

DR-2097

O-87201

Vurdering av forurensningspåvirkning av
Frierfjorden
som følge av utsig av pyrolyseolje fra etylenfabrikken,
Hydro Rafnes

NIVA – RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Hovedkontor

Postboks 333
0314 Oslo 3
Telefon (02) 23 52 80

Sørlandsavdelingen

Grooseveien 36
4890 Grimstad
Telefon (041) 43 033

Østlandsavdelingen

Rute 866
2312 Ottestad
Telefon (065) 76 752

Vestlandsavdelingen

Breiviken 2
5035 Bergen - Sandviken
Telefon (05) 25 97 00

Prosjektnr.: 0-87201

Undernummer:

Løpenummer:

2097

Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel:

Vurdering av forurensningspåvirkning av Frierfjorden som følge av utsig av pyrolyseolje fra etylenfabrikken, Hydro Rafnes.

Dato:

7. mars 1988

Prosjektnummer:

0-87201

Forfatter (e):

Brage Rygg

Faggruppe:

Marinøkologisk

Geografisk område:

Telemark

Antall sider (inkl. bilag):

21

Oppdragsgiver:

Hydro Rafnes

Oppdragsg. ref. (evt. NTFN-nr.):

Ekstrakt: Sedimentene i hele Frierfjorden er betydelig forurenset av oljehydrokarboner. Konsentrasjonene er så høye at de muligens bidrar til utarming av organismesamfunnene. Forurensningen av fjorden skyldes hovedsakelig andre oljetilførsler enn utlekkingen av pyrolyseolje fra Rafnes. Til og med i nærområdet til utsiget ved Rafnes utgjorde pyrolyseolje bare 0.5-8.1% av totalkonsentrasjonen av oljehydrokarboner. De høye verdiene av oljehydrokarboner i fjorden tilsier at ethvert utslipp som kan heve konsentrasjonene ytterligere må forhindres. Eksisterende utslipp bør reduseres.

Frierfjorden har i mange år vært belastet med forurensninger av forskjellig slag, og de gjenlevende dyreartene er forurensningstolerante arter. Potensielle effekter av enkeltutslipp kan derfor maskeres av den totale forurensningsbelastning.

Ved undersøkelser av bunndyrsamfunnene ble det ikke påvist skadevirkninger som var spesifikke for nærområdet til pyrolyseolje-utslippet.

4 emneord, norske:

1. Frierfjorden
 2. Etylenfabrikk
 3. Pyrolyseolje
 4. Sedimenter
- Bløtbunnfauna

4 emneord, engelske:

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.

Prosjektleder:

For administrasjonen:

ISBN - 82-577-1372-4

0-87201

**VURDERING AV FORURENSNINGSPÅVIRKNING AV FRIERFJORDEN SOM FØLGE
AV UTSIG AV PYROLYSEOLJE FRA ETYLENFABRIKKEN, HYDRO RAFNES**

Oslo, 7. mars 1988

Prosjektleder: Brage Rygg

FORORD

Lekkasje av pyrolyseolje fra renseanlegget til etylenfabrikken på Rafnes har forurenset grunnen. Det var også frykt for at olje hadde sivet ut i Frierfjorden og medført skade på marint liv. I et møte mellom Hydro Rafnes, SFT avd. Telemark og NIVA den 19. november 1987, kombinert med befaring til renseanlegg/utslippssted, ble NIVA bedt om å utarbeide et forslag til program for undersøkelser av eventuell forurensningspåvirkning av Frierfjorden som følge av pyrolyseoljelekkasjene.

Innsamling av bunnsedimenter og bunnvann fra fjordområdet langs Rafneslandet skjedde 1.12.1987 med båten til Universitetet i Oslo, "Trygve Braarud". De kjemiske analysene er utført ved Senter for industriforskning. I tillegg har Norsk Hydro samlet og analysert egne sedimentprøver. De biologiske analysene er utført ved NIVA.

Foreliggende rapport erstatter NIVA's foreløpige notat av 7.12.1987. Det foreløpige notatet er ikke lenger gyldig.

SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Lekkasje av pyrolyseolje fra renseanlegget til etylenfabrikken på Rafnes har forurenset grunnen. Det var også frykt for at olje hadde sivet ut i Frierfjorden og medført skade på marint liv. På oppdrag fra Hydro Rafnes har NIVA foretatt en innsamling av sedimenter og bunndyr fra fjordbunnen ved Rafneslandet. Formålet var å undersøke graden av oljekontaminering, utbredelse, samt eventuelle skadevirkninger på bunndyrsamfunnene.

Sedimentene i hele Frierfjorden er betydelig forurenset av oljehydrokarboner. Konsentrasjonene er så høye at de muligens bidrar til utarming av organismesamfunnene. Forurensningen av fjorden skyldes hovedsakelig andre oljetilførsler enn utlekkingen av pyrolyseolje fra Rafnes. Til og med i nærområdet til utsiget ved Rafnes utgjorde pyrolyseolje bare 0.5-8.1% av totalkonsentrasjonen av oljehydrokarboner. De høye verdiene av oljehydrokarboner i fjorden tilsier at ethvert utslipp som kan heve konsentrasjonene ytterligere må forhindres. Eksisterende utslipp bør reduseres.

Frierfjorden har i mange år vært belastet med forurensninger av forskjellig slag, og de gjenlevende dyreartene er forurensningstolerante arter. Potensielle effekter av enkeltutslipp kan derfor maskeres av den totale forurensningsbelastning.

Ved undersøkelsene av bunndyrsamfunnene ble det ikke påvist skadevirkninger som var spesifikke for nærområdet til pyrolyseoljeutslippet.

BAKGRUNN

Lekkasjer i renseanlegget til etylenfabrikken på Rafnes har ført til at en ukjent mengde pyrolyseolje har sivet ut i grunnen under og rundt anlegget. Stoffet som har lekket ut er en blanding av pyrolyseolje, pyrolysetjære og pyrolysebensin. Blandingen blir i det følgende benevnt som pyrolyseolje.

