



RAPPORT LNR 5161-2006

Kvantifisering av kilder til PAH-forurensning i indre del av Ranfjorden.



Hovedkontor

Postboks 173, Kjelsås
0411 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internet: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Televeien 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 37 29 50 55
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 41
2312 Ottestad
Telefon (47) 62 57 64 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Nordnesboder 5
5005 Bergen
Telefon (47) 55 30 22 50
Telefax (47) 55 30 22 51

Midt-Norge

Postboks 1266
7462 Trondheim
Telefon (47) 73 54 63 85 / 86
Telefax (47) 54 63 87

| | | |
|--|---|----------------------|
| Tittel Kvantifisering av kilder til PAH-forurensning i indre del av Ranfjorden. | Løpenr. (for bestilling) 5161-2006 | Dato 01.06.06 |
| | Prosjektnr. Undernr. O-24191 / O-25234 | Sider Pris 63 s |
| Forfatter(e) Aud Helland Frode Uriansrud | Fagområde Miljøgifter marin | Distribusjon Åpen |
| | Geografisk område Nordland | Trykket NIVA |

| | |
|---|---------------------------------------|
| Oppdragsgiver(e) Fylkesmannen i Nordland | Oppdragsreferanse Kristina Myrvang |
|---|---------------------------------------|

| |
|--|
| <p>Sammendrag</p> <p>NIVA har på oppdrag for Fylkesmannen i Nordland og Rana kommune utført undersøkelser for å kvantifisere tilførslene av PAH fra ulike kilder til indre del av Ranfjorden, og videre vurdere hvorvidt tilførslene kan forklare kostholdsrådet i fjorden. Prosjektet er et ledd i SFTs pålegg om utarbeidelse av fylkesvise tiltaksplaner (fase 2) for forurensete bunnsedimenter. Av de undersøkte kildene sørger MIP-hovedkloakk, Koksverkkkanalen og Mobekken for de største tilførslene av PAH til fjorden, hhv. 65, 27 og 9 kg/år. Bidraget fra sedimentene i grunnområdene (vanddyp < 40 m) er ca 3 kg PAH/år. Transporten av PAH fra sedimentene til vannmassene er størst i de grunne områdene som er utsatt for skipsoppvirling. Vannkvaliteten utenfor Koksverktoma, MIP-utløpet og Bulkterminalen vil kunne gi konsentrasjoner i blåskjell (>250 µg/kg v.v) hvor Mattilsynet vurderer om tiltak er nødvendig. Kildene som synes å ha størst betydning for kostholdsrådet i fjorden er MIP-hovedkloakk, Koksverkkkanalen og sedimentene lokalt utenfor kaianleggene.</p> |
|--|

| | |
|---|---|
| <p>Fire norske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> PAH Kildekartlegging Sedimenter Utlekking | <p>Fire engelske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> PAH Source mapping Sediments Contaminant flux |
|---|---|

Frode Uriansrud

Frode Uriansrud
Prosjektleder

Kristoffer Næs

Kristoffer Næs
Forskningsleder

Jarle Nygaard

Jarle Nygaard
Ansvarlig

Kvantifisering av kilder til PAH-forurensning i indre del av Ranfjorden

Forord

NIVA har på oppdrag for Fylkesmannen i Nordland og Rana kommune utført undersøkelser for å kvantifisere tilførslene av PAH til indre del av Ranfjorden. Kristina Myrvang har vært kontaktperson hos fylkesmannen. Prosjektet er et ledd i oppfølging av Stortingsmelding 12 "Rent og rikt hav" fra 2001-2002, der det legges opp til utarbeidelse av fylkesvise tiltaksplaner (fase 2) for forurensede bunnsedimenter.

Prosjektet har vært delt inn i to separate delprosjekter hvor hovedoppgavene har vært å:

- **Delprosjekt 1**: kvantifisere landbaserte kilder av PAH til fjorden og se disse tilførslene i forhold til sedimentene som PAH-kilde. I tillegg vurdere landbaserte kilders betydning for kostholdsrådet i området.
- **Delprosjekt 2**: kvantifisere PAH-fluksen fra sedimentene og vurdere sedimentenes betydning for kostholdsrådet i området.

Delprosjekt 1 har vært finansiert gjennom Fylkesmannen i Nordland, mens delprosjekt 2 har vært finansiert gjennom Rana kommune med tilskudd fra Indre Helgeland Regionråd.

Havnevesenet i Mo har stilt båt med skipper til disposisjon under feltarbeidet i Ranfjorden. Rana kommune har hjulpet til med prøvetaking av vann fra renseanleggene. Ellers har øvrige personer i Styringsgruppen for prosjektet, deltatt velvillig med hjelp og informasjon. Ved NIVA har Torgeir Bakke deltatt i feltarbeid ved utsetting av SPMDer og Oddvar Røyset har utført beregningene av PAH-konsentrasjon ut fra eksponerte SPMDer. Alle takkes for innsatsen.

Mo industripark (MIP) og Rana Brannvesen takkes for innsatsen som ble gjort i forbindelse med prøveinnsamling.

Aud Helland og Frode Uriansrud har vært prosjektledere for hhv. delprosjekt 1 og 2.

Oslo, 30.03.2006

Aud Helland og Frode Uriansrud

Innhold

| | |
|--|-----------|
| Sammendrag | 6 |
| 1. Innledning og miljømål | 10 |
| 2. Målsetting | 11 |
| 3. Metoder | 11 |
| 3.1 SPMD | 11 |
| 3.2 Blåskjell | 12 |
| 3.3 Vannprøver | 12 |
| 3.4 Sedimenter | 12 |
| 3.4.1 Overflatesedimenter og grad av forurensning | 12 |
| 3.4.2 Beregning av PAH-spredning fra sedimentene | 12 |
| 3.4.3 POM-SPE | 17 |
| 3.5 PAH-kilder og miljømål | 18 |
| 4. Feltarbeid | 19 |
| 4.1 SPMD | 19 |
| 4.2 Blåskjell | 19 |
| 4.3 Vannprøver | 19 |
| 4.4 Sedimenter | 21 |
| 5. Kildekartlegging | 24 |
| 5.1 Landbaserte kilder | 24 |
| 5.1.1 PAH i ulike vannforekomster | 24 |
| 5.1.2 Tilførsler av PAH fra ulike landbaserte kilder | 27 |
| 5.1.3 PAH i blåskjell | 28 |
| 5.2 Sedimentene som kilde | 30 |
| 5.2.1 Sedimentkartlegging og PAH-konsentrasjonen i overflatesediment | 30 |
| 5.3 Utlekking av PAH fra sedimentene | 34 |
| 5.3.1 Beregninger basert på formelverket fra risikoveilederen | 34 |
| 5.3.2 Beregning basert på SPMDer | 36 |
| 5.3.3 Gruveavgangens betydning for utlekking av PAH fra sedimentene. | 38 |
| 5.3.4 Oppvirvling fra skipstrafikk | 38 |
| 5.3.5 Total PAH-spredning fra sedimentene | 38 |
| 5.4 Ulike kilders betydning for kostholdsrådet | 39 |
| 6. Kildevurdering | 42 |
| 7. Anbefaling av tiltak | 43 |
| 7.1 Landbaserte tiltak | 43 |
| 7.2 Sedimentrettede tiltak | 43 |

| | |
|--|-----------|
| 7.3 Kilder som ikke er kvantifisert. | 43 |
| 7.3.1 Atmosfærisk nedfall | 43 |
| 7.3.2 Bidrag fra overvann | 44 |
| 8. Videre oppfølging | 44 |
| 8.1 SEDFLEX-modellering | 44 |
| 8.2 Overvåking | 44 |
| 9. Referanser | 45 |
| Vedlegg A. Kjemiske analyseresultater | 47 |
| Vedlegg B. Kjemiske analysemetoder | 54 |
| Vedlegg C. Måleusikkerhet | 58 |

Sammendrag

NIVA har på oppdrag for Fylkesmannen i Nordland og Rana kommune gjennomført undersøkelser for å kvantifisere PAH-tilførslene i indre del av Ranfjorden. Prosjektet er et ledd i oppfølging av Stortingsmelding 12 "Rent og rikt hav" fra 2001-2002, der det legges opp til utarbeidelse av fylkesvise tiltaksplaner. Ranfjorden er en av 16 fjorder hvor SFT har gitt pålegg om utarbeidelse av tiltaksplan for forurensede sedimenter.

Industrien i Mo i Rana har gjennom årene gjennomført store endringer som har redusert utslippene av forurensning betydelig, forurensning som bl.a. PAH (polysykliske aromatiske hydrokarboner, tjærestoffer). Selv med store utslippsreduksjoner har imidlertid fjorden fortsatt kostholdsråd med hensyn på blåskjell, grunnet for høye konsentrasjoner av PAH. Dette forholdet har vært utgangspunktet for prosjektet, hvor hovedmålet har vært å:

- kvantifisere landbaserte kilder av PAH til fjorden og se disse tilførslene i forhold til sedimentene som PAH-kilde
- kvantifisere PAH-utlekkingen fra sedimentene og vurdere sedimentenes betydning for kostholdsrådet i området

For å nå disse målene har det vært benyttet forskjellige metoder:

- ✚ passive prøvetakere (SPMDer) som tar opp løste PAH-forbindelser ble utplassert i ulike ferskvannskilder til fjorden, i fjordens overflatevann og like over bunnsedimentene i fjorden for å måle tilførselen av PAH
- ✚ blåskjell, utplassert i sjøen for å kontrollere opptak av PAH
- ✚ vannprøver, som en alternativ målemetode til SPMD
- ✚ bunnsedimenter, for vurdering av forurensningsgrad og som basis for beregning av utlekking
- ✚ plastic polyoxymethylene – solid phase extraction (POM-SPE) for å skaffe tilveie steds spesifikke fordelingskoeffisienter (K_d -verdier) som beskriver forholdet mellom løst og partikkelbundet PAH og som benyttes til å beregne utlekking av PAH fra sedimentene.
- ✚ SFTs risikoveileder for forurenset sediment for å beregne spredning av PAH fra sedimentene.

Bruk av passive prøveprøvetakere (SPMDer) og bestemmelse av steds spesifikke fordelingskoeffisienter (POM-SPE-forsøk) kombinert med formelverket i risikoveilederen er to ulike metoder som begge har som målsetting å beregne tilførsler av PAH fra bunnsedimentene i fjorden.

