

0-

ARKIV
EKSEMPLAR

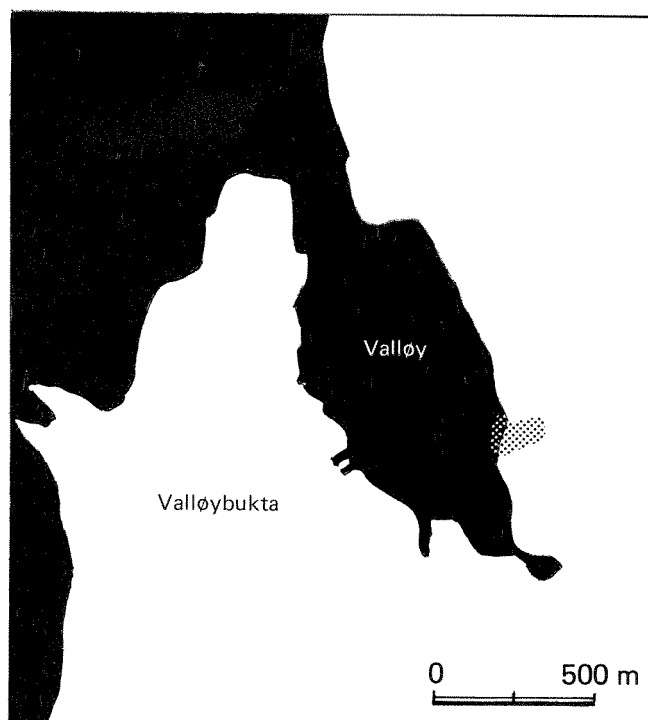
1840

85180

O- 85180

Syrebek~deponi ved raffineriet på Valloy

Effekter av deponiet på sjoområdet
utenfor og vurdering av aktuelle tiltak



NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Prosjektnr.:	0-85180
Undernummer:	
Løpenummer:	1840
Begrenset distribusjon:	

Hovedkontor	Sørlandsavdelingen	Østlandsavdelingen	Vestlandsavdelingen
Postboks 333	Grooseveien 36	Rute 866	Breiviken 2
0314 Oslo 3	4890 Grimstad	2312 Ottestad	5035 Bergen - Sandviken
Telefon (02)23 52 80	Telefon (041)43 033	Telefon (065)76 752	Telefon (05)25 53 20

Rapportens tittel: SYREBEK-DEPONI VED RAFFINERIET PÅ VALLØY. Effekter av deponiet på sjøområdet utenfor og vurdering av aktuelle tiltak.	Dato: 14. mars 1986
Forfatter (e): Torgeir Bakke Jon Knutzen Knut Kvalvågnes	Prosjektnummer: 0-85180
	Faggruppe: Hydroøkologi
	Geografisk område: Vestfold
	Antall sider (inkl. bilag): 23

Oppdragsgiver: ESSO NORGE A/S	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.): FAD-63006
---	--

Ekstrakt: Plante- og dyresamfunnet på hardbunn rundt syrebekdeponiet var ikke synlig forurensningspåvirket, men kjemisk analyse av blåskjell og bunn-sand viste at området blir tilført polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) fra deponiet. Tiltak for utbedring av deponiet vil kunne gi kortvarig økning i tilførselen av PAH, evt. også av nedbrytningsprodukter av olje, men forventes på lengre sikt å ha positiv virkning ved at transport av deponimasse til sjøen hindres. NIVA ser ikke behov for å etablere rutinemessig effektovervåking utenfor deponiet, men foreslår at PAH-utviklingen i blåskjell følges.

4 emneord, norske:
1. Syrebek - deponi
2. Aromatiske hydrokarboner
3. Marint grunnvanns samfunn
4. Valløy - raffineriet

4 emneord, engelske:
1. Acid oil deposit
2. Aromatic hydrocarbons
3. Marine subtidal community
4. Valløy refinery

Prosjektleder:

Torgeir Bakke

For administrasjonen:

T. Bohm

ISBN 82-577-1047-4

0-85180

SYREBEK-DEPONI VED RAFFINERIET PÅ VALLØY
EFFEKTER AV DEPONIET PÅ SJØMRÅDET UTENFOR
OG VURDERING AV AKTUELLE TILTAK

Prosjektleder: Torgeir Bakke
Medarbeidere: Knut Kvalvågnæs
Jon Knutzen

Oslo, 14 mars 1986

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

1. SAMMENDRAG

NIVA er av ESSO NORGE a.s bedt om å vurdere den marinøkologiske tilstand i sjøområdet utenfor et oljeholdig deponi ved Valløy-raffineriet nordøst for Tønsberg. Deponimassen er avfallsprodukt fra raffinerivirkksomheten og består av en blanding av syrebek (tung oljefraksjon behandlet med svovelsyre for å fjerne aromater) og blekejord (ut-filtrert absorpsjonsmasse med stort innhold av lavaromatisk olje). Analyse av massen viser en konsentrasjon av fri, ikke sulfonert, PAH på ca 990 ppm (tørrvekt), og 15-40% sulfonert PAH.

Syrebekdeponiet ble anlagt i perioden 1900-1965. Det ligger i strandkanten på østsiden av raffineriet og dekker et område på ca. 15 000 m² i tillegg til en undersjøisk tunge på ca. 25 000 m².

Bunnområdene rundt deponiet ned til 10 meters dyp er karakterisert ved en dykkebefaring utført av NIVA og ESSO i november 1986. Flora og fauna var relativt rik, og typisk for områdene i større utstrekning i denne del av Oslofjorden, og viste ingen tegn til reduksjon i nærheten av den undersjøiske del av deponiet. Selve syrebeket hadde ingen fastsittende organismer med unntak av rødalgen Polysiphonia nigrescens, men forekomst av bevegelige dyr synes å være den samme som på steinene rundt. Innflytelsen av syrebeket var derfor begrenset til områdene dekket av deponimasse.

