

7924-2024

Karakterisering og kildesortering av polysykliske aromatiske substanser (PAC) i sediment rundt Mongstad



RAPPORT

Hovedkontor

Økernveien 94
0579 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00

NIVA Region Sør

Jon Lilletuns vei 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 22 18 51 00

NIVA Region Innlandet

Sandvikaveien 59
2312 Ottestad
Telefon (47) 22 18 51 00

NIVA Region Vest

Thormøhlensgate 53 D
5006 Bergen
Telefon (47) 22 18 51 00

NIVA Danmark

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

Internett: www.niva.no

Tittel Karakterisering og kildeopsporing av polysykliske aromatiske substanser (PAC) i sediment rundt Mongstad	Løpenummer 7924-2024	Dato 03.01.2024
Forfatter(e) Merete Grung, Laura Röhler og Kine Bæk	Fagområde Miljøgifter - marin	Distribusjon Åpen
	Geografisk område Fensfjorden	Sider 35 + vedlegg

Oppdragsgiver(e) Mongstad, Equinor ASA	Kontaktperson hos oppdragsgiver Stine Henriksen
Oppdragsgivers utgivelse:	Utgitt av NIVA Prosjektnummer 220273

<p>Sammendrag</p> <p>Polysykliske aromatiske substanser (PAC) ble målt i sedimentprøver fra 16 stasjoner i Fensfjorden nær Mongstad oljeraffineri. PAC-konsentrasjoner ble vurdert mot klassegrenser i vannforskriften, både AA-EQS og MAC-EQS. Ingen stasjoner overskred klassegrense 3 for sumPAH16, men enkelte PAC overskred klassegrense 3. Ingen PAC overskred MAC-EQS. Ved en hierarkisk gruppering ble det identifisert 3-4 hovedgrupper av stasjoner basert på konsentrasjon og PAC-mønster. Ulike indekser viste statistiske forskjeller mellom noen av gruppene, spesielt med henblikk petrogene og pyrogene PAC. Ved stasjon Mo55 ble det påvist høyt innhold av krysener (C) relativt til andre PAC. En C-ratio (krysener/andre PAC) viste at ratioen var høy ved Mo55. C-ratio var lavere i området rundt Mongstad, og lavest for stasjoner på dypet og stasjoner lengre unna Mongstad. Resultatene fra sedimentanalyser antyder at Fensfjorden har en pyrogen bakgrunn av PAC som blandes med et petrogent innslag fra Mongstad. Også i utslippsvann fra Mongstad var krysener dominerende. Lignende ratioer av krysener mot tunge PAC ble gjenfunnet i nærstasjoner av sediment til Mongstad, men ikke fra sedimentstasjoner dypt i Fensfjorden. Dette styrker konklusjonen fra sedimentanalysene med en pyrogen bakgrunn i Fensfjorden som blandes med et petrogent innslag fra Mongstad.</p>
--

<p>Fire emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> Polysykliske aromatiske substanser (PAC) Sedimenter Kildeopsporing Vannforskriften 	<p>Four keywords</p> <ol style="list-style-type: none"> Polycyclic aromatic compounds (PAC) Sediments Source apportionment The Norwegian Water Regulation
---	---

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

Merete Grung
Prosjektleder/Hovedforfatter

Sissel Ranneklev
Kvalitetssikrer

Adam Lillicrap
Forskningsleder

ISBN 978-82-577-7660-2
NIVA-rapport ISSN 1894-7948

**Karakterisering og kildesporing av polysykliske
aromatiske substanser (PAC) i sediment rundt
Mongstad**

Forord

NIVA har på oppdrag fra Mongstad analysert og rapportert 56 ulike polisykliske aromatiske substanser (PAC) i sedimenter i områder rundt Mongstad og i Fensfjorden. Laura Röhler og Kine Bæk har vært ansvarlige for de kjemiske analysene, mens Merete Grung var ansvarlig for databearbeiding og rapportering. Sissel Ranneklev har kvalitetssikret rapporten og bidratt i diskusjoner av resultater. STIM var ansvarlig for innsamling av sedimentprøver.

Vi takker Stine Henriksen, Lars Petter Myhre og Siri Øftshus Goksøyr ved Equinor for et spennende oppdrag, gode diskusjoner og hyggelige møter undervegs. Vi takker også for mulighet til å samle inn eDNA til kolleger ved NMBU.

Oslo, desember 2023

Merete Grung
Prosjektleder
NIVA

Innholdsfortegnelse

1	Metode	7
1.1	Lokalisering av stasjoner	7
1.2	Analyser av PAC (polysykliske aromatiske substanser)	8
1.3	Metode for statistisk variasjon mellom prøver fra samme stasjon	8
1.4	Vurderinger av konsentrasjoner mot klassegrenser	8
1.5	PAC-ratioer beregnet i sedimentprøver	10
1.6	PAC-ratioer brukt for å identifisere eventuelle kilder	10
1.7	Statistisk behandling	11
2	Resultater og diskusjon	12
2.1	Vurdering av variasjon mellom prøver på samme stasjon	12
2.2	Konsentrasjoner av PAH16 opp mot grenseverdier	13
2.3	Andre PAC som ikke inngår i PAH16	17
2.4	Hierarkisk cluster-teknikk og PCA	19
2.5	Bruk av PAC-indekser for kilde til PAC i sedimenter	24
2.6	Kildesporing av PAC	28
3	Konklusjon	33
4	Referanser	35

Sammendrag

Polysykliske aromatiske substanser (PAC) ble målt i sedimentprøver fra 16 stasjoner i Fensfjorden nær Mongstad oljeraffineri. Hver stasjon ble prøvetatt med tre ulike hugg, og antall PAC som ble analysert var 56. Stasjoner nær oljeraffineriet kalles Mo (etterfulgt av et nummer, 7 stasjoner), mens stasjoner litt lenger unna heter Fens (etterfulgt av et nummer, 9 stasjoner).

PAC-konsentrasjoner ble vurdert mot klassegrenser i vannforskriften, både AA-EQS og MAC-EQS. Ingen stasjoner overskred klassegrense 3 for sumPAH16, men enkelte PAC overskred klassegrense 3 (Fens2, Fens6, Mo17, Mo55, Fens1, Mo61 og Fens10). PAC som overskred var indenopyren, benzo(ghi)perylene, antracen, dibenzo(a,h)antracen og benzo(a)antracen. Ingen PAC overskred MAC-EQS.

Ved en hierarkisk gruppering ble det identifisert 3-4 hovedgrupper av stasjoner basert på konsentrasjon og PAC-mønster. Ulike indekser viste statistiske forskjeller mellom noen av gruppene, spesielt med henblikk petrogene og pyrogene PAC. Ved stasjon Mo55 hadde det i 2020 vært et uhellsutslipp av olje som i sedimentprøvene viste høyt innhold av krysener (C) relativt til andre PAC. En C-ratio (krysener/andre PAC) viste at ratioen var høy ved Mo55 som hadde hatt et uhellsutslipp av råolje. C-ratio var lavere i området rundt Mongstad, og lavest for stasjoner på dypet og stasjoner lengre unna Mongstad.

Resultatene fra sedimentanalyser antyder at Fensfjorden har en pyrogen bakgrunn av PAC som blandes med et petrogent innslag fra Mongstad. Det er ikke mulig på bakgrunn av data i denne rapporten å kvantifisere andel av sedimentkonsentrasjonene på Fens-stasjoner som stammer fra Mongstad. Siden innslaget av alkylerte PAC er høyt ved alle stasjoner nær Mongstad anbefaler vi at alkylerte PAC inkluderes i senere overvåking. Av stasjonene som ble undersøkt hadde Fens7 de laveste konsentrasjonene.

Ved en gjennomgang av PAC-analyser av utslippsvannet fra Mongstad ble krysener funnet å være den dominerende PAC også i utslippsvannet. PAC-mønster i utslippsvann ligner på det som ble funnet i sediment ved stasjon Mo55, og også på det som finnes i grunnvannsbrønner ved Mongstad. Ved å se på ratioer av krysener mot tunge PAC (benzo(ghi)perylene, indenopyren, benzo(a)pyren og dibenzo(ah)antracen) ble tilsvarende ratioene gjenfunnet i nærstasjoner av sediment til Mongstad, men ikke fra sedimentstasjoner dypt i Fensfjorden. I likhet med PAH-mønster i sedimenter, styrker analyser fra utslippsvann at PAC fra Mongstad har et petrogent mønster som gjenfinnes i nærstasjoner til Mongstad, mens sedimentstasjoner i Fensfjorden har et mer pyrogent uttrykk.

Summary

Polycyclic aromatic compounds (PAC) were analysed at 16 sediment stations near Mongstad oil refinery in Fensfjorden. Every station was sampled three times by a van Veen grab, and 56 PACs were analysed. Stations near the oil refinery were labelled Mo (7 stations), while stations further away were labelled Fens (9 stations).

PAC concentrations were assessed against EQSs from the Norwegian Water Regulations. No exceedances for sumPAH16 were observed, but exceedances of EQS was observed at 7 stations (Fens2, Fens6, Mo17, Mo55, Fens1, Mo61 and Fens10) for indenopyrene, benzo(ghi)perylene, anthracene, dibenzo(a,h)anthracene and benzo(a)anthracene. No PAC exceeded MAC-EQS.

A hierarchical two-way grouping of stations and PAC indicated the presence of 3-4 groups of stations based on concentrations and PAC-pattern. Two indices indicated differences in petrogenic and pyrogenic PACs. At station Mo55 there had previously been an accidental release of heavy oil, which could be measured in the sediment at the station and resulted in a high ratio of chrysenes (C) relative to other PACs. An index of ratio of C vs other PACs showed that the ratio was high at Mo55, lower in the area near Mongstad and lowest for stations at a depth >300m and stations further away from Mongstad.

The results indicate that the Fensfjorden has a pyrogenic background of PAC that are mixed with a petrogenic source from Mongstad. It is not possible to quantify the ratio of PACs originating from Mongstad based on the results obtained in this study. Since the ratio of alkylated PACs are significant in stations near Mongstad, we recommend that alkylated PAC are included in later monitoring. Of the stations monitored in this study, Fens7 had the lowest concentrations.

A comparison of PAC-analyses of the discharge water from Mongstad revealed that chrysene was the dominating PAC also in discharge water. The PAC-pattern in discharge water was very similar to the PAC-pattern in sediment station Mo55, and PAC-pattern in ground water wells near Mongstad. Ratios of chrysene vs. heavy PACs were also found in discharge water (benzo(ghi)perylene, indenopyrene, benzo(a)pyrene, and dibenzo(ah)anthracene), similar ratios were found in sediment stations near Mongstad, but not in sediment stations deeper than 300m from the Fensfjord. The discharge water from Mongstad has a petrogenic pattern which is only found in stations close to Mongstad, while sediment stations in the Fensfjord has a more pyrogenic pattern.

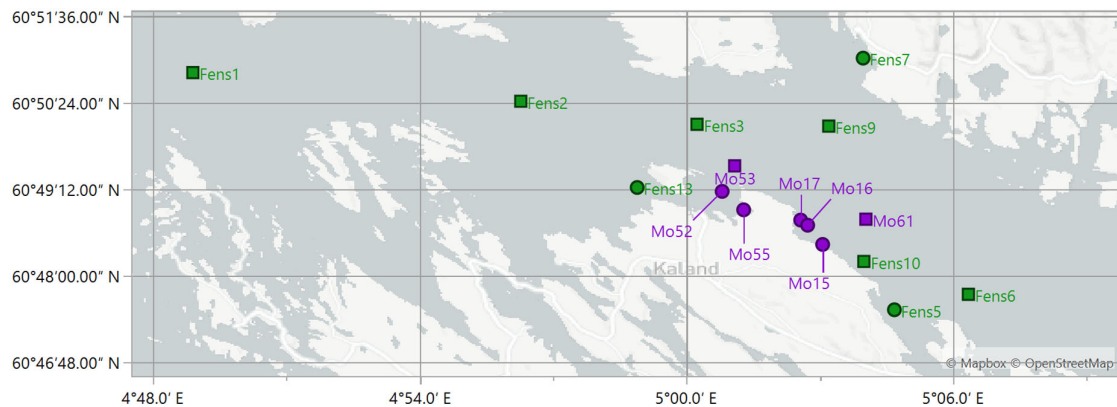
1 Metode

1.1 Lokalisering av stasjoner

NIVA mottok sedimentprøver som var samlet inn av STIM (www.STIM.no). For hver stasjon ble det samlet tre paralleller av sediment fra tre ulike hugg med en van Veen grabb med justerbare vekter, 0,1 m² åpning og 0,5 mm perforerte silplater i inspeksjonslukene. Det ble kontrollert at øvre sedimentlag var uforstyrret før uttak av prøver. Prøver til analyser av PAC ble tatt ut av grabb vha. corer og sedimentsjikt 0-3 cm ble benyttet. De tre sedimentprøvene representerer dermed uavhengige replikater fra hver stasjon. Utvalget av stasjoner ble gjort av NIVA. Detaljer om stasjonene (lokalisering og dyp) finnes i Tabell 1 og kart er vist i Figur 1. Mer detaljerte kart er vist i Figur 23 og under figuren det er gitt lenker for online kart.

Tabell 1 Oversikt over stasjonsnavn, hvilke grabbprøver (hugg) prøven var fra, geolokasjon oppgitt av STIM og dyp.

Stasjonsnavn	Grabbprøver	Lokasjon N	Lokasjon Ø	Dyp (m)
Fens1	5,6,7	60°50.816	04°48.895	455
Fens2	5,6,7	60°50.419	04°56.271	450
Fens3	5,6,7	60°50.100	05°00.234	330
Fens5	5,6,7	60°47.528	05°04.674	84
Fens6	5,6,7	60°47.742	05°06.339	550
Fens7	5,6,7	60°51.017	05°03.970	90
Fens9	5,6,7	60°50.074	05°03.198	542
Fens10	5,6,7	60°48.198	05°03.987	368
Fens13	5,6,7	60°49.224	04°58.889	80
Mo15	5,6,7	60°48.434	05°03.060	43
Mo16	5,6,7	60°48.701	05°02.723	31
Mo17	5,6,7	60°48.772	05°02.566	22
Mo52	5,6,7	60°49.170	05°00.800	41
Mo53	5,6,7	60°49.523	05°01.081	338
Mo55	5,6,7	60°48.914	05°01.283	24
Mo61	5,6,7	60°48.784	05°04.033	479



Figur 1 Geografisk lokalisering av sedimentstasjoner som ble undersøkt. Nærstasjoner til Mongstad oljeraffineri er merket i lilla, mens andre prøver i Fensfjorden er markert i grønt. Prøver tatt ved >300 meters dybde er markert med firkant, andre med sirkel.

1.2 Analyser av PAC (polysykliske aromatiske substanser)

PAC er en generell betegnelse for alle stoffer som har flere aromatiske ringer. PAH (polysykliske aromatiske hydrokarboner) er en undergruppe av PAC, men inkluderer ikke heterosykler, dvs. aromatiske ringer med for eksempel nitrogen, svovel og/eller oksygen. Ved NIVA ble prøvene (2-5 g) frysetørket før de ble ekstrahert med diklormetan (20 mL) i et ultrasonisk bad i minimum 30 minutter og ristet kraftig i minst 60 minutter. Dette steget ble repetert med nye 20 mL diklormetan før de to ekstraktene ble kombinert. Videre ble ekstraktet rensert ved hjelp av fast fase kolonne. Etter oppkonsentrering og skifte av løsemiddel ble ekstraktet analysert for PAC ved bruk av GC/MS i single ion mode. Totalt ble det brukt 7 interne standarder for kvantifisering. En oversikt over hvilke PAC som ble analysert er gitt i metodebeskrivelsen til (Grung mfl. 2022; 2020) og i Tabell 2.

1.3 Metode for statistisk variasjon mellom prøver fra samme stasjon

Konsentrasjoner målt i miljøprøver har vanligvis en lognormal fordeling som kan føre til store variasjoner mellom prøver. I dette datasettet har vi tre uavhengige prøver fra hver stasjon. I et datasett med så få replikater som 3 er det naturlig å benytte median konsentrasjon siden median i mindre grad enn gjennomsnitt er påvirket av ekstreme konsentrasjoner. For å vurdere variasjon mellom prøver har vi brukt median av absolutt avvik¹ (MAD) og variasjonskoeffisienten (CV, (dvs. standardavviket dividert med gjennomsnittet) multiplisert med 100 for å få prosent) som måleparametere for variasjon mellom ulike prøver. Vi har i rapporten brukt MAD som prosent av medianverdien for enklere å kunne sammenligne med CV. I presentasjon av MAD og CV har vi kun inkludert PAC pr. stasjon som har 2 eller 3 resultater >LOQ.