Ved hjelp av fast-fase-ekstraksjon med "plastic polyoxymethylene" (POM-SPE) ble steds spesifikke K_d -verdier (L/kg; fordelingskoeffisient sediment/vann) utledet for sedimentene i indre av Ranfjorden. Når K_d -verdien er kjent kan man beregne PAH-konsentrasjonen i porevannet i sedimentene som er viktig for beregning av PAH-fluksen fra sediment til vann. K_d -verdier ble utledet for de ulike PAH-komponentene. Steds spesifikke K_d -verdier ble benyttet i beregningene i stede for teoretiske verdier som er foreslått i risikoveilederen. Dette fordi tidligere undersøkelser har vist at PAH ofte binder seg sterkere til sedimentene enn det de teoretiske K_d -verdiene skulle tilsi. Beregningene av PAH-fluksen fra sediment til vann i grunnområdene (< 20 m) basert på SPMDer ga generelt høyere utlekking enn beregningene basert på steds spesifikke K_d -verdier kombinert med formelverket fra risikoveilederen. I de grunne områdene er sedimentene stadig utsatt for oppvirvling som følge av båter, bølger og tidevann. Dette antas å være en hovedforklaring på hvorfor beregningene gir noe forskjellige utlekkingstall. Dette støttes av at metodene gir sammenlignbare utlekkingstall for sedimenter på dypt vann, som ikke er utsatt for oppvirvling.

Blåskjell tar i motsetning til SPMDer opp både løste PAH-forbindelser fra vannmassen og PAH bundet til partikler. Utplasserte blåskjell i fjorden akkumulerte PAH. Konsentrasjonene var imidlertid lave, tilsvarende SFTs miljøklasse I, lite forurenset. Opptaket av PAH i skjellene indikerte en lavere

konsentrasjon av PAH i vannet enn beregningene fra SPMDene tilsa. Konsentrasjonen i vannet var imidlertid høyere enn det beregningene basert på stedsspesifikke K_d -verdier kombinert med formelverket i risikoveilederen tilsa.

Kjemiske analyser av kloakk fra samme renseanleggene som SPMDer hadde vært plassert i, viste at SPMDene tar opp relativt mindre av de tyngre PAHene (eksempelvis benzo(a)pyren), enn det som faktisk var tilstede i vannprøven. Målinger med SPMDer gir således ikke mål for totaltilførselen av PAH til fjorden. Passive prøvetakere var utplassert på flere stasjoner i fjorden har vært eksponert for alle mulige PAH-kilder i området

Landbaserte kilder

Konsentrasjonen av PAH i ulike vannforekomster er beregnet basert på passive prøvetakere (SPMDer). Totalt ble det målt i 9 ferskvannsføremønstre og 9 stasjoner i overflatevannet i sjøen. Ved fire av de ni stasjonene ble det også målt like over bunnsedimentene. De fleste stasjonene lå på grunt vann, mens en stasjon ble lagt på dypt vann (84 m). De høyeste PAH-konsentrasjonene ble målt i hovedkloakken fra Mo industripark (MIP) (ca 4.5 $\mu\text{g/l}$), i sigevann fra Røssvollhei avfallsplass (3.5 $\mu\text{g/l}$), i Koksverkkkanalen (2.8 $\mu\text{g/l}$) og i Mobekken (2.8 $\mu\text{g/l}$). Konsentrasjonen av benzo(a)pyren var betydelig høyere i MIP-hovedkloakk sammenlignet med de andre målepunktene. I mange av målepunktene ble ikke benzo(a)pyren påvist.

Basert på totaltilførsel av vann i de ulike ferskvannsføremønstrene og konsentrasjonen av PAH i vannet ble total tilførsel av PAH beregnet. Vannmengden fra MIP (Mo industripark)-hovedkloakk er over 700 ganger større en sigevannsmengden fra Røssvollhei. Hovedkloakken vil derfor tilføre mer PAH til indre Ranfjorden enn deponiet på Røssvollhei. Av de landbaserte kildene peker MIP-hovedkloakk seg ut som hovedkilden til PAH med ca. 65 kgPAH/år og 1 kg benzo(a)pyren/år. Utslippet fra Røssvollhei fortynnes ytterligere i Ranelva. PAH-nivået i Ranelva lå under målbarhetsgrensen. Tilførselen fra Røssvollhei til indre Ranfjorden er derfor ikke detekterbar. Koksverkkkanalen og Mobekken mottar avrenning fra PAH-forurenset grunn/deponier. Årlige vannmengder i Koksverkkkanalen er større enn i Mobekken, og Koksverkkkanalen tilfører indre Ranfjorden mer PAH (ca. 27 kg/år) enn Mobekken (ca. 9 kg/år). Koksverkkkanalen og Mobekken er de to nest største landbaserte kildene til PAH til indre Ranfjorden. Tilførselene av benzo(a)pyren fra Mobekken og Koksverkkkanalen er imidlertid lave, hhv. 7 og 2 g/år.

Avløpsvann fra de tre kommunale renseanleggene Båsmoen, Mjølan og Moskjæran har omtrent samme PAH-konsentrasjon som overflatevannet utenfor Koksverkkkanalen og bunnvannet ved kaianleggene (0,5 $\mu\text{g/l}$). Moskjæran renseanlegg ligger noe høyere i PAH nivå (0,75 $\mu\text{g/l}$) enn de andre to renseanleggene. Med vannmengder fra 1-6 mill. m^3 vil hver av de to største renseanleggene tilføre indre Ranfjorden ca. 1-3 kg PAH/år.

Sedimentene som kilde

I grunnområdene utenfor kaianleggene (Toraneskaia, Bulkterminalen, og RIT-terminalen) var PAH konsentrasjonen i bunnvannet 4-8 ganger høyere (maks 460 ng/l) enn i overflatevannet (maks 97 ng/l), og opptil 56 ganger høyere enn i bunnvannet fra dypområdene (Stasjon RN2). Det ble ikke detektert benzo(a)pyren i overflatevannet utenfor kaiene. PAH-konsentrasjonen var høyest i bunnvannet ved Toraneskaia, etterfulgt av Bulkterminalen og RIT-kaia. Bunnvannet hadde lave konsentrasjoner av benzo(a)pyren, med maksimum 1,6 ng/l ved Toraneskaia.

Med enn oppholdstid på 3-11 dager for vannmassene i de grunne områdene (20m) tilsvarer dette en årlig tilførsel fra sedimentene på 1,5-3 kg PAH. Båttrafikk og direkte diffusjon av PAH fra hele grunnarealet bidrar med ca like mye PAH (opp til ca 1,5 kg hver). Ved kaiene utgjør skipsoppvirvling 96-99 prosent av bidraget fra sedimentene. Av det totale bidraget fra sedimentene utgjør benzo(a)pyren-fluksen 0,2 - 0,5 % (0,001-0,005 kg/B(a)P/år).

Høyest PAH-fluks fra sedimentene ble beregnet på utsiden av Anfiskåga. Dette var også området det ble påvist høyest PAH-konsentrasjon i overflatesedimentene.

Avgangsmasser fra Rana Gruber ser ut til å redusere fluksen av PAH fra sediment til vannmasser.

Kildevurdering

Målingene med SPMDer i Ranfjorden antyder at de viktigste tilførselskildene til PAH i Ranfjorden er MIP-hovedkloakk, Koksverkkkanalen og Mobekken. Mjølan renseanlegg og sedimentene utenfor kaianleggene bidrar i mindre grad med PAH. Sedimentenes betydning er størst langs kaiområdene. Rangeringen og resultatene fra de ulike beregningene av de landbaserte og marine kildene i indre del av Ranfjorden er gjengitt i tabellen under.

| Rangering | Kilde |
|-----------|---|
| 1 | Mo industripark (MIP) hovedkloakk |
| 2 | Kokskanalen |
| 3 | Mobekken |
| 4 | Mjølan |
| | Sediment i grunnområdene |
| | Moskjæran |
| 7 | Røssvollhei |
| 8 | Storforshei |
| ? | Overvann fra avløpsnett |
| ? | Atmosfærisk nedfall |
| ? | Grunnvannstransport |
| ? | Diffuse kilder <ul style="list-style-type: none"> • Oljesøl • Diffus avrenning fra land |

PAH-kildenes betydning for kostholdsrådet

Kildene som synes å ha størst betydning for kostholdsrådet i fjorden er MIP-hovedkloakk, Koksverkkkanalen og sedimentene lokalt utenfor kaianleggene. Beregningene viser at vannkvaliteten utenfor Koksverktomta, MIP-utløpet og Bulkterminalen vil kunne gi konsentrasjoner i blåskjell hvor Mattilsynet kan vurdere om kostholdsråd er nødvendig (250 µgPAH/kg v.v). Tar en i betraktning usikkerheten i beregningene av vannkonsentrasjon basert på SPMDer vil vannkvaliteten i alle overflateprøvene i verste fall kunne gi konsentrasjoner (maksimum-konsentrasjoner) som faller innenfor Mattilsynets kostholdsrådsgrense. Legger man minimumkonsentrasjonen til grunn er det bare vannkvaliteten utenfor Koksverktomta som faller innenfor kostholdsrådsgrensen. Bunnvannet og sedimenter på dypt vann (RN2) bidrar i liten grad forurensning av blåskjell. Konsentrasjonen av benzo(a)pyren i overflatevann lå under deteksjonsnivå. En konsentrasjon lik deteksjonsnivået ville gitt en konsentrasjon i blåskjell på <0,03 µg/kg våtvekt. Mattilsynets grense for kostholdsråd er 5 µg/kg våtvekt.

Vurdering av tiltak

Før det gjøres eventuelle sedimentrettede tiltak må kildene til miljøgifter på land reduseres. En prioritering av hvilke kilder som bør reduseres kan følge rangeringen av PAH-kilder i indre del av Ranfjorden (jfr. Tabellen ovenfor).

Eventuelle tiltak på sedimentene bør ikke iverksettes før effekten av tiltak på land er klarlagt. Sedimentene rundt kaiområdene har høye konsentrasjoner og størst spredning av miljøgifter. Tiltak i disse områdene vil sannsynligvis være de mest kosteffektive. Dette vil imidlertid klarlegges ytterligere i vurderingene ved bruk av modellverktøyet SEDFLEX (Saloranta, i trykk). Modellen vil vurdere risikoen sedimentene og andre kilder representerer i forhold til kostholdsråd og hvilken effekt eventuelle tiltak vil ha.