Lekkasjene til grunnen har foregått ca. 100 m fra strandkanten til Frierfjorden. Hydro Rafnes regner med at det meste av lekkasjene nå er tettet. Det pumpes opp olje og forurenset vann fra grunnen. I november 1986 ble det observert olje i strandkanten og et stykke utover på fjorden. Dette var pyrolyseolje fra renseanlegget. Lekkasjer må ha pågått en tid før november 1986. Det er fremdeles et tydelig utsig i strandkanten. Det er lagt ut lense i en halvsirkel ca. 10-15 m utenfor utsiget, som kommer ut innerst i en liten innbuktning i strandkanten. På samme sted føres det ut kjølevann (fra overløp) gjennom en ledning med ca. 1 m diameter akkurat under overflaten like i strandkanten. Vannføringen i ledningen er noen m³ pr. minutt. Det er således en betydelig vanntransport ut under lensa. Lensa stikker ca. 30 cm dypt.

PROBLEMSTILLINGER

Pyrolyseolje inneholder flere helsefarlige, muligens kreftfremkallende stoffer. Mark- og vannforurensninger med stoffet skal unngås. Pyrolyseolje er ikke løselig i vann og er litt tyngre enn vann. Det er sannsynlig at mye av det som siver ut til fjorden ikke når vannoverflaten. Den observerte oljen i vannoverflaten er derfor ingen sikker indikator på hvor mye som totalt kommer ut i fjordmiljøet.

Fjordsedimentene kan tenkes å være tilført olje ved direkte sig fra land eller ved sedimentasjon av partikler som har adsorbent olje fra vannet. Brakkvannsstrømmen ut Frierfjorden er rik på både organiske og mineralske partikler, og det skjer en betydelig sedimentasjon.

Vi kjenner ikke giftigheten av pyrolyseolje overfor marine organismer. Feltundersøkelser måtte derfor utføres for å konstatere om oljeakkumuleringen i sedimentene hadde medført biologiske skadevirkninger.

RESULTATER

Kartet (Fig. 1) viser NIVA's prøvetakingsstasjoner. Prøvene er tatt på 12 og 18 m bunn-dyp. Grunnere enn 8 m gjør brakkvannet seg gjeldende og fører til en naturlig utarming av den marine faunaen (bunndyrsamfunnet). Dypere enn 30 m kan periodevis oksygenmangel påvirke faunaen.

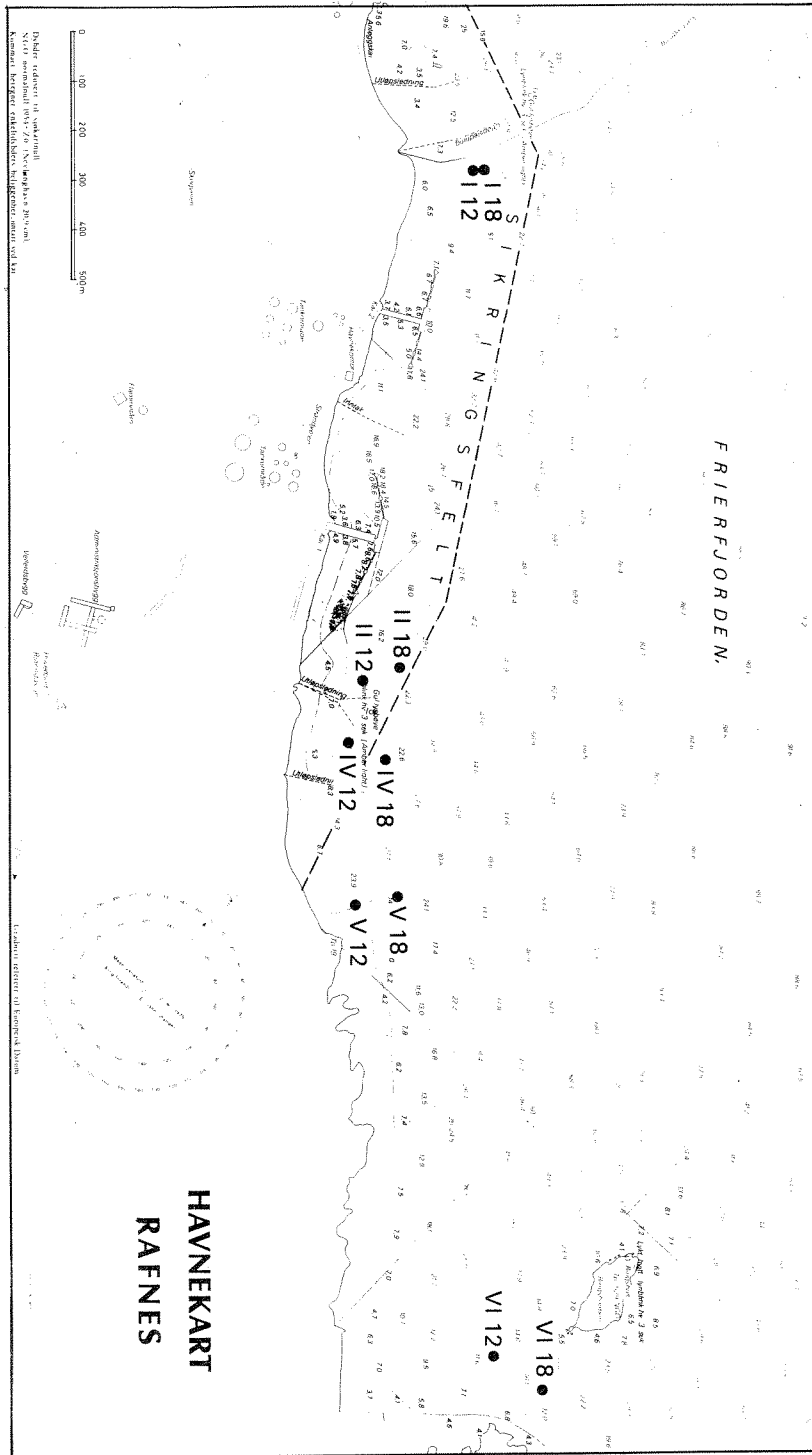
Sedimentprøvene ble tatt med en 5-cm diameter kjerneprøvetaker. Det kan skjæres snitt av sedimentkjernen. Det ble tatt ut to snitt fra hver kjerne, fra hhv. 0-2 og 2-4 cm dyp i sedimentet. Av de i alt 20 prøvene er 8 analysert. De øvrige 12 prøvene lagres inntil videre.

Sedimentprøvene er karakterisert ved lukt eller mangel på lukt av olje, både ved innsamlingen og etter at prøvene ankom til laboratoriet.