Kjemisk analyse av konsentrasjonen av polisykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i blåskjell og bunnsand i deponiets nærhet viste at området blir tilført PAH og med deponiet som sannsynlig kilde. Anrikningen var imidlertid ikke betydelig.

NIVA har også vurdert mulige virkninger av tiltak som ESSO NORGE a.s har foreslått for utbedring/opprydning av deponiet. Stabilisering av deponimassen på land ved steinfylling langs stranden og anlegg av barkfeller for å begrense sig av olje til sjøen er foreslått. Disse tiltakene antas å kunne mobilisere frisk deponimasse for en begrenset tidsperiode med ytterligere noe anrikning av PAH i det omgivende marine miljø. Mye tyder på at området vil bli raskt restituert etter at deponimassene igjen er stabilisert. Forslag om å forbedre områdets utseende ved å dekke deponimassen med jord/kloakkslam som vegetasjonsgrunnlag, vil kunne øke nedbrytning av den underliggende olje, med en viss øket risiko for tilførsel til sjø av giftige nedbrytningsprodukter med nedbør. Faren for at dette vil gi giftvirkning av betydning i sjøområdet ved deponiet ansees imidlertid

for liten.

NIVA ser ikke behov for å etablere effektovervåking i sjøområdet rundt deponiet i forbindelse med forbedringstiltakene, men foreslår at man med beskjeden innsats følger utviklingen i PAH-konsentrasjoner i blåskjell for å se om tiltakene gir økt mobilisering av slike stoffer. I tillegg foreslås ved en eventuell jord-tildekking at avrenning fra deponiet analyseres for polare/ikkepolare organiske komponenter (nedbrytningsprodukter), eventuelt ledsaget av et utvalg toksisitetstester.

I N N H O L D S F O R T E G N E L S E

	side
1. SAMMENDRAG	2
2. INNLEDNING	3
3. BESKRIVELSE AV DEPONIET	6
4. MÅLSETNING FOR NOTATET	7
5. TILSTAND I DET MARINE MILJØ RUNDT DEPONIET	7
5.1 Biologisk karakteristikk	8
5.2 Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i syrebek under vann, organismer og bunnsedimenter	10
6. KONSEKVENSER AV FORESLÅTTE TILTAK FOR OPPRYDNING	12
7. BEHOV FOR VIDERE OVERVÅKING	14
8. REFERANSER	15
APPENDIX 1	16

2. INNLEDNING

I perioden ca. 1900 til 1965 ble det deponert større mengder fast oljeholdig masse i strandområdet øst for Valløy-raffineriet nordøst for Tønsberg. Massen var avfallsprodukt fra raffinerivirksomheten og består av en blanding av syrebek (tung oljefraksjon behandlet med svovelsyre for å fjerne aromater) og blekejord (utfiltrert absorpsjonsmasse med stort innhold av lavaromatisk olje).

Norsk Institutt for Vannforskning (NIVA) ble i møte 14 november 1985 bedt av ESSO NORGE a.s om å foreta en vurdering av effektene deponiet kan ha på det marine miljø utenfor raffineriet. Vurderingen skulle gjøres på bakgrunn av eksisterende informasjon om forholdene og de tilleggsundersøkelser NIVA mente var nødvendig å utføre. I tillegg ble NIVA bedt om å vurdere mulige effekter av alternative tiltak for å fjerne, tildekke, eller avgrense deponiet eller på annen måte bedre tilstanden i området ut fra estetiske og forurensningsmessige krav. I følge NIVAs programforslag for arbeidet (NIVA 1985) skulle instituttet utarbeide et problemnotat med følgende innhold:

- Beskrivelse av tilstanden i bunnsamfunnene på og utenfor deponiet, og vurdering av forurensningssituasjonen.
- Vurdering av nytte og konsekvenser av tiltak for å hindre spredning av deponiet og for å forskjønne området.
- Vurdere nødvendighet/ønskelighet av å sette i gang fremtidig overvåking av sjøområdet utenfor deponiet.

3. BESKRIVELSE AV DEPONIET

Deponiet har på land en utbredelse på ca. 15 000 m² og dekker ca 250 meter av strandlinjen (Siljeholm 1985). Tykkelsen på deponiet er variabelt og ukjent, men antas å komme opp i over 5 meter på det meste (Siljeholm, pers. medd.). Deponiet er anslått til å utgjøre 25-50 000 tonn. Massen er fast, men plastisk og har med tiden seget ut i sjøen slik at det i tillegg til land-deponiet er et tungeformet område som strekker seg østover ca 250 meter i en bredde av ca 100 meter, der bunnen er dekket av en 10-50 cm tykk skorpe av syrebek. Vanndybden over området er fra 0 til 7 meter.

Deponimassen er oppgitt til å bestå av to hovedbestanddeler:

Syrebek Dette utgjør hovedmengden av deponiet. Syrebek er et produkt fra behandling av diverse naften-rike oljer med svovelsyre for å binde aromatiske hydrokarboner. Syrebek er en kompakt, men noe plastisk masse med islett av flytende olje. Bruddflater er blanke og viser vanligvis homogen svart farge, men overflaten forøvrig er brunlig, noe som antyder at den lar seg påvirke av miljøet (fotooksydasjon, mikrobiell nedbrytning, utlekking). På flere steder i deponiet er det observert fuktig sig med oljeskimmer, som viser utlekking av flytende olje.

Blekejord Dette er en leirholdig filtermasse brukt for å absorbere syre- og bekrester fra oljen. Den har høy konsentrasjon av lavaromatisk olje. Massen er mørk brun og virker tørr. Den består av klumper som lett brytes i stykker til fine partikler.

I det følgende brukes betegnelsen syrebek om deponimassen generellt.

Massen er oppgitt å inneholde 15-40% sulfonert PAH. En analyse av innhold av ikke-sulfonert PAH viser en konsentrasjon på 990 ppm (mg/kg) (Siljeholm 1985). Dette er ca 10% av det PAH-innhold man vanligvis finner i råolje.