1. Innledning og miljømål

SFT har pålagt Fylkesmennene i flere kystfylker å utarbeide tiltaksplaner for forurensede fjord- og havnesedimenter. Ranfjorden er en av totalt 16 områder hvor slike planer skal utarbeides. Årsaken til den store, nasjonale innsatsen på forurensede sedimenter er at sedimentene ansees å være en gjenværende kilde til forurensning. Utslippene fra industrien er i dag redusert eller opphørt, etter store tiltak gjennom 1980 og 1990-tallet..

Mo i Rana har vært og er et område med stor og tung industri med Ranfjorden som resipient. Fjorden har derfor vært overvåket gjennom Statlig program for forurensningsovervåking gjennom 1970 til 1990-tallet. Miljøtilstanden i fjorden er vesentlig bedre i dag enn mot slutten av 70 tallet. Omfattende rehabiliteringstiltak de senere år innen industri og forurenset grunn, bl.a. Koksverktomta og Mo industripark, har redusert tilførslene av PAH til fjorden betydelig. Likevel er miljøgiftinnholdet i sedimentene fortsatt høyt i enkelte områder (tilsvarende SFTs tilsklasse III-V for PAH). Fjorden har kostholdsråd for konsum av skalldyr som sist ble vurdert i 2005 på bakgrunn av JAMP-overvåkningsdata. Kostholdsrådet omfatter indre del av Ranfjorden og er grunnet for høyt innhold av PAH i blåskjell (**Figur 1**). Konsenskvantiteter av enkelt-utslipp av PAH til fjorden kan ikke forklare de forhøyede konsentrasjonene av PAH i blåskjell i indre fjord (Helland et al 2005). Dette indikerer at det fortsatt foregår en uønsket tilførsel av PAH til fjorden. Dette er hovedmotivet for de foreliggende undersøkelsene, og danner basis for miljømålet for fjorden, som er opphevelse av kostholdsrådet på blåskjell.



Figur 1. Område med kostholdsråd i Ranfjorden (2005) (merket rødt).

2. Målsetting

Målsettingen med de foreliggende undersøkelsene har vært:

For delprosjekt 1 (SPMD-og landbaserte kilder) å:

- skalere ulike kilder til PAH i forhold til hverandre og beregne total tilførsel
- vurdere hvilke av de potensielle kildene som har størst betydning for tilførselen av PAH til fjorden
- vurdere om tilførslene enkeltvis eller totalt sett kan forklare konsentrasjonsnivået av PAH i stedeagne blåskjell
- vurdere betydningen av måle metodens usikkerhet
- anbefale eventuelle tiltak for å nå miljømålet i området.

For delprosjekt 2 (sedimentprosjektet) å:

- kvantifisere spredningen av PAH fra sedimentene i grunnområdene (< 40 meter vanddyb) i indre del av Ranfjorden
- vurdere i hvor stor grad PAH fra sedimentene bidrar til dagens kostholdsråd
- vurdere gruveavgangens betydning for utlekking av PAH fra sedimentene
- anbefale eventuelle tiltak for å nå miljømålet for området.

3. Metoder

3.1 SPMD

SPMD (*Semi Permeable Membrane Device*) er en passiv prøvetaker som benyttes til å måle konsentrasjonen av PAH (polysykliske aromatiske hydrokarboner) i vann. En SPMD består av en dobbel semipermeabel membran. Membranene er båndformet, med lengde 91 cm og bredde 2.5 cm, er laget av tolags polyetylen, og er på forhånd fylt med 1 ml syntetisk triolein. Trioleinen danner en tynn væskefilm inni membranen, noe som gir størst mulig forhold mellom overflate og volum av trioleinen. PAH-komponentenes affinitet til lipider fører til at de ekstraheres kontinuerlig fra omgivende sjøvann over membranen og inn i trioleinen. Siden PAH-molekylene må passere gjennom en membran vil SPMDene i prinsippet bare samle oppløst PAH, ikke partikkelbundet (Huckins et al. 1999).

Det ble benyttet PRC (performance reference compounds) SPMD-membraner (**Tabell 1**). PRC er tilsetning av deutererte PAH-komponenter som gjør det mulig å beregne vannkonsentrasjonen av PAH i perioden membranene står ute (jfr. Vedlegg A. beregnede vannkonsentrasjoner). Trioleinen i membranene er tilsatt deutererte PAH-forbindelser av ulik molekylstørrelse for å få et mål for opptaket av både lette og tyngre PAH-forbindelser.

Tabell 1. Tilsetninger av deutererte PAH-forbindelser til SPMD. (Kow = fordelingskoeffisienten oktanol/vann)

| | Forbindelse | Kow |
|-----|---------------|-----|
| PRC | Acenaften-d10 | 3,9 |
| PRC | Fluoren-d10 | 4,2 |
| PRC | Fenantren-d10 | 4,5 |
| PRC | Chrysen-d12 | 5,8 |

Membranen går raskest i metning av PAH-forbindelsene med lavest Kow (fordelingskoeffisient oktanol/vann). For å få et best mulig mål for alle forbindelsene sto membranene ut i 3 uker. Fordelen med bruk av SPMDer er at man får et integrert mål for PAH-konsentrasjonen i vannet over en lengre periode (så lenge membranene står ut). Kombinert med vannføring kan total mengde PAH tilført i perioden beregnes. Begrensningen med membranene er at de kun gir et mål for den løste fraksjonen.

Beregning av vannkonsentrasjon er utført i hht. Huckins (1999) og er i korthet omtalt i Vedlegg B. I følge Huckins (1999) kan en regne en usikkerhetsfaktor = 2 ved beregning av vannkonsentrasjon basert på PRC-SPMDer. Øvrig usikkerhet ved analysene er gitt i Vedlegg C.

3.2 Blåskjell

Analysen av blåskjell er ofte benyttet i kombinasjon med SPMDer for å spore utlekking til sjø fra kilder på land. I motsetning til SPMD tar blåskjell opp både løst og partikkelbundet PAH fra vannet. Blåskjell har imidlertid et selektivt opptak av partikler, mye av partiklene skilles ut igjen og skjellene bryter ned PAH i organismen. Basert på biokonsentrasjonsfaktorer (BCF) fra litteraturen kan en beregne hvilken vannkonsentrasjon som skal til for at blåskjellene oppnår den konsentrasjonen som blir målt. Disse verdiene kan sammenlignes med SPMDene, og en vil kunne få en indikasjon på om det er en betydelig partikulær fraksjon av PAH man ikke fanger opp med SPMDene.

3.3 Vannprøver

For å få et mål for den totale vannkonsentrasjonen av PAH i avløpsvann fra kommunale renseanlegg ble det samlet inn mengdeproporsjonale vannprøver fra Båsmoen sil, Mjølan sil og Moskjæran. En vannprøve gir et øyeblikksbilde av PAH-konsentrasjonen i vannet. Ved mengdeproporsjonale prøver som slås sammen til blandprøver oppnås et mer integrert mål for konsentrasjonen i perioden. Jo flere og hyppigere delprøver som inngår i totalprøven, jo bedre gjennomsnittsmål oppnås for vannkonsentrasjonen i perioden. Total vannprøve (ikke –filtrert) ble analysert for PAH.

3.4 Sedimenter

3.4.1 Overflatesedimenter og grad av forurensning

Det ble samlet prøver av overflatesedimenter i fjorden for kjemiske analyser av PAH. Konsentrasjonene sammenholdes med SFTs kriterier for vurdering av miljøkvalitet. I tillegg danner de kjemiske analysene inngangsdata til risikovurdering av sedimentene i hht. SFTs veileder for risikovurdering av forurensede sedimenter (www.sft.no).

3.4.2 Beregning av PAH-spredning fra sedimentene

For beregning av spredning av PAH fra sedimentene benyttes formelverket i SFTs risikoveileder for forurensede sedimenter (SFT 2005). Formelverket er basert på fordelingskoeffisienter for sediment/vann for ulike PAH-komponenter. Dette er koeffisienter hentet fra internasjonal litteratur. Erfaring tilsier at koeffisientene er svært konservative og overestimerer utlekkingen av PAH fra sedimenter til vann. Målinger i Kristiansand havn (Næs et al 2005) viser at det er stor forskjell i fluksen av PAH fra sedimentene basert på målte fordelingskoeffisienter (K_d -verdier) i forhold til beregninger basert på verdiene i risikoveilederen.

I SFTs veileder anbefales det å utføre stedspecifikke målinger av fordelingskoeffisientene for å få et best mulig estimat ut i fra stedlige forhold. I arbeidet med kvantifisering sedimentenes betydning som PAH-kilde i Ranfjorden benyttes derfor stedspecifikke målinger av fordelingskoeffisienter (K_d -verdier) mellom sediment og vann (jfr. kap. 3.4.3). I tillegg gjøres beregninger basert på koeffisientene i veilederen for å kunne sammenligne fluksen basert på teoretisk og målte fordelingskoeffisienter.

Risiko for spredning via biodiffusjon (F_{diff})

I tider med høy tilførsel av PAH til vannmassene har sedimentene fungert som en lagringsplass for PAH. Dersom konsentrasjonen av PAH i vannmassene reduseres f. eks som følge av reduserte utslipp fra land, kan sedimentene være en viktig kilde til ny tilførsel av PAH til vannmassene. En av hovedoppgavene i dette prosjektet har vært å kvantifisere direkte utlekking av PAH fra sedimentene i grunnområdene i indre del av Ranfjorden. Dette er gjort på to måter:

1. Teoretiske beregninger basert på formelverket og koeffisientene presentert i SFTs risikoveileder for forurenset sediment (SFT 2005).
2. Studier har vist at PAH-komponentene kan binde seg sterkere til sedimentene enn de teoretiske betraktningene skulle tilsi (Rust et al. 2004; Cornelissen og Gustafsson, 2004). Dette vil igjen påvirke fordelingskoeffisienten (K_d -verdiene) som er viktig for beregning av PAH-fluksen fra sedimentet til vann. Formelverket presentert i risikoveilederen tar ikke hensyn til effekten denne bindingsegenskapen har på fordelingskoeffisientene i sedimentene. I beregningen med stedsspesifikke fordelingskoeffisienter er de teoretiske koeffisientene fra risikoveilederen byttet ut med stedsspesifikke. De stedsspesifikke fordelingskoeffisienter (K_d -verdiene) er beregnet på bakgrunn av POM-SPE forsøkene (jfr. kap. 3.4.3).