1.4 Vurderinger av konsentrasjoner mot klassegrenser

Alle PAH som inngår i PAH16 har en klassegrense i henhold til vannforskriften (Miljødirektoratet 2016). Miljømålet i vannforskriften er klassegrense 2. Klassegrensen mellom klasse 2 og 3 (senere i rapporten kalt klassegrense 3) er PNEC (predicted no effect concentration) som i vanddirektivet kalles AA-EQS og er en konsentrasjon som vannlevende organismer tåler en kronisk belastning av. Klassegrensen mellom klasse 3 og 4 kalles MAC-EQS (maximum allowable concentration) og tåles av organismer i en kortere periode. Denne klassegrensen er utledet av akutt toksisitet. I de tilfellene der det er mulig er PAH vurdert opp mot klassegrensene. Dette er gjort ved å dividere målt konsentrasjon opp mot klassegrense slik at ratioen er en risikokvotient (RQ). RQ som er lavere enn 1 antas å utgjøre liten miljøfare, mens $RQ > 1$ har høyere sjanse for å utgjøre en miljøfare.

Det ble også gjort en interpolering mot klassegrenser slik som beskrevet i (Grung mfl. 2022, se figur S3 i supplementary data). Dette betyr at klassen blir interpolert til et tall med et desimal basert på hvor nærme en klassegrense konsentrasjonen er. En konsentrasjon som er midt mellom klassegrense 1 og 2 vil bli interpolert som 1.5. Dette gjøres for å få en tydeligere tolkning av om klassegrensene overskrides mye eller lite.

¹ https://en.wikipedia.org/wiki/Median_absolute_deviation

Tabell 2 Oversikt over PAC som er analysert, forkortelser brukt senere i teksten, hvilke som inngår i PAH16, antall ringer og alkylerte substituent, samt klassegrense fra vannforskriften (Miljødirektoratet 2016). Fargene på gruppe er brukt i noen figurer. WFD indikerer om PAC inngår i vannforskriften. Hvorvidt PAC tilhører prioriterte stoffer (PS) eller vannregionspesifikke stoffer (river basin specific pollutant (RBSP)) er angitt. PAC med en kommentar inngår ikke i sumPAC siden de allerede inngår i en sumparameter.

Gruppe	PAC (engelsk)	Forkortelse	PAH16	Aromatiske ringer	Alle ringer	Antall alkylerte C	Kl.gr.3 ng/g t.v.	WFD	Kommentar
1	naphthalene	N	x	2	2	0	27	PS	
1	C1-naphthalenes	N_C1		2	2	1			
1	C2-naphthalenes	N_C2		2	2	2			
1	C3-naphthalenes	N_C3		2	2	3			
1	C4-naphthalenes	N_C4		2	2	0			
2	acenaphthylene	ACY	x	3	3	0	33	N-RBSP	
2	acenaphthene	ACE	x	2	3	0	96	N-RBSP	
3	Fluorene	F	x	2	3	0	150	N-RBSP	
3	C1-fluorenes	F_C1		2	3	1			
3	C2-fluorenes	F_C2		2	3	2			
3	C3-fluorenes	F_C3		2	3	3			
4	Anthracene	A	x	3	3	0	4.8	PS	
5	phenanthrene	P	x	3	3	0	780	N-RBSP	
5	C1-phenanthrenes/anthracenes	P_C1		3	3	1			
5	C2-phenanthrenes/anthracenes	P_C2		3	3	2			
5	C3-phenanthrenes/anthracenes	P_C3		3	3	3			
5	C4-phenanthrenes/anthracenes	P_C4		3	3	4			
6	dibenzothiophene	D		2	3	0			
6	C1-dibenzothiophene	D_C1		2	3	1			
6	C2-dibenzothiophene	D_C2		2	3	2			
6	C3-dibenzothiophene	D_C3		2	3	3			
7	fluoranthene	FLA	x	3	4	0	400	PS	
8	Pyrene	PY	x	4	4	0	84	N-RBSP	
8	C1-pyrene/fluoranthene	PY_C1		4	4	1			
8	C2-pyrene/fluoranthene	PY_C2		4	4	2			
9	benz(a)anthracene	BaA	x	4	4	0	60	N-RBSP	
9	6-methylbenz(a)anthracene	BaA_C1		4	4	1			
9	7,12-dimethylbenz(a)anthracene	BaA_C2		4	4	2			
10	Chrysene	C	x	4	4	0	280	N-RBSP	
10	C1-chrysenes	C_C1		4	4	1			
10	C2-chrysenes	C_C2		4	4	2			
11	7H-benzo(c)fluorene	BcF		3	4	0			
12	benzo(c)phenanthrene	BcP		4	4	0			
12	benzo(b)fluoranthene	BbjF	b	4	5	0	140	PS (b)	
12	benzo(k)fluoranthene	BkF	x	4	5	0	135	PS	
12	benzo(ghi)fluoranthene	BgF		4	5	0			
12	benzo(e)pyrene	BeP		4	5	0			
12	Perylene	PER		4	5	0			
13	benzo(j)aceanthrylene	BjeAA		5	5	0			
13	benzo(a)pyrene	BaP	x	5	5	0	183	PS	
13	dibenzo(a,h)anthracene	DahA	x	5	5	0	27	N-RBSP	
13	cyclopenta(cd)pyrene	CcP		5	5	0			
13	indeno(1,2,3,cd)pyrene	IP	x	5	6	0	63	PS	
13	benzo(ghi)perylene	BgP	x	5	6	0	84	PS	
13	dibenzo(a,e)fluoranthene	DaeF		5	6	0			
13	dibenzo(a,l)pyrene	DalP		5	6	0			
13	dibenzo(a,e)pyrene	DaeP		5	6	0			
14	anthanthrene	ANE		6	6	0			
14	dibenzo(a,i)pyrene	DaiP		6	6	0			
14	dibenzo(a,h)pyrene	DahP		6	6	0			
40	Retene	R		3	3	3			Inngår i P_C3
20	9-methylanthracene	alkyl part_03		3	3	1			Inngår i P_C1
30	9,10-dimethylanthracene	alkyl part_04		3	3	2			Inngår i P_C2
20	1-methylpyrene	alkyl part_05		4	4	1			Inngår i PY_C1
20	5-methylchrysene	alkyl part_06		4	4	1			Inngår i C_C1
20	6-methylbenzo(a)pyrene	BaP_C1		4	4	1			
20	3-methylcholanthrene	CA_C1		4	5	1			

b) kun benzo(b)fluoranten inngår i PAH16. NIVA kvantiserer benzo(b)fluoranten og benzo(j)fluoranten samlet

1.5 PAC-ratioer beregnet i sedimentprøver

I denne rapporten har vi brukt to ulike kildemarkører for PAC fra (Stogiannidis og Laane 2015). Følgende indekser er brukt:

$$PI = \frac{ACY+ACE+A+PY+FLA+BaA+BbF+BkF+BeP+BaP+BgP+IP+DahA}{N(1-4)+P(1-4)+D(1-3)+F(0-4)+C(0-4)}$$

der N(1-4) er sum av N_C1, N_C2, N_C3 og N_C4. Det samme gjelder P, D, F og C. PI (pyrogen indeks) er blant de mest nyttige indeksene for å skille petrogene fra pyrogene PAC. PI varierer fra 0,8 til 2,0 for pyrogene kilder, og er (mye) lavere enn 0,8 for petrogene kilder. Vi har ikke kvantifisert F_4, C_3 eller C_4, så disse komponentene ble ikke inkludert i vår beregning av PI.

$$LPAH/HPAH = \frac{N+ACE+ACY+F+P+A}{FLA+PY+BbF+BkF+BaP+IP+DahA+BgP}$$

LPAH/HPAH er også en markør for å skille pyrogene fra petrogene kilder.

Videre har vi brukt en alkylindeks som er beskrevet av (Hindersmann, Förster, og Achten 2020). Denne skiller også på pyrogene og petrogene PAC.

$$\text{Alkylindeks} = \frac{N+F+A+P+D+FLA+PY+BaA+C}{(N_C2+F_C2+D_C2+P_C2+PY_C2+C_C2) + (N+F+A+P+D+FLA+PY+BaA+C)}$$

Fra resultatene (se Figur 15) observerte vi at alle Mo-stasjoner og et fåtall Fens-stasjoner hadde et høyere innhold av krysener enn andre stasjoner. Vi laget derfor en indeks for krysener for å undersøke om dette forholdet var beskrivende for stasjonene.

$$C \text{ ratio} = \frac{C+C_1+C_2}{\text{sumPAC}}$$

Der sumPAC er alle PAC analysert som ikke allerede inngår i en delsum (dvs. de som ikke har en kommentar i Tabell 2)². Krysen og alkylerte krysener inngår ikke i sumPAC i nevneren.

Vi ville undersøke om denne ratioen gjelder også dersom kun PAH16 er analysert, og konstruerte derfor en variant:

$$C \text{ ratio PAH16} = \frac{C}{(\text{sumPAH16}) - C}$$

1.6 PAC-ratioer brukt for å identifisere eventuelle kilder

Mongstad har sendt prøver for analyse av PAH16 til andre analyseleverandører enn NIVA. For disse prøvene ble det beregnet ulike ratioer for å se om disse var forskjellige fra ratioer i sedimentprøver. Ved sammenligning med sedimentprøver analysert hos NIVA har vi gjort følgende tilnærminger:

- benzo(b)fluoranten analysert i vannprøver er sammenlignet med benzo(bj)fluoranten (NIVA skiller ikke de to isomerene ved analyser av sediment). I figurer er analysene navngitt som B(bj)F.

² PAC som inngår er følgende:

N+N_C1+N_C2+N_C3+N_C4+ACY+ACE+F+F_C1+F_C2+F_C3+A+P+P_C1+P_C2+P_C3+P_C4+D+D_C1+D_C2+D_C3+FLA+PY+PY_C1+PY_C2+BaA+BaA_C1+BcF+BcP+BbjF+BkF+BgF+BeP+PER+BjeAA+BaP+DahA+CcP+IP+BgP+DaeF+Da1P+DaeP+ANE+Da1P+DahP+BaP_C1+CA_C1

- analyser av krysen/trifenylene gjort av vannprøver har blitt sammenlignet med krysen. I figurer er analysene navngitt som C
- vi har ved tolkning brukt LB³ (lower bound) estimat – dvs. at data under LOQ er satt til 0

Vi har beregnet følgende ratioer for å se på ratioer i vannprøver og sedimentprøver:

- C ratio PAH16 som beskrevet for sedimenter
- C/BgP
- C/IP
- C/BaP
- C/sum(BgP, IP, BaP, DahA)

1.7 Statistisk behandling

Databehandling, statistiske analyser og figurer er laget med JMP versjon 17.1.0 (SAS Institute Inc). For statistiske sammenligninger ble signifikansnivået satt til 0,05. Ved sammenligninger mellom grupper ble ANOVA etterfulgt av en Tukey-Kramer HSD analyse benyttet. Dersom variansen var signifikant forskjellig mellom grupper (Levenes test) ble gruppene log₁₀-transformert. Dersom variansen fremdeles var forskjellig, ble en ikke-parametrisk test (Wilcoxon/Kruskal-Wallis rank sums) benyttet.

En to-vegs hierarkisk kluster-metode ble brukt for å se etter sammenhenger og forskjeller mellom stasjonene og nivå av PAC som ble funnet. Denne metoden er tidligere benyttet for å se etter forskjeller/likheter mellom naturlige dammer og sedimentasjonsbasseng for vegavrenning som inneholder mye PAC (Grung mfl. 2022) og for å finne kilder til PAC i nærheten av et aluminiumsverk (Grung mfl. 2020). Klustering er en multivariat teknikk som grupperer observasjoner med like konsentrasjoner over flere variabler (her stasjon og PAC). I motsetning til tidligere studier ble konsentrasjonene ikke log₁₀-transformert siden konsentrasjonene ikke utviste like store variasjoner i dette datasettet. Ved klusteranalyse ble fire PAC ikke inkludert ved beregning siden de hadde lav deteksjonsfrekvens (N_C2 (0 %), D_C3 (68 %), BaA_C1 (38 %), og BaP_C1 (60 %)). Heller ingen av gruppene merket «alkyl part» (Tabell 2) ble inkludert. Wards metode⁴ ble brukt for å definere distanser mellom klustere. Datapunkter under LOQ (limit of quantification, rapporteringsgrense) ble satt til «missing». I tillegg til data under LOQ ble noen få data ikke rapportert på grunn av interferens. I datamodellen ble de manglete dataene estimert som beskrevet i (Grung mfl. 2022), basert på en regresjonsmodell. Datapunkter som ble estimert vises som et kryss i figuren som viser klustermodellen (Figur 12).

En prinsipal komponentanalyse ble også gjort med bruk av de samme PAC som i klusteranalysen. Som passive forklaringsvariabler ble dyp, C ratio og PI inkludert.

For å sjekke eventuelle forskjeller i PAC-ratioer ved kildeopsporing, ble data log₁₀-transformert før beregning av gjennomsnitt og ANOVA. Dersom ANOVA indikerte forskjeller, ble en Tukey-Kramer HSD posthoc test benyttet for å identifisere forskjeller i datasettet. Videre ble det gjort bootstrap (2500 uttrekk) for å finne gjennomsnitt og konfidensintervall (95%). Bootstrap er en statistisk metode som består av gjentatte tilfeldige uttrekk med tilbakelegging av data slik at det oppnås mer robuste estimater. Etter bootstrapping vil konfidensintervallet som oppnås ikke være avhengig av lik varians for gruppene for å kunne sammenligne dem med hverandre.

³ <https://www.efsa.europa.eu/en/glossary/lower-bound-estimate>

⁴ https://en.wikipedia.org/wiki/Ward%27s_method

2 Resultater og diskusjon

2.1 Vurdering av variasjon mellom prøver på samme stasjon

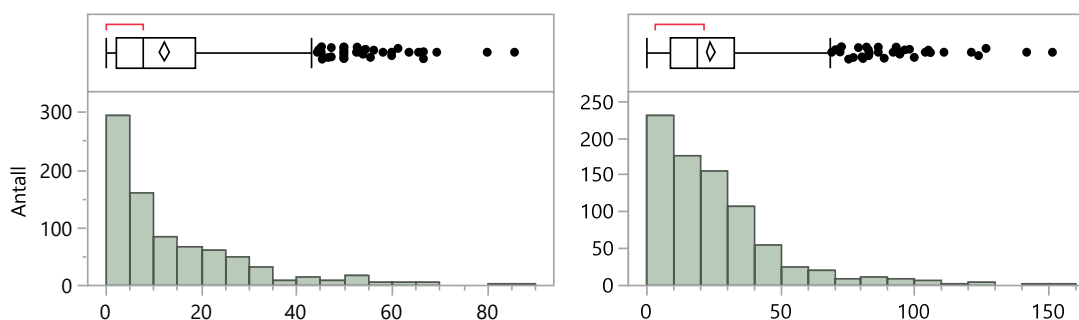
For å vurdere variasjon mellom parallelle prøver ble det tatt tre uavhengige prøver (tre ulike grabbprøver) fra hver stasjon. Variasjoner mellom prøver fra samme stasjon er derfor en kombinasjon mellom variasjon som skyldes:

- ulike konsentrasjoner i ulike deler av sedimentet (prøvene er tatt fra ulike grabbprøver, som betyr at prøvene ikke er tatt på akkurat samme sted)
- analytisk variasjon som skyldes variasjon i den analytiske bestemmelsen av prøven

Den analytiske variasjonen på NIVA-lab for PAH16 ligger mellom 20 og 50 %, mens den analytiske variasjonen for alkylerte PAC antagelig er høyere siden det dreier seg om en sum av flere PAC med en skjønsmessig avgrensning i kromatogrammet.

Totalt antall datapunkter var 896 (16 stasjoner×56 PAC). Det var 92 datapunkter uten data>LOQ mens 18 datapunkter der kun en av tre replikater ble kvantifisert. Figur 2 viser histogram for MAD og CV for 786 datapunkter (der to eller tre replikater ble kvantifisert). Median og gjennomsnitt MAD var hhv. 7,7 % og 13 % (for CV hhv. 19 % og 24 %). Et fåtall prøver (37 for MAD, 33 for CV) var statistiske uteliggere med MAD opp til 86 % (151 % CV). For MAD var 25 av de 37 prøvene fra stasjon Mo17 som hadde de største forskjellene mellom prøvene. For stasjon Mo17 kan derfor heterogenitet i sedimentet mellom de ulike grabb-prøvene være forklaring på variasjonen. Mulige forklaringer på variasjonen kan være propelloppvirvling fra båter (siden stasjonen ligger på kun 22 m dyp) og/eller variasjoner i utslipp. Med unntak av denne stasjonen, tror vi at variasjonen i hovedsak skyldes den analytiske variasjonen ved analysene. Et eksempel på stor analytisk variasjon er at ved stasjon Fens7 var det høy variasjon mellom prøvene for alkylerte dibenzotiofener (se Figur 10, dibenzotiofener i grønt). Disse prøvene bidrar til de statistiske uteliggerne.

Den analytiske variasjonen fra lab er i området fra 20-50 % i utgangspunktet (CV), og må antas å være høyere for alkylerte PAC. CV for analysene viser at 75 % av prøvene har analytisk variasjon under 30 % (Figur 2, høyre).



Figur 2 Distribusjon av median absolutt avvik (MAD) som prosent av median (til venstre) og variasjonskoeffisienten (CV) (til høyre). Over distribusjonen er et boksplott som viser median, diamant (gjennomsnitt med konfidensintervall) og statistiske uteliggere som enkeltpunkter. Antall datapunkter i figuren er 786.