4. MÅLSETNING FOR NOTATET

Det taes sikte på å belyse følgende spørsmål:

Har syrebek-deponiet frem til i dag ført til påvisbar forurensning av det marine miljø utenfor deponiet?

Hvordan har eventuelle effekter av deponiet manifestert seg i dette miljøet?

Hva er det geografiske omfang av de eventuelle negative effektene?

Vil skisserte tiltak gi positive eller negative endringer av situasjonen i det marine området utenfor?

Vil det være hensiktsmessig å legge opp til en fremtidig overvåking av området, for å følge eventuelle endringer i miljøet som følge av tiltak?

5. TILSTAND I DET MARINE MILJØ RUNDT DEPONIET

Denne beskrivelsen er grunnlagt på følgende:

- * Møte mellom NIVA og ESSO NORGE a.s, 14 november 1985 med befaring til deponiområdet.
- * Dykkerundersøkelse av området utenfor landdeponiet utført av NIVA (Kvalvågnæs) og ESSO (Siljeholm) 26 november 1985. Formålet var å beskrive bunnlevende flora og fauna i en gradient fra rent område utenfor deponiet, via syrebek-dekket bunn til strandlinjen. Dykkeundersøkelsen er dokumentert ved undervannsfotografier.
- * Analyse av innhold av aromatiske oljehydrokarboner i prøver fra bunnsedimentenes overflatesjikt i en gradient fra rent område via deponiet under vann til strandlinjen.
- * Rapporter utarbeidet av ESSO (Siljeholm 1985) og NIVA (Bokn & al. 1978, 1982; Kvalvågnes og Rygg 1979) fra tidligere undersøkelser i det aktuelle området.

5.1 Biologisk karakteristikk.

Stranden ved deponiet er tilnærmet østvendt. Bunnen utenfor skråner relativt svakt utover og dyp på ca 10 meter nåes rundt 300 meter fra land. Området ligger åpent mot Oslofjorden og må karakteriseres som middels til sterkt bølgeeksponert. Beskrivelsen av bunnsamfunnene er gjort i en linje fra ca 10 meters dyp inn mot land i rett vestlig retning.

Området på ca 10 meters dyp

Bunnen består av grus iblandet grov sand og med mye stein av ulik størrelse. De litt større steinene hadde tett vekst av skorpeformede rødalger. Andre rødalger var også hyppig forekommende, først og fremst fagerving og eikeving. Av større tarearter var bare sukkertare fremtredende. Disse algene hadde igjen sterk påvekst av andre alger og av mosdyr og hydroider. På steinene var det også hyppig forekomst av fastsittende dyr som brødsvamp, mosdyr og trekantmark. Bevegelige dyr som eremittkreps, strandkrabbe, korstroll, sjøpinnsvin, kongsnegl og nettsnegl var vanlige. På grusbunnen var det i tillegg 0-skjell, kuskjell og pelikanfotsnegl. Samfunnet ble karakterisert som relativt rikt og samsvarte med det som før var funnet i områdene rundt Valløy (Bokn & al. 1978, 1982; Kvalvågnes og Rygg 1979). Det viste ingen tegn på å være negativt påvirket av deponiet og er derfor betraktet som et referansesamfunn.

Området på ca 7 meters dyp ved grensen mot syrebekdeponiet

Det naturlige bunnsediment er det samme som dypere nede dvs. en blanding av grus og sand med mye stein av ulik størrelse. Begroingen på steinene var også den samme både i artssammensetning og grad av påvekst på de større algene. Forekomst av bevegelige dyr avvek heller ikke fra det som ble funnet dypere nede.

Selve syrebeket, som var dekket av et tynt lag sandig sediment, hadde ingen synlige fastsittende organismer med unntak av en rødalge, Polysiphonia nigrescens, som vokste på selve beket. Arten er ganske vanlig som påvekst på stein og skjell under tidevannssonen langs hele kysten. På dette dypet forekom den sparsomt og med små individer, men på noe grunnere vann fantes den i kraftig bestand både på beket og på steiner. Det fantes ingen fastsittende dyr på syrebeket, men bevegelige dyr som eremittkreps og sjøstjerner var vanlig.

Syrebek-dekket område på ca 3-7 meters dyp

Forholdene var de samme som ved kanten av syrebeket. Bare rødalgen Polysiphonia nigrescens vokste på beket, til dels i tett bestand. Bevegelige dyr som eremittkreps og spesielt korstroll forekom i like stor tetthet på beket som på steiner som stakk opp av beket. Steinene hadde tett påvekst av alger og dyr og artsammensetning og mangfold avvek ikke merkbart fra referanseforholdene på 10 meters dyp.

Syrebek-dekket og tilgrensende områder på gruntt vann (0-1 meter)

Den vanligste tangarten på dette dypet langs hele norskekysten er sagtang , og den dominerte også på fjellet på hver side av syrebekbeltet. Algen ble ikke observert helt inntil beket, men opphørte i en avstand av 10-30 cm ifra. Siljeholm (1985) som bemerker imidlertid som karakteristisk at bunnvegetasjonen gror helt inntil syrebeket, så det kan her dreie seg om lokale forskjeller. Sagtangens utseende var etter alt å dømme normal og med normal påvekst av mosdyr og hydroider. Selve beket var rent for sediment, og heller ikke Polysiphonia nigrescens fantes på beket. De eneste organismer som ble observert her var korstroll. På enkelte lokaliteter med sandbunn på sørsiden av bek-beltet vokste gode bestander av blåskjell (fra ca 2 meter fra deponiet og utover).

Undersøkelsen viste at det ikke var noen åpenbare endringer i sammensetning av flora og fauna på naturlig fast substrat i syrebekfeltets nærområde. Flora og fauna på selve syrebeket var imidlertid langt fattigere enn på steinene omkring og på steiner som stakk opp av beket. Dette gjaldt primært fastsittende organismer noe som viser at egenskaper ved syrebekets overflate enten forhindrer nedslag av sporer og larver, eller virker negativt på deres videre vekst. Bevegelige dyr viste ingen synlig preferanse for naturlig substrat fremfor bekflatene. Syrebeket skiller derfor ikke ut stoffer i stor nok mengde til å virke negativt på dyrs kjemiske sansing, til tross for at fargen på overflaten av beket antyder nedbrytning. Det er uklart hvorfor Polysiphonia nigrescens har kolonisert beket og ingen av de andre små trådformede algene som finnes i området.