De teoretiske fluksberegningene er gjort for å vise forskjellen mellom beregninger basert på teoretiske og stedsspesifikke fordelingskoeffisienter (K_d -verdier). I oppsummeringen benyttes kun resultatene fra de stedsspesifikke beregningene.

Det er gjort beregninger for arealene i indre Ranfjorden grunnere enn 40 m (ca. 4330000 m², Figur 2.) og 20 m (Ca. 3200000 m²), og for hver enkelt stasjon. Beregningene for hele arealet gir PAH-fluksen fra sedimentene i hele grunnområdet, mens de stasjonsspesifikke beregningene gjør det mulig å skille ut områder/stasjoner som har høyest PAH-fluks fra sediment til de overliggende vannmassene. Stasjonsspesifikke beregninger er kun foretatt med stedsspesifikke koeffisienter.

Gravende organismer som lever i sedimentene kan øke transporten av miljøgifter over sediment-vann grensesjiktet. For alle diffusjonsberegningene benyttet i denne undersøkelsen multipliseres den molekylære diffusjonsfluksen med en faktor på 10 for å kompensere for aktiviteten til gravende organismer.

Spredning av PAH fra sediment til overliggende vannmasser ved diffusjon beregnes ved at molekylærdiffusjonen ganges med en faktor for å ta hensyn til økt transport pga. bioturbasjon og den korrigeres for økt diffusjonslengde som følge av pore-geometrien. Formelen for beregning av biodiffusjon (F_{diff}) er:

$$F_{diff} = \frac{n}{\tau} \cdot a \cdot D_s \cdot \frac{C_{pv}}{\Delta x} \cdot 3,15 \cdot 10^8$$

F_{diff} = Biodiffusjon (mg/m²/år)

n = porøsitet (0,7)

τ = tortuositet (krunglingsfaktor, 3)

a = faktor som diffusjonshastigheten økes med pga. bioturbasjon (10)

D_s = molekylærdiffusjonskoeffisient (cm²/s, stoff avhengig)

C_{pv} = porevannskonsentrasjon (mg/l måles eller = C_{sed} [mg/kg]/ K_d)

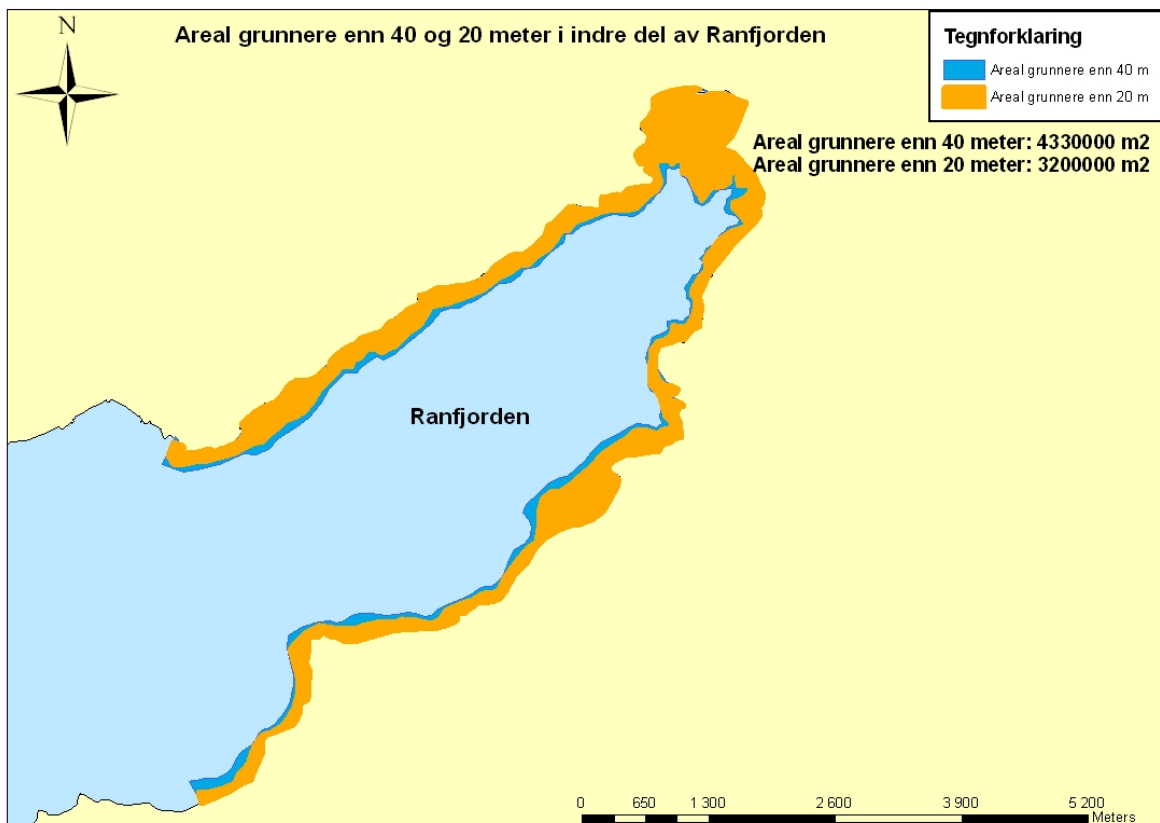
Δx = diffusjonslengde (1 cm)

I beregningene er det benyttet en diffusjonslengde på 1 cm. De fysiske og kjemiske egenskapene til de ulike PAH-komponentene benyttet ved beregningen (ikke K_d -verdier) er hentet fra risikoveilederen (www.sft.no), og The Risk Assessment Information System (http://risk.lsd.ornl.gov/cgi-bin/tox/TOX_select?select=csf).

Utekkingsberegningene basert på stedsspesifikke fordelingskoeffisienter er gjort for PAH-komponentene flouren, fenantren, antracen, fluranten, pyren, benzo(a)antracen, crycen+trifenylen, benzo(b)fluoranten, benzo(j.k)fluoranten, benzo(a)pyren, benzo(ghi)perylen, indigi(1,2,3)pyren og dibenz/a,s/a,h)antrecen. PAH-komponentene naftalen, acenaftylen og acenaften ble ikke påvist i POM-SPE forsøkene (jfr. kap. 3.4.3). Det var derfor ikke mulig å beregne stedsspesifikke fordelingskoeffisienter for disse stoffene. Vi vurderer det som lite sannsynlig at naftalen, acenaftylen og acenaften bidrar mye til den samlede PAH-fluksen fra sedimentene i og med at disse stoffene har lave konsentrasjoner i sedimentene. Naftalen, acenaftylen og acenaften er derfor holdt utenfor i fluksberegningene.

I beregningen av PAH-fluksen fra sedimentene i grunnområdene ble det benyttet gjennomsnitt og maks-konsentrasjonen av PAH (13 komponenter) og benzo(a)pyren i sedimentene fra 26 stasjoner (**Tabell 6**). De stedsspesifikke K_d -verdiene som er benyttet i beregningen er gjennomsnittsverdiene fra POM-SPE forsøkene (jfr. kap. 3.4.3).

TOC-verdiene (kun ved bruk av teoretiske K_d -verdier) benyttet i beregningene er gjennomsnittsverdien i sedimentene fra 26 stasjoner (**Figur 6**).



Figur 3. Areal grunnere enn 20 og 40 meter i indre del av Ranfjorden.

Risiko for spredning som følge av skipsoppvirvling

Spredning som følge av oppvirvling og propellerosjon fra skip ved kaianleggene Toraneskaia, Bulkterminalen, Rana Gruber (Gullsmedvika) og RIT (Rana Industriterminal) er beregnet ut fra antall skipsanløp ved de ulike kaiene pr. år og et estimat av oppvirvlet mengde sediment (400 kg per anløp). Følgende formel er benyttet til beregningene (www.sft.no):

$$F_{skip} = \frac{2 \cdot N_{skip} \cdot m_{sed} \cdot C_{sed} \cdot (f_{løst} + f_{susp})}{A_{sed}}$$

F_{skip} = spredning som følge av skipstrafikk (mg/m²/år)

N_{skip} = antall skipsanløp pr. år (havnemyndigheter)

m_{sed} = mengde oppvirvlet sediment pr. anløp (400 kg)

C_{sed} = sediment konsentrasjon (mg/kg t.v., måles)

$f_{løst}$ = fraksjon løst, den delen av sediment innholdet som kan løse seg opp etter oppvirvling (10/K_d, stoff avhengig)

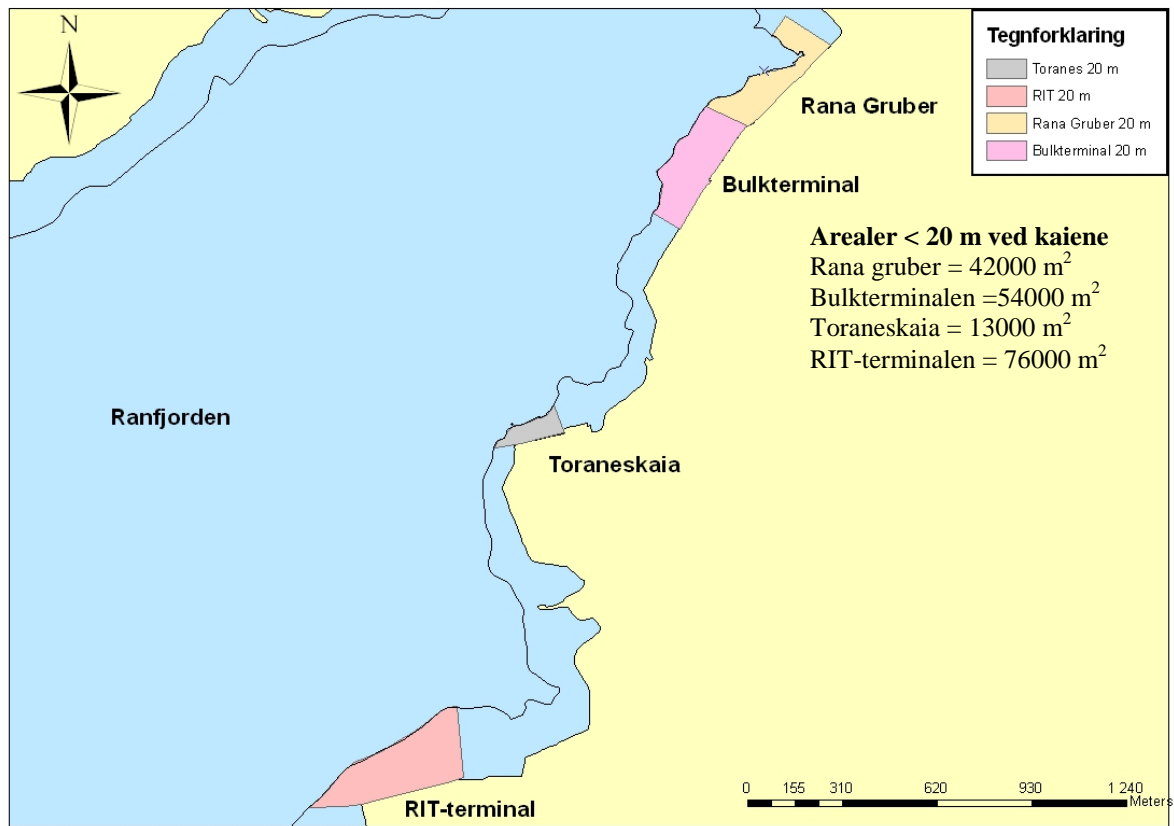
f_{susp} = fraksjon suspendert (sedimentfraksjon < 2µm, måles)