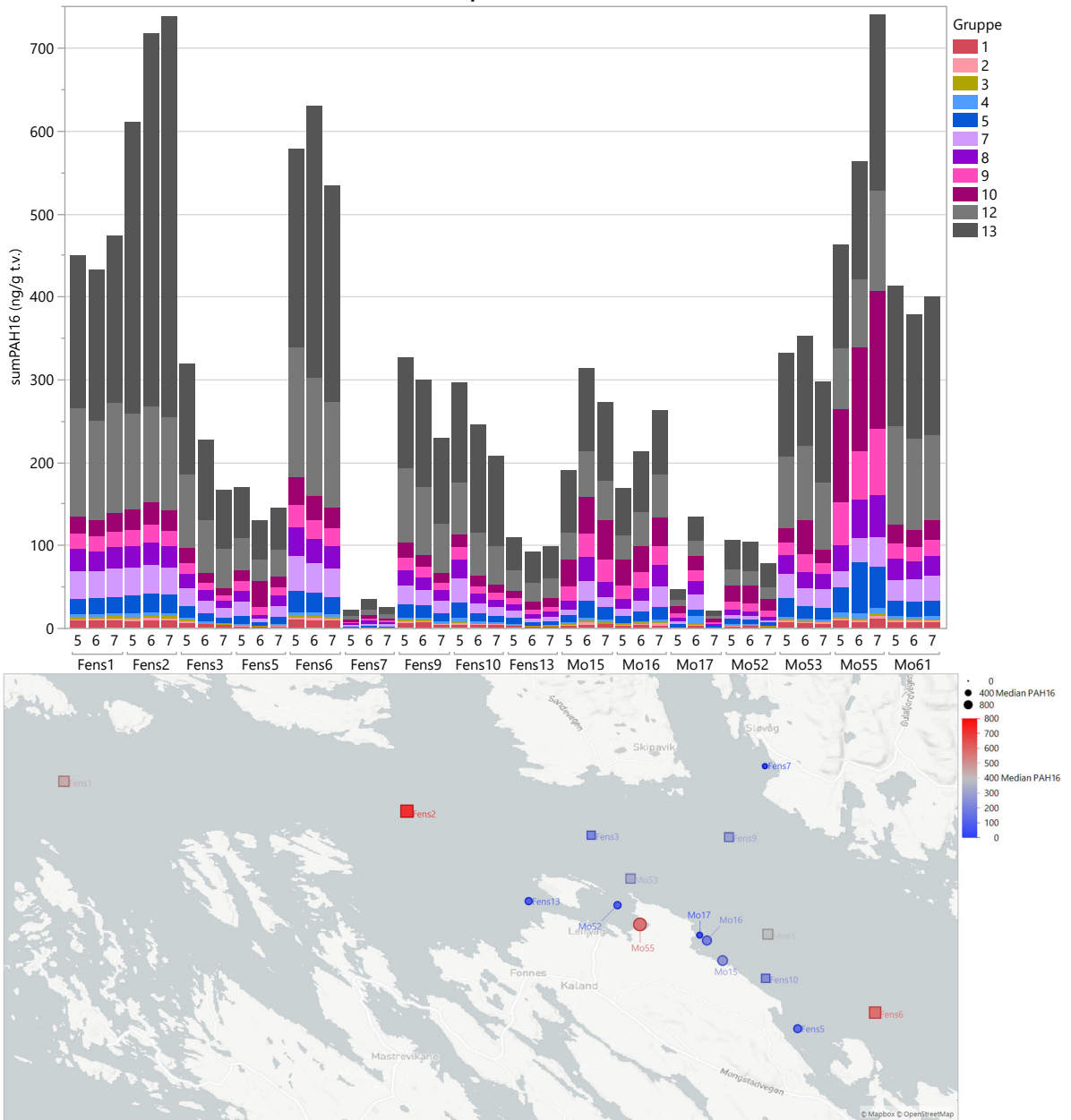
2.2 Konsentrasjoner av PAH16 opp mot grenseverdier

Figur 3 viser søylediagram av sumPAH16 for alle stasjoner/prøver. Klassegrensen for klasse 3 for PAH16 er ikke vist i figuren (den er på 2000 ng/g tørrvekt), og ingen av prøvene oversteg denne klassegrensen. De laveste konsentrasjonene ble funnet ved Fens7 (20 ng/g tørrvekt) mens de høyeste konsentrasjonene ble funnet ved Mo55 (740 ng/g tørrvekt) og Fens2 (738 ng/g tørrvekt).

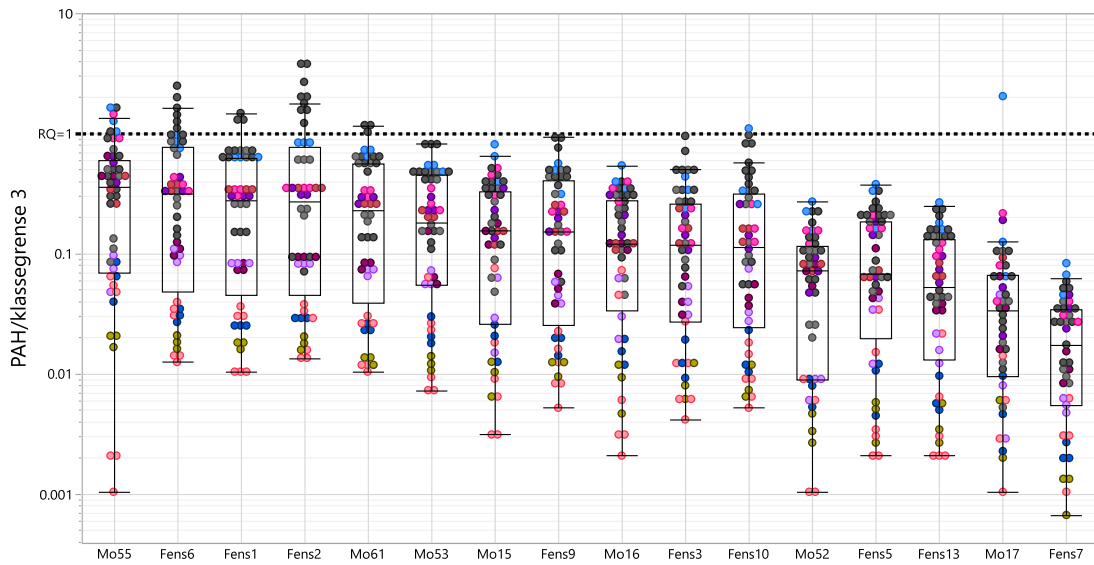
Hvilke stasjoner som hadde PAH som overskred klassegrense 3 (RQ=1) er vist i Figur 4. Figuren viser konsentrasjon av hver PAH/klassegrense 3(RQ). Figuren viser stasjonene i synkende rekkefølge basert på median RQ. Mo55 hadde høyest median RQ, og det var antracen og benzo(a)antracen i tillegg til en tung PAH som overskred AA-EQS For Fens 2, Fens6 og Fens1 og Mo61 var det PAH markert med grå farge (dvs. relativt store PAH innen PAH16) som overskred klassegrensen. Det er flere stasjoner som har en enkelt-PAH over AA EQS. Ved stasjon Mo17 overskred også antracen AA EQS for en prøve. En interpolasjon av konsentrasjoner mot klassegrenser er vist i Figur 5. Fra figuren går det frem at ved Fens7 er alle PAH i klasse 1. Hvilke PAH som overskred klassegrense 3 (RQ) er vist i Figur 6, mens en oversikt over interpolert klasse for alle PAH er vist i Figur 7.

Som det fremgår fra Figur 6 er IP og BgP de to PAC som overskrider klassegrense 3 mest. I kvalitetssikring av miljøkvalitetsstandarder (Arp mfl. 2014) fremgår det at disse kvalitetsstandardene er basert på EQS i vann, siden det ikke foreligger toksisitetstester i sediment. Ved beregning av miljøkvalitetsstandarder i vann ganges EQS_{vann} med K_D (likevektsfordelingskoeffisient). K_D er estimert med en antagelse om at det i sedimentet er 1 % organisk karbon (OC). Videre er organisk karbon-vann fordelingskoeffisienten (K_{oc}) fra EU-dossier benyttet. I kvalitetssikringen står det videre at «Det er viktig å bemerke at K_{oc} verdier som foreligger for enkelte stoffer kan være veldig variable, og også vesentlig høyere i feltobservasjoner av forurenset sediment, enn i laboratoriestudier (Arp, Breedveld, og Cornelissen 2009). Derfor er AA-EQS utledet med EQP (equilibrium partitioning (likevektsfordeling)) vanligvis meget konservative.» For BgP er det benyttet en K_{oc} på 1 023 292 L/kg TS, mens feltstudier viser en gjennomsnittlig K_{oc} 19 ganger høyere (19 054 607). Tilsvarende er det for IP benyttet en K_{oc} på 2 344 299 L/kg TS mens feltstudier viser en K_{oc} gjennomsnittlig 29 ganger høyere (67 608 298). For både IP og BgP er det derfor viktig å ta med i vurderingen at de utledete EQS i (Arp mfl. 2014) er konservative.

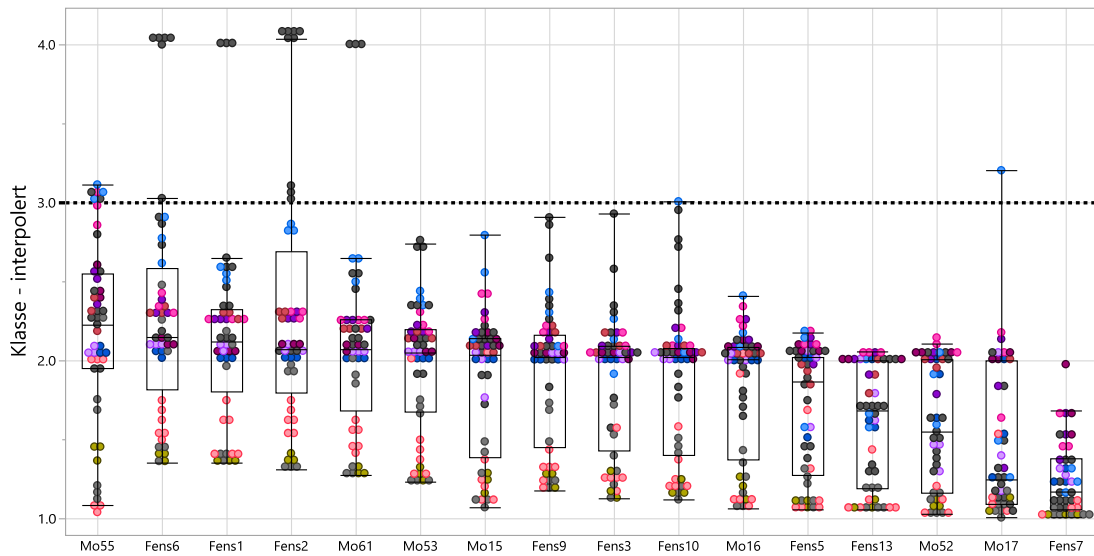
I NIVAs notat (Ranneklev, Håvardstun, og Grung 2022) var det antatt at Fens1 skulle fungere som bakgrunnsstasjon og at den er uberørt av Mongstad. Resultatene viser at stasjonen har blant de høyeste konsentrasjonene av PAH16 blant undersøkte stasjoner. Siden Fens3 og Mo53 har lavere konsentrasjoner av PAH16 er vi usikre på om Mongstad kan være kilden til konsentrasjonene. Resultatene viser også at Fens7 hadde de laveste konsentrasjonene med maksimal RQ < 0,1 og median RQ på 0,02. Fens7 hadde lavest PAH16/EQS, alle PAH16 var i klasse 1, og lavest sumRQ (Figur 8).



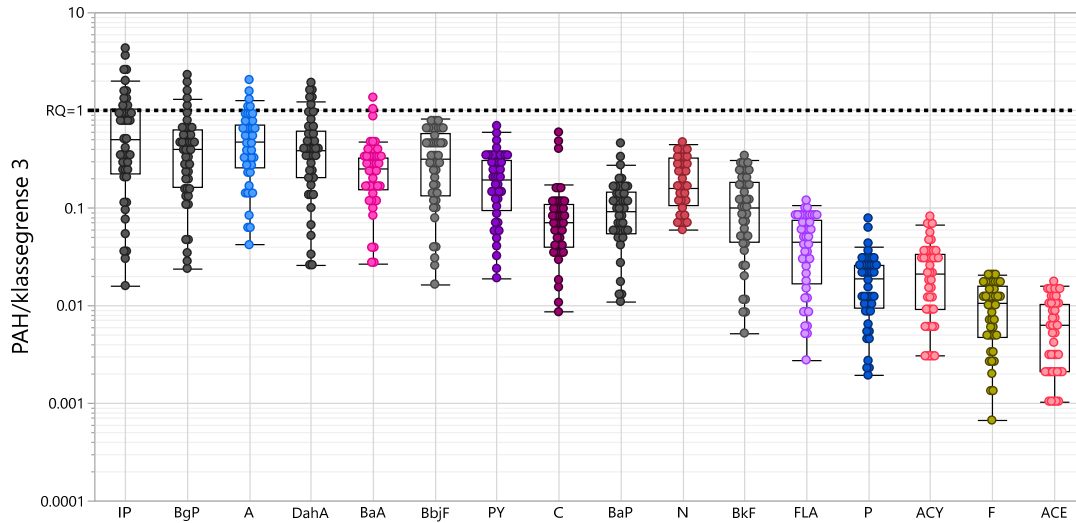
Figur 3 Søylediagram av sum PAH16 for alle stasjoner/prøver. De ulike gruppene av PAH er fargelagt som vist i Tabell 2. Under er det vist et kart der farge/størrelse på symbolene indikerer median av PAH16



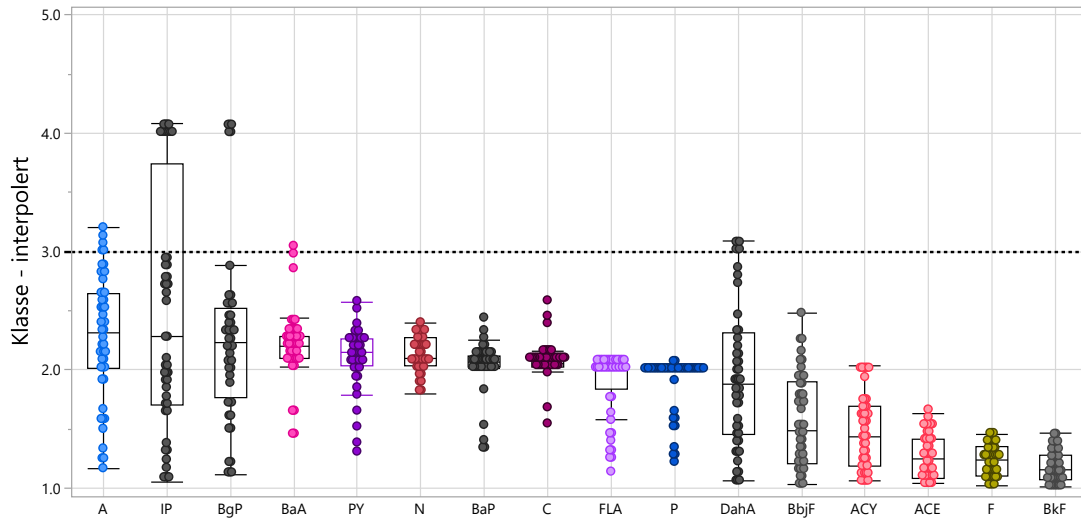
Figur 4 Bokplott av ratio (RQ) av individuelle PAH/AA-EQS for ulike stasjoner (tre prøver pr. stasjon). PAH er merket med farger som listet i Tabell 2. Y-aksen er på log₁₀-skala. Stasjonene er vist i rekkefølge basert på median pr stasjon. RQ=1 er vist med en stiplet linje.



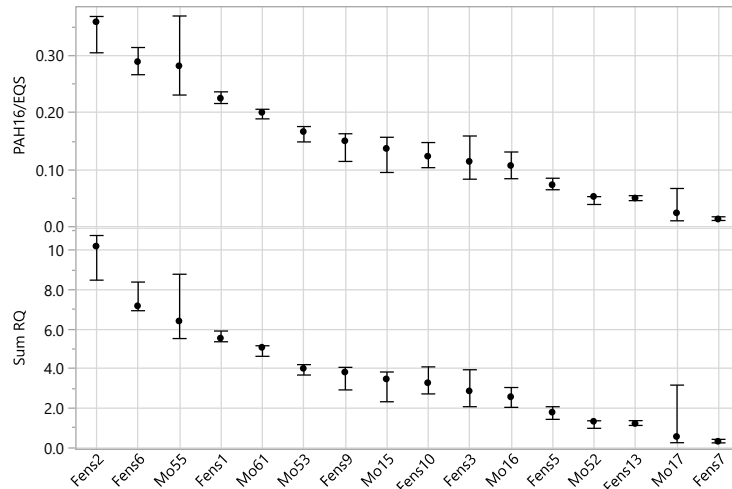
Figur 5 Bokplott av interpolert klasse av individuelle PAH for ulike stasjoner (tre prøver pr. stasjon). PAH er merket med farger som listet i Tabell 2. Stasjonene er vist i rekkefølge basert på median pr stasjon. Interpolert klassegrense 3 er vist med en stiplet linje.