Det må derfor konkluderes at influensområdet for syrebeket ikke går utenfor området som er dekket av selve beket, men at beket ikke er egnet som substrat for naturlig bunnsamfunn.

5.2 Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i syrebek under vann, organismer og bunnsedimenter.

Det er gjennomført en analyse av innhold av PAH i blåskjell samlet fra et område 2-30 meter fra undervannsdelen av deponiet i retning sørover (Siljeholm 1985). To parallelle samleprøver, hver på ca 25 individer, ble analysert. Samtidig med den biologiske dykkeundersøkelsen ble det samlet inn prøver av overflaten på bunnsedimentene utenfor beket og av den undersjøiske del av selve beket, for analyse av PAH. Dette ble gjort for å se om den sterke bølgeeksponeringen over tid hadde mobilisert oljeholdig partikulært materiale som hadde sedimentert i området rundt deponiet. Både sedimentprøvene og blåskjellprøvene er analysert ved Senter for Industrieforskning (SI 1985b, 1986). SI har også analysert innholdet av fritt PAH i selve syrebeket (SI 1985a). SIs analyserapporter er tatt inn som appendix 1 i denne rapporten.

Blåskjellanalysene (SI 1985b) viste henholdsvis 12.9 og 13.5 ppm ($\mu\text{g/g}$ tørrvekt) total mengde PAH i skjellenes bløtdeler. Dette er ca. 20 ganger høyere enn vanlige bakgrunnsverdier (0.5-1 ppm), og viser at området tilføres PAH. Sedimentprøvene tatt i nærheten av syrebeket (SI 1986, prøve C og D) viste henholdsvis 80.3 og 187.9 ppb (ng/g tørrvekt) total PAH, som ikke er høyere enn observert bakgrunnsnivå i marine bunnsedimenter. Prøvene tatt i den undersjøiske del av beket (SI 1986, prøve A og B) inneholdt henholdsvis 63.7 og 202.0 ppm ($\mu\text{g/g}$ tørrvekt) PAH, mens prøven fra selve landdeponiet som nevnt inneholdt 987.5 ppm PAH.

Likheten i komponentsammensetning er analysert ved enkel korrelasjonsanalyse. Den baserer seg både på forekomst og konsentrasjon av de identifiserte aromater fra Acenaphtylene til Coronene (komponent nr 5 til 42 i SI's rapporter). Korrelasjonskoeffisientene er presentert i Tabell 1. Koeffisienten kan anta verdier fra +1 (type og mengde av alle komponenter identisk, dvs fullstendig positiv sammenheng) via 0 (ingen sammenheng) til -1 (fullstendig negativ sammenheng).

Selv om det var relativt stor forskjell i total PAH-mengde mellom de to prøvene tatt fra syrebekfeltet under vann (den høyeste hadde over tre ganger så mye PAH som den laveste), viste PAH-sammensetningen meget godt samsvar (korr.koeff. 0.92, Tab. 1). Korrelasjonen mellom disse og landdeponiets sammensetning var imidlertid langt dårligere og for den ene prøven ikke signifikant.

Til tross for det lave nivå av PAH i de to bunnsedimentprøvene utenfor deponiet, var det bedre korrelasjon mellom PAH-sammensetningen i disse

og landdeponiet enn mellom landdeponiet og det undersjøiske deponiet. Dette indikerer at bunnsedimentene i området får tilført PAH fra deponiet til tross for lav PAH-konsentrasjon. De lave totalmengdene kan dels skyldes at sedimentet var relativt grovt, noe som erfaringsmessig gir lavere PAH-konsentrasjoner enn mer muddrig sediment, dels at prøvetakingen inkluderte sediment noe under overflaten der PAH-mengden av en eller annen grunn (f.eks. biodegradering) kan ha vært lavere enn i overflaten. Så lenge diskusjonen må basere seg kun på de to prøvene analysert synes det imidlertid ufruktbart å føre den videre.

Korrelasjonen mellom PAH-sammensetningen i blåskjell og landdeponiet var også meget god, og viser sammen med den forhøyede totalkonsentrasjonen at skjellene tilføres PAH.

Det gode samsvar mellom blåskjell, bunnsedimenter og landdeponi skyldtes i stor grad at de mengdemessig dominerende komponenter i alle tre prøvetypene var de samme (chrysene og triphenylene). Disse var mindre fremtredende i deponimassen under vann. Korrelasjonen i komponentsammensetning uten disse to var generelt noe dårligere, men mønsteret beskrevet ovenfor forble det samme.

Resultatene indikerer klart at det skjer en tilførsel av PAH til miljøet rundt deponiet, med størst anrikning hos blåskjell, men de eksisterende stikkprøve-analysene gir for spinkelt grunnlag til å forklare mekanismene for transport av PAH. Kilden er etter all sannsynlighet deponiet, både gjennom utvasking av PAH-holdige blekejordspartikler og sig av olje fra syrebeket. Dette understøttes av at det er en sammenheng i komponentsammensetning mellom deponiet på land, blåskjell og bunnsedimenter. Det at den undersjøiske del av deponiet synes å avvike i PAH-mønster fra de øvrige prøvene er vanskelig å forklare. En hypotese er at det er blekejordpartikler som forårsaker anrikning i blåskjell og sedimenter og at disse med tiden er blitt vasket ut av den undersjøiske del av deponiet. Blekejorden har en konsistens som gjør at den antakelig lettere enn syrebeket vaskes ut ved bølgene i form av partikler, og den har i tillegg relativt høyt innhold av lavaromatiske hydrokarboner. Analyse av PAH-sammensetningen i syrebek og i blekejord hver for seg ville kunne belyse dette bedre. Likevel må PAH-tilførselen, uansett tilførselsmekanisme, karakteriseres som lav, og har ikke gitt merkbare utslag på omkringlevende hardbunns flora og fauna.

