst fordi grenseverdiene er totalkonsentrasjoner for enkeltkomponentene mens SPMDer bare måler den fritt løste fraksjonen.

Fra tabellen kan vi se at fritt løste konsentrasjoner av fluoranten, summen av benzo[k] og benzo[b]fluoranten, og summen av benzo[g,h,i]pyrelen og indeno[1,2,3-cd]pyren er henholdsvis 26, 13 og

30 % av det årlige tillatte gjennomsnitt i veilederen. SPMD'er gir imidlertid en tidsintegrert måling, så det er sannsynlig at konsentrasjonene har vært høyere i løpet av utsettingsperioden. Konvertering av SPMD-verdier til totalkonsentrasjoner er forbundet med usikkerhet, og hyppige målinger av TOC osv. trengs. Men alle disse forbindelsene har høy affinitet til den partikulære fasen, og derfor kan vi være sikre på at totalkonsentrasjonene også har vært høyere. Potensialet for å få høyere totalkonsentrasjoner er også klart ut ifra de maksimale konsentrasjonene som ble målt for direkteutslippet fra den diffuse avrenningen (se kolonne 5, *Tabell 10*).

Hovedkonklusjonen basert på SPMD data for PAH er at PAH-nivåene i Moelva, med opprinnelse fra Saint-Gobain, sannsynligvis overstiger gjeldene grenseverdier.

Vi anbefaler at tiltak gjennomføres for å redusere påvirkningen, og at effekten av tiltak følges opp med nye undersøkelser.

Tabell 10. Gjeldene grenseverdier for prioriterte stoffer i ferskvann (kolonne 1 og 2), maksimalverdier målt med SPMD og som prosent av grensen for årlig gjennomsnitt (kolonne 3 og 4) og maksimale konsentrasjoner målt i diffus avrenning (kolonne 5). Alle data i µg/L.

	1	2	3	4	5
	Årlig gj.snitt for ferskvann	Maks. verdi for ferskvann	Maks verdi målt SPMD	% av årlig gj.snitt (SPMD)	Maks verdi målt utslipp
Antracen	0,1	0,4	0,002	2	0,053
Fluoranten	0,1	1,0	0,026	26	0,25
Naftalen	2,4	Ikke oppgitt	<0,007	0	0,11
Benzo[a]pyren	0,05	0,1	0,0003	6	0,49
Benzo[b]fluoranten	∑ = 0,03	Ikke oppgitt	0,004	13	2,14
Benzo[k]fluoranten					
Benzo[g,h,i]perylene	∑ = 0,002	Ikke oppgitt	0,0006	30	1,09
Indeno[1,2,3-cd]pyren					

For metaller er ikke resultatene fra de passive prøvetakerne (DGT'ene) like entydige - DGT'ene klarte ikke å fange opp et signal av utslipp fra bedriften (*Tabell 11*). Det er ingen tegn til metodisk feil, men det var høy variasjon mellom noen DGT-replikanter og det var noen høye blindverdier, særlig for krom (Cr). Nikkel (Ni) var det eneste tungmetallet som viste noen økning nedover i vassdraget, fra 0,5 til 1,0 µg/L i begge prøvetakningsrunder. Denne økningen skjedde imidlertid allerede på stasjon 3 og kan derfor skyldes andre kilder enn Saint-Gobain. Konsentrasjonene var bemerkelsesverdig lave. Den diffuse avrenningen fra bedriften (partikler) er godt synlig i Moelva under nedbørsperioder og forholdsvis høye konsentrasjoner av totalkonsentrasjoner for tungmetaller i disse utslippene er målt. Data fra DGT'ene tyder imidlertid på at metallene ikke er på en slik løst form at de tas opp av DGT-prøvetakere.

Vi vil anbefale å verifisere denne konklusjonen ved å ta stikkprøver i elva under nedbørepisoder. Prøvene bør analyseres på totale og løste konsentrasjoner av tungmetaller. Det kan vise om det er en økning i totalkonsentrasjonen pga utslipp fra bedriften og eventuelt at disse i liten grad er i løst form.