Figur 6 Boksplott av RQ (PAH/AA-EQS) for ulike PAH (tre replikater). PAH er merket med farger som listet i Tabell 2. Y-aksen er på log₁₀-skala. PAH er vist i rekkefølge basert på median pr. PAH. RQ=1 er vist med en stiplet linje.



Figur 7 Boksplott av interpolert klasse for ulike PAH (tre replikater). PAH er merket med farger som listet i Tabell 2. PAH er vist i rekkefølge basert på median pr. PAH. Klassegrense 3 er vist med en stiplet linje.



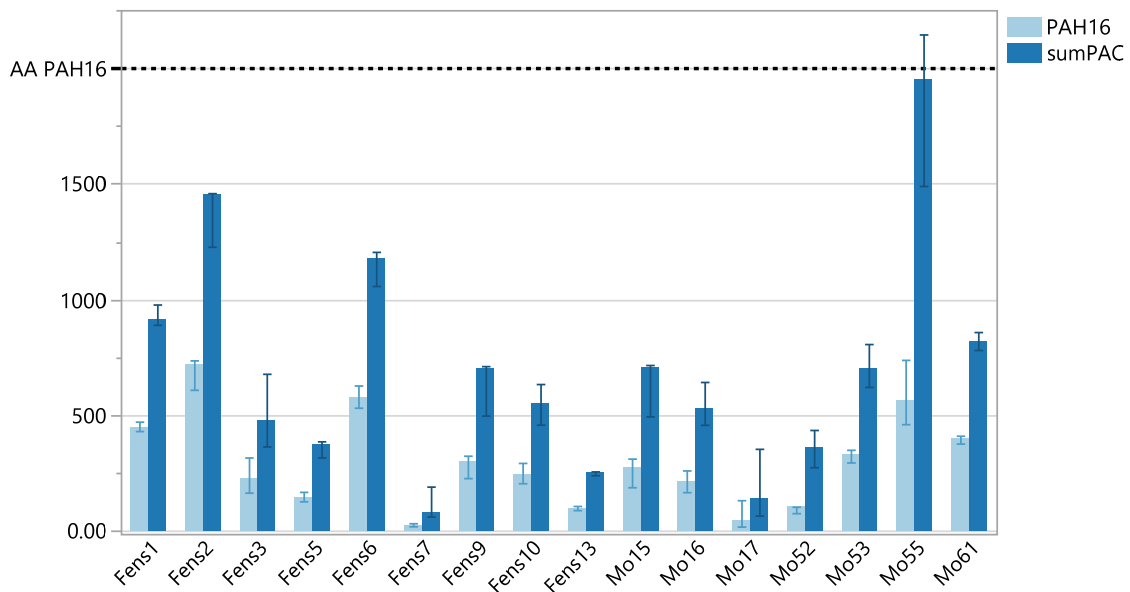
Figur 8 Median av PAH16/EQS (øverst) og sumRQ for hver stasjon. Stasjonene er vist i synkende rekkefølge basert på median sumRQ. Hver stasjon er vist med variasjonsbredde.

2.3 Andre PAC som ikke inngår i PAH16

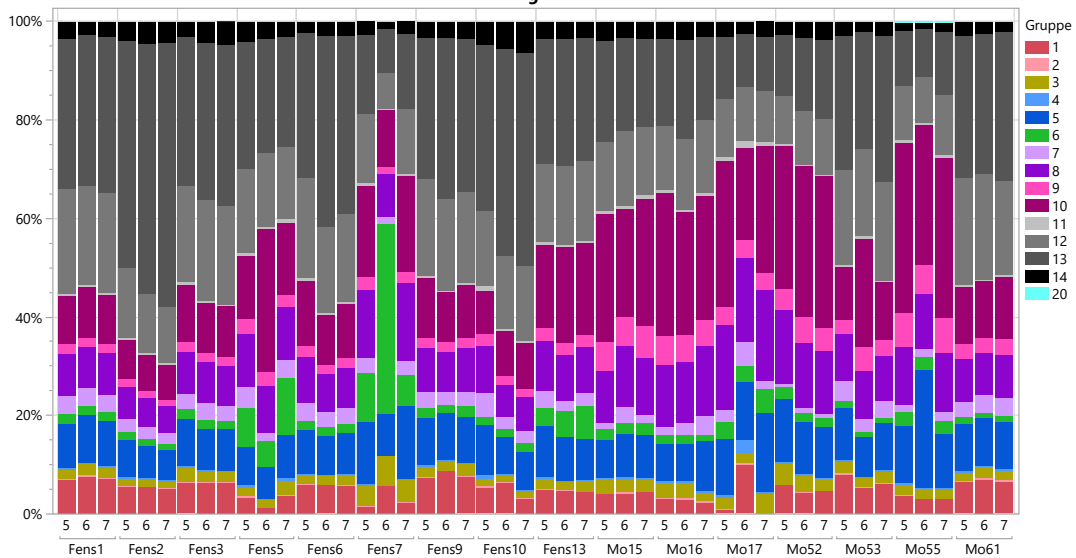
Figur 9 viser sumPAC sammenlignet med sumPAH16 der alle PAC som er analysert er inkludert. De høyeste nivåene av sumPAC fantes ved Mo55, etterfulgt av Fens2. Sammenlignet med stasjoner i nærheten av aluminiumsverk (Brooks mfl. 2022) er konsentrasjonene i Fensfjorden lave (høyeste konsentrasjon som ble målt er på 2 150 ng/g tørrvekt). I nærheten av aluminiumsverket på Karmøy ble det målt sumPAC på total opp mot 100 000 ng/g tørrvekt (Brooks mfl. 2022). Referansestasjonen for Karmøy var på 200 ng/g tørrvekt, som er høyere enn stasjonen med laveste nivå målt i denne undersøkelsen (Fens7 med maksimalt 193 ng/g tørrvekt for den høyeste konsentrasjonen, men median konsentrasjon var mye lavere (25 ng/g tørrvekt)).

Sammensetningen av PAC er vist i Figur 10, for sammensetning av PAH16 se Figur 24 i vedlegg A. Det høye prosentvise innholdet av dibenzotiofen (i grønn farge) på stasjon Fens7 (prøve 6) er kanskje det mest iøynefallende. Dette er en (delvis) flyktig PAC, som derfor kan ha høyere variasjon enn tyngre PAH med et høyere kokepunkt. Konsentrasjonene av PAC ved Fens7 var generelt lave slik at vi mener variasjonen ikke er av vesentlig betydning. Det %-vise innholdet av krysener var generelt sett høyere for de fleste Mo-stasjoner sammenlignet med Fens-stasjoner. Likeledes er det en tendens til lavere %-vis innhold av gruppe 13-PAC (mørk grå farge⁵) i flere Mo-stasjoner sammenlignet med Fens-stasjoner.

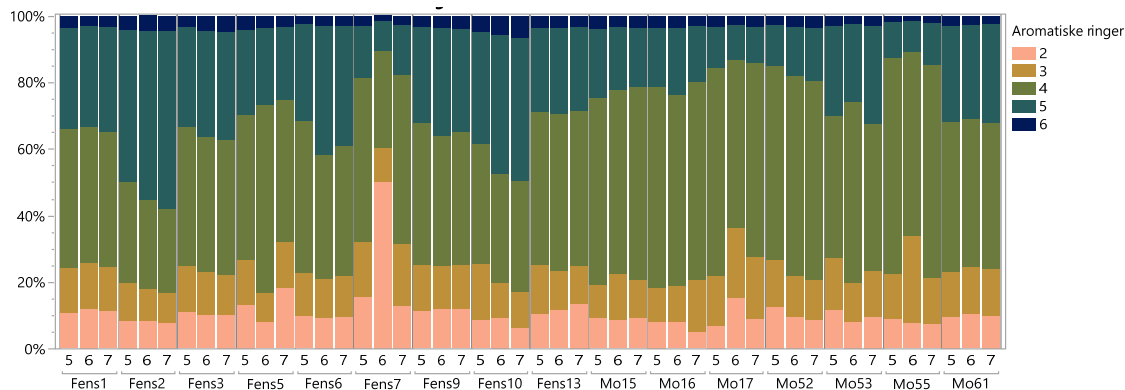
⁵ BjeAA, BaP, DahA, CcP, IP, BgP, DaeF, DalP, DaeP



Figur 9 Søylediagram med en sammenligning av sumPAH16 mot sumPAC. Søylene viser median sumPAH16 og sumPAC med tilhørende variasjonsbredde (min – maks).



Figur 10 Prosentvis sammensetning av PAC for alle stasjoner/prøver. De ulike gruppene av PAC er fargelagt som listet i Tabell 2. Spesifikt bestemte alkylerte PAC som inngår i en gruppe alkylerte PAC er ikke vist (PAC med en kommentar i Tabell 2).



Figur 11 Oversikt over fordeling av antall aromatiske ringer for PAC ved ulike stasjoner/prøver.

Figur 11 viser prosentvis fordeling av PAC med aromatiske ringer (2-6). Den største andelen aromatiske ringer er 4 for stort sett alle stasjoner. Ved sammenligning av tilsvarende figur nær et aluminiumsverk (Brooks mfl. 2022) sees at %-vis innhold av tyngre PAH (5-6 ringer er gjennomgående høyere ved Karmøy, og utgjør omtrent 50 % av PAC, opptil 70 % ved stasjonen med mest PAH. Prosentvist innhold av 5-6-rings PAH utgjorde ca. 20 % ved Mo-stasjoner, litt høyere prosentandel ved Fens-stasjoner generelt.

2.4 Hierarkisk cluster-teknikk og PCA

Den hierarkiske klusterstrukturen er vist i Figur 12. Fargekartet (heatmap) viser relative konsentrasjoner for stasjoner og PAC. Det ble valgt å inndele i 4 grupper (klustere) for å illustrere datasettet. Dendogrammet for stasjoner/prøver vises til høyre for fargekartet mens dendogrammet for PAC er under fargekartet. I dendogrammene vises store forskjeller med «lange ben», mens små forskjeller har «korte ben». I stasjons-dendogrammet vil derfor store forskjeller leses fra høyre mot venstre, mens små forskjeller leses fra venstre mot høyre. Vi har valgt å se på forskjellene i datasettet, og leser derfor fra høyre. De følgende punktene tar utgangspunkt i 4 stasjonsgrupper (se for nummerering av grupper).

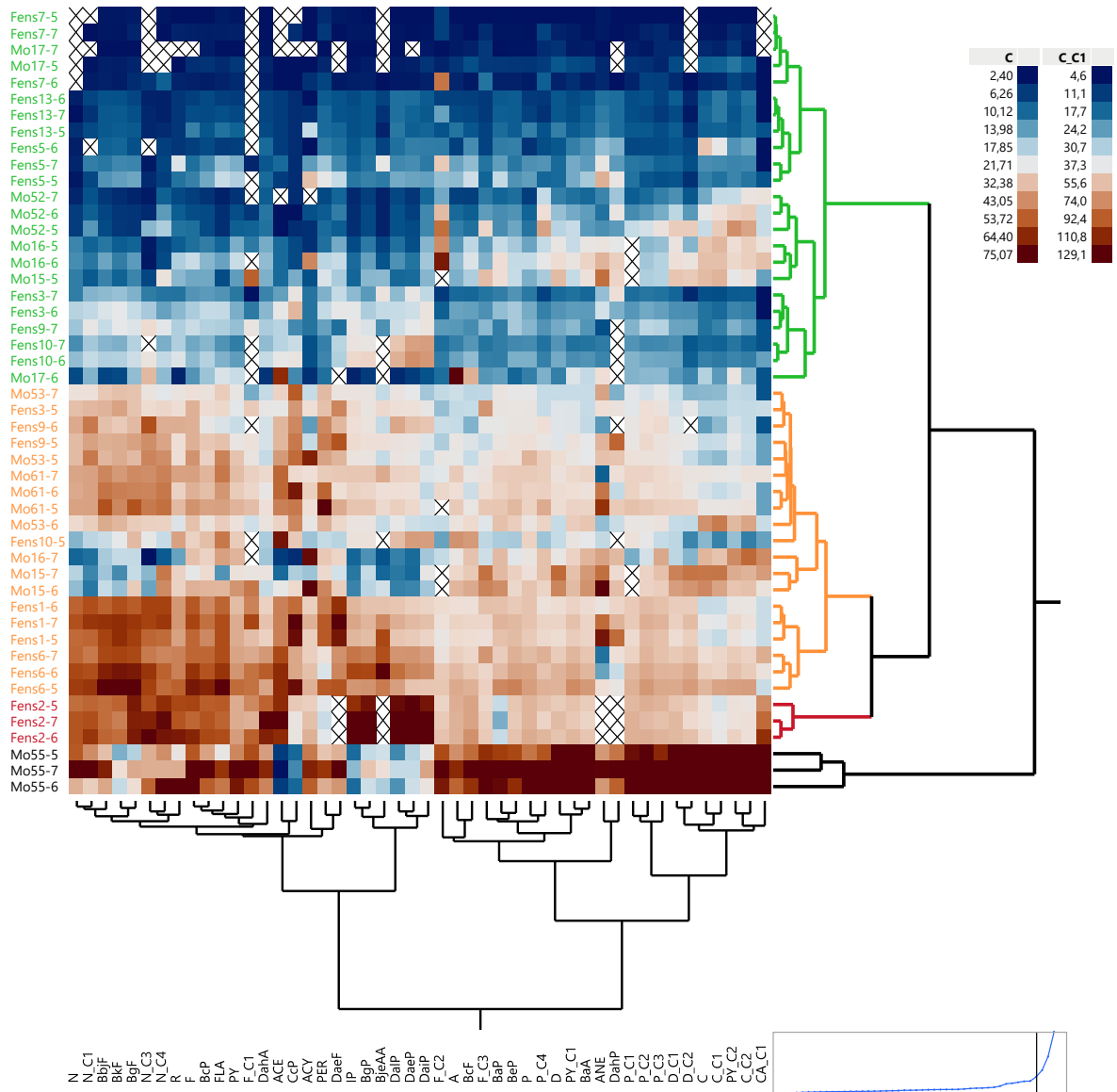
1. Den største forskjellen i datasettet er mellom gruppe 4 (i svart) og de andre gruppene. Gruppe 4 karakteriseres av de høyeste konsentrasjonene av PAC (PAC-gruppe 3 og 4, se under), og til dels høye konsentrasjoner i PAC-gruppe 1. Stasjonsgruppe 4 består av de tre replikate prøvene fra Mo55. Konsentrasjonene i PAC-gruppe 2 er relativt lave.
2. Dendrogrammet viser deretter at det er forskjeller mellom gruppe 1 (i grønt) og 2+3. Gruppe 1 har de laveste konsentrasjonene i datasettet.
3. Det er tendens til en forskjell mellom gruppe 2 (i orange) og 3 (i rødt). Konsentrasjonene av PAC-gruppe 2 er de høyeste i hele datasettet. Forskjellene mellom gruppe 1 og 2 er ikke store.

PAC-gruppene for de fire gruppene med størst forskjeller er følgende:

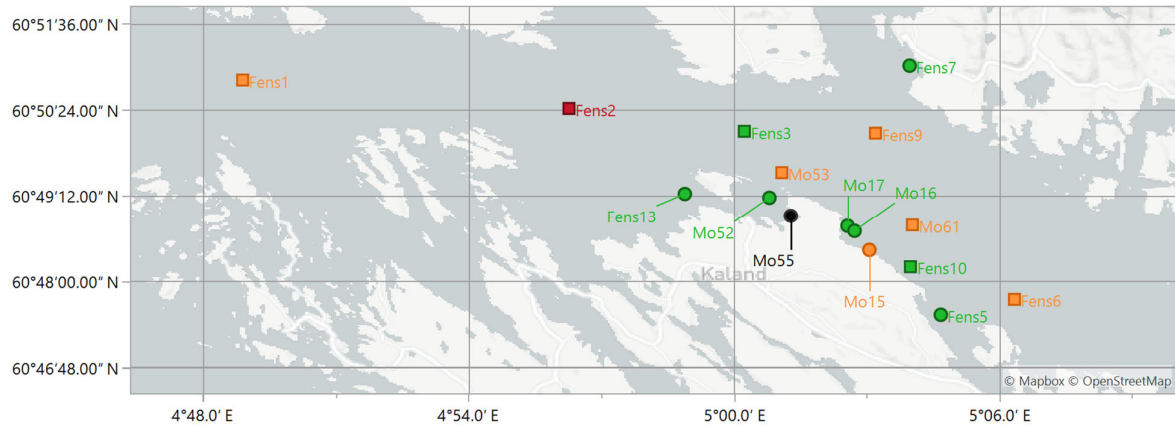
1. N, N-C1, N_C3, N_C4, ACE, ACY, F, F_C1, R, BcP, FLA, PY, DahA, BbF, BkF, BgF, CcP, PER, DaeF
2. IP, BgP, BjeAA, DaIP, DaeP, DaiP
3. D, F_C2, A, P, P_C4, PY_C1, BcF, BaP, DeP, BaA, ANE, DahP
4. D_C1, D_C2, P_C1, P_C2, P_C3, PY_C2, C, C_C1, C_C2, CA_C1

Lokalisering av de ulike stasjonsgruppene er vist i Figur 13.