6. KONSEKVENSER AV FORESLÅTTE TILTAK FOR OPPRYDNING.

ESSO NORGE a.s har i brev av 6/1-86 til SFT presentert "Plan for opprydning på Valløy-øst". NIVA er bedt om å vurdere de marinøkologiske konsekvensene av de her foreslåtte tiltak.

Trinn 1. Utfylling av steinmasser langs sjøkanten.

Tiltaket er ment å skulle stoppe/begrense videre utsig av deponiet i sjøen. NIVA har ikke oppfattet det som sin oppgave å vurdere metodens godhet, men dersom videre utsig stoppes, betraktes dette som positivt. Man må imidlertid forvente at påfylling med stein vil blottlegge syrebek og blekejord som hittil ikke har vært utsatt for sjø og bølger, og at en utvasking av friskt PAH-holdig materiale vil skje. Denne prosess antas å vare over begrenset tid til steinmassene har stabilisert seg. Den vil kunne gi ytterligere anrikning av PAH i sedimenter og organismer, men all kunnskap tyder på at området vil restituere seg når utvaskingen etter hvert stopper opp.

Dette betyr at de mulige negative konsekvenser må antas å begrense seg til forbigående moderat økning av PAH-konsentrasjonene i sedimenter og organismer nær deponiet. Positiv effekt på lengre sikt vil være at videre tilførsel til og utbredelse av deponimassen under vann vil minske eller hindres. Naturlig restituering av de allerede deponidekkede bunnområdene ved naturlig tildekking med bunnsedimenter vil likevel etter all sannsynlighet ta meget lang tid, hvis det i det hele tatt vil skje, siden området er sterkt eksponert for bølger.

Trinn 2. Reduksjon av oljeutsig ved barkfeller.

Tiltaket er ment å skulle fange opp flytende olje i sig fra landdeponiet. Varig virkning antas å være betinget av at barkmassen skiftes ut ved metning. Tiltaket omfatter graving av grøfter i deponiet og derved også mobilisering av dypereliggende friskt materiale, med forbigående økning i tilførsel av PAH til miljøet som forventet resultat. På lengre sikt forventer bedriften at barkfellene vil redusere tilførselen av olje til vannmassene i området, noe som i seg selv er positivt. Da området utenfor har god vannutskiftning, og da det ikke er påvist negative effekter av eksisterende forhold, vil tiltaket bare kunne ha marginal positiv innvirkning.

Trinn 3. Estetisk tildekking/forbedring av deponioverflaten på land.

Tiltakets primære hensikt: å forbedre området estetisk ved påfylling av jord, evt. også kloakkslam, og tilsåing, er positiv. Påfylling forventes også å øke den bakterielle nedbrytning av deponimasse etter slamfarmingsprinsippet. Biologisk nedbrytning av olje vil normalt utvikle toksiske nedbrytningsprodukter som er relativt vannløselige. De kan derfor bli vasket ut med nedbør og derved kunne påvirke det marine miljø utenfor. Hvorvidt dette vil ha negative konsekvenser avhenger av hvordan tildekkingen skjer, varigheten av nedbrytningen og fortynningsforhold i sjøen. Blir en slik nedbrytning kronisk kan det tenkes at enkelte sensitive arter på lengre sikt forsvinner fra området utenfor. Det bør imidlertid påpekes at det antakelig også i dag foregår både fotokjemisk og biologisk nedbrytning av hydrokarboner i deponiets overflate, slik at tilførsel av nedbrytningsprodukter til miljøet utenfor ikke kan kalles en ny situasjon. Tildekking kan imidlertid endre omfanget av prosessene. Et vesentlig positivt moment i denne sammenheng er at området ligger åpent til, med sterk bølgeaktivitet og god vannutskiftning.

7. BEHOV FOR VIDERE OVERVÅKING

Ovenstående vurderinger og konklusjoner gjør det neppe påkrevet med et biologisk effektovervåkingsprogram i sjøområdet utenfor deponiet. Forholdene i dag synes stabile og det er ikke påvist tegn på subnormal biologi.

De foreslåtte tiltak vil imidlertid kunne føre til ytterligere anrikning av PAH i sedimenter og organismer i en periode, og det bør være i raffineriets interesse å følge denne utviklingen med et enkelt innsamlings- og analyseprogram for nivåer av PAH. Dersom det blir aktuelt å stimulere nedbrytningen av olje i de øvre lag av deponiet ved slamfarming, bør man vurdere å analysere avrenningsvann for polare/ikkepolare organiske komponenter som mål for mengde nedbrytningsprodukter. Dette kan eventuelt kobles med et utvalg tester av avrenningsvannets toksisitet for bedre å kunne vurdere om avrenningen representerer noen reell negativ faktor.

8. REFERANSER

- Bokn, T., Knutzen, J., Kvalvågnæs, K., og B. Rygg, 1978. Resipientundersøkelser ved Vallø i Sem og Vårnes i Stokke. Rapport nr. 1. Biologiske undersøkelser i juli-august 1975. NIVA-rapport O-95/74. 65 sider.
- Bokn, T., Kvalvågnæs, K., og B. Rygg, 1982. Resipientundersøkelser ved Vallø i Sem og Vårnes i Stokke. Rapport nr. 3. Biologiske undersøkelser i 1981. NIVA-rapport O-74095. 55 sider.
- Kvalvågnæs, K., og B. Rygg, 1979. Resipientundersøkelser ved Vallø i Sem og Vårnes i Stokke. Rapport nr. 2. Biologiske undersøkelser i juli 1978. NIVA-Rapport O-74095. 80 sider.
- SI, 1985a. Analyse av PAH i olje-koks. Upubl rapport til ESSO NORGE a.s. 2 sider.
- SI, 1985b. Analyse av PAH i blåskjell tatt på Vallerafineriets østside, rett syd for syrebek i sjøen. Upubl. rapport til ESSO NORGE a.s. 3 sider.
- SI, 1986. Analyse av PAH i 4 sedimentprøver tatt utenfor Valløy. Upubl. rapport til ESSO NORGE a.s. 3 sider.
- Siljeholm, J., 1985. Rapport om olje, syrebek og undervannsbiologi utenfor raffineriet på Valløy. ESSO NORGE a.s. 10 sider samt bilag med undervannsfotografier fra området.