De kjemiske analysene er gjort av Senter for industriforskning (SI). Analysemetodene er beskrevet i SI's analyserapport (Vedlegg).

Norsk Hydro har samlet inn sedimentprøver og analysert THC i prøver fra 3-4 m dyp i nærområdet og fra forskjellige dyp (ned til 40 m) andre steder i Frierfjorden. Hydro's prøver besto av de øverste 4 cm av sedimentet. Hydro har også analysert paralleller av NIVA's sediment prøver (0-2 cm) fra stasjon II 12, II 18, IV 12 og IV 18 (Fig. 1).

Analyser av bunndyrsamfunn er gjort av NIVA. På hver av stasjonene ble det tatt to prøver med en 0.1 m² Petersen grabb. Materialet ble silt gjennom siler med 1.0 mm hull. Det gjenværende materiale ble konserverert og senere gjennomgått i laboratoriet. Alle dyr ble plukket ut, artsbestemt (hvis mulig) og tallet.



Figur 1. Prøvetakingsstasjoner for sedimenter og bunnfauna.

1. Sedimentkarakteristikk

- I 12: Råtten bunn. Tykt, ullaktig lag av cellulosefibre på sedimentoverflaten.
- I 18: Råtten bunn. Tynnere ullaktig lag av cellulosefibre på sedimentoverflaten.
- II 12: Oksisk overflatelag med mye organisk materiale. Tydelig lukt av olje.
- II 18: Omtrent som II 12, men ikke oljelukt.
- IV 12: Omtrent som II 12. Tydelig lukt av olje.
- IV 18: Omtrent som II 12, men ikke oljelukt.
- Prøver tatt av bunnen på 5 m dyp utenfor utslippsstedet viste nokså kompakt leire uten noe løst topplag.

2. Sedimentets innhold av hydrokarboner (THC)

Tab. 1. Totalt hydrokarboninnhold i sedimentprøver ved Rafneslandet (SI's analyser).

Stasjon	Dyp(cm)	THC ($\mu\text{g/g}$ tørt sedim.)	% Tørrstoff
I 18	0-2	980	20
II 12	0-2	210	36
II 18	0-2	630	25
IV 12	0-2	340	38
IV 12	2-4	220	47
IV 18	0-2	670	25
V 12	0-2	440	30
V 18	0-2	550	26

Tab. 2. Resultater av parallellanalyser hos Norsk Hydro og SI

Stasjon	Dyp(cm)	Totalt hydrokarboninnhold ($\mu\text{g/g}$ vått sedim.)	
		Hydro	SI
II 12	0-2	6000	76
II 18	0-2	3000	156
IV 12	0-2	2400	130
IV 18	0-2	2300	167

Resultatene fra Hydro og SI er ikke sammenlignbare. Det er benyttet forskjellige analysemetoder. Av hensyn til sammenligning med hydrokarbonresultater fra andre fjorder og fra Nordsjøen, har vi i den følgende diskusjon av konsentrasjonsnivåer benyttet SI's resultater.

Normale nivåer av THC i marine sedimenter ligger i størrelsesorden 5-10 $\mu\text{g/g}$ tørt sediment (Law and Fileman 1985), i diffust forurensningsbelastede fjorder kanskje opp mot 100 $\mu\text{g/g}$. På en stasjon på 11 m dyp i Raunefjorden ved Bergen lå THC-konsentrasjonene under 20 $\mu\text{g/g}$ (Bakke et al. 1985a). På en stasjon på 10 m dyp i Drøbaksundet er det målt 24 $\mu\text{g/g}$ (Bakke et al. 1985b). Analysene av sediment fra Frierfjorden viser således verdier på 50-100 ganger normalt nivå og minst 10 ganger over hva en ville forvente hvis det ikke var lokale kilder til oljeforurensning i nærheten. Nivåene av THC i Frierfjorden er omkring en tidel av nivåene tett ved boreplattformer i Nordsjøen der det brukes oljebasert boreslam. I Nordsjøen har denne forurensningen ført til markerte skadevirkninger på bunndyrsamfunn innenfor en radius på 500-1000 meter fra plattformene. Vi har foreløpig ikke funnet opplysninger om pyrolyseoljens giftighet i forhold til de oljetyper som er brukt ved boreplattformene. Avhengig av hvilke oljetyper som brukes i borevæskene, forventes det skadevirkninger på bunnfaunaen ved konsentrasjoner 100-6000 $\mu\text{g/g}$ sediment (Addy et al. 1983; Anon. 1983).

Det var ingen gradienter med avstanden fra utslippsstedet, men 18-m stasjonene hadde gjennomgående høyere verdier enn 12-m stasjonene.

Heller ikke Norsk Hydros resultater for THC (notater av 14. og 15. desember 1987) viser noen tydelige gradienter mellom nærområdet og fjernere deler av Frierfjorden.

Sedimentene i hele Frierfjorden er betydelig forurenset av oljehydro-

karboner. Mangelen på gradienter viser at denne generelle forurensningen av fjorden ikke skyldes utlekkingen av pyrolyseolje fra Rafnes.

3. Pyrolyseoljens andel av hydrokarbonforurensningen

Tabell 3. Innhold av pyrolyseolje i sedimentprøvene ($\mu\text{g/g}$ tørt sediment)

Stasjon	Dyp(cm)	Pyrolyseolje (kons.)	Pyrolyseolje som % av THC
I 18	0-2	0	0.0
II 12	0-2	17	8.1
II 18	0-2	3	0.5
IV 12	0-2	9	2.6
IV 12	2-4	2	0.9
IV 18	0-2	9	1.3
V 12	0-2	6	1.4
V 18	0-2	16	2.9

Vannprøven fra stasjon IV 12 inneholdt ikke pyrolyseolje.

På stasjon I 18 ved Herrebukta ble det ikke påvist pyrolyseolje. I nærområdet til utsiget (fom. stasjon II 12 tom. stasjon V 18) lå konsentrasjonene på 2-17 $\mu\text{g/g}$. Verdiene tilsvarer omtrent bakgrunnskonsentrasjonene av hydrokarboner i uforurensete områder. Et "Rafnesutslipp" til et uforurenset område ville således ha ført til en fordobling av hydrokarbonkonsentrasjonen.

Analyseresultatene for THC (Tab. 1) viser at den generelle oljeforurensningen i Frierfjorden er svært høy. Den prosentvise økning i THC som følge av påslaget med pyrolyseolje er derfor liten.