Den hierarkiske klusterstrukturen for stasjonsgruppene endret seg ikke ved å utelukke de tre Mo55-stasjonene (se Figur 25) i vedlegg A. For PAC ble gruppene noe endret, men hovedbildet er det samme.



Figur 12 Toveis hierarkisk kluster av PAC-analysene ved alle stasjoner/hugg. Stasjonene ble delt i 4 ulike grupper (klustere) som er fargelagt i henhold til dette (lengst til venstre). Fargekartet (heatmap) viser relativ konsentrasjon i datasettet for hver PAC/stasjon/prøve, dvs. høye konsentrasjoner i brunt, lave i mørk blå. For et eksempel av konsentrasjonsfarger se oppe i høyre hjørne. I celler med kryss har konsentrasjonen ikke blitt målt (interferens) eller de var lavere enn LOQ. Dendrogrammer med klusterfarger for stasjoner/prøver er gitt til høyre, mens dendrogrammer for PAC er gitt under fargekartet. Dendrogrammene vises i distanseskala, slik at jo kortere bena er, jo likere er stasjon/prøve. Forskjellene i datasettet vises i den lille grafen nederst i høyre hjørne, den vertikale svarte streken viser grensen for 4 klustere.



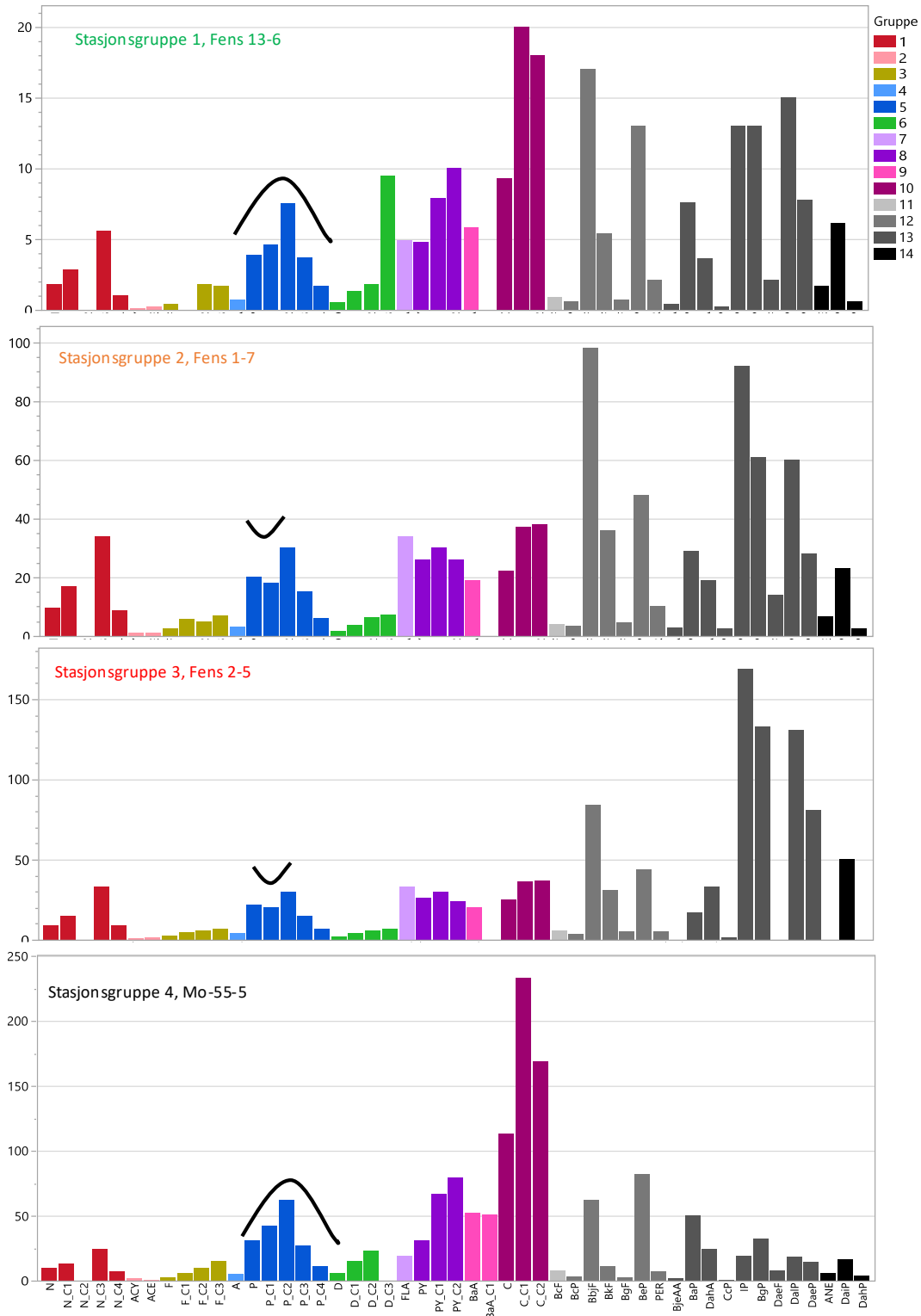
Figur 13 Kart med lokalisering av de ulike gruppene av stasjoner vist med farger (4 grupper). Prøver tatt på > 300m dyp er vist som firkanter. For stasjoner der prøvene var i ulike grupper, ble gruppetilhørighet valgt fra gruppen med to prøver.

PAC som har vært gjennom en forbrenningsprosess (pyrogene PAC) vil normalt domineres av tyngre PAC (grå og svarte PAC). Alkylerte PAC vil forekomme i lavere konsentrasjoner enn de tyngre, og vil domineres av mor-PAH (C0) sammenlignet med alkylerte homologer (C1-C4) som gir typiske nedadgående distribusjoner (Stogiannidis og Laane 2015; Hindersmann, Förster, og Achten 2020). Et eksempel på en pyrogen kilde (aluminiumsverk) er vist i Figur 26 i vedlegg A.

En petrogen kilde vil være dominert av lette PAC, spesielt lette PAC. Jo eldre utslippet er, desto bedre vil tyngre alkylerte PAC (som for eksempel krysen) vises, siden de lettere PAC er mer flyktige. Når de alkylerte PAC antar en klokkeform (bell shape) PAC (C2 eller C3 er høyest, med C0 og C4 lavere) tyder dette på at kilden til PAC er petrogen (Stogiannidis og Laane 2015; Hindersmann, Förster, og Achten 2020). Et eksempel på en petrogen kilde (sedimentasjonsbasseng med oljesøl samt asfaltpåvirket sedimentasjonsbasseng) er vist i Figur 27 i vedlegg A

PAC-mønsteret for utvalgte stasjoner er vist i Figur 14. Fra figuren sees at alkylerte PAC i stasjonsgruppe 1 og 4 er preget av klokkeformede mønstre (indikert for alkylerte P). For stasjonsgruppe 2 og 3 er det imidlertid antydning til en «V» mellom C0 og C2 som beskrevet i (Hindersmann, Förster, og Achten 2020). I artikkelen antar forfatterne at V oppstår ved blanding av pyrogene og petrogene PAC. Mongstad opplyser at det i 2020 var et råoljesøl i Mongstadvågen i nærheten av stasjon Mo55. Dette datamateriale tyder på at utslippet har påvirket stasjoner innen stasjonsgruppe 1, men konsentrasjonene er mye lavere (ca. 1/10) enn ved Mo55.

Ved stasjoner innen stasjonsgruppe 2 og 3 er innslaget av tyngre PAC (i grått og svart) høyere enn de fargede PAC (alkylerte PAC). Innslaget av mer pyrogene PAC betyr en mer pyrogen påvirkning. De pyrogene PAC er i høyere konsentrasjoner i stasjonsgruppe 2 og 3 enn i gruppe 1 og 4. Mønsteret av de pyrogene tyngre PAH (grå og svarte farger i Figur 14) er stort sett like for alle grupper av stasjoner. Samlet sett indikerer dette at Fensfjorden har en pyrogen bakgrunn av PAC som blandes med et petrogent innslag fra Mongstad. Det er ikke mulig på bakgrunn av datamaterialet i denne rapporten å kvantifisere hvor mye av sedimentkonsentrasjonene som stammer fra Mongstad.

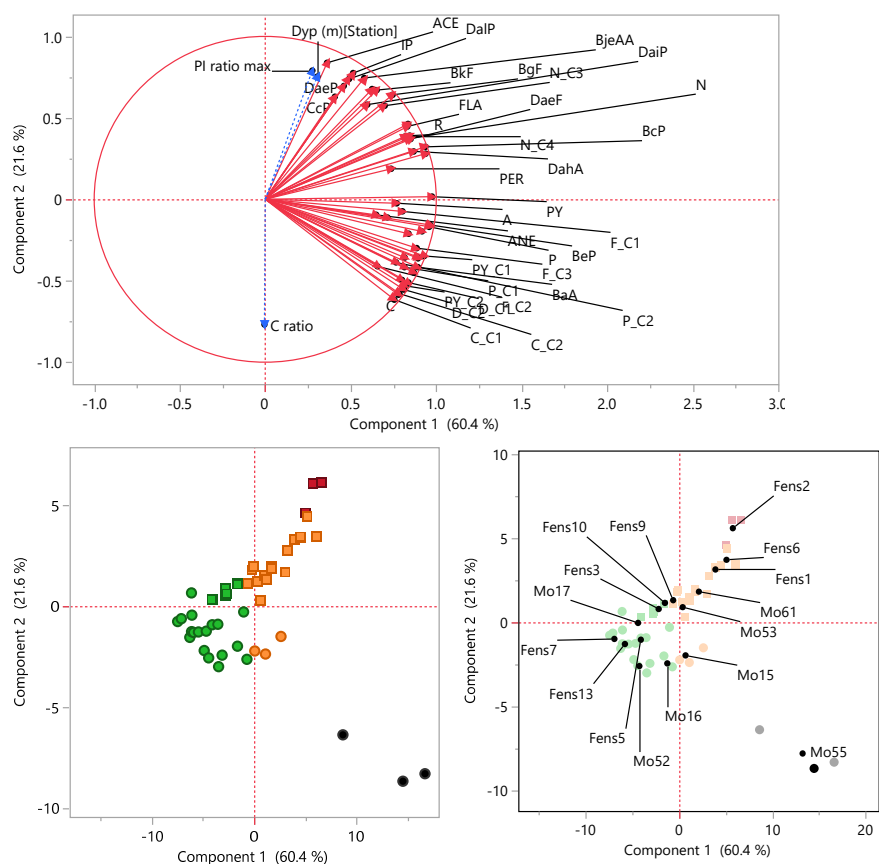


Figur 14 Søylediagram av enkeltkongenerer av PAC fargelagt etter gruppe (se Tabell 2). Figurene viser eksempler på representanter fra hver stasjonsgruppe, se tekst i figuren for hvilke stasjoner/prøver som er vist. Y-aksene er individuelt tilpasset til maksimumskonsentrasjon i hver gruppe. «Bell-shape» og «V-shape» er illustrert med en svart kurve over fenantren-isomerene, men gjelder også for pyren-isomerene.

Kun en kort beskrivelse av resultatene for PCA er gjort her (Figur 15) siden analysen kun brukes som en visuell bekreftelse på klusteranalysen. Totalt forklarte komponent 1 60 % av variasjonen, og komponent 2 22%. Siden de to aksene til sammen forklarer 82 % av variasjonen viser modellen mye av variasjonen i datasettet.

De 4 stasjonsgruppene grupperes fint langs de to aksene. Gruppe 4 (svart) er mest forskjellig fra de andre tre gruppene, men også gruppe 1 og gruppe 2 fordeler seg over både akse 1 og akse 2.

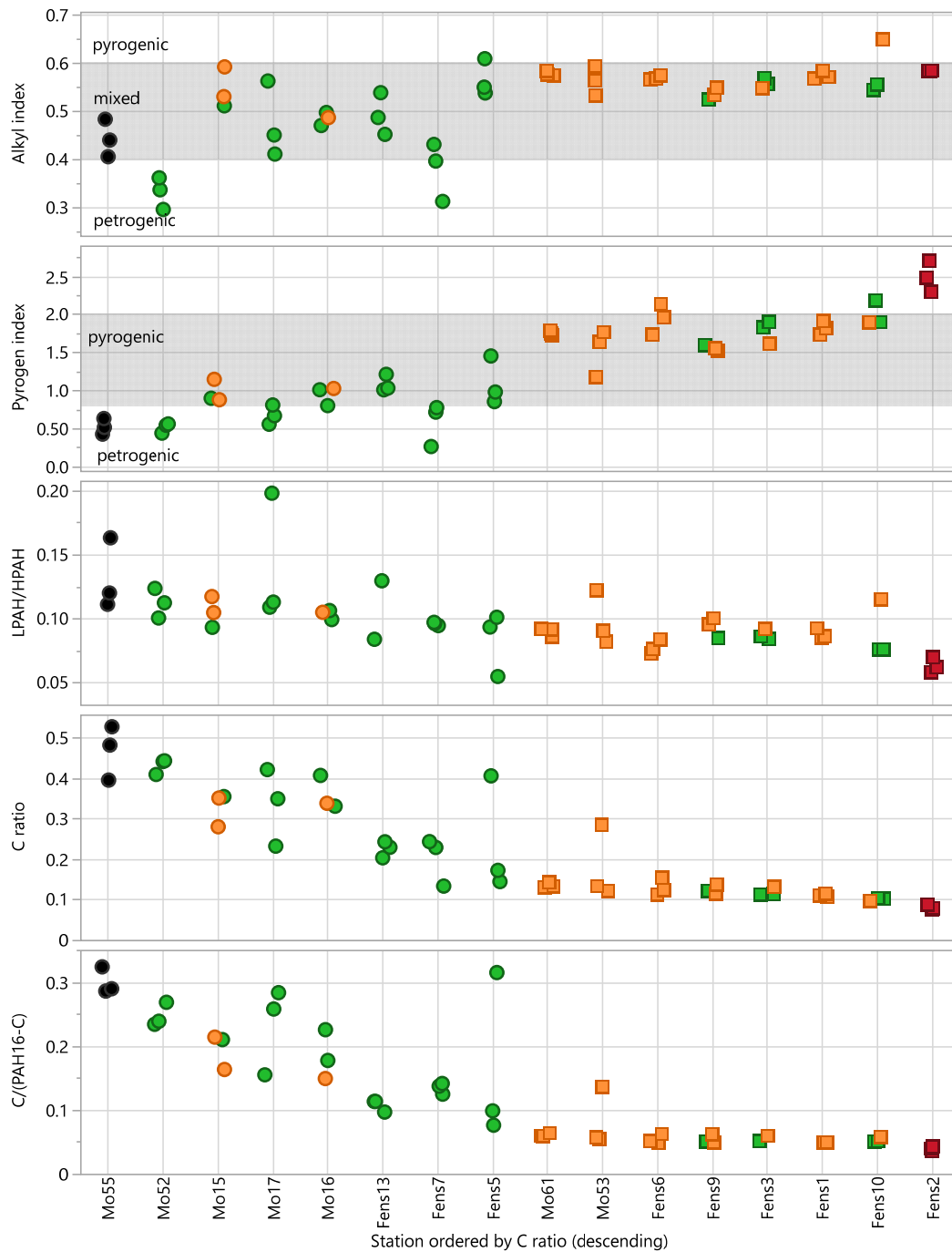
Krysenene i loadingplottet peker 45° ned til høyre, slik at de peker mot gruppe 4. Mange av de tunge ikke-alkylerte PAC peker 45° opp til høyre, og forklarer dermed variasjonen for gruppe 2 og 3. Forklaringsvariablene dyp og PI peker på skrått opp til høyre, så stasjonsgrupper øker med jo lenger de er i retningen pilen peker. C ratio (for krysener) peker rett ned, så jo lenger ned stasjoner befinner seg, jo høyere C ratio har de. PCA bekrefter funnene fra klusteranalysen.



Figur 15 Resultater fra PCA. Loadingplot øverst med forklaringsvariablene (PAC). Andre variable er plottet passivt (i blått) med (dyp, PI og C ratio). Scoreplot er vist til under med stasjoner/prøver farget i henhold til gruppene fra klusteranalysen. Plassering av stasjoner er vist til høyre.

2.5 Bruk av PAC-indekser for kilde til PAC i sedimenter

Det er flere måter å utlede hva som kan være kilden til PAC eller hvordan man kan karakterisere ulike PAC. Stogiannidis og Laane (2015) har en oversikt over mange av indeksene som brukes. En vanlig distinksjon er å skille på petrogene PAC (som stammer fra olje og lignende produkter) og pyrogene PAC (som stammer fra en forbrenningsprosess med redusert oksygentilførsel). I en tidligere artikkel har vi funnet at alkylindeks som er $\sum C0 / (\sum C0 + \sum C2)$ var en nyttig ratio for å skille PAC fra upåvirkede dammer fra vegpåvirkede sedimentasjonsbasseng (Grung mfl. 2022). Indeksene plottet mot stasjon/prøve er vist i Figur 16.