APPENDIX 1

A/S NORSKE ESSO
v. Jørn Siljeholm
3101 TØNSBERG

R A P P O R T

Deres ref.	Deres henv. av	SI's saksbehandler	Dato
		A. Osvik/hst	10 september 1985
Oppdragets tittel			Oppdrag nr.
ANALYSE AV PAH I OLJE-KOKS			440-1039

Det ble mottatt 1 prøve av olje-koks for analyse av PAH.

Det er funnet totalt 990 µg/g PAH i prøven og mengdene av de enkelte forbindelsene er gitt i vedlagte tabell.

PAH-ANALYSE

Ca. 1 gram av olje-koksen ble løst i cyclohexan og tilsatt intern standard. Prøven ble rensset med væske-væske ekstraksjon med N,N-dimetylformamid:vann (9:1) og siden rensset på deaktivert silicagel kolonne. Ekstraktet ble injisert splitless på en Hewlett-Packard 5720 gasskromatograf med flammeionisasjons-detektor utstyrt med en 25 m DB-5 fused silica kapillar kolonne. Prøven ble kvantifisert ved hjelp av intern standard.

Med vennlig hilsen

SENTER FOR INDUSTRIFORSKNING


Georg Carlberg


Anita Osvik

Vedl.

Table . Determination of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and other polycyclic organic matter (POM).

Sample: : Essa Olje - koks : : : : (µg/g)

Bicyclic	1	Naphthalene	.	.	.
	2	2-Methylnaphthalene	.	.	.
	3	1-Methylnaphthalene	.	.	.
	4	Biphenyl	.	.	.
		Sum identified Bicyclic	.	.	.
PAH	5	Acenaphthylene	.	.	.
	6	Acenaphthene	.	.	.
	7	Fluorene	1.9	.	.
	8	2-Methylfluorene	4.6	.	.
	9	1-Methylfluorene	5.5	.	.
	10	Phenanthrene	78	.	.
	11	Anthracene	.	.	.
	12	3-Methylphenanthrene	78	.	.
	13	2-Methylphenanthrene	63	.	.
	14	2-Methylanthracene	1.2	.	.
	15	4,5-Methylenephenanthrene	.	.	.
	16	4- and/or 9-Methylphenanthrene	92	.	.
	17	1-Methylphenanthrene	58	.	.
	18	Fluoranthene	36	.	.
	19	Benz(e)acenaphthylene ?	.	.	.
	20	Pyrene	36	.	.
	21	Ethylmethylenephenanthrene ?	32	.	.
	22	Benzo(a)fluorene	22	.	.
	23	Benzo(b)fluorene	4.7	.	.
	24	4-Methylpyrene	.	.	.
	25	2-Methylpyrene and/or Methylfluoranthene	46	.	.
	26	1-Methylpyrene	22	.	.
	27	Benzo(ghi)fluoranthene	21	.	.
	28	Benzo(c)phenanthrene	16	.	.
	29	Cyclopenteno(cd)pyrene	6.9	.	.
	30	Benzo(a)anthracene	15	.	.
	31	Chrysene and Triphenylene	170	.	.
	32	Benzo(b)fluoranthene	77	.	.
	33	Benzo(j)fluoranthene	.	.	.
	34	Benzo(k)fluoranthene	.	.	.
	35	Benzo(e)pyrene	44	.	.
	36	Benzo(a)pyrene	20	.	.
37	Perylene	.	.	.	
38	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	6.9	.	.	
39	Dibenz(a,c and/or a,h)anthracenes	7.8 (?)	.	.	
40	Benzo(ghi)perylene	22	.	.	
41	Anthanthrene	.	.	.	
42	Coronene*	.	.	.	
		Sum identified PAH	987.5	.	.
Other POM	a	Dibenzofuran	.	.	.
	b	Dibenzothiophene	32	.	.
	c	Carbazole	1.9	.	.
	d	Benzo(def)dibenzothiophene ?	18. (?)	.	.
	e	Benzothionaphthene ?	121	.	.
	f	Benzophenanthridine ?	41	.	.
	g	Benzo(cd)pyren-6-one	.	.	.
		Sum identified Other POM	213.9	.	.
		Sum identified Bicyclic, PAH and Other POM	1201.4	.	.

? Identification based on earlier mass spectrometric data; not verified due to the lack of commercially available standards

* High relative standard deviation

A/S Norske Esso
v/Jørn Siljeholm
P.boks 388
3101 TØNSBERG

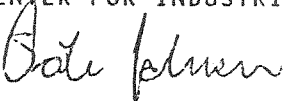
R A P P O R T

Deres ref.	Deres henv. av	SI's saksbehandler A. Osvik/hst	Dato 17 oktober 1985
Oppdragets tittel ANALYSE AV PAH I BLÅSKJELL TATT PÅ VALLERAFFINERIETS ØSTSIDE, RETT SYD FOR SYREBEK I SJØEN			Oppdrag nr. 440-1052

Det ble mottatt en stor blåskjellprøve som ble delt i to og analysert for PAH som beskrevet i vedlegget. Det er funnet totalt 11.7 µg/g og 12.5 µg/g PAH i de to prøvene. Mengdene av de enkelte forbindelsene er gitt i vedlagte tabell. Resultatene er angitt på grunnlag av tørt materiale.

Med vennlig hilsen

SENTER FOR INDUSTRIFORSKNING


Ståle Johnsen


Anita Osvik

vedl.