4. Bunndyrsamfunn

Tidligere undersøkelser av bløtbunnfauna i indre Frierfjorden og Volls fjorden har vist at faunaen er påvirket av forurensning. (Rygg et al. 1987). I dybdeområdet 20-30 m ved Balsøya og Versvika i indre Frierfjord opptrer fluktuasjoner mellom sterk og liten påvirkning, mens det er en konstant betydelig påvirkning i Volls fjorden. Fluktuasjonene i Frierfjorden kan skyldes skiftende oksygenforhold. Dypere enn 30 m er tilstanden ikke undersøkt, men en må regne med en forverring av forholdene med økende dyp p.g.a. for lite oksygen.

Frierfjorden har i mange år vært belastet med forurensninger av forskjellig slag, og de gjenlevende dyreartene er forurensnings-tolerante arter. Potensielle effekter av nye utslipp kan derfor maskeres av tidligere forurensningsbelastning.

Tabell 4 viser verdiene for de viktigste faunaparametrene og en klassifisering av påvirkningsgrad. Lave verdier av artsindeks (AI) betyr at de fleste av artene er lite ømfintlige overfor forurensninger. Lave verdier for artsmangfold tyder på forurensningspåvirkning.

Tabell 4. Verdier for artsantall, individantall, artsindeks og artsmangfold. Klassifisering av påvirkningsgrad (Rygg 1986)

Stasjon	S	N	AI	H	ES _{n=100}	Påvirkningsgrad
I 12	5	869	4.58	0.80	2.96	Sterk
I 18	5	386	3.27	1.22	4.03	Sterk
II12	32	1050	5.30	3.34	16.58	Moderat
II18	8	388	3.74	1.01	5.05	Sterk
IV12	34	721	5.98	3.64	19.76	Moderat
IV18	16	663	4.88	1.85	9.19	Betydelig
VI12	23	224	5.39	3.19	16.70	Moderat

S = artsantall pr. 0.2 m²

N = individantall pr. 0.2 m²

AI = artsindeks

H = artsmangfold (Shannon-Wiener)

ES_{n=100} = artsmangfold (forventet artsantall pr. 100 individer)

Tabell 5 gjengir de fullstendige resultater fra bunnfaunaundersøkelsene.

Tabell 5. Artenes individantall (pr. 0.2 m²) på de enkelte stasjonene.

	I12	I18	III12	III18	IV12	IV18	VI12
ANTHOZOA (huldyr)							
Cerianthidae indet	-	-	170	15	90	2	11
Edwardsiidae indet	-	-	4	-	-	2	-
NEMERTINEA (båndmark)							
Nemertinea indet	-	-	135	-	60	5	8
NEMATODA (rundmark)							
Nematoda indet	-	-	10	-	6	-	-
POLYCHAETA (mangebørstemark)							
Ampharete lindstroemi Malmgren 1867	-	-	7	-	9	-	-
Capitella capitata (Fabricius 1780)	696	252	-	50	-	80	-
Cirratulus cirratus (O.F.Mueller 1776)	-	-	8	-	2	-	-
Diplocirrus glaucus (Malmgren 1867)	-	-	6	-	2	-	-
Eteone lactea Claparede 1868	-	-	2	-	-	-	1
Gattyana cirrosa (Pallas 1766)	-	-	1	-	-	-	-
Goniada maculata Oersted 1843	-	-	3	-	17	-	10
Harmothoe sp	-	-	-	-	4	-	-
Mediomastus fragilis Rasmussen 1973	-	-	8	-	3	2	1
Myriochele oculata Zaks 1922	-	-	3	6	7	18	-
Nephtys hombergii Savigny 1818	-	-	-	-	-	2	-
Ophiodromus flexuosus (Delle Chiaje 1822)	-	-	1	-	-	-	-
Paraonis lyra (Southern 1914)	-	-	1	-	18	-	-
Pectinaria koreni Malmgren 1865	163	1	34	-	-	14	-
Pherusa plumosa (O.F.Mueller 1776)	-	-	25	-	26	3	3
Pholoe minuta (Fabricius 1780)	-	-	2	-	1	2	1
Prionospio malmgreni Claparede 1868	-	-	6	-	7	-	2
Prionospio sp	-	-	-	-	14	-	-
Protodorvillea kefersteini (McIntosh 1869)	-	5	48	2	17	-	-
Pseudopolydora antennata (Claparede 1868)	-	-	30	-	87	-	25
Scalibregma inflatum Rathke 1843	-	-	2	-	-	-	-
Scoloplos armiger (O.F.Mueller 1776)	-	-	252	-	51	2	59
Sosane gracilis (Malmgren 1865)	-	-	1	-	1	-	-
Sphaerodorum flavum Oersted 1843	-	-	6	-	8	-	-
Terebellides stroemi M.Sars 1835	-	-	-	-	-	-	1
OLIGOCHAETA (fåbørstemark)							
Oligochaeta indet	5	17	-	-	-	-	-
OPISTHOBANCHA (bakgjellesnegl)							
Akeria bullata Mueller 1776	-	-	-	-	1	-	1
Cylichna cylindracea (Pennant 1777)	-	-	-	-	-	1	-
Philine quadrata (S.Wood)	-	-	3	-	1	-	-
Philine scabra (O.F.Mueller 1776)	-	-	27	-	24	-	16
CAUDOFOVEATA (ormeblotdyr)							
Caudofoveata indet	-	-	-	-	1	-	-
BIVALVIA (muslinger)							
Abra alba (W.Wood 1802)	-	-	-	-	-	-	1
Abra nitida (Mueller 1789)	1	-	-	-	-	-	-
Corbula gibba (Olivi 1792)	-	-	4	1	6	7	2
Hiatella arctica (Linne 1767)	-	-	-	-	1	-	-
Macoma calcarea (Gmelin 1790)	-	-	-	1	-	-	-
Myrtea spinifera (Montagu)	-	-	-	1	-	-	-
Mysella bidentata (Montagu 1803)	-	-	-	-	1	13	1
Parvicardium ovale (G.B.Sowerby 1840)	-	-	-	-	-	-	2
Thracia sp	-	-	-	-	-	-	2
Thyasira sp	4	111	211	312	211	427	60
DECAPODA (tivotkrepser)							
Hyas coarctatus Leach	-	-	-	-	1	-	-
Natantia indet	-	-	1	-	-	-	-
SIPUNCULIDA (pølsemark)							
Golfingia sp	-	-	-	-	1	-	-
ASTEROIDEA (sjøstjerner)							
Asterias rubens L.	-	-	3	-	-	-	-
OPHIUROIDEA (slangestjerner)							
Amphiura filiformis (O.F.Mueller)	-	-	8	-	8	83	11
Ophiura sp	-	-	28	-	22	-	2
ECHINOIDEA (kråkeboller)							
Echinocardium cordatum (Pennant)	-	-	-	-	-	-	1
HOLOTHUROIDEA (sjøpølser)							
Labioplax buski (McIntosh)	-	-	-	-	12	-	3
Leptosynapta sp	-	-	-	-	1	-	-