Figur 16 Indikatorer for kildesporing plottet mot stasjon. Fra toppen alkyl indeks, PI ratio, LPAH/HPAH, C ratio og C ratio PAH16. Stasjoner som er på > 300 m dybde er markert med firkant, ellers med en sirkel. Fargen på prøvene er i henhold til gruppetilhørighet for 4 grupper. Stasjonene er sortert i synkende rekkefølge basert på C ratio.

For de tre indikatorene og den «selvlagde» krysenratioen, ble det undersøkt om forskjellene mellom gruppe 1, 2+3 og 4 var signifikant forskjellige. Resultatene er vist i Figur 17.

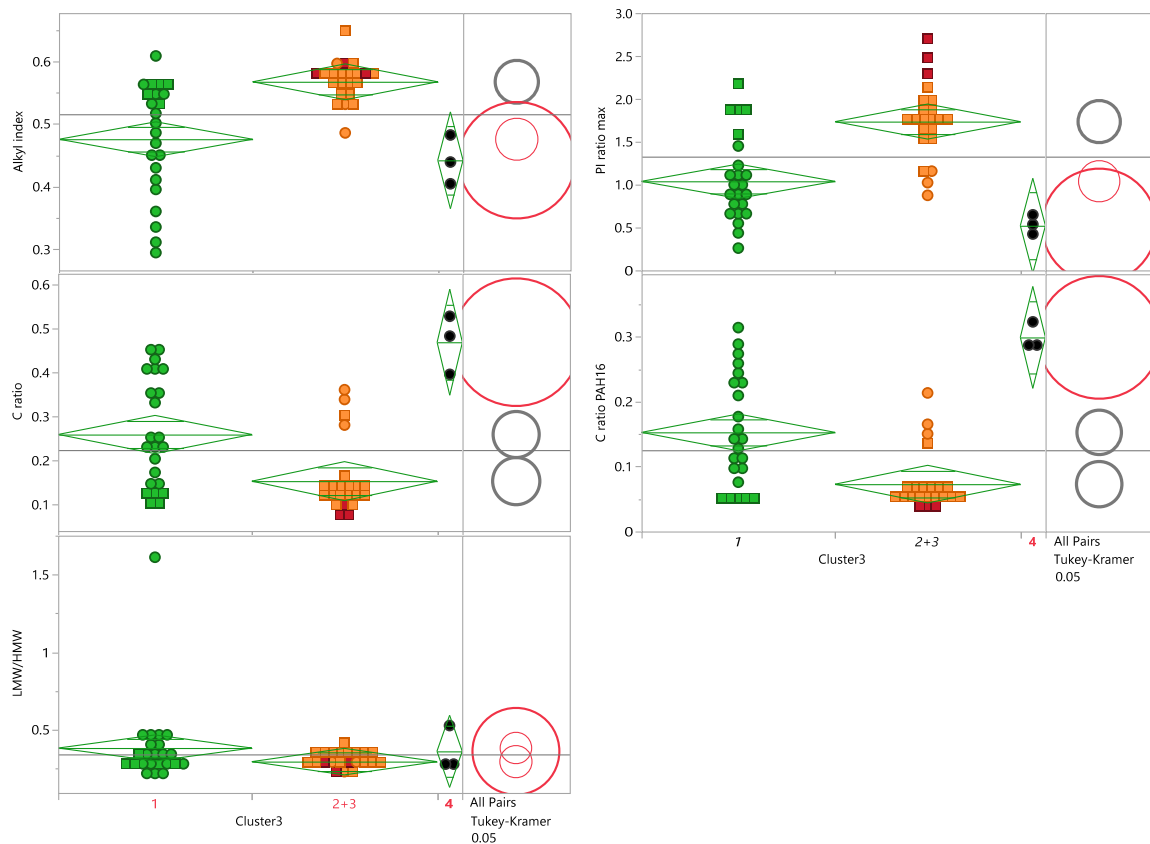
Både alkyl indeks og PI viser om PAC har et pyrogen eller petrogen innhold. Jo lavere indeksene er, jo høyere er det petrogene innslaget. Alkyl indeks var høyest for gruppe 2+3 og lavest for gruppe 4, men bare

forskjellen mellom gruppe 2+3 og de andre gruppene var signifikant. Det samme ble observert for PI (her ble en ikke-parametrisk test benyttet). For PI var forskjellene større mellom gruppe 1 og gruppe 4, men forskjellene var ikke signifikante.

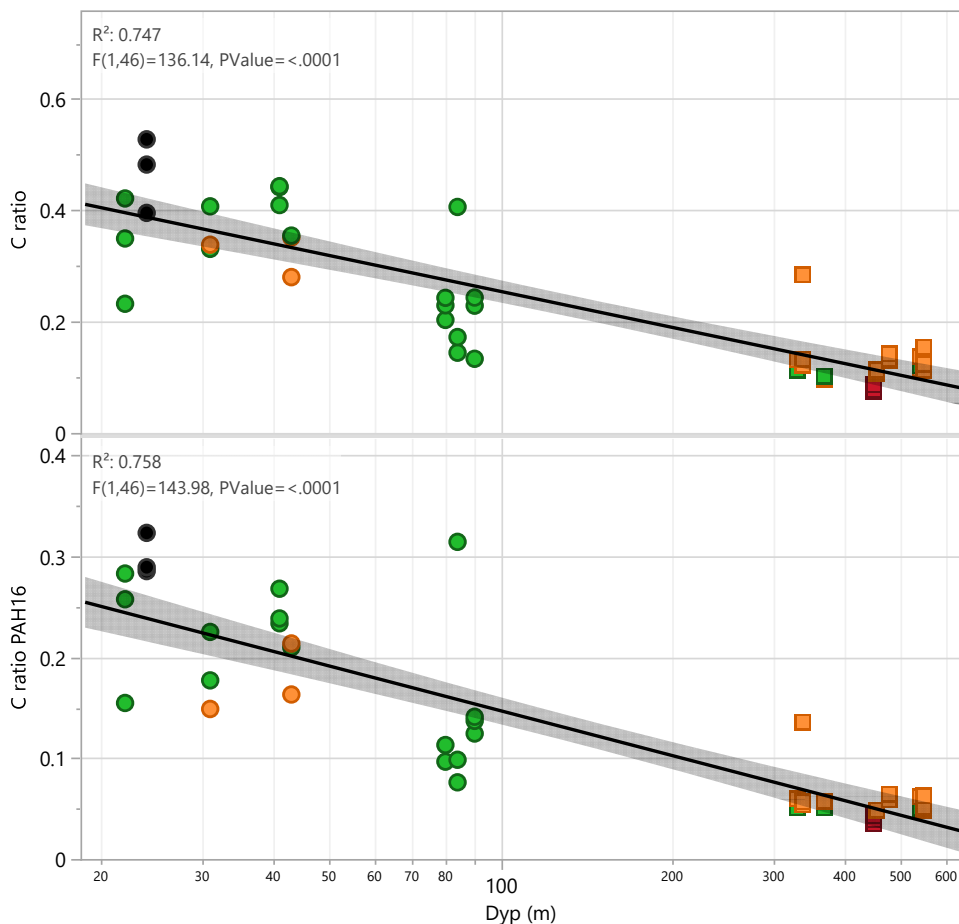
For andelen av kryser mot andre PAC (C ratio), viste denne ratioen en signifikant forskjell mellom alle tre stasjonsgruppene (log-10-transformerte verdier). For å undersøke om denne ratioen kan beregnes dersom kun PAH16 analyseres, undersøkte vi også C ratio PAH16. Denne viste samme mønster som C ratio.

For lavmolekylære PAH mot høymolekylære PAH var det ingen forskjeller i datasettet. For denne markøren ble det observert en markant uteligger som skyldes høy konsentrasjon av benzotiofener på Fens 7 (prøve6) som tidligere kommentert.

For C ratio og C ratio PAH16 hadde stasjoner > 300 m en lavere andel av krysen enn stasjoner på lavere dyp (Figur 19). Den lineære regresjonen av C ratio mot dyp (log10) var statistisk signifikant og forklarte > 75 % av variasjonen.



Figur 17 Statistiske forskjeller i de tre stasjonsgruppene for fem indikatorer for PAC (alkyl indeks, PI, C ratio, C ratio PAH16 og LMW/HMW). Figuren viser nivåene i de ulike gruppene som er vist i klusterfarger, mens stasjoner på > 300 m er vist med firkant. Bredden på akse er proporsjonal med antall prøver for hver gruppe, mens gjennomsnitt for alle grupper/prøver er vist med en horisontal svart strek. For gruppene vises en gjennomsnittsdiamant der toppen og bunnen representerer 95% konfidensintervall mens midtstreken er gjennomsnittet for hver gruppe. Linjene nær toppen og bunnen er overlappmarkører. Til høyre er det en grafisk fremstilling av variasjonen for gruppene. Gruppe 4 (rød sirkel) er sammenlignet med de andre gruppene, og grupper i grått er signifikant ulik gruppe 4. Dersom de grå sirkelene ikke overlapper er også de andre to gruppene signifikant forskjellige.

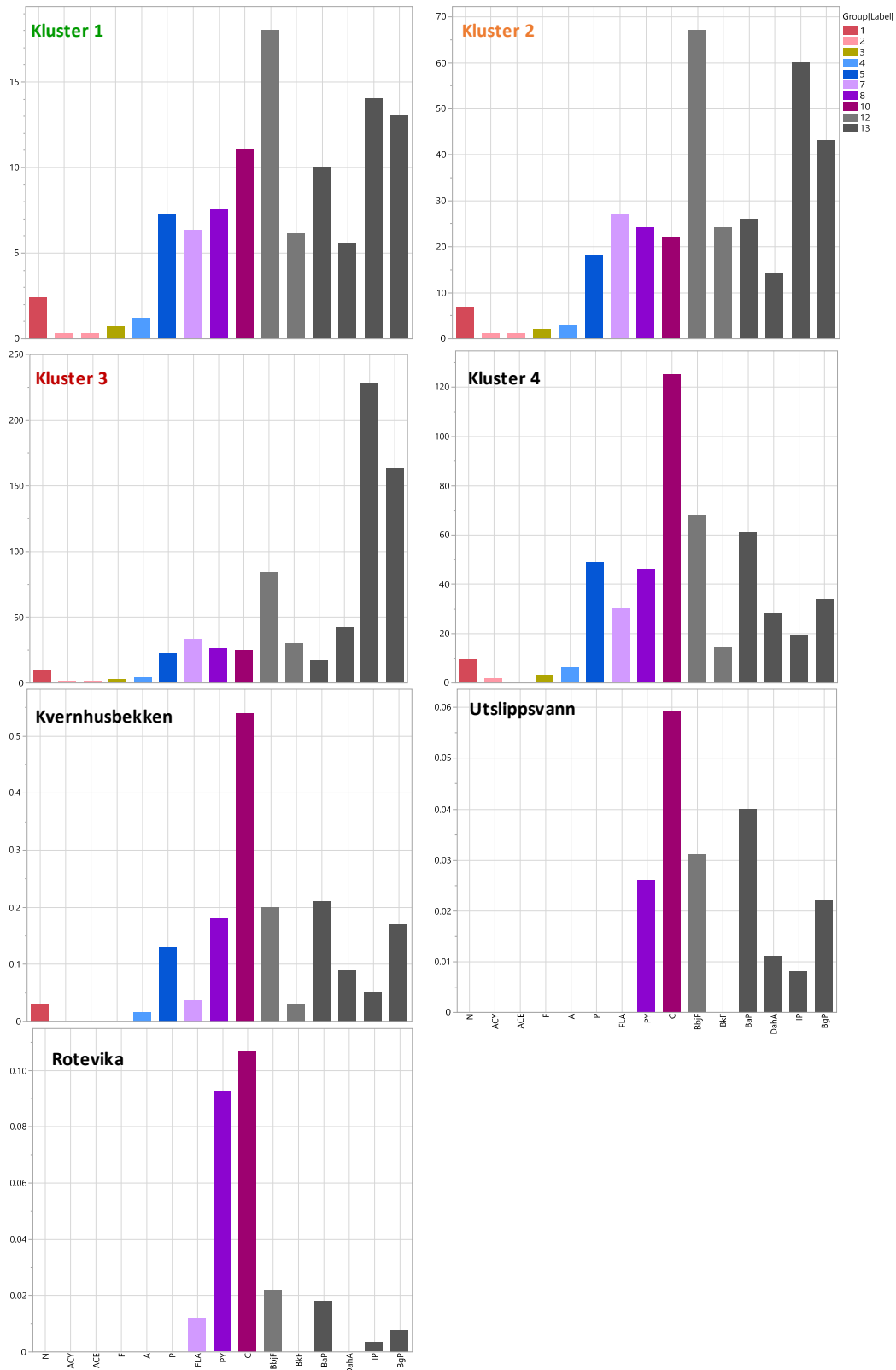


Figur 19 C ratio og C ratio PAH16 er plottet mot dybden på stasjonen (log10). Den lineære regresjonen er vist med en svart linje og konfidensintervallet i grått. Stasjonene er farget i henhold til 4 stasjonsgrupper. R^2 og F-test for regresjonen er vist i øvre venstre hjørne.

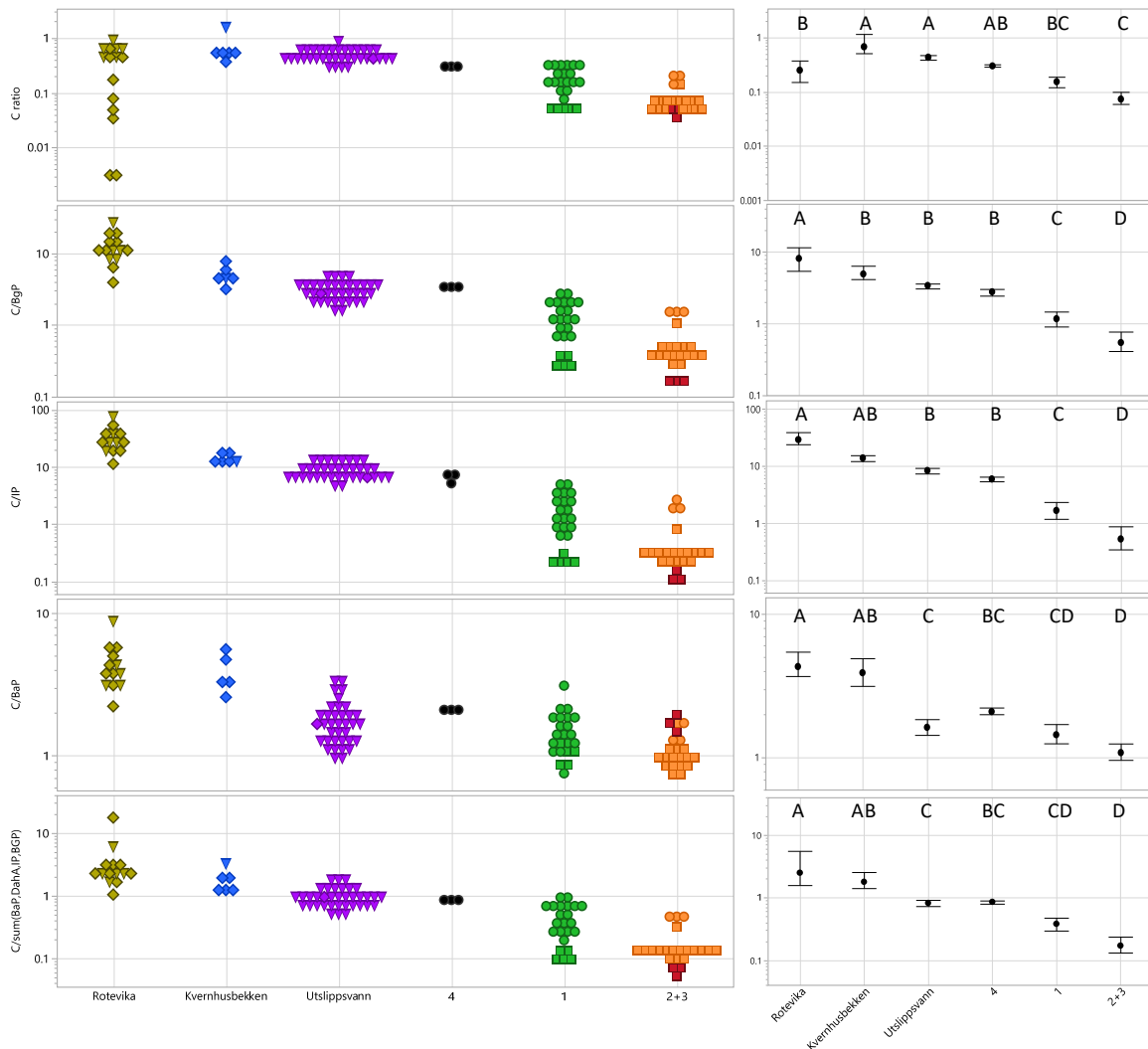
2.6 Kildesporing av PAC

Fra oppdragsgiver fikk vi tilsendt resultater av PAH16-analyser av vann fra grunnvannsbrønner (Kvernhusbekken og Rotevika) samt analyseresultater av utslippsvann fra Mongstad i perioden 31/05-2020 til 14/07-2023. Utslippsvannet er et regulert utslipp som slippes ut på et utslippspunkt som ligger nær stasjon Mo53. Et typisk PAC-mønster i de tre typene vannprøver er vist i Figur 20. Fra dette sees at også i vannprøvene er krysen den mest dominerende PAC (slik som i sedimentstasjon Mo55, dvs. kluster 4). For prøver av utslippsvannet som har vært gjennom en renseprosess mangler de lette PAC (dvs. PAC som er lettere enn pyren). Kun i 1 av 37 prøver av utslippsvannet ble det påvist lav konsentrasjon ($0.014 \mu\text{g/L}$) av en lettere PAC enn PY (pyren). For sammenligning med sedimentprøver har vi også vist mønster for PAH16 (og ikke tar med alkylerte PAC som i Figur 14) i de forskjellige klusterne av sedimentprøver.