Tabell 11. Gjennomsnittlige konsentrasjoner (R1 Av; $\mu\text{g/L}$) av tungmetaller beregnet fra DGT-prøvene for tre replikater i første utsetting (R1) og for enkeltverdier i den andre runden (R2). Relativt standard-avvik (i %) er gitt i parentes.

	Stasjon 1		Stasjon 2		Stasjon 3		Stasjon 4		Stasjon 5	
	R1 Av.	R2	R1 Av.	R2	R1 Av.	R2	R1 Av.	R2	R1 Av.	R2
As	0,007 (8)	0,004	0,006 (7)	0,002	0,005 (31)	0,001	0,003 (27)	0,001	0,004 (6)	0,002
Cd	0,020 (14)	0,013	0,039 (9)	0,018	0,045 (7)	0,019	0,031 (12)	0,016	0,040 (10)	0,016
Cr	0,029 (32)		0,038		0,011		0,065 (9)		0,006 (56)	
Cu	0,105 (8)	0,095	0,122 (40)	0,059	0,150 (12)	0,085	0,188 (70)	0,094	0,194 (40)	0,100
Ni	0,465 (10)	0,572	0,557 (10)	0,370	1,008 (5)	0,708	0,808 (17)	0,711	0,947 (12)	0,876
Pb	0,023 (8)	0,016	0,042 (10)	0,005	0,030 (2)	0,013	0,033 (43)	0,002	0,029 (33)	0,003
Zn	7,153 (17)	5,750	4,223 (8)	2,110	5,257 (7)	2,390	3,700 (10)	2,180	5,270 (10)	4,890

5. Konklusjoner og anbefalinger

- Vaskevannet for elektrostatfiltere i de sentralt plasserte pipene i ovnshuset inneholdt forholdsvis mye polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH), estimert til noe over 100 kg per år. PAH i denne vannstrømmen er i all hovedsak partikulært bundet, og har derfor i svært liten grad trengt ned i grunnvannet.
- Data tyder på en diffus vannstrøm fra sentralrenna under ovnshusgulvet og fram til grunnvannsbrønnene og at metaller holdes tilbake i grunnen. Datamaterialet er imidlertid sparsomt, og variasjonen i grunnvannstand og vannkvalitet, særlig pH, sulfat og tungmetaller, bør følges over tid.
- Diffuse utslipp av PAH fra bedriften påvirker Moelva, og konsentrasjonene er sannsynligvis over gjeldende grenseverdier for noen prioriterte PAH-komponenter (jfr. vannforskriften). PAH-utslippet har en episodisk karakter, og er knyttet til nedbørepisoder.
- En tiltaksplan for å redusere diffuse utslipp av forurensede partikler bør utarbeides og gjennomføres, og PAH-nivået i elva overvåkes for å dokumentere effekten av tiltakene. Et første steg kan være å gjennomføre enkle tiltak, som grundig feiing av arealer og opprensning i ledningsnett og kummer, og måle effekten av dette i avrenningsvannet og i elva.
- Basert på DGT-resultatene anbefaler vi å ta stikkprøver i elva for analyse av totale og løste tungmetaller. Det kan verifisere konklusjonen om at det trolig er en økning i konsentrasjonen pga utslipp fra bedriften, men at disse i liten grad er i løst form og dermed biotilgjengelige.

6. Referanser

Harman, C., Tollefsen, K-E., Bøyum, O., Thomas, K.V. and Grung, M. 2008. Uptake rates of alkylphenols, PAHs and carbazoles in semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere* 72, 1510-1516.

Harman, C., Holth, T.F., Hylland, K., Thomas, K.V. and Grung, M. 2009. Relationship between PAH accumulation in semipermeable membrane devices and PAH bile metabolite levels in Atlantic cod (*Gadus morhua*). *Journal of Toxicology and Environmental Health* 72, 234-243.

Kraft, P. 2015. Undersøkelser av grunnvann og forurenset grunn ved Saint Gobain fabrikker, Lillesand. Asplan Viak, notat, 8.7.2015. 21 s.

Schaanning, M.T., Harman, C. and Staalstrøm, A. 2011. Release of dissolved trace metals and organic contaminants during deep water disposal of contaminated sediments from Oslo harbour, Norway. *Journal of soils and sediments* 11, 1477-1489.

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 samfunnsliv.



Norsk institutt for vannforskning

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