Figur 2 viser to grupper av stasjoner. Stasjonene innenfor samme gruppe har nokså lik fauna, mens det mellom de to gruppene er nokså stor ulikhet. Den ene gruppen utgjøres av stasjonene I 12, I 18, II 18 og IV 18. På disse stasjonene var faunaen markert eller endog sterkt påvirket og besto av forurensningstolerante arter. Den andre gruppen utgjøres av stasjonene II 12, IV 12 og VI 12. Faunaen på disse stasjonene var bare moderat påvirket.

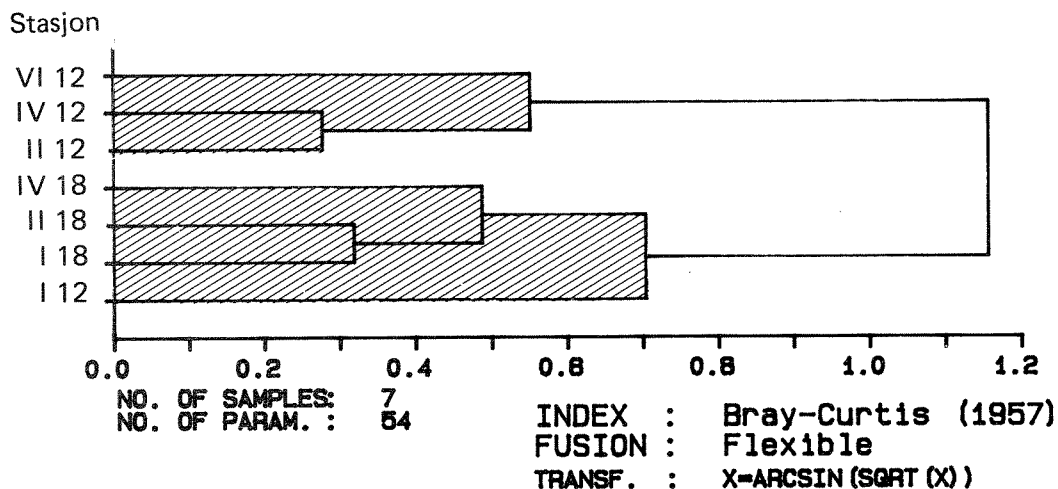


Fig. 2. Dendrogram som viser at stasjonene fordeler seg i to hovedgrupper med hensyn til typen av organismsamfunn, basert på likhetsindekser (Bray-Curtis) for alle par av stasjoner. Like stasjoner grupperes tidligst sammen i dendrogrammet, dvs. lengst til venstre. Skalaen angir grad av ulikhet. Det framtrer to tydelige grupper (skravert).

På de fire stasjonene nærmest utsiget fra Rafnes var faunaen betydelig rikere på 12 m enn på 18 m dyp. Den utarmete faunaen på 18 m er forårsaket av for lite oksygen. På stasjon I 12 og I 18 nærmest Herrebukta var det kraftig hydrogensulfidlukkt av sedimentet, samtidig som bunnen var dekket av et ullaktig lag av fibre. Fibrene kan stamme fra den tidligere Bamble cellulosefabrikk, eller fra Skienselva, som antagelig bidrar til mye av sedimentasjonen i Herrebukta og langs den nordlige delen av Rafneslandet. På 12 m dyp på den sørligste stasjonen (VI 12) var faunaen temmelig lik faunaen på II 12 og IV 12 nærmest utslippet.

Alt i alt ble det ikke påvist noen skadevirkninger som var spesifikke for nærområdet til pyrolyseoljeutslippet.

HENVISNINGER

- Addy JM, Blackman R, Davies JM, Ferbrache J, Moore D, Sommerville H, Whitehead A, 1983. Environmental effects of oil-based mud cuttings. In: Conference Proceedings, Off-Shore Europe 83. Sept. Aberdeen, Scotland. Society of Petroleum Engineers of the AIME, pp. 147-167
- Anon, 1983. New mineral oil mud excels in North Sea. *Noroil*, pp. 280-281
- Bakke T, Green NW, Næs K, Pedersen A, Sporstøl S, Oreld F, 1985a. Drill cuttings on the sea bed. Field experiment on recolonization and chemical changes. Phase 2. Various thicknesses (0.5, 1, 3, 5, and 10 mm) 1983-1984. NIVA 1742, 152 s.
- Bakke T, Green NW, Kvalvågnæs K, Næs K, Sahlqvist E-Ø, Sporstøl S, Oreld F, 1985b. Drill cuttings on the sea bed. Field experiment on recolonization and chemical changes. Phase 3. Thin (0.5) layers of cuttings 1984. NIVA 1743, 92 s.
- Law RJ, Fileman TW, 1985. The distribution of hydrocarbons in surficial sediments from the central North Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 16: 335-337
- Rygg B, 1986. Miljøkvalitetskriterier for marine områder. Rapport 2. Forurensningsvirkninger på bløtbunnfaunasamfunn. NIVA 0-8612601, 42 s.
- Rygg B, Green N, Molvær J, Næs K, 1987. Grenlandsfjordene og Skienselva 1986. Statlig program for forurensningsovervåking. Rapport 287/87. SFT/NIVA, 91 s.

