

Forurensningsregnskap Kristiansandsfjorden; kilder for PAH i Baneheia og Kvadraturen, samt analyse/modellering av løste og biotilgjengelige metaller i Baneheia.



RAPPORT

Hovedkontor

Gaustadalléen 21
0349 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00

Internett: www.niva.no

NIVA Region Sør

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

NIVA Region Innlandet

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

NIVA Region Vest

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

NIVA Danmark

Ørestads Boulevard 73
DK-2300 Copenhagen
Telefon (45) 8896 9670

Tittel Forurensningsregnskap Kristiansandsfjorden; kilder for PAH i Baneheia og Kvadraturen, samt analyse/modellering av løste og biotilgjengelige metaller i Baneheia.	Løpenummer 7281-2018	Dato 27.6.2018
Forfatter(e) Atle Hindar, Øyvind Garmo, Sondre Meland, Alfhild Kringstad og Liv Bente Skancke	Fagområde Forurensninger	Distribusjon Åpen
	Geografisk område Vest-Agder	Sider 33

Oppdragsgiver(e) Kristiansand kommune, Statens vegvesen, Glencore Nikkelverket AS, Elkem Carbon	Oppdragsreferanse Alena Bohackova
	Utgitt av NIVA Prosjektnummer 17310

Sammendrag

Et måleprogram i Baneheia og bygatene ble gjennomført i 2016 som del av arbeidet med å utarbeide et forurensningsregnskap for deler av Kristiansandsfjorden. Nye prøver ble tatt i avrenningen fra Baneheia og i Tollbodgate i 2017. Grenseverdier for flere PAH'er var overskredet begge steder. Sammensetningen av PAH₁₆EPA varierte lite over tid på hvert sted, men profilene var svært forskjellige. Prinsipalkomponentanalyser viste at det var likheter mellom sammensetningen av PAH i takavrenningen ved Elkem Carbon og i Baneheia, noe som indikerer at Elkem kan være kilde for PAH i Baneheia. PAH i denne takavrenningen er imidlertid under utredning, noe som vil gi et bedre grunnlag for å vurdere Elkem som mulig kilde for Baneheia. Den konsistente profilen i Tollbodgate og sammensetningen av PAH₁₆EPA (høy andel 4-6-rings PAH'er, inklusiv benzo(a)pyren, som i eksos og fluoranten, pyren og benzo(ghi)perylene fra dekkslitasje) viser at veitrafikk er dominerende kilde her. Konsentrasjonen av løst Cd, Cu og Zn i Baneheia ligger over grenseverdien for årsmiddelkonsentrasjoner (AA-EQS) i vannforskriften. Konsentrasjonen av den biotilgjengelige fraksjonen av Ni og Pb er klart lavere enn grenseverdiene. Modellering viser at Cr, Cu og Pb var sterkt bundet til humus og at Zn, Cd og Ni var moderat bundet til humus. Humusbindingen reduserer vannets giftighet og bør tas med i betraktningen når vannkvaliteten vurderes.

Fire emneord	Four keywords
1. Metaller	1. Metals
2. PAH	2. PAH
3. Avrenning	3. Runoff
4. Utslippskilder	4. Discharge sources

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

Atle Hindar
Prosjektleder

Marianne Olsen
Kvalitetssikrer

Heleen de Wit
Forskningsleder

ISBN 978-82-577- 7016-7
NIVA-rapport ISSN 1894-7948

**Forurensningsregnskap Kristiansandsfjorden;
kilder for PAH i Baneheia og Kvadraturen, samt
analyse/modellering av løste og biotilgjengelige
metaller i Baneheia**

Forord

NIVA gjennomførte i 2016 prøvetaking for Kristiansand kommune i Baneheia og i overvannet i tre bygater. Hensikten var å skaffe data for avrenning av miljøgifter fra ubebygde og trafikkerte områder til Østre Havn. Dette skulle igjen brukes som elementer i et forurensningsregnskap for denne delen av Kristiansandsfjorden. Det ble målt på totale konsentrasjoner av metaller og polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH). Deteksjonsgrensen var forholdsvis høy for PAH, og gjorde vurderinger i henhold til grenseverdier i vannforskriften vanskelig. PAH-data kunne heller ikke brukes aktivt til kildesporing.

For å kunne sammenlikne med grenseverdier i vannforskriften og for å gi et bedre grunnlag for kildesporing anbefalte NIVA å ta nye prøver i Baneheia og i den av bygatene som hadde klarest dominans av trafikk som kilde til PAH. Prøver i Baneheia skulle filtreres for å finne løste og biotilgjengelige fraksjoner av metaller. For å få reelle verdier for PAH var det nødvendig å bruke en analysemetode med langt lavere deteksjonsgrense.

Kristiansand kommune bestilte oppdraget i oktober 2017. Kontaktperson har vært Alena Bohackova. Prosjektet hadde relevans for antatt viktige bidragsytere til utslipp av metaller og PAH, og Statens vegvesen, Glencore Nikkelverket AS og Elkem Carbon har vært medfinansierer.

Liv Bente Skancke har deltatt i prøvetaking, mens Alfild Kringstad og Kine Bæk har analysert PAH. Alle analyser er utført ved NIVAs laboratorium i Oslo. Eivind Oug har gitt råd om oppsett for PCA, mens Marianne Olsen og Kristoffer Næs har kvalitetssikret rapporten.

Alle takkes for godt samarbeid.

Grimstad, 27. juni 2018

Atle Hindar

Innholdsfortegnelse

1	Bakgrunn.....	8
2	Målestrategi.....	9
3	Hydrologiske forhold	11
4	Resultater i forhold til grenseverdier	12
4.1	PAH	12
4.2	Metaller.....	15
5	Kilder for PAH.....	18
5.1	Generelt om teknikker for kildeidentifikasjon.....	18
5.2	PAH-karakteristikk for vannet i Baneheia og Tollbodgate	19
5.3	Kilder til PAH i Tollbodgate	22
5.4	Kilder til PAH i Baneheia	24
6	Litteratur.....	31

Sammendrag

Et vannkjemisk måleprogram i avrenningen fra Baneheia og bygatene i Kvadraturen ble gjennomført under nedbørepisoder i 2016 for å dokumentere avrenningen av miljøgifter mot viktige vannforekomster innerst i Kristiansandsfjorden, først og fremst Østre havn. Resultatene ble brukt som elementer i et forurensningsregnskap for Østre havn.

I foreliggende prosjekt er det tatt nye prøver i avrenningen fra Baneheia og i Tollbodgate, med følgende formål:

- Løste og biotilgjengelige (Ni og Pb) metaller i avrenningen fra Baneheia er målt og beregnet, og sammenliknet med målingene i 2016. Alle data er vurdert opp mot grenseverdier i vannforskriften (AA-EQS).
- Det er gjort en vurdering av om det er sannsynlig at PAH, spesielt benzo(a)pyren, i avrenningen fra Baneheia og i Tollbodgate overskrider AA-EQS.
- Kilder til PAH i Baneheia og Tollbodgate er forsøkt identifisert basert på PAH-profil og forholdet mellom enkelt-PAH'er.

Resultatene for de nye prøvene (tatt høsten 2017) viser at grenseverdier for årsmiddelkonsentrasjoner (AA-EQS) eller maksimalkonsentrasjoner for PAH var overskredet begge steder. I Baneheia var konsentrasjonen av flere farlige PAH'er over grenseverdiene, mens det i Tollbodgate var overskridelser av benzo(a)pyren og dibenzo(a,h)antracen etter at de målte konsentrasjonene var delt med en faktor 10, slik som anbefalt av Miljødirektoratet.

Sammensetningen av de 16 PAH'ene i gruppen PAH₁₆EPA viste for det første svært liten variasjon over tid og uavhengig av konsentrasjon både i Baneheia og Tollbodgate, og for det andre at sammensetningen var svært forskjellig på de to målepunktene. Profilene er karakterisert med hensyn til innhold og sammenliknet med profiler fra langtransportert forurensning i nedbør ved NILUS målestasjon Birkenes, Austre Grimevatn i Lillesand og data for Elkem Carbon sitt utslipp til luft og nedfall på tak.

Prinsipalkomponent-analyser (PCA) viste at det var et visst slektskap mellom PAH-sammensetningen i langtransportert forurensning i nedbør og i Austre Grimevatn, men ikke mellom langtransportert forurensning i nedbør og PAH i Baneheia, noe som indikerer andre kilder i Baneheia. Det var likheter mellom PAH i takavrenningen ved Elkem Carbon og PAH i Baneheia. Dette indikerer at nedfall fra luftutslippet ved Elkem Carbon kan være en kilde til PAH i Baneheia. Dataene fra Elkem er imidlertid foreløpige og ikke nærmere vurdert mhp mengde og sammensetning eller opp mot referanseområde, og endelige rapportering gjenstår. Vi anbefaler derfor å avvete konklusjoner knyttet til denne kilden.

Den konsistente PAH-profilen i Tollbodgate i 2017 og sammensetningen av PAH₁₆EPA (høy andel 4-6-rings PAH'er, inklusiv benzo(a)pyren, som i eksos og fluoranten, pyren og benzo(ghi)perylene fra dekkslitasje) viser at veitrafikk sannsynligvis er dominerende kilde her.

Prøvene i 2017 bekrefter høye totalkonsentrasjoner av metaller i avrenningen i Baneheia. Konsentrasjonen av den løste fraksjonen var 84-100 % av totalkonsentrasjonen; lavest for Pb og høyest for Zn. Konsentrasjonen av Cd, Cu og Zn ligger over grenseverdien for årsmiddelkonsentrasjoner (AA-EQS) fastsatt i vannforskriften. Konsentrasjonen av den biotilgjengelige fraksjonen av Ni og Pb er modellert til å være svært lav og klart lavere enn grenseverdiene.

Konsentrasjonen av TOC i avrenningen fra Baneheia var høy (19 ± 2 mg/L). Resultatene av modellering viser at Cr, Cu og Pb var sterkt bundet til humus, noe som reduserer tilgjengelighet og dermed giftighet. Metallene Zn, Cd og Ni var moderat bundet til humus. Det er grunn til å ta denne humusbindingen med i betraktning ved vurdering av toksisitet knyttet til de påviste metallene.

Eksisterende modeller for å estimere andelen organisk bundet metall er ikke validert for så surt (pH 4,5-4,7) og Ca-fattig (ca. 1 mg Ca/L) vann som i Baneheia. Selv om resultatene her er entydige til tross for denne usikkerheten, er det behov for en slik validering for å forbedre disse modellene.

Summary

Title: Pollution account for the Kristiansand fjord; sources for PAH and reanalyses/modelling of dissolved and bioavailable metals in runoff from Baneheia and city streets.

Year: 2018

Author(s): Atle Hindar, Øyvind Garmo, Sondre Meland, Eivind Oug, Alfild Kringstad and Liv Bente Skancke

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN 978-82-577-7016-7

A measuring programme for metals and PAH in runoff from Baneheia and storm flow in city streets in 2016 indicated exceedance of critical limits for heavy metals. Detection limits were too high to evaluate exceedances for PAH in Baneheia and to examine possible sources for PAH. New samples were therefore taken in Baneheia and Tollbodgate, and other methods were used to examine these issues further.

Critical limits for annual averages or maximum of several PAH's were exceeded at both sites. This was the case for several dangerous PAH's in the Baneheia runoff and for benzo(a)pyrene og dibenzo(a,h)anthracene in the Tollbodgate runoff.

The composition of the PAH₁₆EPA-group was remarkably consistent during the sampling period and regardless of concentrations at both sites, and distinct differences between the profiles at both sites were revealed. These profiles were compared with profiles for long-range transported air pollutants in rain, a nearby lake, and profiles from both discharge to air and deposition on roofs at the nearby industrial company Elkem Carbon.

Principal component analysis showed similarities between the long-range transported PAH in rainwater and the lake Austre Grimevatn, but not between rainwater and runoff from Baneheia. A close relation between Baneheia and deposition on roof at Elkem Carbon was found, however, indicating that Elkem is a possible main source for PAH in the Baneheia runoff. These data have not yet been evaluated regarding variability, amount and against a reference area. We therefore recommend to await further conclusions on this source. The consistent PAH-profile, dominance of PAH's related to traffic and lack of similarity to other sources points at traffic as main source for PAH in the Tollbodgate runoff.

Metals in the Baneheia runoff were 84-100 % as dissolved. Concentrations for Cd, Cu and Zn exceeded the critical limit for annual medium values in the water regulations. Although concentrations of Ni and Pb were relatively high, the estimated bioavailable concentrations were low and below critical limits.

The TOC-concentration in the Baneheia runoff was 19 ± 2 mg/L, and model runs showed that the heavy metals Cr, Cu and Pb were strongly associated to the dissolved humic substances, thus reducing the potential toxicity. The metals Zn, Cd and Ni were moderately associated to these substances. This should be taken into consideration when evaluating the aquatic toxicity potential of this runoff. Existing models for estimation of the organic fraction of metals are not validated for such acid (pH 4.5-4.7) and low-Ca (around 1 mg/L) waters as in Baneheia. Although the results here are clear-cut such validation is needed for further improvement of these models.

1 Bakgrunn

Kristiansand kommune startet i 2016 et arbeid med å få utarbeidet et forurensningsregnskap for deler av Kristiansandsfjorden (Østre havn i vannforekomsten Østergapet indre). Arbeidet er videreført i 2017/2018 med midler fra Miljødirektoratets tilskuddspost.

I 2016 ble det også gjennomført prøvetaking under fire nedbørepisoder i Baneheia (ubebygd) og i overvannsnett i tre bygater i Kvadraturen. Prøver ble tatt på tre tidspunkt gjennom hver av episodene, og det ble målt på arsen, tungmetaller (Hg, Pb, Cd, Cu, Cr, Ni og Zn), PAH₁₆EPA og støttparametre (pH, konduktivitet, total organisk karbon (TOC) og suspendert stoff (STS). Resultatene fra undersøkelsene i 2016 inngikk i arbeidet med forurensningsregnskap for Østre havn (Hindar mfl. 2017).