A_{sed} = områdets sedimentareal (m²)

I beregningene er det benyttet antall skipsanløp basert på tall fra 2004. (RIT = 741 båtanløp, Toraneskaia = 577 båtanløp, Bulkterminalen = 126 båtanløp og Rana Gruber = 48 båtanløp, Kilde: Havnevesenet Mo i Rana). **Figur 4** viser arealene grunnere enn 20 meter utenfor de ulike kaiene der en forventer oppvirvling av sedimenter som følge av skipsbevegelser. Det antas at området som er dypere enn 20 meter i liten grad påvirkes av båttaktivitet. **Tabell 2** gir en oversikt over verdier benyttet i spredningsberegningene ved de ulike kaianleggene. Arealet, PAH-konsentrasjon, antall båtanløp og andelen finstoff (<2 µm) benyttet i beregningene varierer for de ulike kaiområdene.

Tabell 2. Datagrunnlag for beregning av spredning som følge av skipsoppvirvling. Antall skipsanløp er basert på tall fra 2004 (Kilde: Mo i Rana Havnevesen). F_{skip} beregningene er ikke avhengig av arealet, F_{skip} betraktes som en punktkilde. Det antas en oppvirvling av 400 kg sedimenter per anløp.

| Parameter | Toraneskaia | Bulkterminalen | Rana Gruber | RIT |
|--------------------------------------|---|---|---|---|
| Antall skipsanløp | 577 | 126 | 48 | 741 |
| Mengde oppvirvlet sediment per anløp | 400 | 400 | 400 | 400 |
| PAH-konsentrasjon i sediment | SPMD st 14 (4700 µg PAH ₁₆ /kg) | MIR st. 15 (2900 µg PAH ₁₆ /kg) | MIR st. 12 (4200 µg PAH ₁₆ /kg) | SPMD st.16 (5500 µg PAH ₁₆ /kg) |
| % < 2 µm | 20 % | 40 % | 35 % | 30 % |



Figur 4. Arealer grunnere enn 20 m utenfor kaienleggene i indre del av Ranfjorden der en forventer oppvirvling av sedimenter som følge av skipsaktivitet.

Spredning via organismer

I realiteten er denne variabelen neglisjerbar når det gjelder PAH, siden fisk har en god evne til å biotransformere (omdanne) PAH-forbindelser og skille dem ut (Van der Oost et al. 2003). Transporten via fisk (F_{bio}) er derfor ikke tatt med i fluksberegningene.

Total spredning av PAH fra sedimenter til vannmasser

Bergning av total spredning av PAH fra sedimentene i grunnområdene er gjort ved å legge sammen bidragene fra biodiffusjon (F_{diff}) og skipsoppvirvling (F_{skip}). Det samlede bidraget fra de forurensete sedimentene i grunnområdene i indre del av Ranfjorden er beregnet ut fra ligningen:

$$F_{tot} = F_{diff} + F_{skip}$$

der

F_{tot} = total miljøgifttransport fra sedimentet

F_{diff} = transport som følge av biodiffusjon

F_{skip} = transport som følge av skipsoppvirvling

3.4.3 POM-SPE

For å skaffe tilveie steds spesifikke fordelingskoeffisienter (K_d -verdier) for å beregne utlekking av PAH fra sedimentene til vann er det utført POM-SPE forsøk (plastic polyoxymethylene – solid phase extraction).

Ved væske/væske-ekstraksjon bestemmes totalt innhold av PAH i sedimenter, mens POM-SPE-analysen gir den løste fraksjonen. For å kunne belyse problemstillingen med partikkeladsorpsjon ble analyser av PAH med fast-fase ekstraksjon av POM utført som følger (basert på Jonker & Koelmans 2001 med enkelte modifikasjoner, beskrevet i Cornelissen og Gustafsson, 2004):

For hver av de 3 SPMD stasjonene (St. 13. St. 14 og St. 19 jfr. kap. 4.4, pluss kontrollprøve) ble ca. 2 g sediment (vått) og ca. 1 g POM (begge veiet nøyaktig) overført til flasker og tilsatt 315 ml destillert vann (inneholdende antibakterielt middel; som beskrevet i Jonker & Koelmans 2001). I tillegg ble en flaske kun tilsatt POM og vann (blank). Deretter ble alle flaskene satt på ristebord. Etter 28 døgn (likevekt i trefase-systemet: partikler \Leftrightarrow vann \Leftrightarrow POM) ble sediment og vann helt av slik at kun POMen var igjen i flasken. Denne ble tatt ut med en pinsett og skylt forsiktig i destillert vann. Deretter ble POMen overført til et glødet begerglass før 40 ml sykloheksan og internstandard (200 ng av hver deutererte PAH komponent som benyttes på laboratoriet) ble tilsatt begerglasset. Glasset ble så satt på ultralydbad i 30 minutter, før det ble satt i ro over natten. Deretter ble glødet Na_2SO_4 tilsatt for å fjerne vann fra vaskingen. Sykloheksanekstraktet ble dekantert over i et inndampingsrør før ekstraktet ble dampet inn til 200 μl før analyse på GC-MS (gasskromatografi og massespektrometri). Deteksjonsgrensen var 2 ng/POM.

Resultatene vil gi et estimat for stedeegne fordelingskoeffisienter for likevekten sediment \Leftrightarrow vann (K_d). Dette er basert på følgende (Jonker & Koelmans 2001):

$$Q_{\text{tot}} = C_s M_s + C_w V_w + C_p M_p$$

hvor:

Q_{tot} er total mengde av en gitt PAH i systemet (μg ; tilsvarer mengden analysert i det tilsatte sedimentet).

C_s er konsentrasjonen av forbindelsen i sedimentet ($\mu\text{g}/\text{kg}$ tørrvekt).

M_s er massen av det tilsatte sedimentet (kg tørrvekt)

C_w er konsentrasjonen i vannet ($\mu\text{g}/\text{L}$; ukjent)

V_w er volumet av vann tilsatt (L)

C_p er konsentrasjonen i POMen ($\mu\text{g}/\text{kg}$; analysert)

M_p er massen av POM (kg)

Man har følgende fordelingskoeffisienter i systemet:

$$K_d = C_s / C_w$$

$$K_p = C_p / C_w$$

Man kan derfor uttrykke:

$$K_d = \frac{1}{M_s} \left(\frac{K_p Q_{\text{tot}}}{C_p} - M_p K_p - V_w \right)$$

Verdier for K_p for flere PAHer er gitt av Jonker & Koelmans (2001). Disse forfatterene påviser også at K_p er proporsjonal med stoffenes oktanol:vann-fordelingskoeffisient (K_{ow}). Denne sammenhengen er gitt ved ligningen:

$$\log K'_p = 0,72 \times \log K_{ow} + 0,39$$

Man kan da beregne K'_p for de øvrige PAHene.

I det følgende er konstanter for crysen, benzo[k]fluoranten og dibenz[a,h]antracen benyttet ved utregninger for hhv. crysen/trifenylene, benzo[j,k]fluoranten og dibenz[a,c/a,h]antracen.

Videre i denne rapporten omtales POM-SPE-utledete K_d -verdier også som ”målte” K_d -verdier.

3.5 PAH-kilder og miljømål

Miljømålet for Ranfjorden er opphevelse av kostholdsrådet på blåskjell. Rådet er forårsaket av forhøyde konsentrasjoner av PAH i skjellene. Blåskjell tar opp PAH direkte fra vannmassene over gjeller og ved partikkelfiltrering av vannmassene. Konsentrasjon av PAH i blåskjell er derfor avhengig av PAH-konsentrasjonen i vannmassene. Basert på målinger av PAH i utsatte blåskjell kan vannkonsentrasjonen i perioden anslås. Denne kan sammenholdes med konsentrasjoner beregnet fra SPMD-målingene, og fluksberegninger fra sedimentene. Beregningene vil gi en indikasjon på i hvilken grad de ulike PAH-kildene enkeltvis eller samlet bidrar til å opprettholde dagens kostholdsråd på blåskjell.

Vannkonsentrasjon beregnet fra fluksberegninger fra sedimentene er basert på estimatene av total spredning fra sedimentene fra kap. 3.4.2 og beregnet oppholdstid for vannmassene i Ranfjorden. Beregningene er etter følgende formel.

$$C_{sv} = \frac{(F_{tot} - F_{org}) \cdot A_{sed}}{V_{sjø}} \cdot t_r = \frac{F_{tot} - F_{org}}{d_{sjø}} \cdot t_r$$

der

C_{sv} = konsentrasjon i vannmassene ($\text{mg}/\text{m}^3 = \mu\text{g}/\text{l}$)
 F_{tot} = total spredning fra forurenset sediment ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{år}$)
 A_{sed} = sedimentareal i bassenget (m^2)
 $V_{sjø}$ = vannvolumet over sedimentet (m^3)
 $d_{sjø}$ = gjennomsnittlig dybde i bassenget (m)
 t_r = oppholdstid til vannet i bassenget (år)
 F_{org} = satt lik null.

I følge Kirkerud et al. (1975) varierer brakkvannstransporten (vann ned til 8m) fra $1500 \text{ m}^3/\text{s}$ til $460 \text{ m}^3/\text{s}$. Beregnet oppholdstid (t_d) for overflatevannmassene blir da fra 3 til 11 dager (0,0082 til 0,03 år).