Norsk Institutt for Vannforskning
Postboks 333, Blindern
0314 OSLO 3

Att: Brage Rygg

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING	
J. nr.	856/88
Sak nr.	87201
Misjon	2.3

R A P P O R T

Deres ref	Deres henv av	SIs saksbehandler	Dato
RYG/SVE 0-87201	03.12.87	FOR/HVD	01.03.1988
	3653/87		
Oppdragets tittel		Oppdrag nr	
ANALYSE AV SEDIMENTER OG VANN FRA FRIERFJORDEN		440-6045-2	

7 av 8 sedimentprøver inneholder pyrolyseolje i konsentrasjoner fra 2 til 17 mg/kg tørt sediment. Hovedkomponenter i sedimentprøvene er svovel, styren, inden, naftalen, fenantren, pyren og krysen. Vannprøven inneholder ikke pyrolyseolje. Hovedkomponenter i vannprøven er tributylfosfat og sannsynligvis estere og syrer.

Prøver.

8 sedimentprøver, 1 vannprøve og en pyrolyseolje er analysert. Prøvemerkningen fremgår av tabell 1 og 2.

Analyser.

Sedimentprøvene ble ekstrahert med diklormetan vha. ultrasonisk sonde (Sonicator Cell Disruptor Modell W-375).

Ekstraktene ble tørket med natriumsulfat og totalmengde hydrokarboner (THC) ble analysert vha. gasskromatograf utstyrt med kapillærkolonne og flammeionisasjonsdetektor.

Identifisering av hovedkomponenter og kvantifisering av totalmengde pyrolyseolje ble foretatt med GC/MS med toluen- d_6 som indre standard. Kvantifisering av totalmengde pyrolyseolje ble foretatt ved å sammenligne mengden av hovedkomponentene i pyrolyseoljen med mengden av tilsvarende komponenter i sedimentprøvene.

Tørrestoffbestemmelsene ble utført på en aliquot av hver sedimentprøve som ble tørket i 48 timer ved 105°C .

Vannprøven (1200 ml) ble filtrert gjennom et sortbåndfilter. Filtratet ble surgjort til pH 2, tilsatt deuterte forbindelser (toluen- d_6 , bifenyl- d_{10} , fenantren- d_{10} , pyren- d_{10} og krysen- d_{12}), 5 μg av hver, og ekstrahert med 3 x 15 ml diklormetan. Ekstraktene ble slått sammen, tørket med vannfri Na_2SO_4 og dampet inn til 200 μl . En aliquot av ekstraktet ble analysert med gasskromatografi/massespektrometri (GC/MS). En blindprøve ble også opparbeidet og analysert.

Pyrolyseoljen ble løst i diklormetan og analysert med GC/MS.

RESULTATER.

Pyrolyseolje

Hovedkomponenter i pyrolyseoljen er styren, bicyclopentadien, inden og naftalen (Tabell 2).

Sedimenter

GC/MS analyse av sedimentprøvene viser at 7 av 8 prøver inneholder de samme 4 komponentene, som er typiske for pyrolyseolje (styren, bicyclopentadien, inden, naftalen, se Tabell 2). Det kan dermed konkluderes at disse prøvene inneholder pyrolyseolje.

Konsentrasjonen av pyrolyseolje og av totalmengde hydrokarboner er vist i Tabell 1. Inneholdet av pyrolyseolje varierer fra 0 til 17 mg/kg tørt sediment. Totalmengden hydrokarboner varierer fra 210 til 980 mg/kg tørt materiale.

Figur 1 viser et kromatogram av prøven som inneholder mest pyrolyseolje. Hovedkomponentene er elementært svovel samt styren, bicyclopentadien, inden, naftalen, fenantren, pyren og krysen. I de andre prøvene er svovel den dominerende komponenten.

Vann

GC/MS analyse av vannprøven viser at den ikke inneholder pyrolyseolje i detekterbare mengder, dvs. at konsentrasjonen av enkeltkomponenter er <0.1 mg/l. Hovedkomponentene i denne prøven er tributylfosfat og forbindelser som antas å være estere og syrer.

Vennlig hilsen
SENTER FOR INDUSTRIFORSKNING

Sigve Spordal

Sigve Spordal
Avd. for olje- og gassforedling

Hilde Drangshult

Hilde Drangshult
Avd. for olje- og gassforedling

Tabell 1. Totalmengde pyrolyseolje og THC i sedimentprøvene
($\mu\text{g}/\text{kg}$ (v/v) sediment).

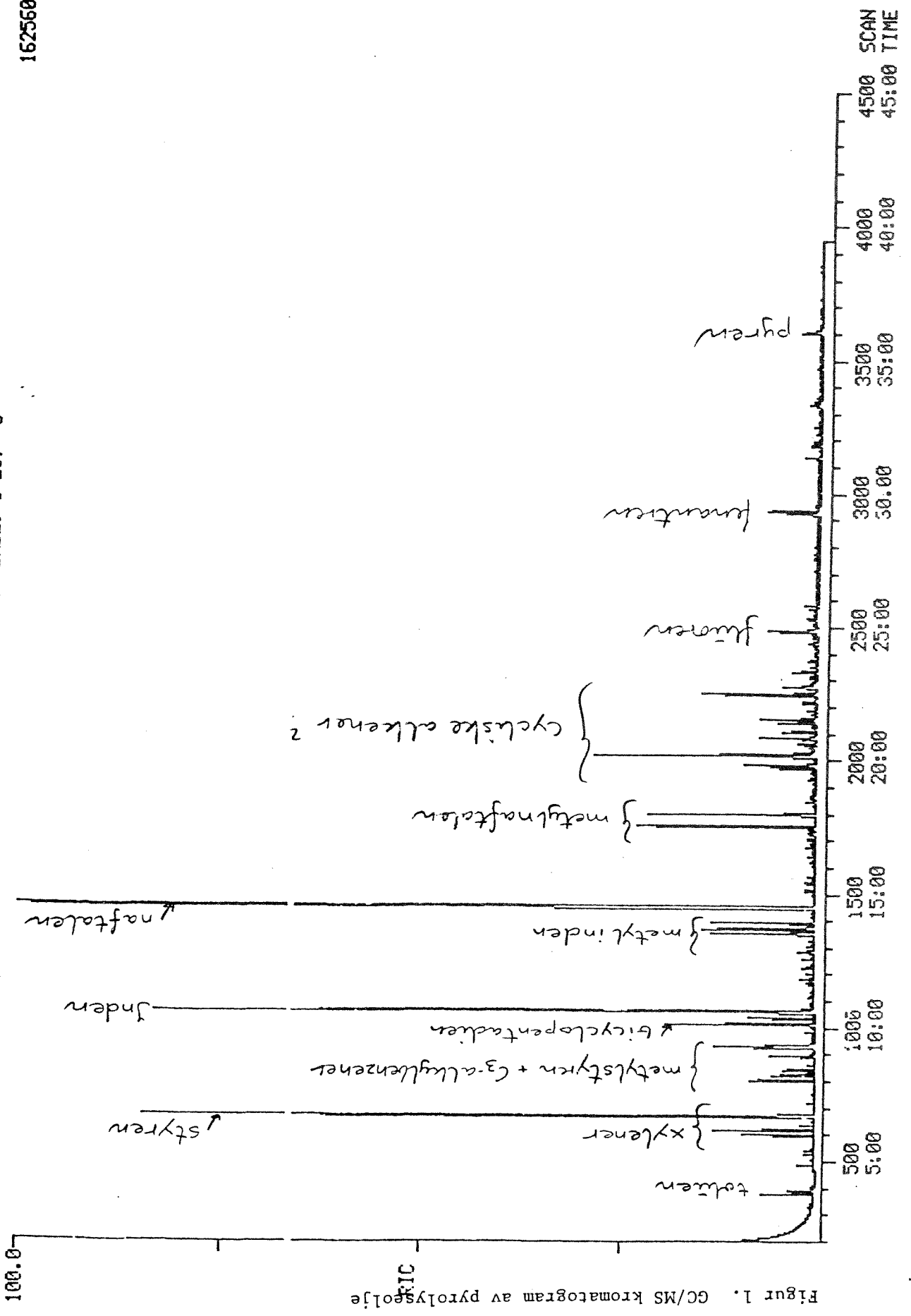
P R Ø V E R			T H C	Totalmengde pyrolyseolje
I	18	0-2 cm	980	0
II	18	0-2 cm	630	3
IV	18	0-2 cm	670	9
V	18	0-2 cm	550	16
II	12	0-2 cm	210	17
IV	12	0-2 cm	340	9
IV	12	2-4 cm	220	2
V	12	0-2 cm	440	6