ANALYSEPROSEDYRE FOR PAH I BLÅSKJELL

Ca. 100 g av hver prøve homogeniseres, tilsettes intern standard og forsåpes med KOH i metanol:vann (9:1) i 4 timer ved koking under reflux. Lik mengde metanol:vann (4:1) tilsettes, og det hele ekstraheres med cyclohexan to ganger. Det kombinerte cyclohexan-ekstraktet renses med N,N-dimetylformamid(DMF):vann (9:1) og tilbakeekstraheres til cyclohexan. Cyclohexanekstraktet vaskes to ganger med vann og tørkes med natriumsulfat før oppkonsentrering. Rensing på deaktivert silicagelkolonne (15% vann) er nødvendig før den gasskromatografiske analysen.

1 µl av ekstraktet injiseres splitless på en Hewlett-Packard 5890/5970 gasskromatograf/massespektrometer utstyrt med en 25 m SE-54 fused silica kapillærkolonne. Prøven ble kvantifisert ved hjelp av intern standard.

Table . Determination of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and other polycyclic organic matter (POM).

Sample: Blåskjell fra sydsiden av syreløk : Nr 1 : Nr 2 : (ng/g)

		Nr 1	Nr 2	
Bicyclic	1 Naphthalene	10.	17.	
	2 2-Methylnaphthalene	10.	13.	
	3 1-Methylnaphthalene	60.	35.	
	4 Biphenyl	92.	93.	
	Sum identified Bicyclic	172.	158.	
PAH	5 Acenaphthylene	.	.	
	6 Acenaphthene	.	.	
	7 Fluorene	15.	11.	
	8 2-Methylfluorene	13.	9.1	
	9 1-Methylfluorene	40.	33.	
	10 Phenanthrene	670.	530.	
	11 Anthracene	23.	30.	
	12 3-Methylphenanthrene	760.	530.	
	13 2-Methylphenanthrene	750.	590.	
	14 2-Methylantracene	36.	44.	
	15 4,5-Methylenephenanthrene	700.	510.	
	16 4- and/or 9-Methylphenanthrene	1100.	930.	
	17 1-Methylphenanthrene	.	.	
	18 Fluoranthene	450.	340.	
	19 Benz(e)acenaphthylene ?	.	.	
	20 Pyrene	470.	370.	
	21 Ethylmethylenephenanthrene ?	.	.	
	22 Benzo(a)fluorene	220.	230.	
	23 Benzo(b)fluorene	120.	68.	
	24 4-Methylpyrene	370.	240.	
	25 2-Methylpyrene and/or Methylfluoranthene	140.	96.	
	26 1-Methylpyrene	100.	110.	
	27 Benzo(ghi)fluoranthene	68.	120.	
	28 Benzo(c)phenanthrene	100.	110.	
	29 Cyclopenteno(cd)pyrene	590.	460.	
	30 Benz(a)anthracene	3100.	3500.	
	31 Chrysene and Triphenylene	590.	620.	
	32 Benzo(b)fluoranthene	110.	100.	
	33 Benzo(j)fluoranthene	920.	1000.	
	34 Benzo(k)fluoranthene	110.	120.	
	35 Benzo(e)pyrene	100.	100.	
	36 Benzo(a)pyrene	8.8	17.	
	37 Perylene	31.	76.	
	38 Indeno(1,2,3-cd)pyrene	6.8	12.	
	39 Dibenz(a,c and/or a,h)anthracenes	0.5	1.2	
	40 Benzo(ghi)perylene	.	.	
	41 Anthanthrene	.	.	
	42 Coronene*	.	.	
	Sum identified PAH	11712.1	10907.3	
	Other POM	a Dibenzofuran	16.	.
		b Dibenzothiophene	13.	3.8
		c Carbazole	110.	87.
d Benzo(def)dibenzothiophene ?		510.	550.	
e Benzothionaphthene ?		.	.	
f Benzophenanthridine ?		.	.	
g Benzo(cd)pyren-6-one		649.	640.8	
Sum identified Other POM	649.	640.8		
Sum identified Bicyclic, PAH and Other POM		12533.1	11706.1	

? Identification based on earlier mass spectrometric data; not verified due to the lack of commercially available standards
 * High relative standard deviation

A/S Norske Esso
v. Jørn Siljeholm
Postboks 388
3101 TØNSBERG

R A P P O R T

Deres ref.	Deres henv. av 15 januar 1986	SI's saksbehandler Anita Osvik	Dato 4 februar 1986
Oppdragets tittel Analyse av PAH i 4 sedimentprøver tatt utenfor Valløy.			Oppdrag nr. 440-1087

Det er analysert 4 sedimentprøver og det er funnet PAH i alle prøvene. Prøve "A" og "B" skiller seg ut som meget sterke (resultatene angitt i ug/g) og prøvene "C" og "D" som svake (ng/g). Prøvene "C" og "D" besto for det meste av sand og grus mens prøvene "A" og "B" var en blanding av finkornet sand og sort bek.

Analyseseprosedyre.

Prøvene ble ekstrahert i ultralydbad med cycloheksan tilsatt intern standard. Ekstraktet ble rensset med væske-væske ekstraksjon med N,N-dimetylformamid:vann (9:1) og siden rensset på deaktivert silicagel kolonne. 1µl av ekstraktet ble injisert splitless på en Hewlett-Packard 5890/5970 gasskromatograf/massespektrometer utstyrt med en 25 m SE-54 fused silica kapillærkolonne. Prøvene ble kvantifisert ved hjelp av intern standard. Mengdene av de enkelte forbindelsene er gitt i vedlagte tabeller. Resultatene er angitt på grunnlag av tørt materiale.

Med vennlig hilsen

SENTER FOR INDUSTRIFORSKNING


Christel Benestad


Anita Osvik

Vedl.

Table . Determination of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and other polycyclic organic matter (POM).