Datakvalitet er spesielt viktig i denne typen arbeid, der det sammenstilles data som er samlet inn med ulikt formål og fra forskjellige tidspunkt. Det gjelder spesielt for avrenning fra ubebygde områder og for målinger som gjøres i overvann som ledes til resipient. Mye av forurensnings-tilførslene samles i overvannet og vaskes ut i nedbørepisoder. I måleprogrammet i både 2016 og 2017 la vi vekt på å følge internasjonalt aksepterte strategier for prøvetakingen, både for å kunne beregne tilførslene til resipient med minst mulig usikkerhet og for seinere å kunne måle effekter av forurensnings-begrensende tiltak.

En utfordring er å velge analysemetoder som er tilpasset konsentrasjonsnivåene i målepunktene. Våre målinger i avrenningen i 2016 ga gode tall for totalkonsentrasjon av metaller, men egnet seg dårlig for sammenligning med grenseverdier i vannforskriften siden disse gjelder for løste og til dels biotilgjengelige (Ni og Pb) fraksjoner. NIVA anbefalte derfor å ta nye prøver for å stadfeste ved analyse og modellering om konsentrasjonene av metaller er over grenseverdiene (Hindar mfl. 2017). Glencore Nikkelverks utslipp til luft gir en karakteristisk metallprofil i avrenningen fra Baneheia (Hindar mfl. 2017), og det er viktig med en slik avklaring.

Mange av PAH-resultatene fra første fase (2016) av prosjektet var under (alle i avrenningen fra Baneheia) eller ubetydelig over (i overvannet i bygatene) den rapporteringsgrensen som ble oppgitt fra laboratoriet. Det begrenset mulighetene for å bruke PAH-profilen, dvs. forholdet mellom de 16 PAH-ene, til kildeidentifikasjon. Med en rapporteringsgrense på 0,01 µg/l for benzo(a)pyren, som er vesentlig høyere enn grenseverdien for årsmiddelkonsentrasjoner (AA-EQS) av benzo(a)pyren på 0,00017 µg/l, var det umulig å dokumentere om grenseverdiene i vannforskriften var overskredet.

Gitt de lokale utslippskildene for PAH (Elkem Carbon, veitrafikk, skip ved havn, vedfyring vinterstid m.m.) anbefalte NIVA å dokumentere situasjonen bedre ved å benytte analysemetoder for PAH med vesentlig lavere deteksjonsgrense (0,1 ng/l). I foreliggende rapport er en slik metode benyttet. Den er ikke akkreditert og heller ikke validert, men nødvendig for å kunne måle konsentrasjoner ned til AA-EQS. I vedlegg A bak i rapporten er det gitt en vurdering av usikkerhet knyttet til målemetode og resultater.

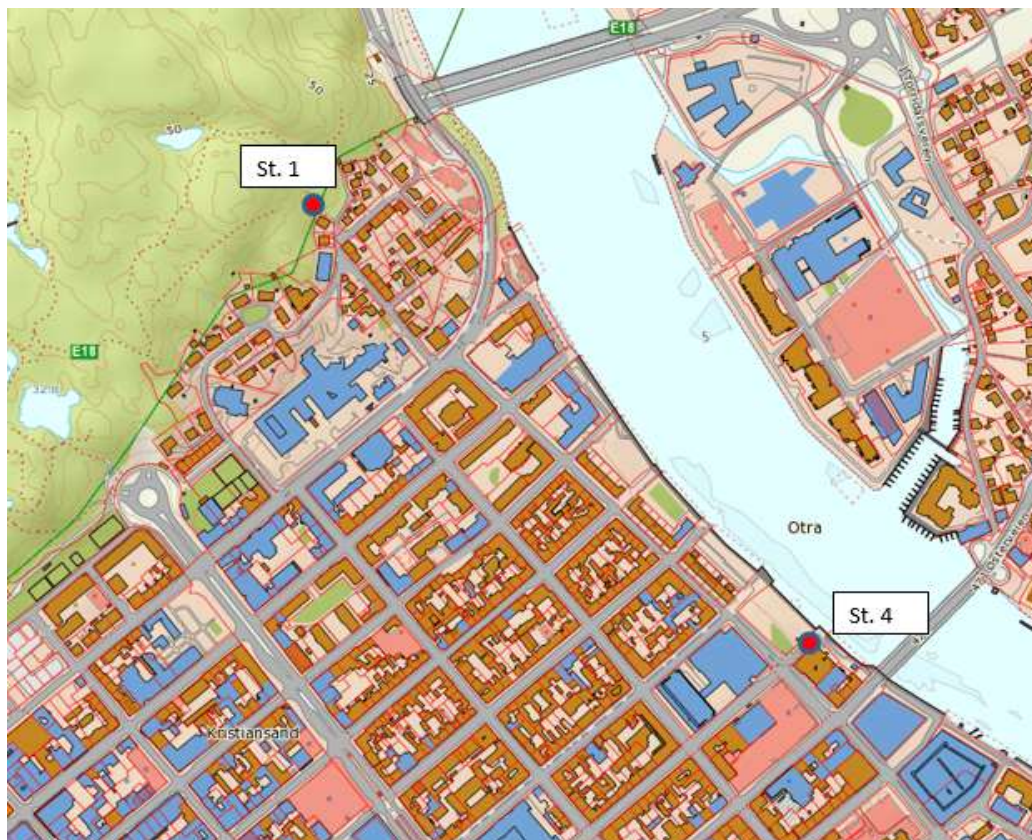
I prosjektbeskrivelsen for foreliggende arbeid ble det lagt vekt på følgende forhold:

- Andelen løst og biotilgjengelig (Ni og Pb) metall beregnes og sammenliknes med målingene i 2016, slik at alle data kan vurderes i forhold til AA-EQS.
- Om det er sannsynlig at PAH, spesielt benzo(a)pyren, i avrenningen fra Baneheia overskrider AA-EQS. (Siden AA-EQS er et årsmiddel må det gjøres en vurdering av sannsynlighet).

- Kilder til PAH i Baneheia og Tollbodgate forsøkes identifisert basert på PAH-profilen og forholdet mellom enkelt-PAH'er.

2 Målestrategi

Vannprøver ble tatt i Baneheia og Tollbodgate, hhv. stasjon 1 og 4 fra første fase av prøvetaking i Kristiansand (**Figur 1**).



Figur 1. Prøvetakingspunkter i avrenning fra Baneheia (St. 1) og i Tollbodgate (St. 4).

Den prøvetakingsstrategien som ble brukt i 2016 ble også brukt for prøvetakingen i Tollbodgate i 2017, mens den ble endret noe for Baneheia. Årsaken til endring i Baneheia er den hydrologiske forsinkelsen som skjer i et naturlig felt i forhold til et urbant felt. Mens avrenningen i et urbant felt er preget av rask avrenning fra tak, asfalt og andre faste flater, vil ubebygde skogsområder fordrøye avrenningen. Det skjer dels pga forsenkninger og vannforekomster som fylles opp, torv og jordsmonn som fuktes opp og vannopptak i vegetasjon. Vi valgte derfor å starte prøvetakingen i Baneheia etter en periode med mye regn, men likevel ta tre prøver med en viss avstand i tid i hver omgang (Figur 3).

Analyseutvalget var også noe forskjellig for de to prøvetakingsstedene, basert på formålet med undersøkelsen, se **Tabell 1**. Prøvetaking startet 30.9.2017 og ble avsluttet 22.11.2017. Prøvetakingstidspunktene er presentert i **Tabell 2**. Det ble tatt totalt 19 vannprøver.

Tabell 1. Analyseprogrammet. En enkeltprøve ble i tillegg analysert for suspendert stoff (STS) i Baneheia.

Parameter	Baneheia	Tollbodgate
PAH ₁₆ EPA*	x	x
Metaller**, total	x	
Metaller**, filtrert	x	
Kond	x	x
pH	x	x
TOC	x	
STS		x
Turb		x
Antall prøver:	9	10

*NIVAs spesialmetode

**As, Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, Zn

Tabell 2. Prøvetakingstidspunkt i Baneheia og Tollbodgate.

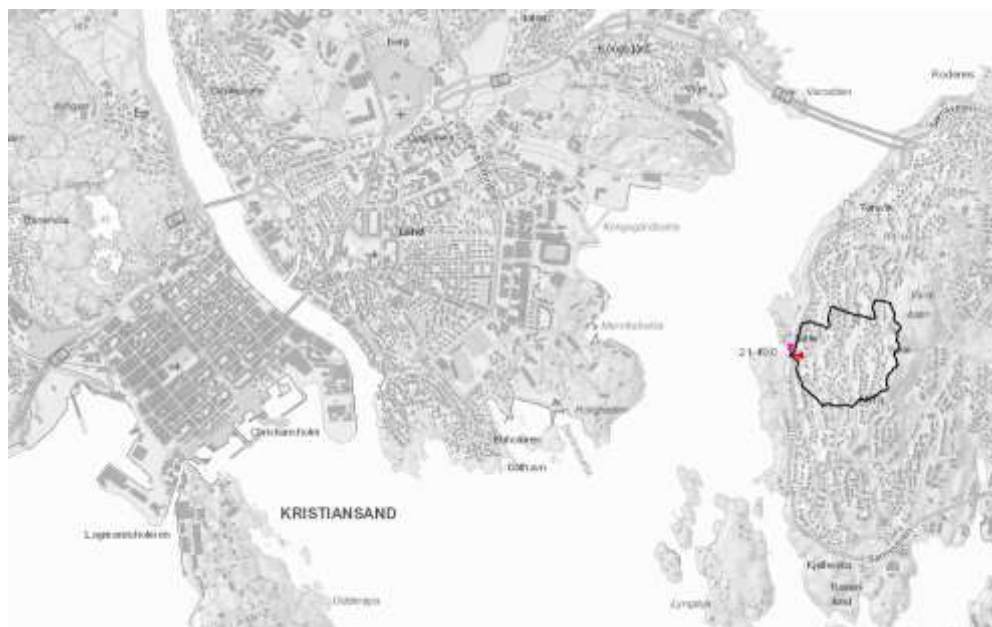
St.nr.	St.navn	Dato	Kl.slett
1	Baneheia	30.09.2017	1815
1	Baneheia	01.10.2017	1030
1	Baneheia	02.10.2017	0930
4	Tollbodgate	19.10.2017	1815
4	Tollbodgate	19.10.2017	1915
4	Tollbodgate	19.10.2017	2025
1	Baneheia	20.10.2017	1630
4	Tollbodgate	20.10.2017	1615
1	Baneheia	24.10.2017	0930
1	Baneheia	24.10.2017	1620
4	Tollbodgate	04.11.2017	1650
4	Tollbodgate	04.11.2017	1750
4	Tollbodgate	04.11.2017	1845
4	Tollbodgate	22.11.2017	1010
4	Tollbodgate	22.11.2017	1105
4	Tollbodgate	22.11.2017	1150
1	Baneheia	22.11.2017	1030
1	Baneheia	22.11.2017	1125
1	Baneheia	22.11.2017	1230

I Baneheia ble vann filtrert i felt for analyse av løste konsentrasjoner av arsen og tungmetaller. Det ble benyttet 0,2 µm milliporefilter, som holder tilbake partikler, men slipper gjennom organiske kolloider. Begge steder ble vann for analyse av PAH samlet på 2 liters glassflasker. Vurdering av analysemetodens usikkerhet er gitt i Vedlegg A. Øvrige analyser er etter standard metoder.

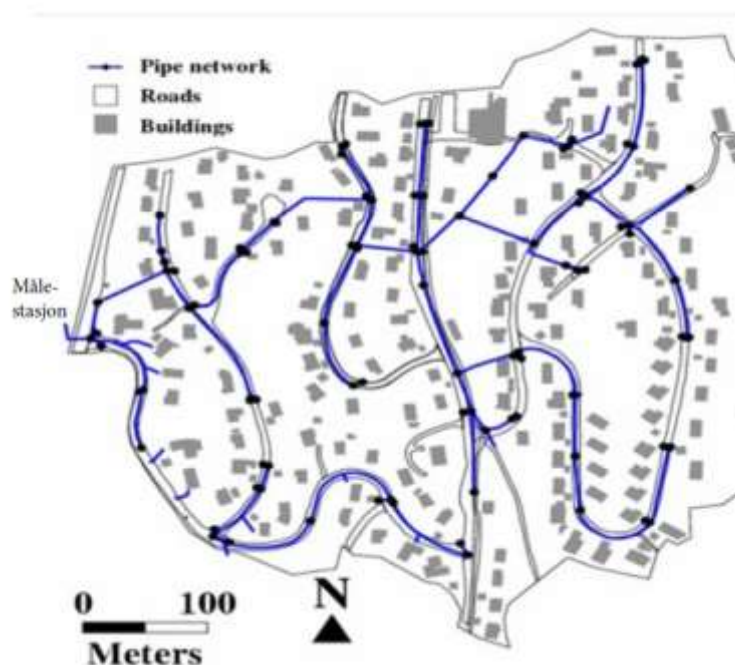
For analysedata for PAH fra Elkem (utslipp og taknedløp) oppgir Eurofins at chrysen og trifenylen er slått sammen, mens NIVAs lab kun oppgir chrysen i data for Baneheia og Tollbodgate. Også NILU oppgir summen av chrysen og trifenylen i nedbørprøver. Hos Eurofins er ikke benzo(b)fluoranten slått sammen med benzo(j)fluoranten slik de er i NIVAs PAH-metode. I NILUs data oppgis summen av disse to og benzo(k)fluoranten som benzo(b,j,k)fluoranten.

3 Hydrologiske forhold

For å karakterisere de hydrologiske forholdene under prøvetakingen har vi hentet vannføringsdata fra NVEs målestasjon Sømkleiva, som ligger rett øst for Kvadraturen og Baneheia (**Figur 2**). Sømkleiva har et nedbørfelt på 0,25 km².