Tabell 2. Analyse av hovedkomponenter fra pyrolyseolje (mg/kg tørt sediment).

P R Ø V E R			Styren	Bicyclopentadien	Inden	Naftalen
Pyrolyseoljen*			57.000	5.000	72.000	122.000
Sedimentprøver						
I	18	0-2 cm	-	-	-	-
II	18	0-2 cm	0.4	-	0.2	0.2
IV	18	0-2 cm	1.2	-	0.8	0.3
V	18	0-2 cm	2.2	0.03	1.3	0.6
II	12	0-2 cm	2.0	0.50	1.3	0.5
IV	12	0-2 cm	1.2	0.10	0.9	0.2
IV	12	2-4 cm	0.3	0.84	0.2	0.1
V	12	0-2 cm	0.9	-	0.5	0.1
Vannprøve						
Rafnes IV 12 1.12.87						

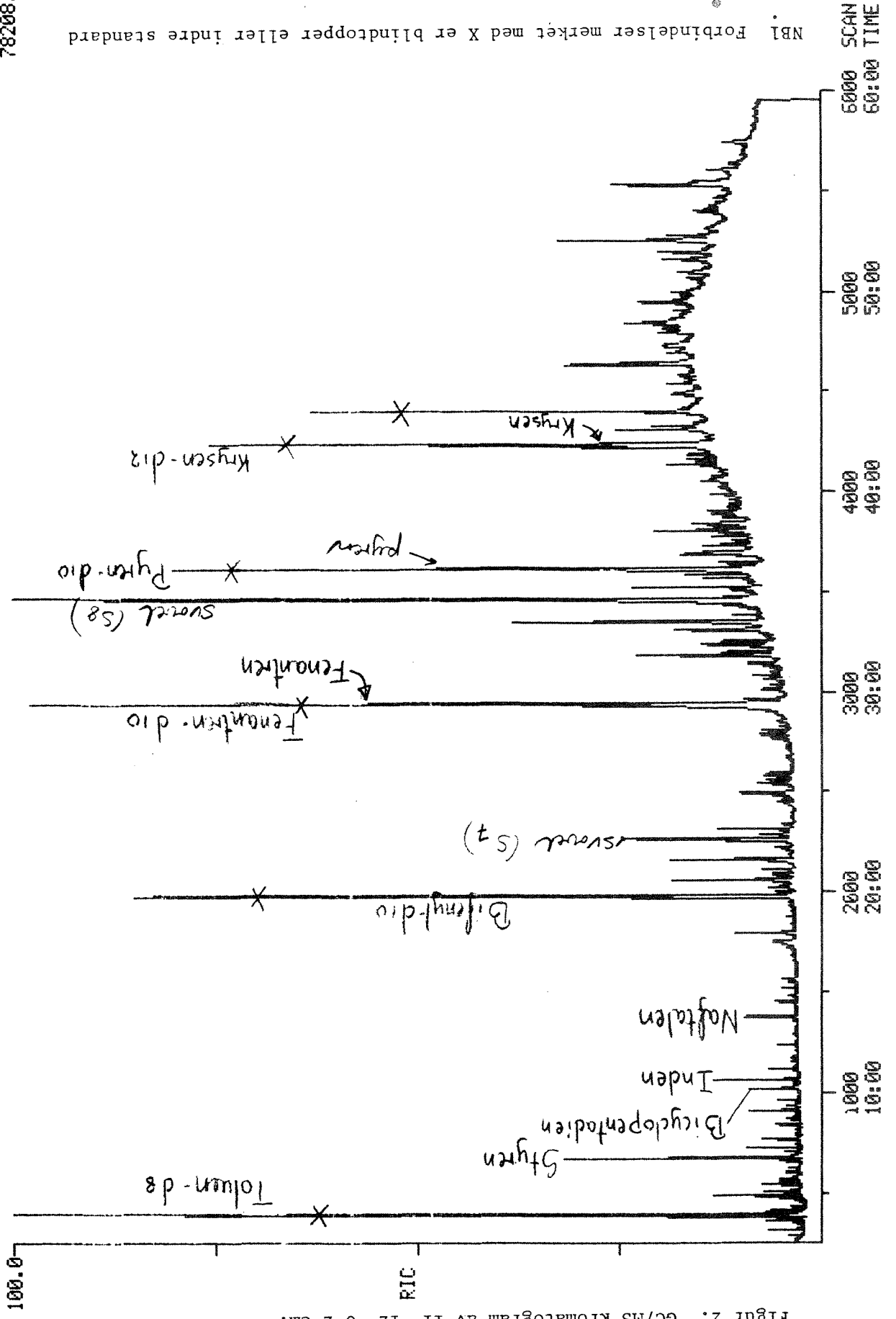
* Olje fra bunnhull 3, 30.11.87. Konsentrasjonene er i mg/kg olje.
Ikke påvist.