4. Feltarbeid

4.1 SPMD

Det ble satt ut SPMDer på 19 stasjoner i Ranfjorden og i ulike utløp av ferskvann til fjorden i perioden 5-6.7.05 til 26.7.05. På 4 av stasjonene i sjøen ble det i tillegg til SPMD i overflaten, etablert en SPMD ca ½ m over bunnsedimentene. Totalt er 24 SPMDer analysert + en feltblank. SPMDen fra MIPs hovedkloakk ble ved et uhell lagt på land og eksponert for luft i ca 1 uke. SPMDen fra en tidligere innsamling i januar 2005 ble derfor analysert for sammenligning. Oversikt over stasjoner og hva som ble målt på de ulike stasjonene er gitt i **Tabell 3** og **Figur 5**.

4.2 Blåskjell

I samme periode og i samme riggoppsettet som SPMDene ble det satt ut blåskjell på 6 stasjoner i fjorden, 25 skjell på hver stasjon (jfr. **Tabell 3**). Skjellene var hentet fra en ikke-forurenset lokalitet i Oslofjorden. Siden utsettingen var tidlig sommer, da skjellene gjerne gyter, ble det derfor analysert en startprøve fra lokaliteten. Blåskjellene ble opparbeidet på NIVA, hvor bløtdelene fra 20 skjell fra hver stasjon ble homogensiert til en blandprøve per stasjon. På stasjon 17 Langneset og 18 Hydro Texaco var det hhv. 15 og 11 overlevende skjell. Totalt er 7 blåskjellprøver analysert.

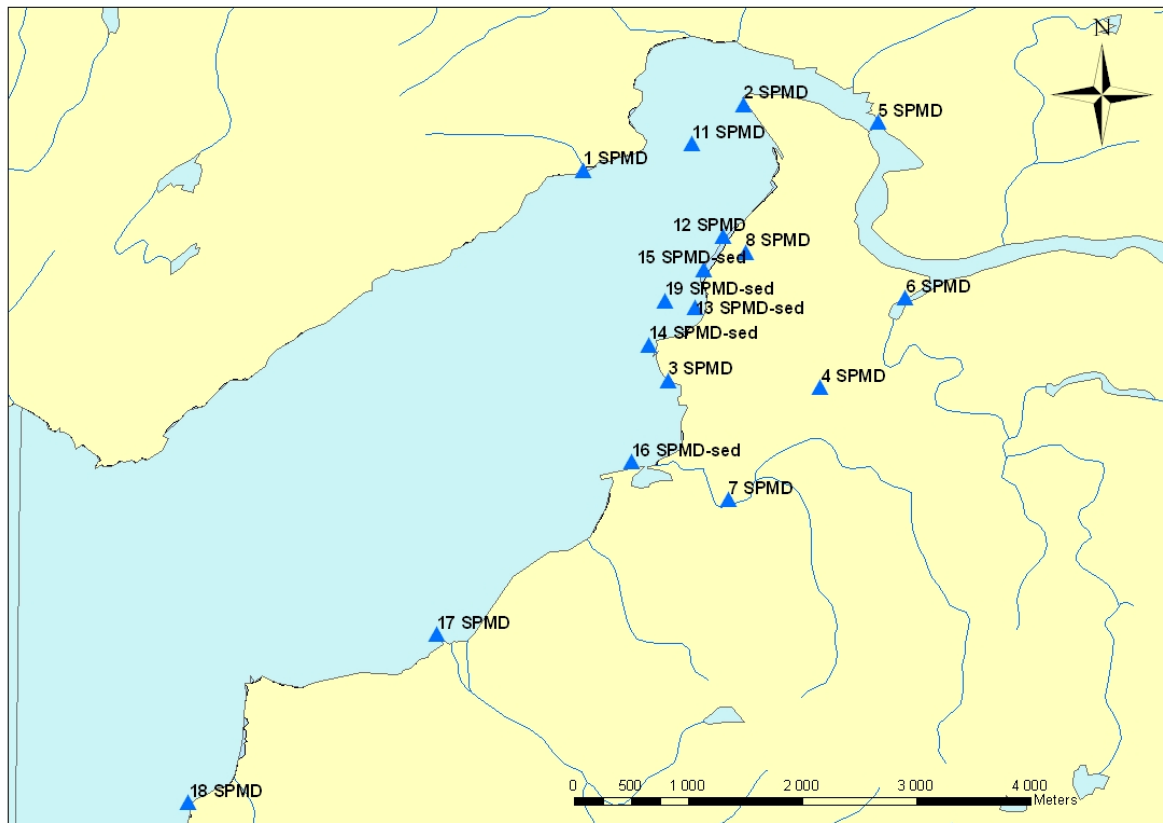
4.3 Vannprøver

I samme periode som SPMDer og blåskjell sto ute ble det tatt mengdeproporsjonale vannprøver fra de kommunale kloakkrensningeanleggene Båsmoen, Mjølan og Moskjæran. Båsmoen sil gikk tett i første del av perioden, slik at prøven herifra kun representerer en blandprøve fra noen få dager. De to øvrige prøvene består av blandprøver fra 10 prøvetakinger i perioden. Prøvene ble samlet av lokale medarbeidere, og inngår i den pågående overvåkingen av kloakken.

Alle prøver (SPMD, blåskjell og vann) er analysert ved NIVAs laboratorium. Analysene omfatter 18 PAH-komponenter. I det følgende angis ofte PAH, dette er å oppfatte som sum av de 18 komponentene. Analyseresultater er gitt i Vedlegg A. Opplysninger om kjemiske metoder er gitt i Vedlegg B.

Tabell 3. Oversikt over målestasjoner for SPMDer, blåskjell, vannprøver og sedimenter ved feltarbeid i Ranfjorden juli 2005. Sedimentprøvetaking jft. kap. 4.4.

| St. nr | St. Blå-skjell | St. Vann-prøve | St. SPMD | St. Sedi-ment | Stasjonsbeskrivelse |
|---------------------------------|----------------|----------------|-------------|---------------|---|
| 1 Båsmoen | | 1 | 1 | | I sjøen utenfor renseanlegget. Vasset ut med tørrdrakt. SPMD i overflaten. Kommunen tar blandprøve av avløpsvannet* |
| 2 Mjølan | | 1 | 1 | | Inne i renseanlegget, i renne før utløp til sjø. Kommunen tar blandprøve av avløpsvannet |
| 3 Moskjæran | | 1 | 1 | | Inne i renseanlegget, i renne før utløp til sjø. Kommunen tar blandprøve av avløpsvannet |
| 4 MIP hovedkloakk | | | 1 | | Nede i kum. Stor vannføring. Rigg festet i kjetting til plattform nede i kummen. Avtale med MIP for å komme til i kummen |
| 5 Ranaelva | | | 1 | | I Ranaelva under kraftlinje. Kjører ned til venstre etter brua (nedenfor lagerlokale) |
| 6 Tverråga | | | 1 | | Ved rundkjøring, etter brua. Vasset ut med tørrdrakt, ca 2m dyp |
| 7 Mobekken | | | 1 | | Rett før kulvert, 1m dyp. Like ved veikryss. Elva på nedsiden av veien og bedrifter på oversiden. Bløtt dytt i elva, oljefilm |
| 8 Koksverkkanalen | | | 1 | | P1 overvåkingstasjon i kanalen, 2m dyp. Vasset uti med drakt |
| 9 Storforshei | | | 1 | | Inne i renseanlegget |
| 10 Røssvollhei | | | 1 | | Inne i slamavskiller, før avløpt til Ranelva. Helgelandsavfallsfordeling |
| 11 Bobleanlegg munning Ranaelva | 1 | | 1 | | I sjø, i overflate, 13 m dyp |
| 12 Koksverktoma | 1 | | 1 | | I sjø, i overflate, 10m dyp |
| 13 MIP kloakkutløp | | | 2 | 1 | I sjø, i overflate og ved bunn, 20m dyp |
| 14 Toraneskaia | 1 | | 2 | 1 | I sjø, i overflate og ved bunn, 14m dyp |
| 15 Bulkerterminalen - MIP | 1 | | 2 | 1 | I sjø, i overflate og ved bunn, 5m dyp. Midt mellom Bulkterminalen (Koksverkkaia) og MIP utløp. |
| 16 RIT-kaia | | | 2 | 1 | I sjø, i overflate og ved bunn, 8m dyp, i kanten av mudret område. Festet til bøye. (Rana Industri Park) |
| 17 Langneset | 1 | | 1 | | I sjø, i overflate, 15 m dyp, like innenfor Essos gamle kaianlegg (ventekai i dag) |
| 18 Haukeset | 1 | | 1 | | I sjø, i overflate, 12m dyp, utenfor Hydro Texacos tankanlegg |
| 19 RN2 | | | 1 (bunn) | 1 | I sjø, ved bunn 84 m dyp (ikke tau til land) |