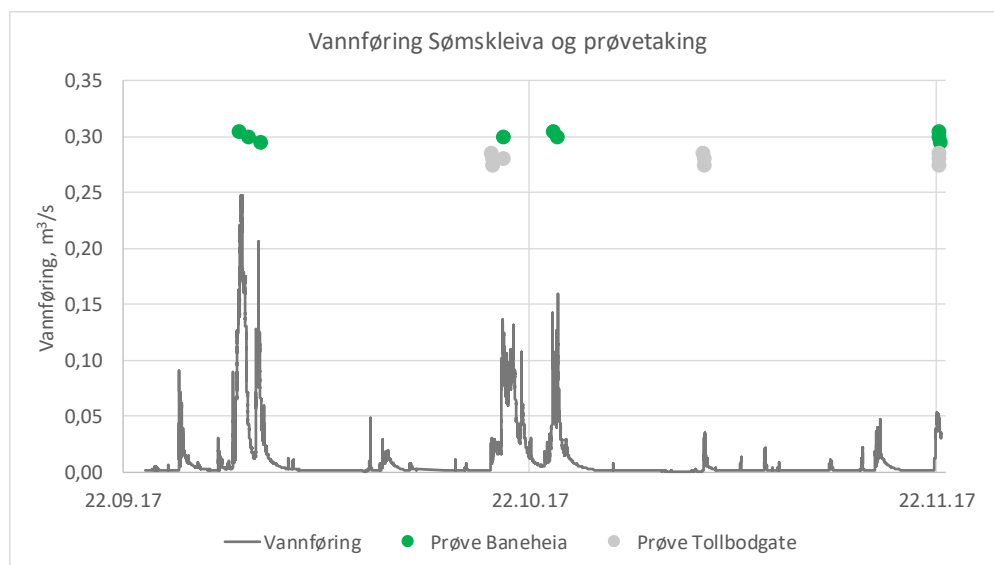
Sømkleiva catchment in Kristiansand city



Figur 2. Beliggenheten og nedbørfeltet til målestasjonen Sømkleiva (øverst) og detaljer fra nedbørfeltet oversendt fra NVE (nederst). Blå linjer markerer overvannsnett.

Feltet kan betraktes som et urbant felt, med nærmest fullstendig utbygging og tilhørende faste tak- og asfaltoverflater. Et godt utbygd overvannsnett og det skrånende terrenget øker avrenningens respons på nedbør, og er derfor sammenliknbart med de urbane avrenningsforholdene i Kvadraturen.

Prøvetakingstidspunktene i forhold til vannføringen er vist i **Figur 3**. Prøver ble tatt under storflommen i området i månedsskiftet september/oktober, ved noe mer moderat avrenning midtveis i perioden og ved forholdsvis liten avrenning i november. Det var godt med vann på alle prøvetakingstidspunktene.



Figur 3. Prøvetakingstidspunkt (grønne og grå kuler) i hhv. Baneheia og Tollbodgate i forhold til vannføring i Sømkleiva. Vannføringsdata er hentet fra NVE.

4 Resultater i forhold til grenseverdier

4.1 PAH

Første fase (i 2016) av prøvetakingen i Baneheia ga ikke noe svar på om konsentrasjoner av farlige PAH'er var akseptable eller om de lå over vannforskriftens grenseverdier for god kjemisk tilstand (Hindar mfl. 2017). For Tollbodgate var konsentrasjonene klart over, men konsentrasjonene lå nær rapporteringsgrensen, slik at det var vanskelig å bruke forholdet mellom PAH'ene aktivt til kildeidentifikasjon.

Resultatene for prøvene i 2017 viser at PAH-konsentrasjonene i Tollbodgate generelt var betydelig høyere enn i Baneheia, men den 20.10.2017 var konsentrasjonen i Baneheia høyere enn i Tollbodgate. Variasjonen var klart størst i Baneheia.

Baneheia må betraktes som en vannforekomst, og da kan målte konsentrasjoner sammenliknes direkte med grenseverdier i vannforskriften. For overvannsavrenning, slik som i bygater, har Miljødirektoratet anbefalt å først dividere de målte konsentrasjonene på 10 og så gjøre en vurdering av de resulterende konsentrasjonene i forhold til grenseverdier for vannforekomster. Da tar man

Tabell 3. Målte konsentrasjoner av PAH i vannprøver fra Baneheia. Rød farge indikerer overskridelse av grenseverdiene for årsmiddelkonsentrasjonen (AA-EQS) eller maksimalkonsentrasjon (MAC-EQS) i Miljødirektoratets rapport M-608. LOQ* (limit of quantification) har variert pga ulikt interferensnivå i prøvene og er angitt.

Stasjon		Baneheia	Baneheia	Baneheia	Baneheia	Baneheia	Baneheia	Baneheia	Baneheia	Baneheia		
Dato		30.09.2017	01.10.2017	02.10.2017	20.10.2017	24.10.2017	24.10.2017	22.11.2017	22.11.2017	22.11.2017		
Kl		18.15	10.30	09.30	16.30	09.30	16.20	10.30	11,25	12.30	Kl. II	Kl. III
LOQ/Limsnr	LOQ*	2017-10640	2017-10641	2017-10642	2017-11494	2017-11686	2017-11687	2017-12649	2017-12650	2017-12651	AA-EQS	MAC-EQS
Komponent	ng/l	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
Naftalen	1	<1	<1	1,1	9,3	<1	<1	<1	<1	<1	2000	130000
Acenaftylen	0,5-5	<0,5	<0,5	<0,5	<5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1300	33000
Acenaften	0,5-7	<0,5	<0,5	<0,8	<7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	3800	3800
Fluoren	0,5-1	<0,5	<0,5	<0,5	2,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1500	34000
Fenantren	0,5-1	1,8	0,9	1,1	13	2,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	510	6700
Antracen	0,2	1,5	1,1	1,1	14	1,3	0,8	0,3	<0,2	<0,2	100	100
Fluoranten	0,5-0,7	5,2	1,6	2,0	23	10	0,7	0,6	0,4	0,4	6,3	120
Pyren	0,2-0,5	3,8	0,9	1,3	16	9,3	0,4	0,6	0,4	0,4	23	23
Benzo(a)antracen	0,2-0,5	2,5	<0,5	1,0	8,9	5,2	1,0	0,3	0,2	0,3	12	18
Chrysen	0,2-0,5	3,9	0,9	1,2	15	8,3	1,0	0,8	0,7	0,6	70	70
Benzo(b,j)fluoranten	0,2-0,5	8,4	2,1	2,9	34	16	2,8	1,9	1,7	1,8	17	17
Benzo(k)fluoranten	0,2-0,5	2,2	0,5	0,7	7,7	4,7	0,5	0,4	0,3	0,3	17	17
Benzo(a)pyren	0,2-0,5	2,6	0,4	0,8	8,2	5,8	0,5	0,4	0,3	0,3	0,17	270
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,5-1	4,4	0,9	1,4	19	6,4	1,2	0,8	0,7	0,7	2,7	2,7
Benzo(ghi)perylene	0,5-1	4,0	0,9	1,2	17	6,0	1,0	0,7	0,6	0,6	8,2	8,2
Dibenz(ac/ah)antracen	0,5-1	0,8	<0,5	<0,5	3,9	1,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,61	14
SUM PAH ₁₆ EPA		41,0	10,2	15,7	194,1	77,4	9,9	6,8	5,4	5,4		

*LOQ er helt nedre kvantifiseringsgrense. Under den er usikkerheten for høy til at tall oppgis.

Tabell 4. Målte konsentrasjoner av PAH i overvannet fra Tollbodgate. Rød farge indikerer overskridelse av grenseverdiene for årsmiddelkonsentrasjonen (AA-EQS) i Miljødirektoratets rapport M-608 etter at de målte konsentrasjonene er dividert med 10, se tekst. LOQ* (limit of quantification) har variert pga ulikt interferensnivå i prøvene og er angitt.

Stasjon		Tollbod	Tollbod	Tollbod	Tollbod	Tollbod	Tollbod	Tollbod	Tollbod	Tollbod	Tollbod		
Dato		19.10.2017	19.10.2017	19.10.2017	20.10.2017	04.11.2017	04.11.2017	04.11.2017	22.11.2017	22.11.2017	22.11.2017		
Kl		18.15	19.15	20.25	16.15	15.50	17.50	18.45	10.10	11.05	11.50	Kl. II	Kl. III
LOQ/Limsnr	LOQ*	2017-11490	2017-11491	2017-11492	2017-11493	2017-12133	2017-12134	2017-12135	2017-12655	2017-12656	2017-12657	AA-EQS	MAC-EQS
Komponent	ng/l	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
Naftalen	1	<1	<1	<1	<1	13	22	16	11,4	8,5	8,6	2000	130000
Acenaftylen	0,5-5	2,0	2,1	1,3	1,3	2,5	5,1	5,7	4,1	3,0	2,2	1300	33000
Acenaften	0,5-7	4,0	3,2	3,6	2,6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3800	3800
Fluoren	0,5-1	<1	<1	<1	0,5	5,0	5,2	4,6	3,8	2,5	2,8	1500	34000
Fenantren	0,5-1	6,9	7,0	4,5	5,0	20	24	21	26	19	18	510	6700
Antracen	0,2	1,8	1,7	1,3	1,2	1,9	2,7	2,2	2,9	2,6	2,0	100	100
Fluoranten	0,5-0,7	17	15	10	11	39	45	36	50	43	32	6,3	120
Pyren	0,2-0,5	40	39	31	31	93	95	72	168	137	104	23	23
Benzo(a)antracen	0,2-0,5	7,8	7,6	5,4	5,7	13	12	9,5	24	21	14	12	18
Chrysen	0,2-0,5	18	17	13	10	22	24	16	46	39	24	70	70
Benzo(b,j)fluoranten	0,2-0,5	27	22	17	18	53	44	37	78	70	49	17	17
Benzo(k)fluoranten	0,2-0,5	7,9	8,9	5,6	5,7	8,9	6,7	8,3	11	9,7	9,3	17	17
Benzo(a)pyren	0,2-0,5	9,1	8,7	7,6	8,1	17	15	13	27	31	17	0,17	270
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,5-1	9,4	9,5	6,8	7,7	15	15	13	16	13	9,6	2,7	2,7
Benzo(ghi)perylene	0,5-1	22	23	17	16	41	38	31	51	43	31	8,2	8,2
Dibenz(ac/ah)antracen	0,5-1	3,4	3,4	2,7	2,4	8,1	6,8	5,9	14	13	8,4	0,61	14
SUM PAH ₁₆ EPA		177	168	126	127	351	361	291	533	455	331		

*LOQ er helt nedre kvantifiseringsgrense. Under den er usikkerheten for høy til at tall oppgis.

hensyn til at det vil skje en viss fortykning i den vannforekomsten som mottar overvannsavrenningen.

Grenseverdier for årsmiddelkonsentrasjoner (AA-EQS) eller maksimalkonsentrasjoner var overskredet begge steder (**Tabell 3** og **Tabell 4**). I Baneheia var konsentrasjonen av flere farlige PAH'er over grenseverdiene, mens det i Tollbodgate var overskridelser av benzo(a)pyren og dibenzo(a,h)antracen. Vi har tidligere vist at grenseverdien for PAH i vannforekomster også er overskredet i nedbør på NILUs bakgrunnsstasjon Birkenes (Hindar mfl. 2017). Overskridelsene i Tollbodgate er markert i tabellen etter at Miljødirektoratets retningslinjer for vurdering av overvannsavrenning er gjort gjeldende. Tar vi også hensyn til at avrenningen fortyknes i Otra, er vannkvaliteten isolert sett akseptabel. Men som vi diskuterte i rapporten fra fase en (Hindar mfl. 2017), kan det tenkes at de PAH-holdige partiklene fra veiavrenningen sedimenterer og bidrar til forhøyede konsentrasjoner i sjøsedimentene.

4.2 Metaller

Konsentrasjonen av flere tungmetaller i avrenningen fra Baneheia i første fase var potensielt over grenseverdiene i vannforskriften (Hindar mfl. 2017). Det ble imidlertid målt på totalkonsentrasjoner, mens grenseverdiene gjelder for de løste fraksjonene.

De nye prøvene i 2017 bekrefter høye totalkonsentrasjoner av metaller i 2016 (**Tabell 5**). Av større interesse i denne sammenheng er imidlertid at konsentrasjonen også av den løste fraksjonen for de fleste metallene er nesten like høy. For Zn er det ingen forskjell og for Pb utgjør andelen løst i gjennomsnitt 84 % av totalkonsentrasjonen. De andre metallene ligger mellom disse ytterpunktene. Som tabellen viser vil dette si at konsentrasjonen av Cd, Cu og Zn ligger over grenseverdien for årsmiddel-konsentrasjoner (AA-EQS) i vannforskriften.

For metallene Ni og Pb gjelder grenseverdien den biotilgjengelige fraksjonen. Vi har estimert biotilgjengelig Ni og Pb med excel-verktøyet Bio-met versjon 4.0, som har blitt utviklet i samarbeid med industrien¹. Modellen er bare validert for vann med pH > 6 og Ca > 2 mg/l. Vannet fra Baneheia var surere (pH 4,52-4,77) og hadde sannsynligvis en Ca-konsentrasjon nær 1 mg/L. Det er derfor betydelig usikkerhet forbundet med å beregne biotilgjengelig konsentrasjon i vann fra Baneheia. Biotilgjengelig konsentrasjon av Pb ble også estimert basert på konsentrasjon av løst fraksjon og organisk materiale, men heller ikke denne metoden er validert for vann med lav pH og kalsium (Europakommisjonen, 2011).

Konsentrasjonen av den biotilgjengelige fraksjonen av Ni og Pb er modellert til å være svært lav i forhold til konsentrasjonen av den løste fraksjonen. De biotilgjengelige fraksjonene er også klart lavere enn grenseverdiene i vannforskriften (**Tabell 5**). Usikkerhetene nevnt over endrer ikke dette.

For å undersøke i hvilken grad tungmetallene er organisk bundet, har vi benyttet programmet Windermere Humic Aqueous Model (versjon 7²) som brukes til å simulere kjemiske reaksjoner som skjer med metaller i vann (Tipping, 1994).

¹ <http://bio-met.net/>

² <https://www.ceh.ac.uk/services/windermere-humic-aqueous-model-wham>

Tabell 5. Data for pH, konduktivitet, total organisk karbon (TOC), arsen og tungmetaller i vannprøver fra Baneheia. Totalkonsentrasjoner og konsentrasjoner etter filtrering (løst konsentrasjon) er målt for metaller. For nikkel og bly er de biotilgjengelige (Ni-bio og Pb-bio) konsentrasjonene beregnet vha modellen Bio-met versjon 4 eller basert på justering i forhold til organisk stoff (Pb-bio 2). Grenseverdiene for årsmiddelkonsentrasjoner av løste metaller (AA-EQS) i vannforskriften er vist. For Ni og Pb gjelder disse for de biotilgjengelige konsentrasjonene.