For diagnostiske ratioer har vi prøvd oss på forskjellige ratioer av krysen mot tunge PAC (BaP, DahA, IP, BgP) som beskrevet i kapittel 2.6.



Figur 20 PAH-mønster for PAH16 målt i klustergrupper av sediment samt vannprøver fra Kvernhusbekken, utslippsvann fra Mongstad og Rotevika. Mønsteret er gjengitt som mediankonsentrasjoner fra prøvene.



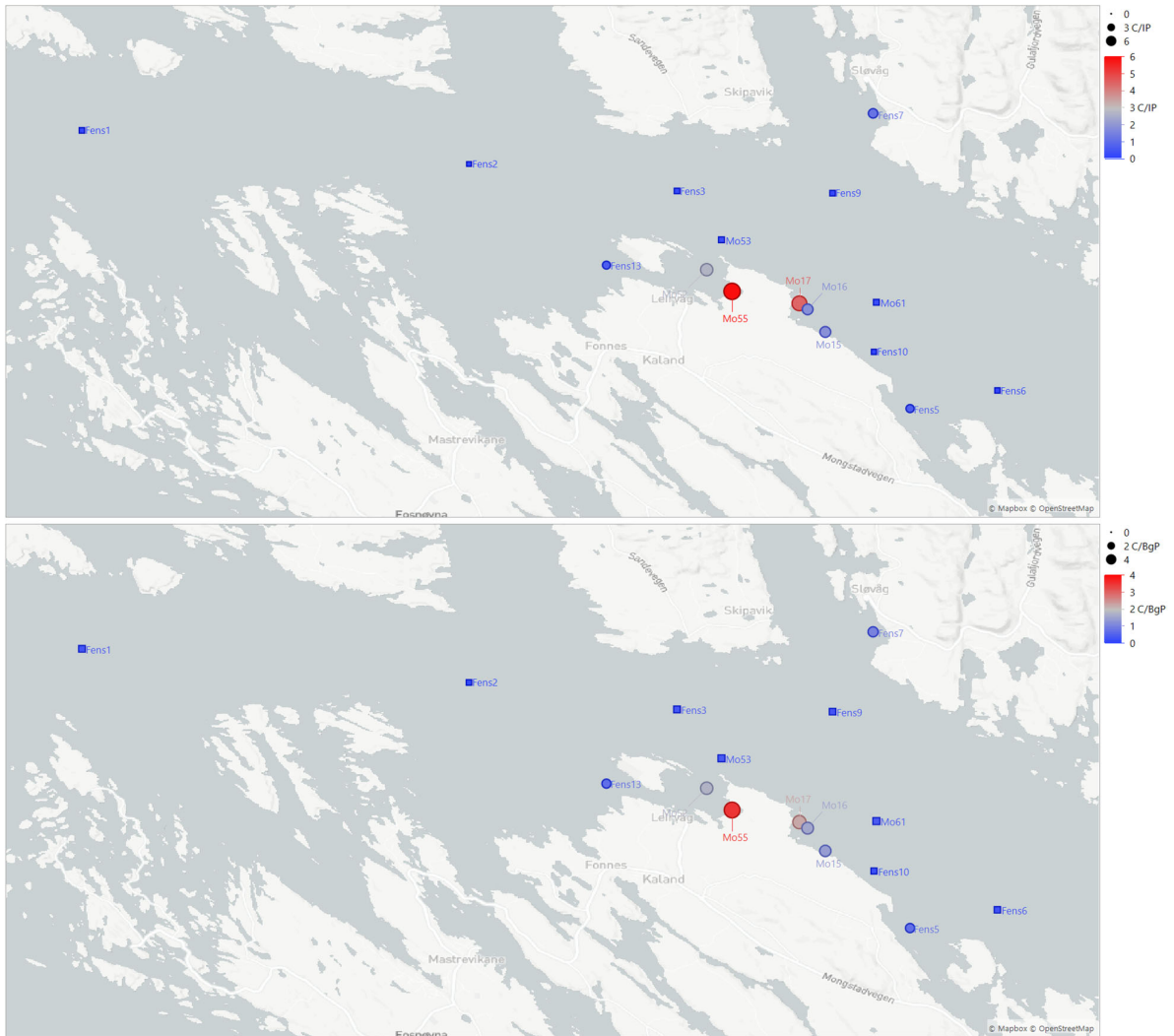
Figur 21 Ratioer av a) C-ratio PAH16, C/BgP, C/IP, C/BaP og C/sum(BaP, DahA, IP, BgP) plottet mot ulike mulige kilder (vann fra Rotevika, Kvernhusbekken og Utslippsvann) samt sedimentgrupper (kluster 4, 1 og 2+3). I venstre panel vises alle ratioene, mens i høyre panel er gjennomsnitt av målingene og 95 % konfidensintervall beregnet ved bootstrap modellering (2500 sykler). I høyre panel er statistikken vist med bokstaver over gjennomsnittet basert på Tukey HSD (log10-transformerte verdier). Konsentrasjoner som ikke deler bokstav er signifikant forskjellige.

Som det fremgår fra Figur 21 er alle de undersøkte PAC-ratioene signifikant høyere i utslippsvannet enn sedimentprøver fra dypet av fjorden (dvs. kluster 2+3). Kluster 4 (sedimentprøver fra Mo55) har alltid høyere gjennomsnittlig ratio enn de andre sedimentprøvene, og er ofte signifikant forskjellig fra de andre sedimentprøvene. Kluster 4 er alltid signifikant forskjellig fra kluster 2+3. Sedimentprøver fra kluster 1 (sediment fra nær Mongstad) har lavere ratio enn kluster 4, men høyere enn kluster 2+3. Også PAC-ratioer i vannprøver fra Rotevika og Kvernhusbekken ligner på utslippsvann, selv om det er noen forskjeller.

I Figur 22 er to av ratioene vist på et kart, som viser at det kun er Mo55 og noen av de nærmeste stasjonene som har de lave ratioene som er lik utslippsvannet. Stasjonene er i første rekke Mo17 og Mo52, i mindre grad Mo16 og Mo15.

Basert på dette kan følgende konklusjoner trekkes:

- Krysen er karakteristisk PAC for utslippsvann fra Mongstad, og er den PAC som påvises i høyest konsentrasjon fra Mongstad. Utslipp fra Mongstad kan derfor gjenkjennes ved en høy ratio av krysen i forhold til andre PAC. Dette observeres også i grunnvannsbrønner nær Mongstad.
- PAC-ratio i Mo55 sediment har svært likt PAC-mønster som utslippsvann. Mo55 var nærmeste stasjon til et uhellsutslipp av råolje for en tid tilbake. Statistisk analyse bekrefter at PAC-ratioer (krysen vs. tunge PAH) til denne stasjonen ligner mye på utslippsvann. Også grunnvannsbrønnene har lignende ratioer for krysen vs tunge PAH.
- De andre sedimentstasjonene i kluster 1 har lignende PAC-mønster som utslippsvann, men krysen er mindre dominerende i sediment fra disse stasjonene. Ratioen av krysen mot tunge PAC er lavere i kluster 1 sedimentstasjoner enn i forhold til?.
- For sedimentprøver fra kluster 2+3 (de fleste på bunnen av Fensfjorden) er ratioen av krysen mot PAC enda lavere enn rundt Mongstad. Bidraget fra Mongstad til disse stasjonene er lavere enn for kluster 1 (grunne nærstasjoner til Mongstad), men kan ikke kvantifiseres.



Figur 22 Kart over utvalgte PAC-ratioer som viser C/IP (øverst) og C/BgP (nederst). Farge/størrelse på symbolene indikerer median av de to ratioene.

3 Konklusjon

Vi har oppsummert konklusjonene for sedimentstasjonene i kulepunkter som følger:

- Variasjonskoeffisienten (CV) for de tre prøvene fra hver stasjon var 19 %, som er innenfor det man kan forvente for metoden som er brukt. Stasjon Mo17 utgjorde en stor andel av de statistiske uteliggerne med høyere variasjon mellom prøver.
- Ingen stasjoner overskred klassegrense 3 for sumPAH16. Enkelte PAC overskred klassegrense 3 ved Fens2, Fens6, Mo17, Mo55, Fens1, Mo61 og Fens10. PAC som overskred var indenopyren, benzo(ghi)perylene, antracen, dibenzo(a,h)antracen og benzo(a)antracen. Ingen PAC overskred MAC-EQS.
- Analysemetoden som ble benyttet måler flere PAC enn PAH16. PAC-sammensetning nær Mongstad var typisk petrogen, mens på stasjoner tatt på dypet i Fensfjorden var det et mer pyrogen PAC-mønster. Konsentrasjonene var mye lavere enn ved det som ble målt i nærheten av for eksempel Karmøy aluminiumsverk.
- Ved en hierarkisk gruppering ble det observert 3 til 4 hovedgrupper av stasjoner basert på konsentrasjon og PAC-mønster.
 - Gruppe 1 (8 stasjoner, 3 Mo-stasjoner (16, 17, 52) og 5 Fens-stasjoner (3, 5, 7, 10 og 13)) var karakterisert ved de laveste konsentrasjonene av de fleste PAC. Det var omtrent like deler petrogene og pyrogene PAC. Stasjonene var hovedsakelig tatt på mindre enn 100 m dyp.
 - Gruppe 2 (6 stasjoner, 3 Mo-stasjoner (15, 53 og 61), 3 Fens-stasjoner (1, 6 og 9)) var karakterisert ved middels konsentrasjoner av alle grupper PAC. Innslaget av petrogene PAC var lavere enn for Gruppe 1, mens innslaget av pyrogene PAC var høyere enn Gruppe 1. Stasjonene var dominerende tatt på dyp > 300 m.
 - Gruppe 3 bestod av en stasjon (Fens2), der konsentrasjonene av tunge PAC (blant annet IP og BgP) var høyere enn ved andre stasjoner i datasettet. Gruppe 3 var ganske lik gruppe 2.
 - Gruppe 4 bestod av en stasjon (Mo55) med de høyeste konsentrasjonene av spesielt krysener, men også fenantrener og pyrener. Det var et utpreget petrogent mønster, og et mindre innslag av pyrogene PAC.
- PCA av PAC for stasjonene/prøvene bekreftet at stasjonene fordelte seg i 3-4 grupper. De to PCA-aksene forklarte til sammen 82 % av variasjonen i datasettet.
- PAC-indeks ble brukt for å karakterisere PAC ved de ulike stasjonsgruppene.
 - Alkyl indeks og PI viste forskjeller mellom gruppe 1 og 4 vs 2+3, der PAC var mer pyrogene ved gruppe 2+3 (dvs. stasjoner tatt på > 300m dyp).
 - Det var ingen forskjeller i ratio av lavmolekylære PAC vs. høymolekylære PAC.
 - C ratio (krysener/(sum andre PAC)) viste statistiske forskjeller mellom de tre gruppene av stasjoner, der høyeste ratio ble funnet i Mo55 (gruppe 4), lavere ratio i gruppe 1 og den laveste ratioen i gruppe 2+3
 - En lignende ratio kan konstrueres ved å bruke C/(sumPAH16-C) menes C ratio PAH16. Denne ratioen viste samme mønster som C ratio.
 - Begge C ratioer hadde statistisk signifikant korrelasjon mot dybde på stasjonen med som forklarte > 75% av variasjonen.
- PAH-mønsteret indikerer at kilden for PAH ved stasjon Mo55 er forvitret råolje og/eller en asfaltlignende kilde. Siden det var et uhellsutslipp av råolje i 2020 nær stasjonen, antas at dette er opphavet til dette signalet.
- Resultatene antyder at Fensfjorden har en pyrogen bakgrunn av PAC som blandes med et petrogen innslag fra Mongstad. Det er ikke mulig på bakgrunn av data i denne rapporten å kvantifisere andel av sedimentkonsentrasjonene på Fens-stasjoner som stammer fra Mongstad.

- Siden innslaget av alkylerte PAC er høyt ved alle stasjoner nær Mongstad anbefaler vi at alkylerte PAC inkluderes i senere overvåking.

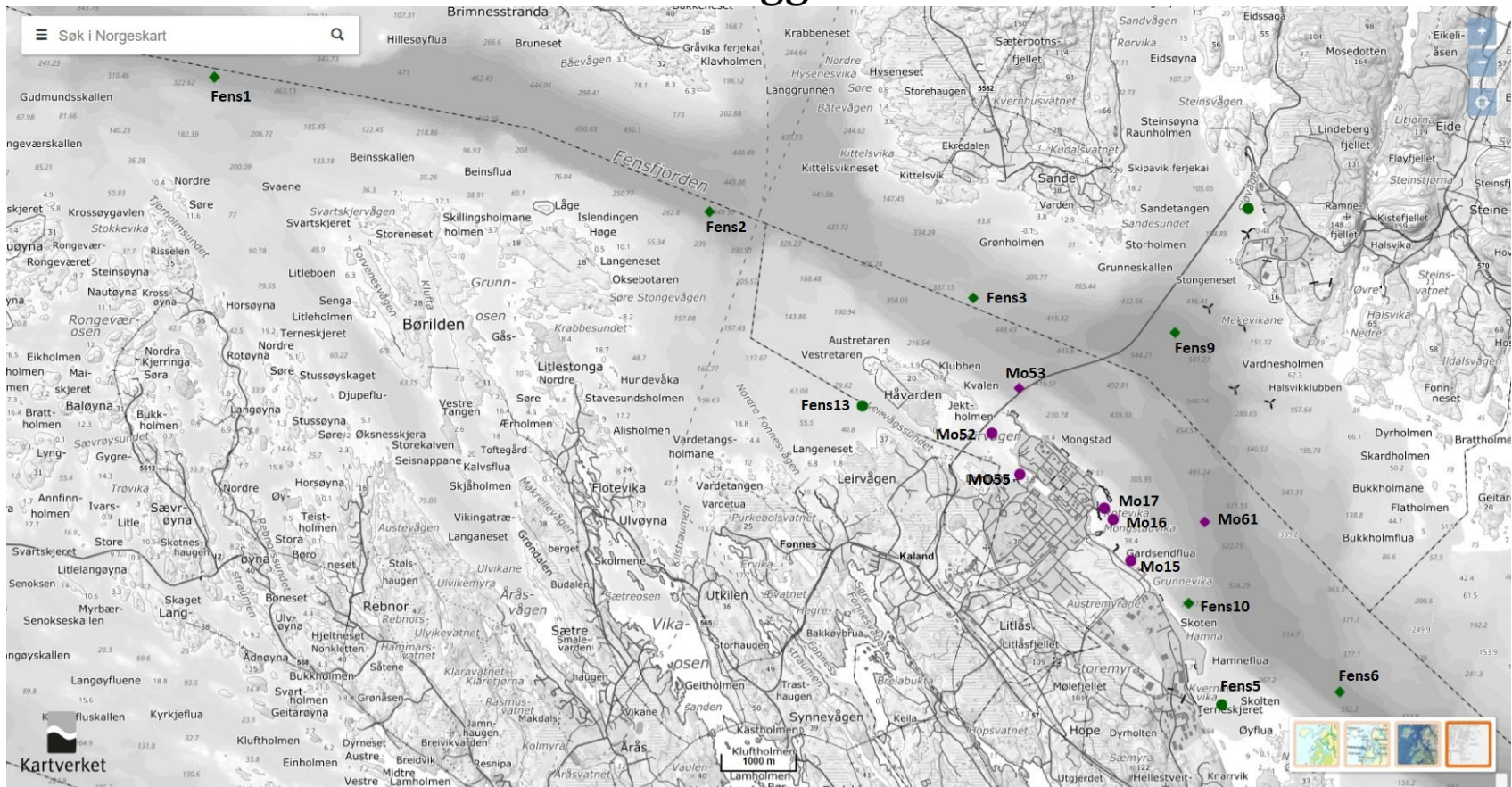
Konklusjoner angående kildesporing basert på analyser av vannutslipp:

- Krysen er karakteristisk PAC for utslippsvann fra Mongstad. Utslipp fra Mongstad kan derfor gjenkjennes ved en høy ratio av krysen i forhold til andre PAC.
- PAC-ratio i Mo55 sediment har svært likt PAC-mønster som utslippsvann. Statistisk analyse bekrefter at PAC-ratioer (krysen vs. tunge PAH) ved denne stasjonen ligner mye på utslippsvann.
- De andre sedimentstasjonene i kluster 1 (som bestr mest av grunne nærstasjoner til Mongstad) har lignende PAC-mønster som utslippsvann, men krysen er mindre dominerende i sedimenter fra disse stasjonene. Ratioen av krysen mot tunge PAC er lavere i kluster 1 sedimentstasjoner sammenlignet med utslippsvann.
- For sedimentprøver fra kluster 2+3 (de fleste på bunnen av Fensfjorden) er ratioen av krysen mot PAC enda lavere enn i nærstasjoner rundt Mongstad. Bidraget fra Mongstad til disse stasjonene er lavere enn for kluster 1 (grunne nærstasjoner til Mongstad), men kan ikke kvantifiseres.