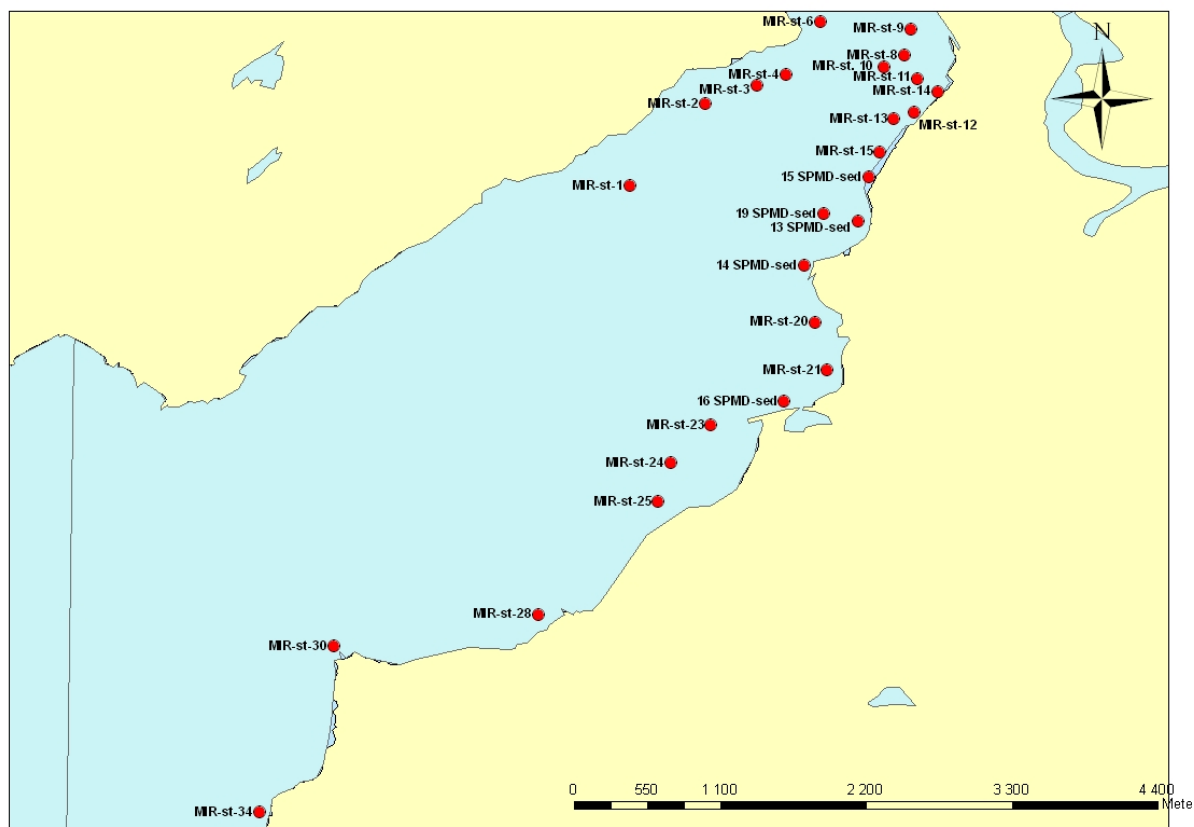
Figur 5. Oversikt over SPMD stasjoner i Ranfjorden og i omkringliggende område i juni-juli 2005. SPMD-sed indikerer hvilke stasjoner det ble satt ut SPMDer ved bunnen like over sedimentoverflaten og hvor det også ble tatt prøver av bunnsedimentene (jfr. kap. 4.4). Stasjon 9 Storforshei og stasjon 10 Røssvollhei er ikke vist, da de faller utenfor kartutsnittet.

4.4 Sedimenter

Overflateprøver (0-2 cm) av sedimenter fra 5 av SPMD-stasjonene ble samlet inn samtidig med utsetting av SPMDer den 6/7-2005 (jfr. kap. 4.1). Dette var stasjonene hvor SPMDer var plassert like over bunnen i tillegg til i overflaten (**Tabell 3**). Ved innhenting av SPMDer og blåskjell 27/7-2005 ble det tatt overflateprøver fra ytterligere 32 stasjoner i indre del av Ranfjorden. Prøvetakingen ble utført med håndholdt van Veen grabb fra slepebåt tilhørende Mo i Rana havnevesen. Det var planlagt å samle inn overflatesediment fra 35 stasjoner (**Figur 6**). Ved 3 stasjoner var imidlertid sedimentene for harde til at det lyktes å få tatt prøver (MIR st. 7, MIR, st. 9 MIR st. 27).

Sedimentprøver fra 23 av de totalt 32 stasjonene ble valgt ut for analyse av PAH₁₆, kornfordeling (>/< 63 µm), total organisk karbon (TOC) og tørrstoff. I tillegg ble overflatesedimentene fra de 5 SPMD-stasjonene analysert for de samme parametrene (**Tabell 4**). Sedimentprøvene fra disse stasjonene ble også benyttet til å beregne stedsspesifikke fordelingskoeffisienter (K_d-verdier) ved hjelp av POM-SPE forsøk (Vedlegg A.).

Oversikt over innsamlede og analyserte sedimentprøver, samt en kort beskrivelse av de ulike prøvene er gitt i **Tabell 4**. Oversikt over kjemiske analyser benyttet i undersøkelsen er vist i Vedlegg A.



Figur 6. Oversikt over stasjoner for innsamling av overflateprøver (0-2 cm) av sedimenter fra indre del av Ranfjorden juli 2005.

Tabell 4. Oversikt og beskrivelse av stasjoner for innsamling av sedimentprøver i indre del av Ranfjorden juli 2005.

| Stasjon | Nord | Øst | Analysert | Dyp | Beskrivelse |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----|--|
| MIR-st-1 | 66°19.292 | 14°05.588 | Ja | 59 | Homogen gråbrun siltig leire |
| MIR-st-2 | 66°19.630 | 14°06.330 | Ja | 50 | Homogen gråbrun siltig leire |
| MIR-st-3 | 66°19.706 | 14°06.856 | Ja | 60 | Homogen gråbrun siltig leire |
| MIR-st-4 | 66°19.750 | 14°07.141 | Ja | 45 | Homogen gråbrun siltig leire |
| MIR-st-5 | | | Ja | | Ingen prøve |
| MIR-st-6 | 66°19°967 | 14°07.481 | Ja | 40 | Homogen sand, kvist |
| MIR-st-7 | | | Ja | | Ingen prøve |
| MIR-st-8 | 66°19.837 | 14°08.337 | Ja | 45 | Mørkegrå silt |
| MIR-st-9 | 66°19.944 | 14°08.395 | Ja | 32 | Mørkegrå silt. Meget kompakt sediment |
| MIR-st-10 | 66°19.789 | 14°08.137 | Ja | 82 | Grå homogen silt |
| MIR-st-11 | 66°19.743 | 14°08.473 | Ja | 16 | |
| MIR-st-12 | 66°19.608 | 14°08.440 | Ja | 16 | Utløp Rana Gruber. Mørkegrå silt. Meget kompakt sediment |
| MIR-st-13 | 66°19.579 | 14°08.238 | Ja | 17 | Løs mørkegrå mudder |
| MIR-st-14 | 66°19.693 | 14°08.676 | Ja | 14 | Overløp Rana Gruber, Mørke grå glinsende silt/sand. Stor egenvekt |
| MIR-st-15 | 66°19.444 | 14°08.103 | Ja | 12 | Mørke grå siltig mudder med mye organiske fiber. Nær kloakkutslipp |
| MIR-st-16 | 66°19.319 | 14°07.835 | Nei | 20 | Løs mørkegrå siltig mudder |
| MIR-st-17 | 66°19.297 | 14°07.947 | Nei | 6 | Løs brun siltig mudder |
| MIR-st-18 | 66°19.124 | 14°07.801 | Nei | 30 | Mørkebrun løs mudder |
| MIR-st-19 | 66°18.975 | 14°07.316 | Nei | 25 | Mørkebrun siltig sand |
| MIR-st-20 | 22°18.751 | 14°07.469 | Ja | 6 | Grå siltig sand |
| MIR-st-21 | 66°18.558 | 14°07.604 | Ja | 20 | Gråbrun sand |
| MIR-st-22 | 66°18.490 | 14°06.899 | Nei | 35 | Gråbrun silt |
| MIR-st-23 | 66°18.327 | 14°06.439 | Ja | 30 | Gråbrun silt |
| MIR-st-24 | 66°18.173 | 14°06.037 | Ja | 17 | Gråbrun silt med skjellfragmenter |
| MIR-st-25 | 66°18.016 | 14°05.916 | Ja | 10 | Gråbrun silt med skjellfragmenter |
| MIR-st-26 | 66°17.779 | 14°05.456 | Nei | 25 | Gråbrun homogen løs sandig silt |
| MIR-st-27 | | | Nei | | Ingen prøve |
| MIR-st-28 | 66°17.551 | 14°04.722 | Ja | 18 | Gråbrun homogen sandig silt |
| MIR-st-29 | 66°17.487 | 14°03.868 | Nei | 35 | Gråbrun homogen løs silt |
| MIR-st-30 | 66°17.410 | 14°02.668 | Ja | 20 | Olivengrønn siltig sand med noe skjellfragmenter |
| MIR-st-31 | 66°17.310 | 14°02.444 | Nei | 21 | Olivengrønn siltig sand med noe skjellfragmenter |
| MIR-st-32 | 66°17.028 | 14°02.454 | Nei | 40 | Løs gråbrun homogen silt |
| MIR-st-33 | 66°16.874 | 14°02.246 | Nei | 27 | Løs gråbrun sandig silt med skjellfragmenter |
| MIR-st-34 | 66°16.733 | 14°01.942 | Ja | 18 | Gråbrun sandig silt med skjellfragmenter |
| MIR-st-35 | 66°16.632 | 14°02.109 | Nei | 23 | Gråbrun sandig silt med skjellfragmenter |