St.navn	Dato	pH	Kond mS/m	TOC mg/l	As µg/l	As-filt µg/l	Cd µg/l	Cd-filt µg/l	Cr µg/l	Cr-filt µg/l	Cu µg/L	Cu-filt µg/l	Zn µg/l	Zn-filt µg/l
St. 1 Baneheia	30.09.2017 18:15:00	4,58	6,14	23	1,45	1,22	0,133	0,128	0,87	0,70	16,8	15,6	20	18,5
St. 1 Baneheia	01.10.2017 10:30:00	4,6	4,41	20,7	1,38	1,27	0,087	0,083	0,72	0,68	16,9	16,0	11,4	13,9
St. 1 Baneheia	02.10.2017 09:30:00	4,52	5,17	18,3	1,23	1,21	0,102	0,097	0,66	0,65	15,4	15,1	13,3	13,2
St. 1 Baneheia	20.10.2017 16:30:00	4,64	5,46	18,8	1,31	1,19	0,103	0,103	0,74	0,66	14,4	13,7	17,5	18,5
St. 1 Baneheia	24.10.2017 09:30:00	4,77	4,3	17,7	1,40	0,95	0,090	0,076	0,98	0,59	16,4	13,3	16	13,6
St. 1 Baneheia	24.10.2017 16:20:00	4,62	4,53	16,9	1,23	1,21	0,077	0,079	0,64	0,64	14,4	14,2	11,3	11,1
St. 1 Baneheia	22.11.2017 10:30:00	4,74	4,42	17	1,06	1,04	0,072	0,067	0,61	0,61	11,3	10,8	11,3	11,3
St. 1 Baneheia	22.11.2017 11:25:00	4,75	4,43	17,3	1,05	1,07	0,070	0,078	0,63	0,62	11,3	10,8	11,4	11,4
St. 1 Baneheia	22.11.2017 12:30:00	4,74	4,45	17,4	1,09	1,11	0,073	0,075	0,64	0,60	11,4	10,9	11,3	11,3
AA-EQS for løst metall					1,24	1,14	0,09	0,09	0,72	0,64	14,26	13,38	13,72	13,64
					0,50		0,08		3,40		7,80		11,00	

St.navn	Dato	Ni µg/L	Ni-filt µg/l	Ni-bio µg/l	Pb µg/L	Pb-filt µg/l	Pb-bio	Pb-bio 2
St. 1 Baneheia	30.09.2017 18:15:00	17,0	16,6	1,80	8,76	6,40	0,13	0,38
St. 1 Baneheia	01.10.2017 10:30:00	12,6	12,5	1,73	7,24	6,38	0,18	0,38
St. 1 Baneheia	02.10.2017 09:30:00	14,1	14,0	1,94	6,34	5,96	0,17	0,35
St. 1 Baneheia	20.10.2017 16:30:00	14,6	14,9	2,06	8,29	5,81	0,17	0,34
St. 1 Baneheia	24.10.2017 09:30:00	12,0	10,9	1,51	10,9	5,63	0,16	0,33
St. 1 Baneheia	24.10.2017 16:20:00	12,4	12,7	1,76	6,14	5,86	0,18	0,34
St. 1 Baneheia	22.11.2017 10:30:00	11,8	11,7	1,62	4,87	4,53	0,14	0,27
St. 1 Baneheia	22.11.2017 11:25:00	12,0	11,7	1,62	4,86	4,64	0,13	0,27
St. 1 Baneheia	22.11.2017 12:30:00	12,0	12,0	1,66	4,80	4,54	0,13	0,27
AA-EQS for biotilgjengelig metall		13,17	13,00	1,74	6,91	5,53	0,15	0,33
				4,00			1,20	1,20

Simuleringene ble basert på følgende grep og antakelser:

- målt konduktivitet og kunnskap om vannkvaliteten i området er brukt for å estimere konsentrasjonen av hovedioner (Ca, Mg, Na, K, SO₄, NO₃ og Cl)
- konsentrasjonen av reaktivt aluminium ble satt til 150 µg/L
- aktiviteten av Fe(III) er kontrollert av løseligheten til Fe(OH)₃
- humusstoffene i vannet oppførte seg som fulvosyre og hadde konsentrasjon lik 1,3 ganger målt TOC-konsentrasjon.

Resultatene viser at Cr, Cu og Pb er sterkt bundet til humus, mens Zn, Cd og Ni er moderat bundet til humus (**Tabell 6**). Usikkerheten i nevnte forutsetninger påvirker ikke disse hovedtrekkene. Selv om norske grenseverdier kun tar hensyn til biotilgjengelighet av Ni og Pb, er det grunn til å ta denne humusbindingen med i betraktningen når øvrige metaller vurderes. Det er imidlertid et behov for retningslinjer for hvordan dette skal gjøres for vann som ligger godt utenfor grensene som eksisterende modeller er validert for.

Dersom pH i vannet fra Baneheia hadde vært 6,0 i stedet for nærmere 4,5, så ville midlere humusbundet fraksjon av nikkel og bly økt til hhv. 0,72 og 0,98³. For sistnevnte tilsvarer dette at blyfraksjonen som ikke er bundet av humus, i gjennomsnitt er 13 ganger høyere ved målte pH-verdier enn ved pH 6,0. Dette medfører ikke nødvendigvis at biotilgjengeligheten til bly blir 13 ganger høyere, men illustrerer at usikkerheten ved å ekstrapolere til lav pH er betydelig.

Resultatene fra foreliggende undersøkelse viser at den potensielle overskridelsen av vannforskriftens grenseverdier i 2016 var reell for flere av de metallene som er undersøkt her.

Tabell 6. Andel av den løste metallfraksjonen som er bundet til organiske kolloider i avrenningen fra Baneheia. Se tekst for metode og forutsetninger.

Dato	Cr (III)	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
30.09.2017 18:15:00	1,00	0,34	0,94	0,44	0,36	0,81
01.10.2017 10:30:00	1,00	0,31	0,93	0,41	0,33	0,79
02.10.2017 09:30:00	1,00	0,25	0,90	0,34	0,27	0,72
20.10.2017 16:30:00	1,00	0,29	0,93	0,39	0,31	0,78
24.10.2017 09:30:00	1,00	0,31	0,95	0,41	0,33	0,80
24.10.2017 16:20:00	1,00	0,26	0,92	0,34	0,27	0,74
22.11.2017 10:30:00	1,00	0,29	0,94	0,39	0,31	0,78
22.11.2017 11:25:00	1,00	0,30	0,95	0,40	0,32	0,79
22.11.2017 12:30:00	1,00	0,30	0,94	0,40	0,32	0,79
Middel	1,00	0,29	0,93	0,39	0,31	0,78

³ I følge simulering med WHAM7 der pH ble endret fra målte verdier til 6,0.

5 Kilder for PAH

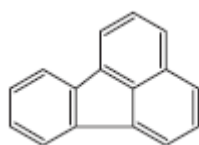
5.1 Generelt om teknikker for kildeidentifikasjon

Det finnes flere hundre ulike PAH-forbindelser. De dannes naturlig ved ufullstendig forbrenning av organisk stoff. Nær utslippskilder, slik som mobile kilder (trafikk og skip), industri og vedovner vinterstid, er det de menneskeskapte forbindelsene som dominerer.

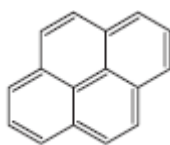
Flere PAH-forbindelser er kreftfremkallende og er derfor på ulike lister for helseskadelige stoffer. Det internasjonale kreftforskningsbyrået (IARC 2013, sitert i Cvetkovic mfl. 2015) klassifiserte benzo(a)pyren som farligst (gruppe 1), fulgt av benzo(a)antracen (gruppe 2A) og deretter krysen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, dibenz(a,h)antracen og indeno(1,2,3-cd)pyren (gruppe 2B). I vannforskriften er naftalen, antracen, fluoranten, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)pyren, indeno(1,2,3-cd)pyren og benzo(ghi)perylene klassifisert som prioriterte miljøgifter. Alle disse er blant de 16 som inngår i PAH₁₆EPA og er dermed med i den foreliggende undersøkelsen.

Det er et mål å redusere utslippene av PAH, spesielt de prioriterte, farlige PAH-forbindelsene. For å kunne redusere utslippene må kildene identifiseres. I og med at det vanligvis måles på mange ulike PAH'er er det gjort en rekke forsøk på å bruke sammensetningen av dem som en sporingsmulighet. De enkleste teknikkene er å bruke forholdet mellom lette og tyngre PAH'er. Klassifiseringen baseres da på molekylvekt, og en sammenlikner gjerne PAH'er med 2-3 benzenringer med de som har 4-6 ringer. I luft kan man da skille stoffer som hovedsakelig er i gassfasen (de lette) fra de som hovedsakelig er knyttet til partikler (de tyngre). I avrenningsvann kan man på denne måten skille uforbrent PAH i petroleumprodukter (bensin, diesel og olje) fra PAH i forbrenningsprosesser. Stort innslag av naftalen kan tyde på at man har fanget opp fersk lekkasje av petroleumprodukter. Ved bruk av enkle teknikker av denne typen faller imidlertid alle kilder for de tyngre og farlige PAH'ene i samme kategori. Også dominansforhold og innslaget av andre PAH'er enn de som kun er bygget opp av karbon og hydrogen har vært brukt til kildeprosporing (Ravindra mfl. 2008).

For å komme nærmere inn på kildene er det nødvendig med mer spesifikke verktøy. Disse kan grupperes i enkle og mer kompliserte teknikker. De enkleste tar utgangspunkt i forholdet mellom to PAH'er, såkalte diagnostic ratios på engelsk, diagnostiske forhold på norsk. Flere av de tyngre PAH'ene opptrer parvis ved at PAH'ene i paret har nøyaktig samme molekylvekt. Det som skiller medlemmene av et par med samme molekylvekt er hvordan ringstrukturen er (konfigurasjonen). Ett eksempel er fluoranten og pyren. Begge er 4-rings PAH'er med molekylvekt 202,26, mens konfigurasjonene er som vist i **Figur 4**. Et par kan også utgjøres av to PAH'er med ulik molekylvekt, men som kan knyttes til ulike kilder, f.eks. benzo(a)pyren og krysen eller benzo(ghi)perylene.



Fluoranten



Pyren

Figur 4. Strukturen (konfigurasjonen) av PAH-paret fluoranten og pyren. Begge har molekylvekt 202,26.

Ofte vil en kilde ha en karakteristisk PAH-profil, et fingeravtrykk, som er visuelt gjenkjennelig. Profilen framkommer ved at konsentrasjonene for de enkelte forbindelsene omregnes til andel av totalen, f.eks. andelen benzo(a)pyren av PAH₁₆EPA. Settes alle andelene opp i et diagram med PAH-ene rangert etter molekylvekt, vil mønsteret kunne være karakteristisk, se profilene for Baneheia og Tollbodgata i neste avsnitt (**Figur 5**).

Mer avanserte metoder, slik som prinsipalkomponent-analyser (PCA), har også vært tatt i bruk. I en PCA kan gruppering av prøvepunkter basert på målt PAH-sammensetning knyttes til faktorer som synes å forklare størsteparten av variasjonen i datamaterialet, slik som nærhet til en kilde. Tolkningen må baseres på kunnskap om mulige kilder og andre forhold knyttet til datainnsamlingen.

Det er en del begrensninger til bruk av de ulike metodene for kildeidentifikasjon. En vesentlig begrensning er at PAH-sammensetningen i et utslipp kan endres på veien fra utslippspunktet og fram til aktuelt målepunkt. For eksempel vil et luftutslipp som består både av lette PAH'er i gassfasen og tyngre, partikkelbundne PAH'er kunne ha overvekt av lette PAH'er i selve utslippet, mens nedfall i nærområdet vil kunne være dominert av tyngre, partikkelbundne PAH'er. Andre endringer er fotokjemisk nedbryting av PAH'er i luft og vann, filtrering gjennom jord og bakteriell nedbryting i jord eller sedimenter.

Går vi nærmere inn på enkeltkilder, f.eks. en så viktig PAH-kilde som vedovner for oppvarming av privatboliger, dukker det opp ytterligere faktorer. Vedfyring skjer med ulike tresorter og det fyres med ovner av ulik kvalitet. Fyringsrutiner kan påvirke forbrenningsforholdene og dermed PAH-profilen. Utslippsprofilen kan også endre seg i løpet av et fyringsforløp, fra kald ovn ved oppstart via varm ovn til gløding før ovnen slukker. Bruk av pellets eller kull gir et annet utslippsbilde enn vedfyring.

Diagnostiske forhold for en enkeltkilde har også gjerne et visst spenn eller gjelder over eller under en viss grense. Dette avspeiler den type variasjon vi var inne på over. En begrensning er at spennvidden i samme diagnostiske forhold for en annen kilde kan overlape eller falle i samme gruppe.