RIC
 02/09/86 10:27:00
 DATA: 92PYROSTD #1 SCANS 200 TO 4500
 CALI: 4023 #1
 SAMPLE: PYROLYSEOLJE 1UG/UL +ISTD 5NG/UL(NPD+TOLUEN-D8), 2UL INJ.1100U,1
 CONDS.: 30(5)-50-5/MIN-300, 30M X 0.25MM, .25UM DB-5
 RANGE: G 1,5000 LABEL: N 0, 4.0 QUAN: A 0, 1.0 J 0 BASE: U 20, 3
 162560.



Figur 1. GC/MS kromatogram av pyrolyseolje

RIC 02/12/88 9:54:00 DATA: 122PYROX5 #1 SCANS 250 TO 6000
 CALI: 4023 #1
 SAMPLE: PYROLYSEOLJE I SED., 50UG ISTD I CA 5G TØRT SED. I 500UL, 1100V
 CONDS.: 30(5)-50-5/MIN-300, 30M X .25MM, .25UM DB-5
 RANGE: G 1,6000 LABEL: N 0, 4.0 QUAN: H 0, 1.0 J 0 BASE: U 20, 3



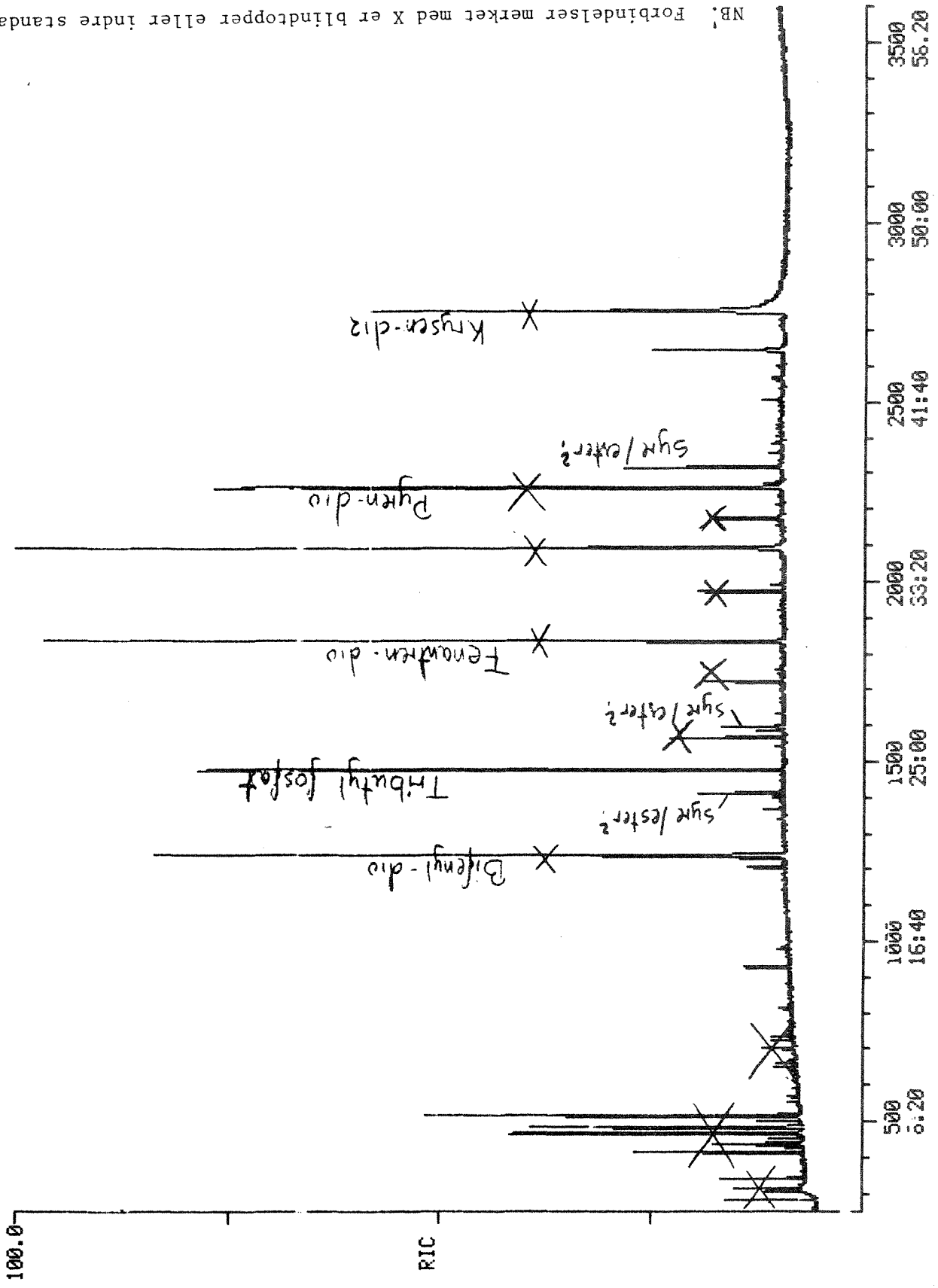
NBI Forbindelser mærket med X er blindtopper eller indre standard

78208.

Figur 2. GC/MS kromatogram av II 12 0-2 cm.

RIC
 02/10/88 13:26:00
 DATA: 102PYROVANN #1 SCANS 250 TO 3600
 CALI: 4023 #1
 SAMPLE: "RAFNES IV 12 1.12.87", 1198G+5UG ISTD, I 200UL DCM, 1100V.
 CONDS.: 30(5)-50-5/MIN-300, 30M X .25MM, .25UM DB-5
 RANGE: G 1, 3600 LABEL: N 0, 4.0 QUAN: A 0, 1.0 J 0 BASE: U 20, 3

35840.



Figur 3. GC/MS kromatogram av vannprøven.

NB: Forbindelser merket med X er blindtopper eller indre standard.