4 Referanser

- Arp, Hans Peter H., Gijs D. Breedveld, og Gerard Cornelissen. 2009. «Estimating the in situ Sediment–Porewater Distribution of PAHs and Chlorinated Aromatic Hydrocarbons in Anthropogenic Impacted Sediments». *Environmental Science & Technology* 43 (15): 5576–85. <https://doi.org/10.1021/es9012905>.
- Arp, Hans Peter H., Anders Ruus, Ailbhe Macken, og Adam Lillicrap. 2014. «Kvalitetssikring av miljøkvalitetsstandarder». M–241. <http://www.miljodirektoratet.no/Documents/publikasjoner/M241/M241.pdf>.
- Brooks, Steven, Tania Gomes, Merete Grung, og Ailbhe Macken. 2022. *Determining the Effects of the Discharge Effluent from the Karmøy Aluminium Smelter Using an Integrated Biological Effects Approach*. Norsk institutt for vannforskning. <https://niva.brage.unit.no/niva-xmlui/handle/11250/3027250>.
- Grung, Merete, Per Holmlund, Linnea Johannesson, Sondre Meland, og Ailbhe Macken. 2020. *Analyses of Polyaromatic Compounds (PACs) and Metals in Sediment and Mussels near Kubal Aluminium Smelter*. Norsk institutt for vannforskning. <https://niva.brage.unit.no/niva-xmlui/handle/11250/2689453>.
- Grung, Merete, Sofie Lindman, Alfhild Kringstad, Viviane Girardin, og Sondre Meland. 2022. «Alkylated Polycyclic Aromatic Compounds in Road Runoff Are an Environmental Risk and Should Be Included in Future Investigations». *Environmental Toxicology and Chemistry* 41 (8): 1838–50. <https://doi.org/10.1002/etc.5399>.
- Hindersmann, Benjamin, Antonia Förster, og Christine Achten. 2020. «Novel and Specific Source Identification of PAH in Urban Soils: Alk-PAH-BPCA Index and “V”-Shape Distribution Pattern». *Environmental Pollution* 257 (februar): 113594. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113594>.
- Miljødirektoratet. 2016. «Grenseverdier for klassifisering av vann, sediment og biota – revidert 30.10.2020». M608. <https://www.miljodirektoratet.no/globalassets/publikasjoner/M608/M608.pdf>.
- Rannekleiv, Sissel B., Jarle Håvardstun, og Merete Grung. 2022. «NIVA notat 0038/22. Prosjektnummer 220039». NIVA.
- Stogiannidis, Efsthathios, og Remi Laane. 2015. «Source Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Using Their Molecular Indices: An Overview of Possibilities». I *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, redigert av David M. Whitacre, 49–133. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 234. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-10638-0_2.

Vedlegg A.



Figur 23 Kart i grått med dybdeprofil. Stasjoner i lilla er nærstasjoner til Mongstad. Stasjoner på >300m dybde er diamantformet, andre er vist som sirkler.

Kart over stasjonene med ulike bakgrunner kan hentes fra disse lenkene:

Gråtoner:

https://norgeskart.no/#!?project=Fastmerker&layers=1005&zoom=12&lat=6786025.32&lon=-46887.31&markerLat=6784422.922351172&markerLon=-43450.65552431089&p=searchOptionsPanel&sok=60%C2%B049.224%0904%C2%B058.889&drawing=msZJflwBUNwXk_xl2oKC

Landkart

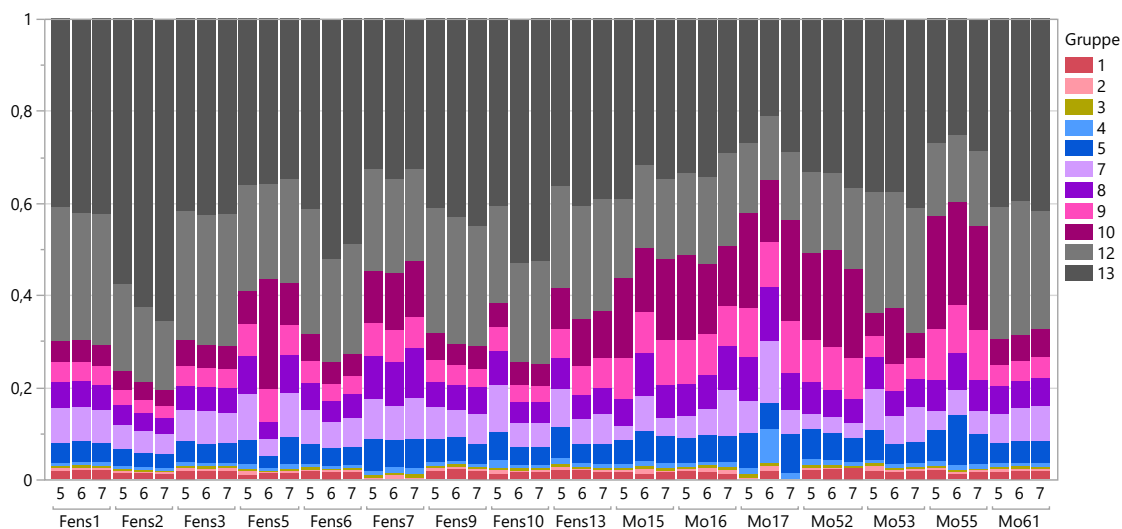
https://norgeskart.no/#!?project=Fastmerker&layers=1002&zoom=11&lat=6784823.57&lon=-42371.69&markerLat=6784051.365710543&markerLon=-39822.358649310874&p=searchOptionsPanel&drawing=msZJflwBUNwXk_xl2oKC&sok=60%C2%B049.224%0904%C2%B058.889

Sjøkart

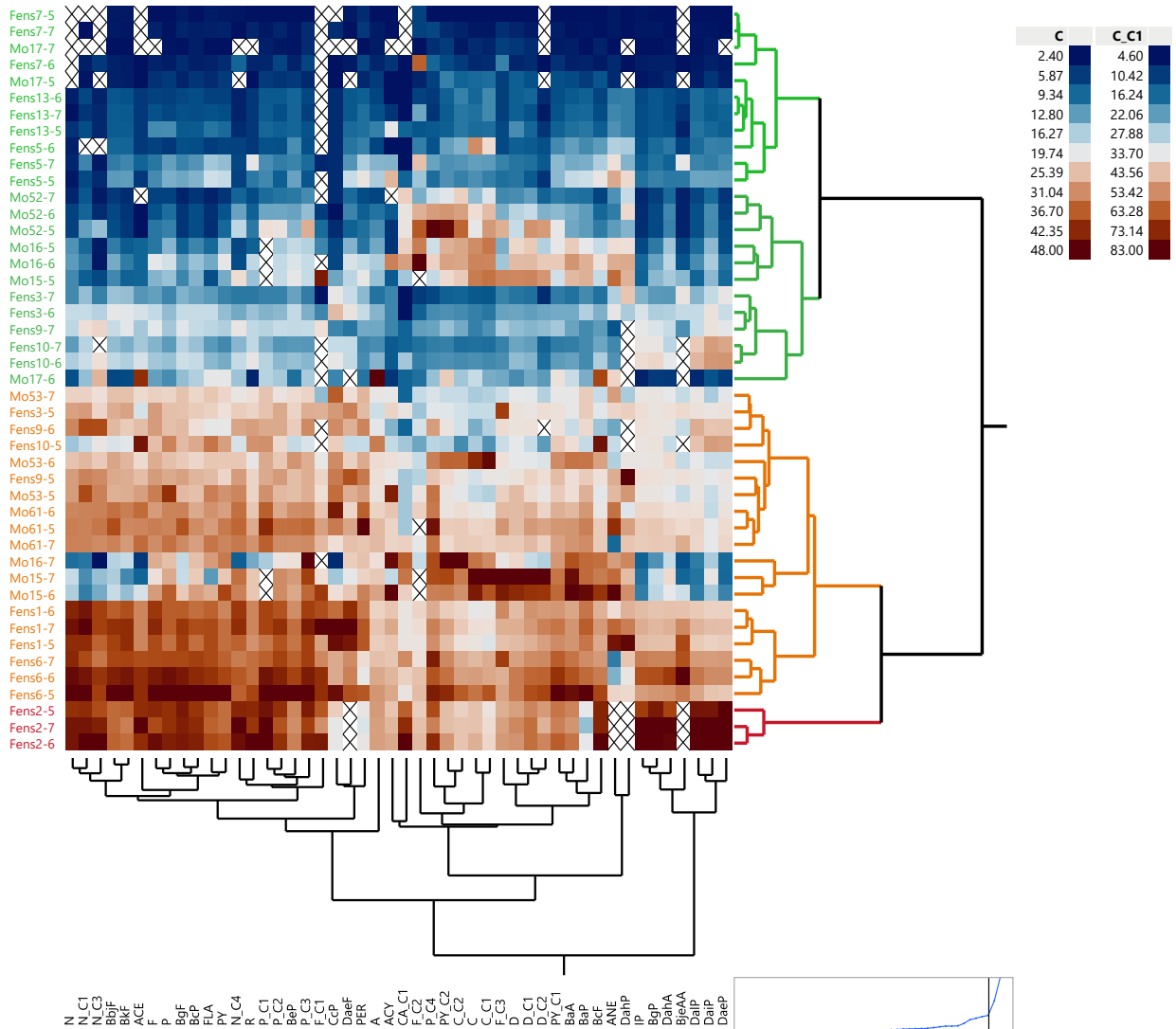
https://norgeskart.no/#!?project=Fastmerker&layers=1008&zoom=11&lat=6783051.73&lon=-41832.20&markerLat=6784422.922351172&markerLon=-43450.65552431089&p=searchOptionsPanel&drawing=msZJflwBUNwXk_xl2oKC&sok=60%C2%B049.224%0904%C2%B058.889

Terreng

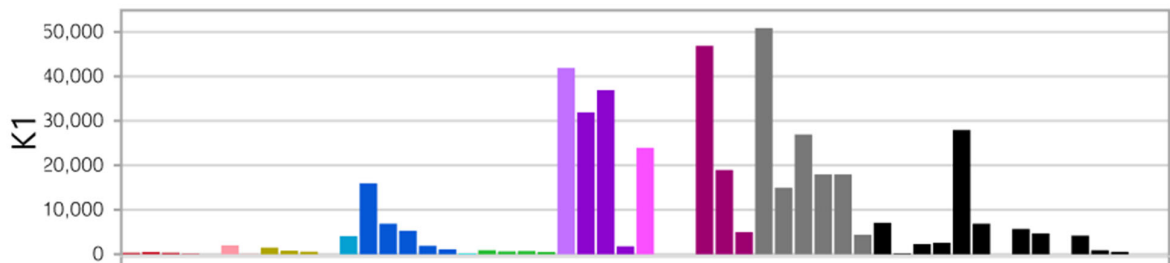
https://norgeskart.no/#!?project=Fastmerker&layers=1007&zoom=11&lat=6784278.80&lon=-44212.28&markerLat=6784422.922351172&markerLon=-43450.65552431089&p=searchOptionsPanel&drawing=msZJflwBUNwXk_xl2oKC&sok=60%C2%B049.224%0904%C2%B058.889



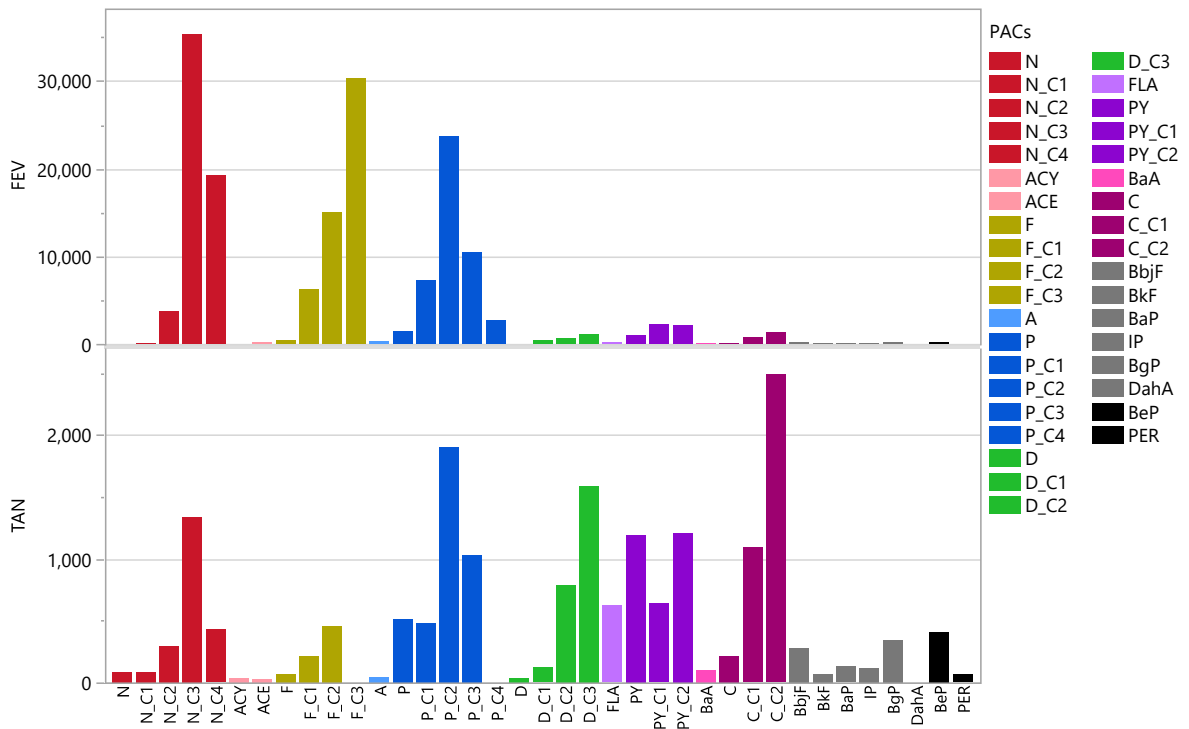
Figur 24 Søylediagram av sammensetning av PAH16 for alle stasjoner/prøver. De ulike gruppene av PAH er fargelagt som listet i Tabell 2.



Figur 25 Toveis hierarkisk kuster av PAC-analysene ved alle stasjoner/hugg med unntak av Mo55. Stasjonene ble delt i 3 ulike grupper (klustere) som er fargelagt i henhold til dette (lengst til venstre). Fargekartet (heatmap) viser relativ konsentrasjon i datasettet for hver PAC/stasjon/prøve, dvs. høye konsentrasjoner i brunt, lave i mørk blå). For et eksempel av konsentrasjonsfarger se oppe i høyre hjørne. I celler med kryss har konsentrasjonen ikke blitt målt (interferens) eller de var lavere enn LOQ. Dendrogrammer med klusterfarger for stasjoner/prøver er gitt til høyre, mens dendrogrammer for PAC er gitt under fargekartet. Dendrogrammene vises i distanseskala, slik at jo kortere bena er, jo likere er stasjon/prøve. Forskjellene i datasettet vises i den lille grafen nederst i høyre hjørne, den vertikale svarte streken viser grensen for 4 klustere.



Figur 26 Eksempel på en pyrogen PAC-kilde. Sedimentprøven er fra en stasjon svært nær et aluminiumsverk. Figuren er fra (Grung mfl. 2020). Utvalget av PAC analysert samsvarer ikke fullt med det som er gjort i denne rapporten.



Figur 27 Eksempler på en petrogene PAC-kilde. Sedimentprøvene er fra to sedimentasjonsbasseng påvirket av oljeutslipp. For FEV var det en kommentar om nylig oljesøl. Figurene er fra (Grung mfl. 2022). Utvalget av PAC analysert samsvarer ikke fullt med det som er gjort i denne rapporten.



Norges ledende kompetansesenter på vannmiljø

Norsk institutt for vannforskning (NIVA) er Norges viktigste miljøforskningsinstitutt for vannfaglige spørsmål, og vi arbeider innenfor et bredt spekter av miljø, klima- og ressurs spørsmål. Vår forskerkompetanse kjennetegnes av en solid faglig bredde, og spisskompetanse innen mange viktige områder. Vi kombinerer forskning, overvåkning, utredning, problemløsning og rådgivning, og arbeider på tvers av fagområder.