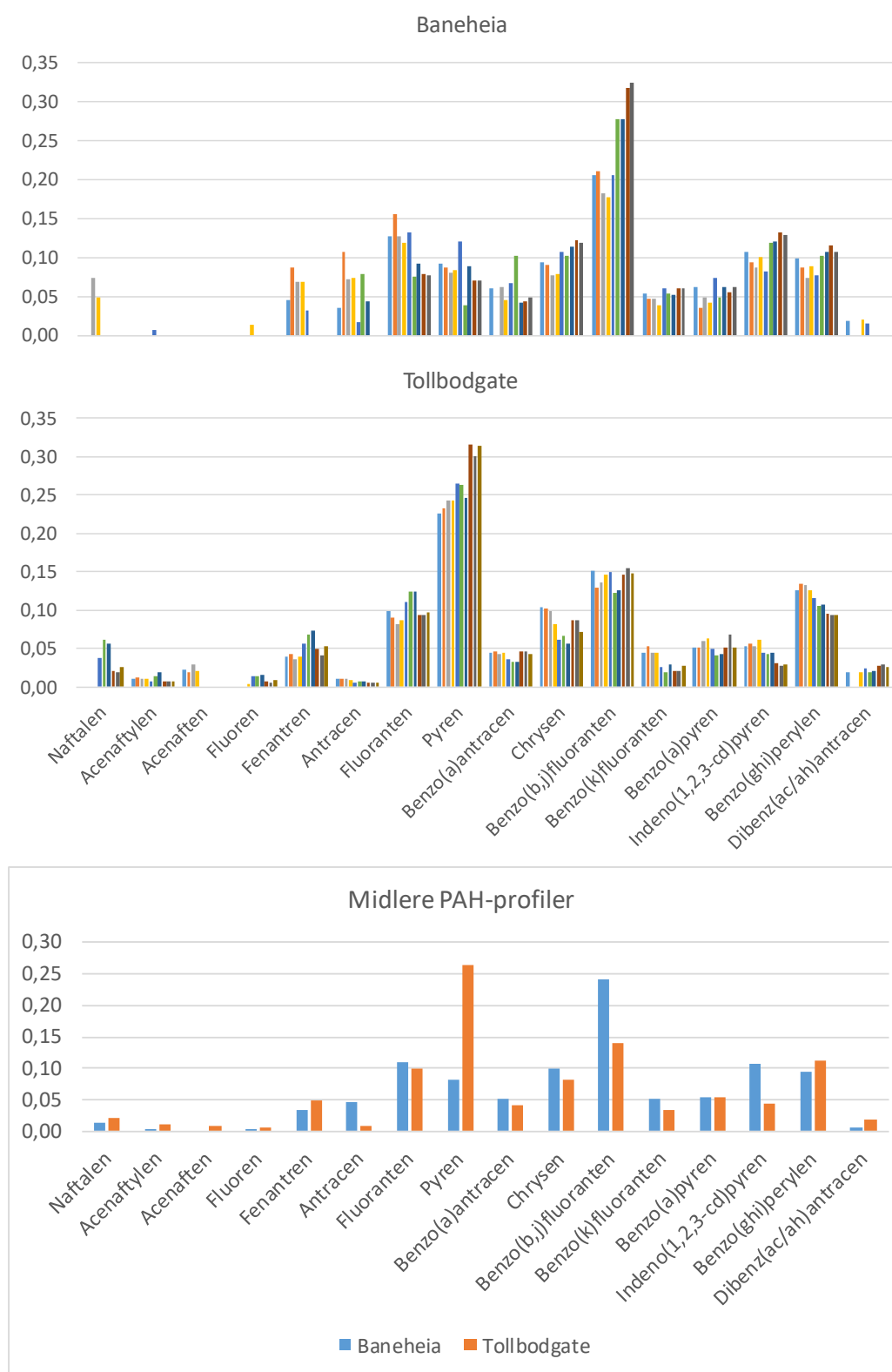
Ut fra dette er det ikke gitt at en finner entydige svar på spørsmålet om hva som er utslippskilder. Det gjelder spesielt når det er mange aktuelle kilder og når PAH-forbindelsene kan gjennomgå mange ulike prosesser før aktuelt målepunkt.

5.2 PAH-karakteristikk for vannet i Baneheia og Tollbodgate

En viktig grunn til å ta nye prøver både i Baneheia og Tollbodgate var å undersøke om en langt lavere deteksjonsgrense ville gi bedre muligheter for å identifisere kilder til PAH. Gode data gir mer robuste PAH-profiler, dvs. fordelingen av de ulike PAH'ene som er målt. For PCA er det nærmest en forutsetning at de PAH'ene som inngår i analysen har reelle måleverdier. Et stort innslag av verdier mindre enn kvantifiseringsgrensen (< LOQ) kan gi utilsiktede utslag.

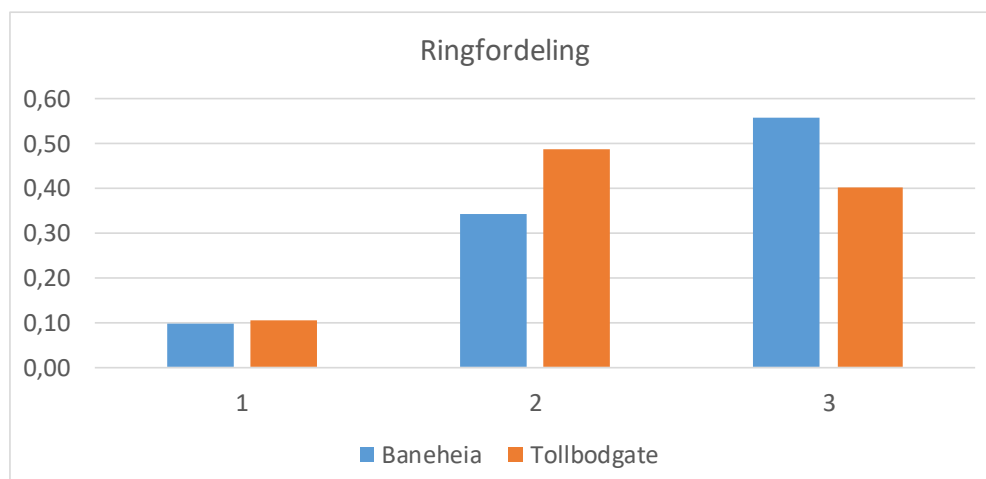
For å få sammenliknbare profiler, har vi først beregnet andelen av de ulike PAH-ene i hver vannprøve og så plottet fordelingen. Selv om konsentrasjonene varierer, vil dette kunne være en form for fingeravtrykk for hvert enkelt målepunkt, se over.

Avrenningen i Baneheia og overvannet i Tollbodgate har hver for seg et distinkt PAH-fingeravtrykk (**Figur 5**). Fordelingen viser lite variasjon over tid og ved ulike konsentrasjonsnivåer. Mens det i Baneheia er sterk dominans av benzofluorantenene (29 %), er det pyren som dominerer i



Figur 5. De enkelte PAH-profilene for avrenningen i Baneheia (øverst), overvannet i Tollbodgate (midten) og fordelingen begge steder basert på middelverdiene (nederst). Figurene viser andelen av de ulike komponentene. PAH'ene er ranket fra venstre mot høyre etter stigende molekylvekt.

Tollbodgate (27 %). Konsentrasjonen av de minste PAH'ene, dvs. de med molekylvekt mindre enn fenantren og antracen (< 178,23), er med få unntak å betrakte som fraværende i avrenningen fra Baneheia. I Tollbodgate er det en viss andel av disse, men summeres 2- og 3-rings PAH'ene, dvs. alle til venstre for fluoranten i figuren, er det størst andel av disse i Baneheia (**Figur 6**). Liten andel naftalen i Tollbodgate er interessant fordi det indikerer at det ikke er søl med petroleumprodukter i særlig grad. PAH i både diesel og bensin består nesten utelukkende av naftalen. Naftalen fordampes imidlertid raskt og kan være vanskelig å påvise etter et utslipp.



Figur 6. Andel av PAH'er i ulike størrelsesgrupper i avrenningen fra Baneheia og i overvannet i Tollbodgate. Gruppene er 1) 2-3 rings, 2) 4-rings og 3) 5-6 rings PAH'er.

Litt overraskende kanskje er at andelen 5-6 rings PAH'er av PAH₁₆EPA er 0,56 i Baneheia og vesentlig høyere enn i Tollbodgate (**Figur 6**). Stor andel pyren i Tollbodgate bidrar til at andelen 4-rings PAH'er er høyere her enn i Baneheia. Andelen benzo(a)pyren var omlag den samme, ca. 5 %.

En interessant forskjell mellom disse to målepunktene er at avrenningen fra Baneheia er svært sur, med pH 4,5-4,8 og sterkt preget av løste humusstoffer (TOC = 19±2 mg/L), mens avrenningen i Tollbodgate har pH omkring 7,0, ikke humus og tidvis er sterkt turbid. En måling av turbiditet i det vannet som hadde klart høyeste konsentrasjon av PAH i Baneheia (194 ng/L) viste kun 2,3 FNU. I tillegg til at vannet i Baneheia virket klart (farget av humus, men ikke turbid) ved alle prøvetakinger, viser dette at det i all hovedsak ikke er partikler i denne avrenningen.

Humus i vann er kjent for å bære med seg både uorganiske og organiske miljøgifter pga humusmolekylenes overflateegenskaper. Det er naturlig å tenke seg at de tyngre (5-6 rings og delvis 4-rings) PAH'ene i Baneheia er knyttet til humuskolloider, og at 3-rings PAH'ene forekommer som fritt løste forbindelser selv i det forholdsvis humøse vannet. Dette mønsteret er vist blant annet i River Wyre, UK (Moeckler mfl. 2013). Det er også kjent at humussyrer mobiliserer PAH som er bundet i organisk jord (Ling mfl. 2015). Det sure vannet i Baneheia forårsakes trolig først og fremst av disse svake organiske syrene. Et sannsynlig forløp kunne dermed være at tyngre PAH'er som faller ned på bakken først bindes i jorda, for deretter å løses og transporteres ut med de løste humusstoffene i vannet.

Variasjonen i TOC (17-23 mg/L) i avrenningen fra Baneheia er imidlertid langt mindre enn variasjonen i konsentrasjonen av PAH₁₆EPA (5-194 ng/L), med relative standardavvik på hhv. 0,11 og 1,53. Det er dessuten ikke funnet signifikante sammenhenger mellom konsentrasjonen av TOC og PAH₁₆EPA eller enkelt-PAH'er. pH er også forholdsvis uforandret (4,52-4,77). Det er derfor ingen grunn til å tro at

overflateegenskapene til TOC har variert særlig mye i perioden. Det må derfor være andre forhold enn humusstoffer som kontrollerer PAH-konsentrasjonen.

En foreløpig forklaring (mer om det under) kan være tørr- og våtavsetning av PAH fra en eller flere forurensningskilder og at dette vaskes ut i avrenningsvannet ved nedbør. Den resulterende konsentrasjonen av PAH i avrenningsvannet vil da trolig variere med vindretning og tiden fra forrige utvasking. Vi har tidligere påpekt den forsterkende effekten skog kan ha på oppfangning av aerosoler og finpartikler (Hindar mfl. 2017). Konsentrasjonen av PAH i Baneheia er da også tidvis høy og i samme størrelsesorden som i Tollbodgate. Den høye konsentrasjonen 20.10.2017 ble målt under det første regnværet etter en forholdsvis nedbørfattig periode i de tre ukene fram til prøvetakingen (**Figur 3**). Denne variasjonen er vesentlig forskjellig fra forholdene på en referansestasjon i Moelva ved Lillesand. Her ble PAH₁₆EPA målt månedlig i perioden 2016-2017 og analysert med samme metode (Hindar mfl. 2018). Middelkonsentrasjonen var 16 ng/L og variasjonen mellom 8 og 56 ng/L.

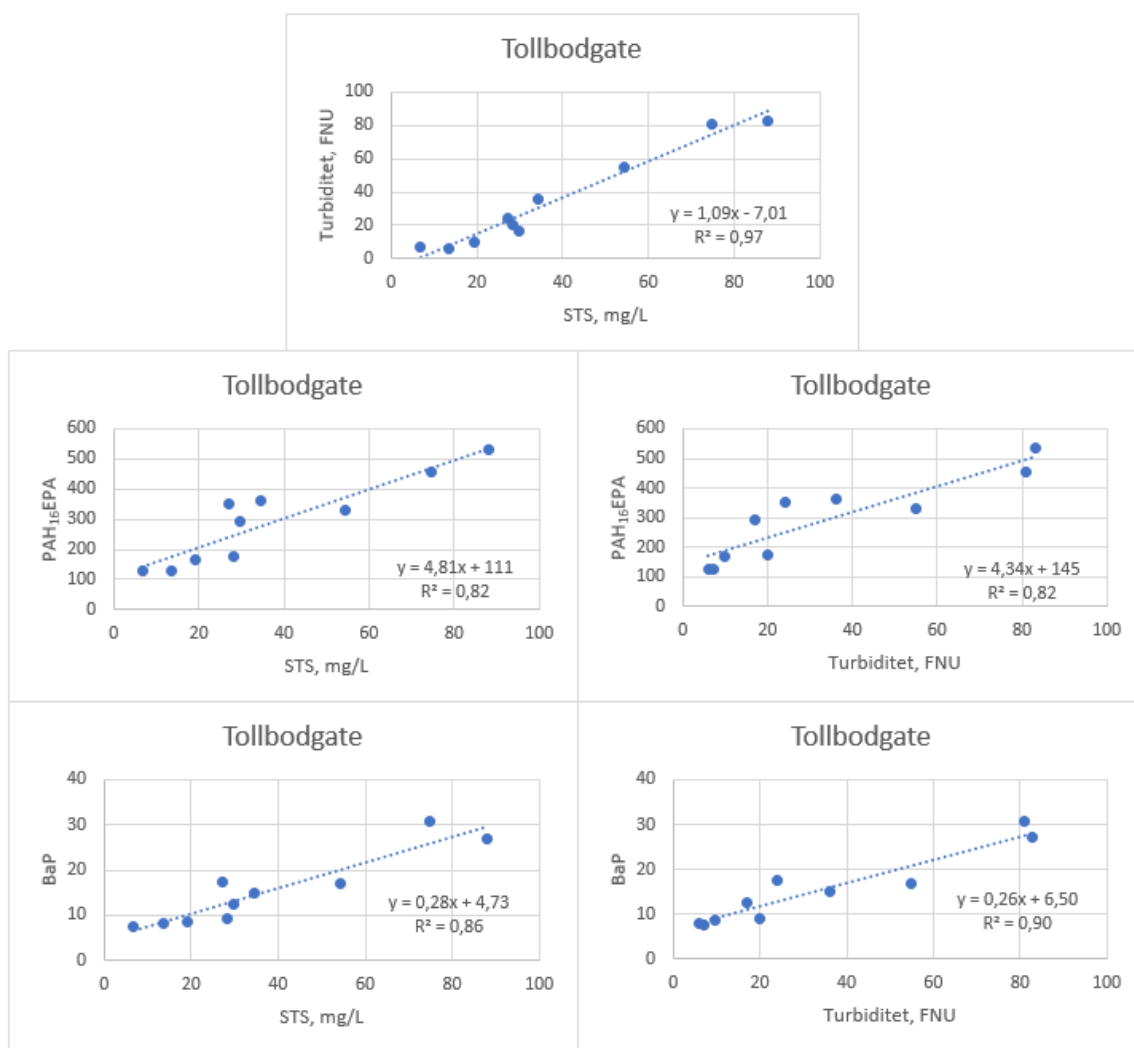
5.3 Kilder til PAH i Tollbodgate

Data for partikkelparametre (suspendert stoff og turbiditet) og PAH i Tollbodgate er interessante. For det første er sammenhengen mellom suspendert tørrstoff og turbiditet svært god, med $r^2 = 0,97$ (**Figur 7**). Dette er jo egentlig som forventet, men man finner ofte en dårlig sammenheng i vann som inneholder lite partikler (< 10 mg/L). Her er imidlertid konsentrasjonen av STS fra under 10 og opp mot 100 mg/L.