Sample:		(µg/g)		
Esso sediment fra sjøen		A	B	
Ulenfor raffinemet på Valløy				
Bicyclic	1 Naphthalene	.	.	
	2 2-Methylnaphthalene	.	.	
	3 1-Methylnaphthalene	.	.	
	4 Biphenyl	.	.	
Sum identified Bicyclic				
PAH	5 Acenaphthylene	.	.	
	*6 Acenaphthene	.	.	
	*7 Fluorene	2.6	2.4	
	8 2-Methylfluorene	.89	2.9	
	9 1-Methylfluorene	.70	1.5	
	*10 Phenanthrene	5.8	20.	
	11 Anthracene	.28	1.1	
	12 3-Methylphenanthrene	11.	31.	
	13 2-Methylphenanthrene	.	.	
	14 2-Methylanthracene	.37	.	
	*15 4,5-Methylenephenanthrene	11.	32.	
	16 4- and/or 9-Methylphenanthrene	.	.	
	17 1-Methylphenanthrene	.	.	
	18 Fluoranthene	5.1	13.	
	19 Benz(e)acenaphthylene ?	2.3	12.	
	20 Pyrene	.95	7.6	
	*21 Ethylmethylenephenanthrene ?	1.6	14.	
	22 Benzo(a)fluorene	1.8	12.	
	23 Benzo(b)fluorene	2.7	6.2	
	24 4-Methylpyrene	2.3	11.	
	25 2-Methylpyrene and/or Methylfluoranthene	1.6	9.6	
	26 1-Methylpyrene	.	.	
	27 Benzo(ghi)fluoranthene	.	.	
	28 Benzo(c)phenanthrene	.	.	
	29 Cyclopenteno(cd)pyrene	.	.	
	30 Benz(a)anthracene	.	.	
	*31 Chrysene and Triphenylene	3.9	18.	
	32 Benzo(b)fluoranthene	1.9	4.5	
	33 Benzo(j)fluoranthene	.	.	
	34 Benzo(k)fluoranthene	1.4	.83	
	35 Benzo(e)pyrene	3.1	1.6	
	*36 Benzo(a)pyrene	2.5	.72	
	37 Perylene	.38	.	
	38 Indeno(1,2,3-cd)pyrene	.34	.	
	39 Dibenz(a,c and/or a,h)anthracenes	.89	.	
	40 Benzo(ghi)perylene	.63	.	
	41 Anthanthrene	.	.	
	42 Coronene*	.	.	
	Sum identified PAH		63.69	201.95
	Other POM	a Dibenzofuran	2.9	11.
		b Dibenzothiophene	.70	1.5
		c Carbazole	1.1	4.8
d Benzo(def)dibenzothiophene ?		3.3	14.	
e Benzothionaphthene ?		1.5	9.2	
f Benzophenanthridine ?		.	.	
g Benzo(cd)pyren-6-one		9.5	40.5	
Sum identified Other POM				
Sum identified Bicyclic, PAH and Other POM		73.19	242.45	

? Identification based on earlier mass spectrometric data; not verified due to the lack of commercially available standards

* High relative standard deviation

Table . Determination of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and other polycyclic organic matter (POM).

Sample: *Esso sediment fra sjøen* (ng/g)
identifisert raffinert på Valloy C D

		C	D	
Bicyclic	1 Naphthalene	.	.	
	2 2-Methylnaphthalene	.	.	
	3 1-Methylnaphthalene	.	.	
	4 Biphenyl	.	.	
	Sum identified Bicyclic			
PAH	5 Acenaphthylene	.	.	
	6 Acenaphthene	.	.	
	7 Fluorene	.	.	
	8 2-Methylfluorene	.	.	
	9 1-Methylfluorene	.	.	
	10 Phenanthrene	.	1.6	
	11 Anthracene	.	6.574	
	12 3-Methylphenanthrene	.	5.5	
	13 2-Methylphenanthrene	2.7	1.1	
	14 2-Methylanthracene	.	4.6	
	15 4,5-Methylenephenanthrene	.	.	
	16 4- and/or 9-Methylphenanthrene	2.5	12.	
	17 1-Methylphenanthrene	3.5	13.	
	18 Fluoranthene	3.1	10.	
	19 Benz(e)acenaphthylene ?	4.3	11.	
	20 Pyrene	1.8	21.	
	21 Ethylmethylenephenanthrene ?	.	9.3	
	22 Benzo(a)fluorene	3.4	.	
	23 Benzo(b)fluorene	.	.	
	24 4-Methylpyrene	.	.	
	25 2-Methylpyrene and/or Methylfluoranthene	9.2	.	
	26 1-Methylpyrene	.	.	
	27 Benzo(ghi)fluoranthene	.	.	
	28 Benzo(c)phenanthrene	.	.	
	29 Cyclopenteno(cd)pyrene	7.1	.	
	30 Benz(a)anthracene	.	.	
	31 Chrysene and Triphenylene	22	40.	
	32 Benzo(b)fluoranthene	.	.	
	33 Benzo(j)fluoranthene	13.	17.	
	34 Benzo(k)fluoranthene	.	.	
	35 Benzo(e)pyrene	7.2	12.	
	36 Benzo(a)pyrene	.	7.4	
	37 Perylene	.	11.	
	38 Indeno(1,2,3-cd)pyrene	.	5.3	
	39 Dibenz(a,c and/or a,h)anthracenes	.	.	
	40 Benzo(ghi)perylene	.	.	
	41 Anthanthrene	.	.	
	42 Coronene*	.	.	
	Sum identified PAH	80.3	187.94	
	Other POM	a Dibenzofuran	.	6.0
		b Dibenzothiophene	.	1.6
		c Carbazole	.	21.
d Benzo(def)dibenzothiophene ?		.	4.2	
e Benzothionaphthene ?		8.8	.	
f Benzophenanthridine ?		.	.	
g Benzo(cd)pyren-6-one		.	.	
Sum identified Other POM	8.8	65.2		
Sum identified Bicyclic, PAH and Other POM		89.1	253.14	

? Identification based on earlier mass spectrometric data; not verified due to the lack of commercially available standards
 * High relative standard deviation