For det andre er sammenhengen mellom disse to parametrene og hhv PAH₁₆EPA og benzo(a)pyren svært god. Det er overraskende fordi en i et byområde ville forvente at det var mange kilder som bidro med partikler og at de i ulik grad var bærere av PAH. Når r^2 er 0,8-0,9 (**Figur 7**) vil dette si at partikkelkonsentrasjonen forklarer 80-90 % av variasjonen i PAH og at kilden kan være den samme under alle avrenningsforholdene. Den svært konsistente PAH-profilen peker også mot en eller få kilder. Slike gode sammenhenger peker også på muligheten for å bruke turbiditet som en såkalt proxy-parameter for PAH. Med en forholdsvis stor grad av sikkerhet vil man kunne kvantifisere transporten av PAH med overvannet i Tollbodgate kontinuerlig ved å sette ut en turbiditetsmåler i avrenningen.

Andelen naftalen og andre flyktige PAH'er i Tollbodgate er svært lav (< 5%). Det kan utelukke uforbrente petroleumsprodukter som vesentlig PAH-kilde, men disse lavmolekylære PAH-ene fordampes raskt som allerede nevnt, og kan være vanskelig å påvise i ettertid av utslipp. Målepunktet fanger opp avrenning fra den trafikkerte Tollbodgata og tilhørende bygningsmasse. Det antas derfor i utgangspunktet at det hovedsakelig er eksos fra bil- og busstrafikk, vei- og dekkslitasje som fører til PAH-holdig partikkelavrenning i Tollbodgate utenom fyringssesongen. Trafikkeksos generelt bidrar med 4-6-rings PAH'er, inklusiv benzo(a)pyren. Eksos fra dieselforbrenning gir en større andel av de tyngste PAH'ene enn bensinforbrenning. Dekkslitasje bidrar ifølge et studium i Stockholm med fluoranten, pyren og benzo(ghi)perylene (Lärnesjö 1999, sitert i Ravindra 2008). Alle disse tre framstår med betydelige andeler i Tollbodgate.

Utslipp fra Elkem Carbon kunne være en kilde, men svært ulik PAH-profil og lite variasjon i profilen i Tollbodgate indikerer at Elkem Carbon ikke er en viktig bidragsyter. Utslipp av dieseleksos fra skip kan være en kilde, men den konsistente profilen og antatt variabel påvirkning fra skip ved kai og i havnebassenget peker mot den mer stabile veitrafikken. Lav konsentrasjon av nikkel i overvannet peker i samme retning. Nikkel kan, særlig sammen med vanadium, brukes som indikator på tilførsel av dieseleksos fra skip (Czech mfl. 2017).



Figur 7. Sammenhengen mellom suspendert stoff og turbiditet (øverst) og mellom disse to og hhv PAH₁₆EPA og benzo(a)pyren (BaP) for data fra Tollbodgate.

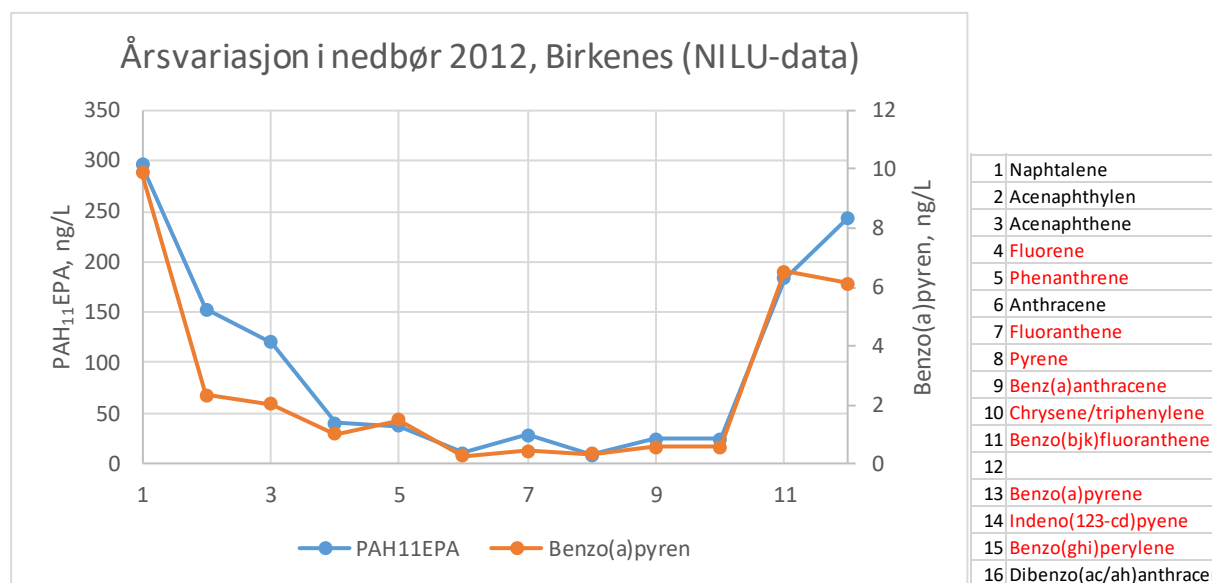
Til støtte for denne innsnevringen av kilder i Tollbodgata har vi også forsøkt å bruke diagnostiske forhold. Forholdsvis lave forhold for fluoranten/(fluoranten+pyren) og indeno(1,2,3-cd)pyren/(indeno(1,2,3-cd)pyren+benzo(ghi)perylene), hhv. 0,27 og 0,28, indikerer ifølge Khan mfl. (2015) dominans av bensindrevne biler framfor dieseldrevne kjøretøyer. Dette til tross for at eksos fra diesel bidrar med en større andel partikler enn eksos fra bensin og at busser dominerer trafikkbildet. Ifølge samme artikkel av Khan mfl. skulle imidlertid høy andel pyren, slik som i Tollbodgate, indikere dieseleksos, mens et benzo(a)pyren/benzo(ghi)perylene-forhold på 0,48 indikerer andre kilder enn trafikk. Dette illustrerer litt av problemet med slike diagnostiske forhold. Det er stor grad av overlapp og til dels motstridende funn. Likevel anser vi det som sannsynlig at vi ved å ha et målepunkt så nær en åpenbar kilde (eksos og slitasjeprodukter fra veitrafikk) vil få en karakteristisk profil for nettopp denne kilden. Det er slik mange av de diagnostiske forholdene i andre arbeider er framkommet. I den grad en ønsker å redusere påvirkningen, vil det være hensiktsmessig med bedre oppsamling av partikler, evt. trafikkregulering.

5.4 Kilder til PAH i Baneheia

Den store variasjonen i PAH-konsentrasjon og at den er uavhengig av målte vannparametere peker mot luftbåren PAH som kilde for PAH i avrenningen i Baneheia. Kildene kan i teorien være både lokale og langtransporterte luftforurensninger. De høye TOC-konsentrasjonene i vannet kan muligens bidra til at PAH-nedfallet lettere transporteres ut med avrenningen.

PAH-profilen er uavhengig av målt konsentrasjon, noe som peker mot en hovedkilde. Profilen er også distinkt forskjellig fra profilen i Tollbodgate. Det er derfor ikke sannsynlig at veitrafikk er hovedkilden. Vedfyring kan utelukkes pga årstiden da prøvene ble tatt. Spørsmålet er om langtransportert luftforurensning med nedbør kan være kilden eller om Elkem Carbon sitt luftutslipp kan ha en slik karakter at avrenningen fra Baneheia påvirkes. Vindroser fra Kjevik (Hindar mfl. 2017) viser at Baneheia ligger i hovedvindretningen fra Elkem-bedriftene, slik at bidrag herfra ikke kan utelukkes. Vi skal forfølge disse to mulige kildene.

Hindar mfl. (2017) presenterte PAH-profilen i nedbør basert på NILUs 2012-data fra Birkenes-stasjonen. Stasjonen ligger 30 km nordøst for Kvadraturen. Et interessant trekk er den svært karakteristiske sesongvariasjonen i konsentrasjon (**Figur 8**) og at profilen er forholdsvis lik gjennom året (**Figur 9**). Den typiske sesongvariasjonen gjelder for alle de 11 PAH'ene⁴ det er gode måledata for gjennom året, representert ved summen av de 11 og benzo(a)pyren i **Figur 8**.



Figur 8. Årsvariasjon for PAH₁₁ og benzo(a)pyren i nedbør på NILUs Birkenesstasjon i 2012. Se tekst for hvordan utvalget på PAH₁₁ er framkommet. De 11 PAH'ene (inklusive nr. 12 benzo(k)fluoranten) er vist med rød skrift til høyre. Månedene er angitt som 1 til 12 fra januar til desember.

En tilsvarende utpreget sesongvariasjon er funnet en rekke steder i Europa der oppvarming av private boliger og bedrifter ved forbrenning av kull, ved og pellets av ulike slag gjennom vinteren gir et betydelig PAH-bidrag. Hvis hovedkilden derimot er en bedrift med betydelige produksjonsbaserte

⁴ NILU opererer med forholdsvis høye og variable deteksjonsgrenser for en del av de flyktige PAH'ene, og vi har derfor valgt å utelukke 5 av de 16 PAH'ene i summen av PAH'er. Gode data for januar og desember viser at de 11 utgjør om lag 95 % av PAH₁₆EPA.

PAH-utslipp ville forløpet være uavhengig av sesong. Forholdsvis uendret profil gjennom året i NILUs data kan tyde på en eller få hovedkilder. Forbrenning av biomasse kan være hovedkilden hele året.

Målestasjonen til NILU ligger slik til at det er all grunn til å tro at kildene til PAH er langtransportert luftforurensning, slik også NILU omtaler disse dataene (Aas 2013). Det vil si at sesongmessig variasjon i fyring for oppvarming og for andre formål i Nord-Europa sannsynligvis styrer forløpet.

I et prosjekt for Saint-Gobain Ceramic Materials i Lillesand har vi laget en PAH-profil for Austre Grimevatn, basert på en vannprøve fra utløpet i oktober 2017. Innsjøens nedbørfelt strekker seg fra områdene i nærheten av målestasjonen til NILU og ut mot kysten. Profilen er også benyttet her.

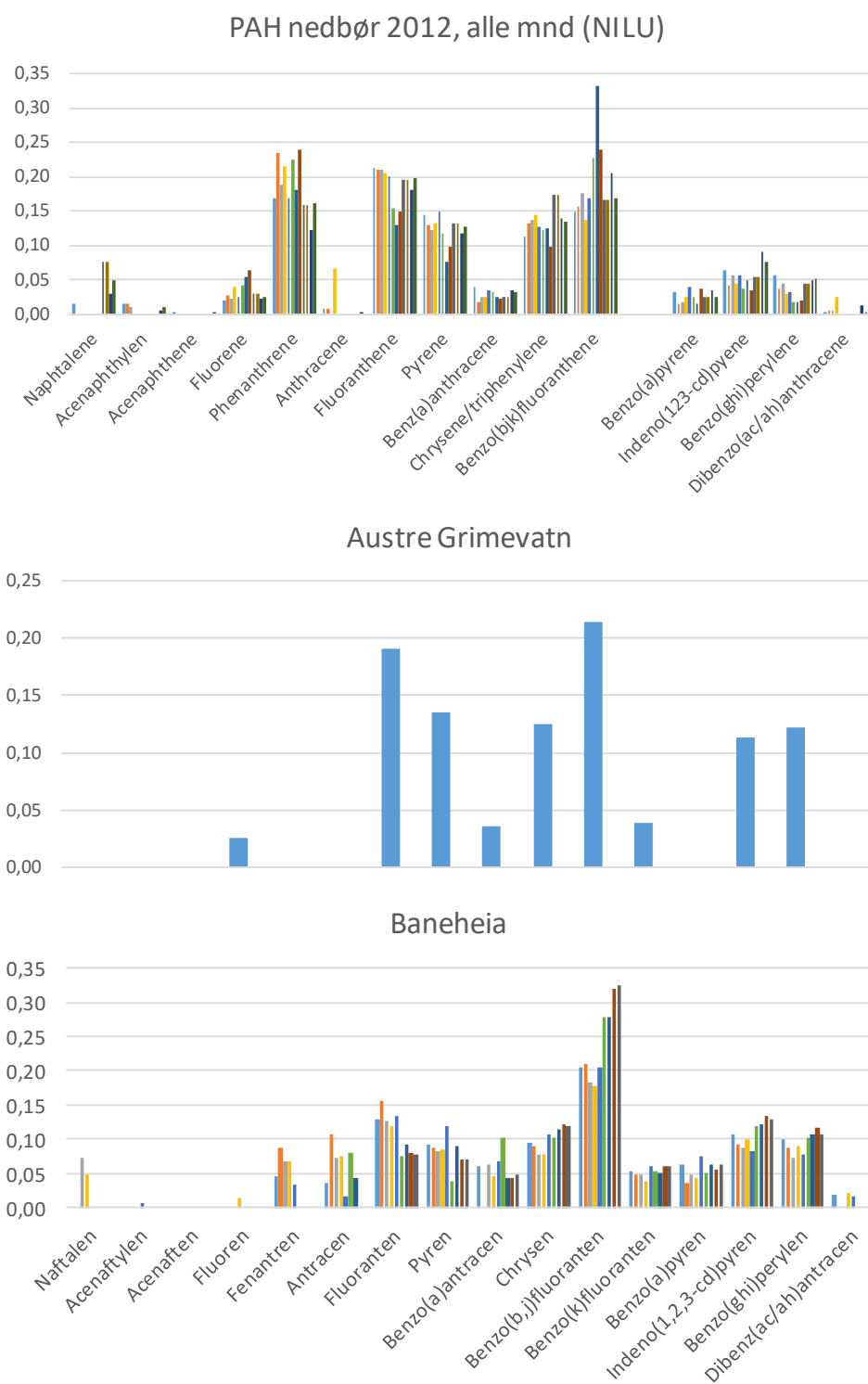
I **Figur 9** kan disse profilene sammenliknes. I NILUs data er benzofluorantenene slått sammen, slik at benzo(k)fluoranten framstår som ikke påvist. Det tilsynelatende fraværet av fenantren i innsjøen skyldes forholdsvis høy kvantifiseringsgrense (3 ng/L) i dette tilfellet og at konsentrasjonen var under denne. Ved bruk av den halve kvantifiseringsgrensen ville andelen være så høy som 10 %, og vi har derfor ikke satt inn denne verdien. I avrenningen fra Baneheia var fenantren til sammenlikning over den oppnådde kvantifiseringsgrensen på 0,5 ng/L i kun fem av ni prøver.

Profilen i Baneheia (**Figur 9**) har likhetstrekk med profilen i nedbør og i Austre Grimevatn. Innslaget av fenantren, fluoranten og pyren er imidlertid betydelig lavere i Baneheia enn i nedbør. Det vil si at en typisk profil for forbrenning av ved, som disse er indikatorer for (Czech mfl. 2018, Dilger mfl. 2016) ikke er utpreget i Baneheia. Benzofluorantenene er markant dominerende i Baneheia, men ikke i samme grad i nedbør og innsjø.

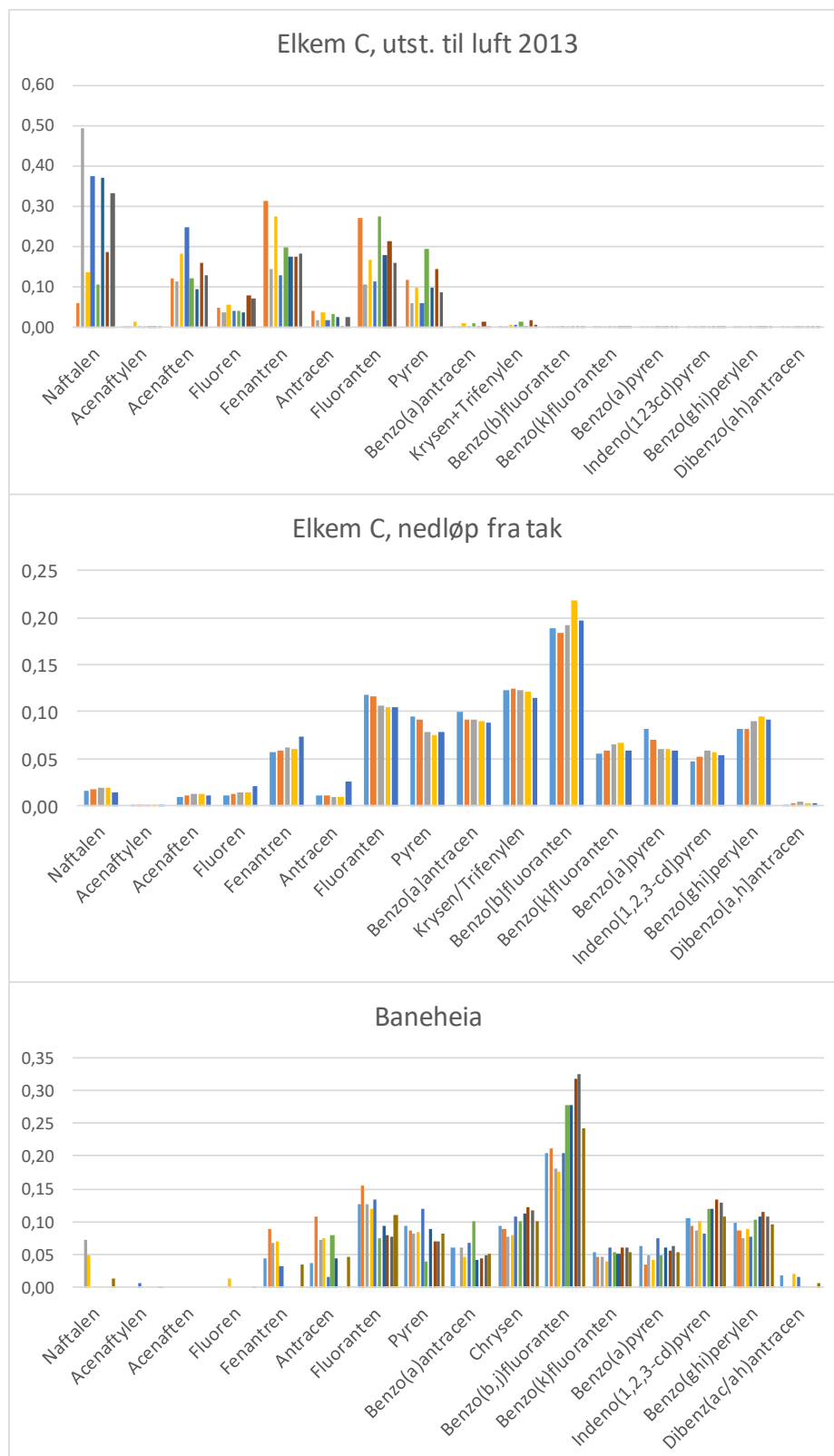
PAH-profilen i Elkem Carbon sitt luftutslipp (data oversendt fra Elkem; **Figur 10**) viser ingen likhetstrekk med de andre profilene på grunn av den høye andelen lavmolekylære PAH-forbindelser. PAH'er tyngre enn pyren utgjør en svært liten andel. Flere av PAH-ene med lav molekylvekt i dette luftutslippet (naftalen, fluoren og acenaften) er i en gassfase som trolig ikke fanges opp i skog eller faller ned i nærområdet med nedbør. Vi mener derfor at profilen i luftutslippet ikke er så relevant som grunnlag for kildeidentifikasjon.

I februar 2018 ble det tatt vannprøver i nedløpsrøret fra takene på Elkem Carbon sitt produksjonsbygg i begynnelsen av en nedbørepisode (ref. Stephen Sayfritz, NIVA). Nedbør vasker ut partikler på taket, slik at PAH her i hovedsak er partikkelbundet. Slik sett kan dette vannet i større grad også representere Elkem sitt bidrag til nedfall og avrenning i lokalmiljøet. Selv om data ikke var nærmere vurdert og rapportert, fikk vi tilgang på sammensetningen av PAH₁₆EPA for en serie på fem prøver. PAH-profilen i nedløpet fra taket (**Figur 10**) har en helt annen karakter enn luftutslippet. Her er de flyktige PAH'ene i svært liten grad til stede, mens 4-6 rings PAH'er har en klar dominans. Taknedfallet ser ikke ut til å være en kilde for antracen, mens det er mer antracen enn tyngre PAH'er i luftutslippet. PAH-profilen har klare likhetstrekk med avrenningen i Baneheia. For å studere betydningen av Elkem Carbon som kilde til PAH i avrenningsvannet i Baneheia nærmere har vi foretatt en PCA.

Vi omtalte PCA innledningsvis. Slike analyser er godt egnet til å forklare variasjonen i et datamateriale og kan dermed være en bedre dokumentasjon på likhet med mulige kilder enn den visuelle sammenlikningen av profiler som vi har gått gjennom over. Arbeidet med PCA kjennetegnes av at man gjerne går gjennom flere trinn for å gjøre datasettet mer robust for analysen. Slik var det også her.



Figur 9. PAH-profiler (andeler av PAH₁₆EPA) for nedbør på NILUs målestasjon Birkenes i 2012, Austre Grimevatn i oktober 2017 og for avrenningen i Baneheia høsten 2017.



Figur 10. PAH-profiler (andeler av PAH₁₆EPA) for luftutslipp fra utstøpingskanalene til Elkem Carbon i 2013 (øverst), målt PAH i nedløpsrør fra tak ved Elkem i februar 2018 (midten) og i avrenningen fra Baneheia høsten 2017 (nederst). En av ni 2013-profiler er utelatt pga uvanlig stor dominans av acenaften (andel på 0,74).

Først gjennomførte vi en analyse på hele datamaterialet, som bestod av PAH fra alle de kildene og lokalitetene vi har omtalt. Det ble gjort både for konsentrasjonsdata etter log-transformering (gjør dataene mer normalfordelt og reduserer effekten av ekstremverdier i analyseresultatene) og på den prosentvise fordelingen av de ulike PAH'ene i hver prøve. Det var her åpenbart at luftutslippet til Elkem skilte seg klart ut fra de andre kildene/lokalitetene. Dominansen av flyktige PAH'er var årsaken til det. Det var derfor også stor fare for at denne forskjellen overskygget annen og mer relevant variasjon. Som et første steg fjernet vi derfor dette datasettet. Vi gikk også videre med den prosentvise fordelingen for å unngå at konsentrasjons-forskjeller skulle overstyre annen variasjon. Konsentrasjonsforskjeller var ikke relevant i denne analysen. Ett av problemene i det opprinnelige datasettet var også at det var så ulik LOQ på en del målinger (noen lave og noen veldig høye), noe som gjorde at erstatning med LOQ/2 ikke var egnet.

De neste tiltakene for å stramme opp datasettet var som følger:

- Tok ut 7 av 12 nedbørdatasett for å slippe unna store mengder data med verdier < LOQ. Beholdt mnd nr. 1, 2, 3, 11 og 12 i 2012.
- Tok ut de fire letteste PAH'ene pga mange verdier < LOQ, som forstyrrer analysen.
- Erstattet noen < LOQ (i alt 6) med LOQ/2 for å slippe å fjerne enda mer av dataene. Her var antallet < LOQ akseptabelt lavt og verdier for LOQ/2 ikke dominerende.
- Splittet benzo(b,j,k)fluoranten i NILUs data etter fordelingen 85/15 for b+j og k i Austre Grimevatn (liknet på nedbørprofilen) for å beholde begge disse fluorantene i datasettet.

Det vises ellers til omtalen av hvordan chrysen/trifenylen og benzofluorantene er oppgitt fra lab.

Resultater fra analysen er vist i **Figur 11** og **Figur 12**. Det første ordinasjonsdiagrammet viser at akse 1 og akse 2 forklarte henholdsvis 42 % og 27 %, til sammen 69 %, av den totale variasjonen i sammensetningen av PAH mellom de ulike stedene. Inkluderes også variasjonen som forklares av komponent 3, er i alt 84 % av variasjonen forklart, noe som er svært tilfredsstillende.

Forskjellen i sammensetning av PAH mellom avrenningen fra Baneheia (og til dels de andre lokalitetene) og langtransportert forurensning i nedbør representerer hovedvariasjonen i datamaterialet (akse 1 i diagrammet). Høy andel av fenantren og fluoranten i nedbør forklarer særlig denne forskjellen. Dette indikerer at langtransportert luftforurensning ikke er en viktig kilde til PAH i Baneheia og heller ikke i Tollbodgate.

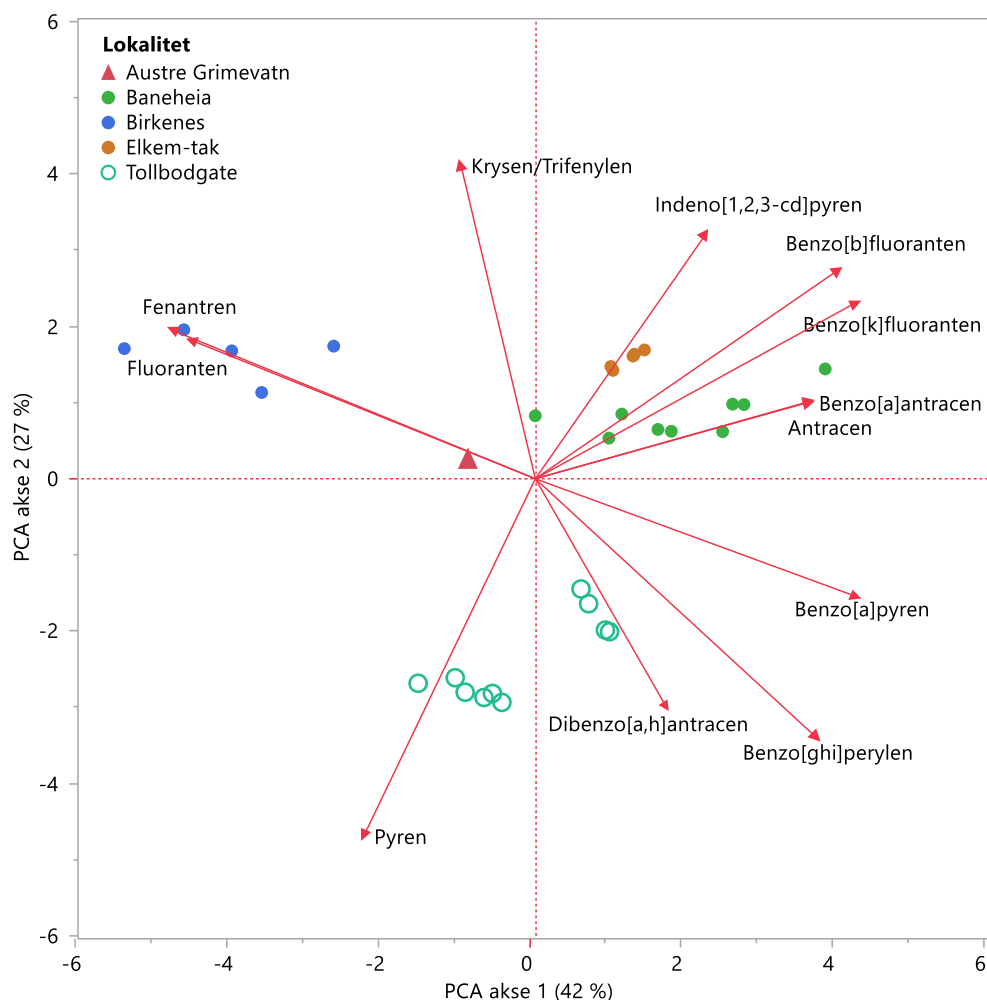
Den distinkte forskjellen i PAH-sammensetning mellom Baneheia og Tollbodgate, som allerede er vist i profilene, kommer tydelig fram også i denne analysen ved at de to lokalitetene er godt separert langs akse 2 i diagrammet (jo større avstand mellom to lokaliteter/prøver, jo større ulikhet i PAH-sammensetning). Andelen pyren i Tollbodgata er svært viktig for denne separasjonen. Andelen pyren er også noe høyere i seks av de totalt 10 delprøvene i Tollbodgate. PAH i Tollbodgate er godt separert fra PAH i taknedfallet ved Elkem Carbon, noe som indikerer at Elkem ikke er en viktig kilde for PAH her.

Baneheia og taknedfallet ved Elkem Carbon ligger i samme retning langs akse 2 og svært nær hverandre i hovedplottet. Det er særlig basert på andelen av de to benzofluorantene og indeno(1,2,3-cd)pyren. Vi tolker det foreløpig slik at den partikulære delen (inkludert aerosoler) av Elkem Carbons luftutslipp kan være en vesentlig kilde til PAH i avrenningsvannet i Baneheia. I ordinasjonsdiagrammet hvor akse 1 og akse 3 er vist (**Figur 12**) separeres taknedfallet fra Baneheia. Det kan skyldes påvirkning i Baneheia også fra andre kilder og/eller være en effekt av partikkelseparasjon, at forholdsvis store partikler samles opp i nedløpsrøret fra taket og at det hovedsakelig er aerosoler og finpartikler som fanges opp i Baneheia. Som tidligere beskrevet (Hindar

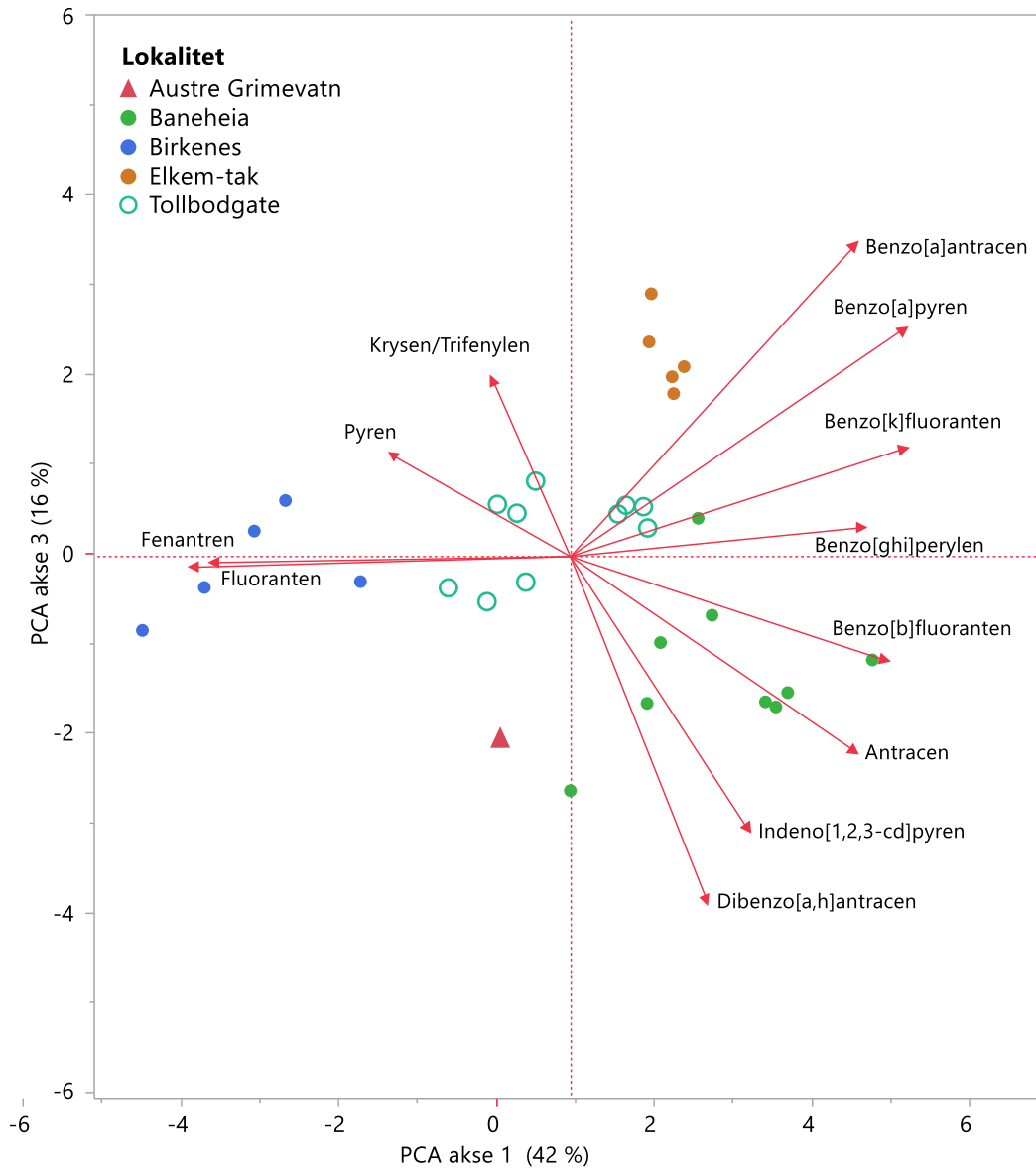
mfl. 2017) kan trekronene i dette skogkleddet området forsterke en slik oppfangning, men dette er ikke undersøkt nærmere.

Som allerede nevnt fikk vi tilgang på PAH-data fra taknedfallet til Elkem Carbon uten at datamaterialet var nærmere vurdert og rapportert. Vi kjenner derfor ikke mengde og variasjon av de ulike komponentene, og vi har heller ikke sett på data fra et referanseområde som ble prøvetatt på samme tid. Vår tolkning av resultatene fra Baneheia mot foreløpige resultater for taknedfallet gir derfor ikke grunnlag for en endelig konklusjon om betydningen av Elkem Carbon som kilde til Baneheia. For å avklare en mulig påvirkning fra Elkem ytterligere, burde det gjøres oppfølgende undersøkelser av PAH i nedbør i Elkems influensområde.

Austre Grimevatn ligger nærmere langtransportert forurensning i nedbør enn de andre kildene/lokalitetene i ordinasjonsdiagrammet, og ligger dessuten på fenantren/fluoranten-linjen (**Figur 11**). Det kan tolkes som et tydelig slektskap basert på andelene av fenantren og fluoranten. Dette til tross for at det sannsynligvis skjer en viss omdannelse av PAH i nedbør før det kommer fram til utløpet av Austre Grimevatn, der prøven ble tatt.



Figur 11. Resultater av PCA basert på 12 PAH'er (de 4 letteste i PAH₁₆-EPA er fjernet). Ordinasjonsdiagrammet viser variasjonen langs de to første aksene (hovedvariasjonen).



Figur 12. Resultater av PCA basert på 12 PAH'er (de 4 letteste i PAH₁₆EPA er fjernet). Ordinasjonsdiagrammet viser variasjonen langs akse 1 og 3.

6 Litteratur

Cvetković, A., Jovašević-Stojanović, M., Marković, D. and Ristovski, Z. 2015. Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in the metropolitan area of Belgrade, Serbia. *Atm. Environ.* 112: 335-343.

Czech, H., Miersch, T., Orasche, J. et al. 2018. Chemical composition and speciation of particulate organic matter from modern residential small-scale wood combustion appliances. *Sci. Tot. Environ.* 612: 636-648.

Czech, H., Schnelle-Kreis, J., Streibel, T. et al. 2017. New directions: Beyond sulphur, vanadium and nickel - About source apportionment of ship emissions in emission control areas. *Atm. Environ.* 163: 190-191.

Dilger, M., Orasche, J., Zimmermann, R., Paur, H.-R., Diabaté, S. and Weiss, C. 2016. Toxicity of wood smoke particles in human A549 lung epithelial cells: the role of PAHs, soot and zinc. *Arch. Toxicol.* 90: 3029-3044.

European Commission, 2011. Lead and its Compounds. EQS sheet. Sub-Group on Review of the Priority Substances List.

Hindar, A., Håvardstun, J., Harman, C., Kringstad, A. og Skancke, L.B. 2018. Tiltaksrettet overvåking i Moelva og Lillesandsfjorden for Saint-Gobain Ceramic Materials AS, Lillesand. NIVA-rapport 7232. 43 s.

Hindar, A., Schøyen, M., Jartun, M. og Ranneklev, S.B. 2017. Overvannsavrenning av miljøgifter i Kristiansand by og elementer i et forurensningsregnskap for Østre havn. NIVA-rapport 7173. 60 s.

Khan, M.F., Latif, M.T., Lim, C.H. mfl. 2015. Seasonal effect and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5}. *Atm. Environ.* 106: 178-190.

Ling, W., Sun, R., Gao, X., Xu, R. and Li, H. 2015. Low-molecular-weight organic acids enhance desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil. *Europ. J. Soil Sci.* 66: 339-347.

Miljødirektoratet 2016. Grenseverdier for klassifisering av vann, sediment og biota. Rapport M-608. Miljødirektoratet. 24 s.

Moeckel, C., Monteith, D.T., Llewellyn, N.R., Henrys, P.A. and Pereira, M.G. 2013. Relationship between the concentrations of dissolved organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons in a typical U.K. upland stream. *Environ. Sci. Technol.* 2014: 130-138.

Ravindra, K., Sokhi, R. and Van Grieken, R. 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atm. Environ.* 42: 2895-2921.

Tipping, E., 1994. WHAM—A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Comput. Geosci.* 20, 973–1023.

Aas, W., Solberg, S., Manø, S. og Yttri, K.E. 2013. Overvåking av langtransportert forurenset luft og nedbør. Atmosfæriske tilførsler, 2012. Statlig program for forurensningsovervåking. Rapport 1148. 211 s.

Vedlegg A. NIVAs analysemetode for PAH

Den analysemetoden som ble brukt på vannprøver i Baneheia og i Tollbodgata i dette prosjektet er ikke akkreditert og heller ikke formelt validert. I NIVAs tidligere akkrediterte metode var nedre bestemmelsesgrense for enkeltkomponenter av PAH 2 ng/l. Metoden var akkreditert i måleområdet 2-100 ng/l. Beregnet usikkerhet i dette måleområdet var 30 % (2 x relativt standardavvik), basert på prøver som ble spiket til en konsentrasjon på 100 ng/l. Det er i prinsippet samme metode som er benyttet til analyse av prøvene i dette prosjektet, men med noen endringer for å utvide det nedre måleområdet og for å senke analyseusikkerheten her. Dette ble gjort ved å øke prøvevolumet til 2 liter, bruke 2 kontrollprøver med spiket konsentrasjon på 1 ng/l og ved å benytte 3 blindprøver med hver serie for å ha bedre kontroll av bakgrunns-konsentrasjonen.

Det forelå per 21.12.2017 10 målinger av spikede prøver på 5 ulike prøvetidspunkt. Ideelt sett ønsker vi 20 målinger for å validere en metode, så dette er en forenklet variant. Basert på disse målingene er analyseusikkerheten ca. 25 % (2 x relativt standardavvik) for alle forbindelsene unntatt for naftalen, som har en usikkerhet på 40 %. Dette gjelder altså for nivået 1 ng/l. For konsentrasjoner nærmere 0,2 ng/l må det antas at usikkerheten er noe høyere. Den vil være vesentlig høyere for naftalen, acenaften og fenantren. Denne vurderingen er basert på nivå og variasjon i blindprøvene i analyseperioden.

Verdier under kvantifiseringsgrensen (= rapporteringsgrensen) er oppgitt som <LOQ. Ved beregning av middelveidier er den halve LOQ brukt hvis verdien er <LOQ og mer enn 30 % av verdiene for stasjonen er >LOQ.

Vedlegg B. Analysedata

StationName	SampleDate	Konduktivitet mS/m	pH	STS mg/l	TOC mg/l	Turbiditet FNU
St. 1 Baneheia	30.09.2017 18:15:00	6,14	4,58		23,0	
St. 1 Baneheia	01.10.2017 10:30:00	4,41	4,60		20,7	
St. 1 Baneheia	02.10.2017 09:30:00	5,17	4,52		18,3	
St. 1 Baneheia	20.10.2017 16:30:00	5,46	4,64		18,8	2,3
St. 1 Baneheia	24.10.2017 09:30:00	4,30	4,77		17,7	
St. 1 Baneheia	24.10.2017 16:20:00	4,53	4,62		16,9	
St. 1 Baneheia	22.11.2017 10:30:00	4,42	4,74		17,0	
St. 1 Baneheia	22.11.2017 11:25:00	4,43	4,75		17,3	
St. 1 Baneheia	22.11.2017 12:30:00	4,45	4,74		17,4	
St. 4 Tollbod	19.10.2017 18:15:00	12,30	7,05	28,3		20,0
St. 4 Tollbod	19.10.2017 19:15:00	2,65	6,85	19,3		9,7
St. 4 Tollbod	19.10.2017 20:25:00	3,34	6,96	6,8		7,2
St. 4 Tollbod	20.10.2017 16:15:00	1,70	6,80	13,6		5,9
St. 4 Tollbod	04.11.2017 16:50:00	11,10	7,12	27,2		24,0
St. 4 Tollbod	04.11.2017 17:50:00	5,62	7,12	34,4		36,0
St. 4 Tollbod	04.11.2017 18:45:00	1,98	6,99	29,7		17,0

NIVA: Norges ledende kompetansesenter på vannmiljø

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



Norsk institutt for vannforskning

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