5. Kildekartlegging

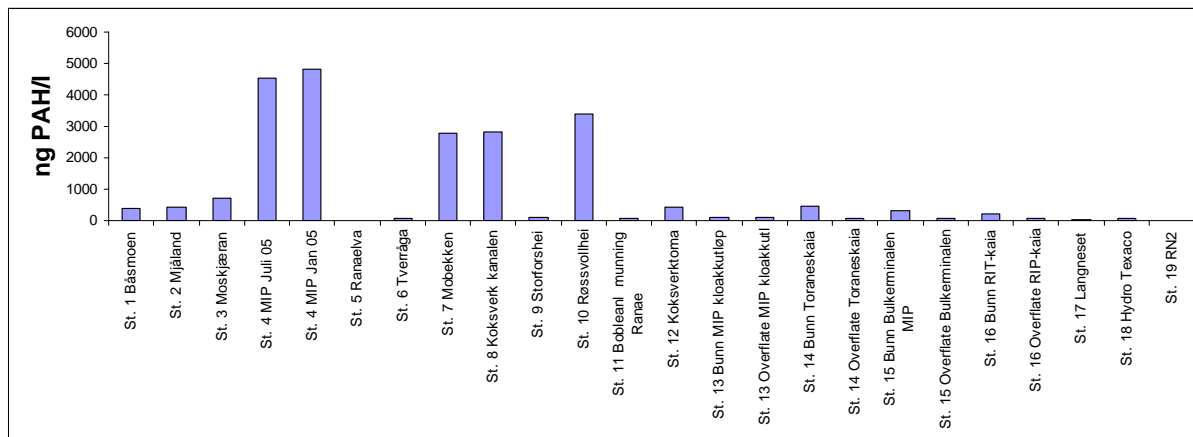
5.1 Landbaserte kilder

5.1.1 PAH i ulike vannforekomster

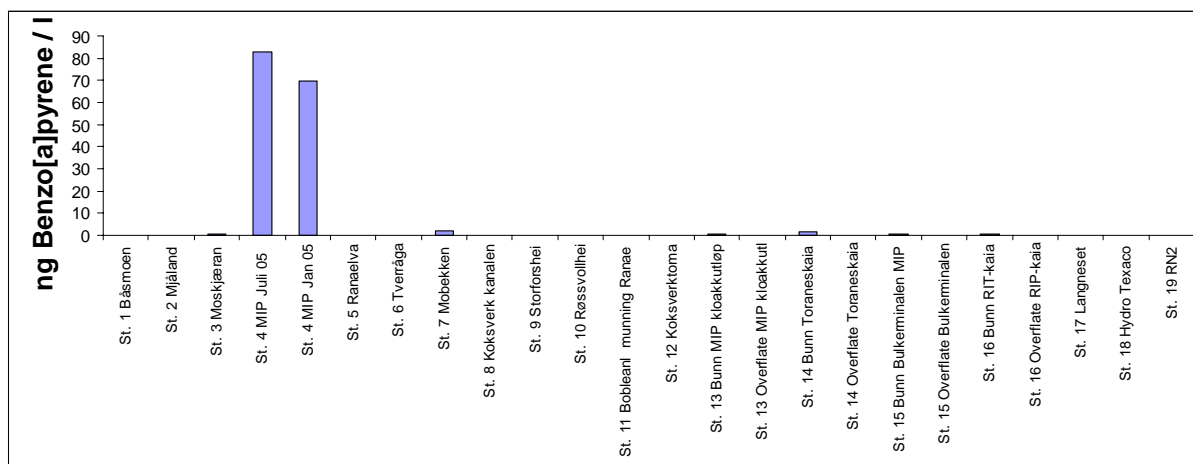
Mengden PAH i vann er målt ved to forskjellige metoder, en ved bruk av SPMD og en ved kjemisk analyse av totale vannprøver. Analyse av vannprøver omfattet kun tre prøver fra kommunale avløp.

Analysene av PAH i SPMDer viste at MIP-hovedkloakk, Mobekken, Koksverkkanaalen og sigevann fra Røssvollhei hadde høyere konsentrasjoner enn de øvrige vannforekomstene. De høyeste konsentrasjonene lå fra 2800 ng PAH / l til 5000 ng PAH / l (**Figur 7**). For MIP-hovedkloakk er det utført analyser på to SPMDer fordi den fra juli 2005 var lufteksponert uønsket lenge før den ble analysert (jfr. kap.4.1). Resultatene viser imidlertid sammenlignbare konsentrasjoner fra januar og juli 2005. Vannprøvene fra de kommunale avløpene Båsmoen, Mjølan og Moskjæran hadde omtrent samme konsentrasjoner som sjøvannet i overflaten utenfor Koksverktomta og som bunnvannet utenfor Toraneskaia, Bulkterminalen og RIT-kaia. Konsentrasjonene i disse prøvene varierte fra 200 til 700 ng PAH / l vann. I Ranelva lå konsentrasjonene av PAH under deteksjonsnivå.

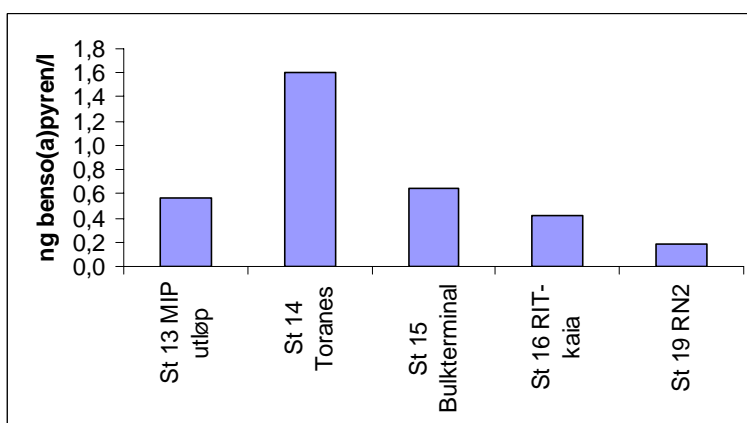
Den beregnede konsentrasjonen av benzo(a)pyren var også lav, under deteksjonsnivå på 0,01 ng/l, i de fleste vannforekomstene. Unntaket var MIP-hovedkloakk med ca 80 ng/L og i Mobekken med ca 2 ng/l (**Figur 8**). I Koksverkkanaalen var også konsentrasjonen av benzo(a)pyren lavere, 0,2 ng/l. I sjøen ble det registrert benzo(a)pyren i bunnvannet, men også her i lave konsentrasjoner. Høyeste konsentrasjon ble registrert utenfor Toranes, med 1,6 ng/l (**Tabell 8**).



Figur 7. Konsentrasjoner av PAH i vann, beregnet fra eksponerte SPMDer.



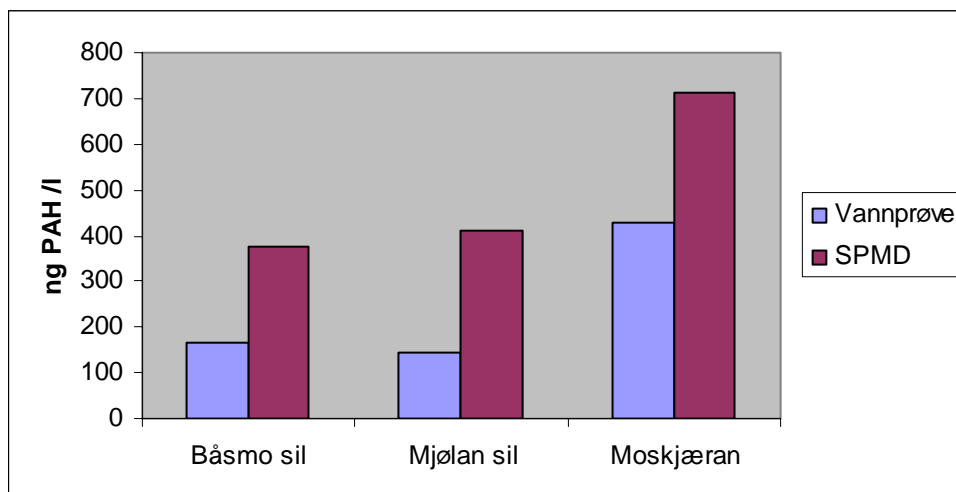
Figur 8. Konsentrasjoner av benzo(a)pyren i vann, beregnet fra eksponerte SPMDer.



Figur 9. Konsentrasjoner av benzo(a)pyren i bunnvannet på utvalgte stasjoner i Ranfjorden juli 2005, beregnet fra eksponerte SPMDer.

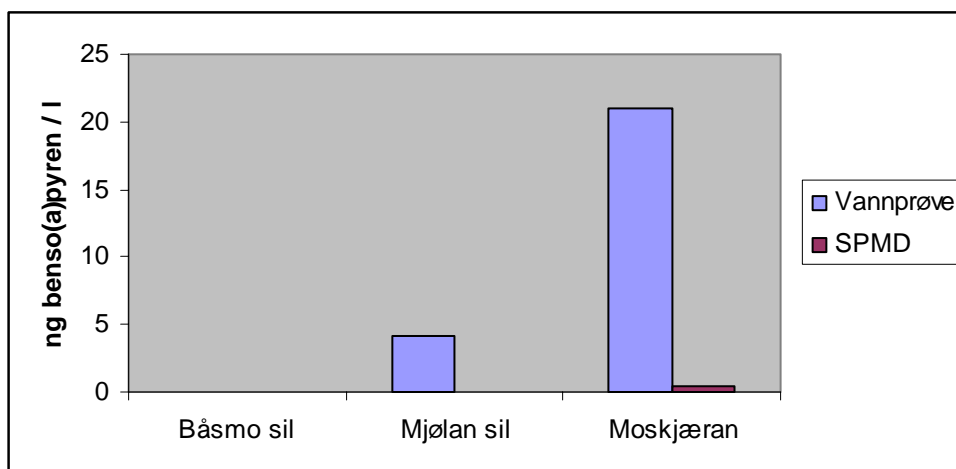
Ved sammenligning av konsentrasjonene i de tre kommunale avløpene viste Moskjæran høyere konsentrasjon enn Båsmoen og Mjølånd. Sammenligner en videre konsentrasjonene i avløpsvannet med konsentrasjonene beregnet fra SPMDene ser en det samme mønsteret, med høyest konsentrasjon i vann fra Moskjæran, men SPMDene gir en gjennomgående høyere vannkonsentrasjon (**Figur 10**).

En ville forvente en høyere konsentrasjon i avløpsvannet enn i SPMDene, fordi avløpsvannet gir et mål for både partikulært bundet PAH og PAH i løsning. Prøvene av avløpsvann gir imidlertid et mer usikkert gjennomsnittsmål for PAH-konsentrasjonen i perioden enn SPMD-målingene. Avløpsprøvene består av prøver fra korte tidsrom, mens SPMDene samler kontinuerlig i måleperioden. I tillegg var SPMDen fra Båsmoen ikke direkte eksponert for avløpsvannet. Det var for liten tilførsel av vann fra Båsmoen til at det lot seg gjøre å etablere en SPMD direkte i avløpsvannet. SPMDen ble isteden plassert i sjøen utenfor utløpet (SPMD stasjon 1, **Figur 5**). Dette kan være noen av forklaringene på forskjellene i konsentrasjon mellom vannanalysene og SPMD-analysene. Tar en i betraktning usikkerheten (en faktor 2) knyttet til beregningene basert på eksponerte SPMDer er det imidlertid ingen forskjeller mellom PAH-konsentrasjonen i vannprøvene og konsentrasjonene beregnet fra de eksponerte SPMDene.



Figur 10. PAH i avløpsvann beregnet fra kjemisk analyse av total vannprøve og fra eksponert SPMD.

I motsetning til sumPAH₁₈ var konsentrasjonen av benzo(a)pyren i total-avløpsvannprøve mye høyere enn konsentrasjonen som ble beregnet basert på eksponerte SPMDer (**Figur 11**). Det ble ikke detektert benzo(a)pyren i avløpsvannet fra Båsmoen. Det ble kun påvist benzo(a)pyren i SPMDen som var eksponert for avløpsvannet fra Moskjæran, men konsentrasjonen var mange ganger lavere. Dette kan tyde på at det meste av benzo(a)pyren er bundet til partikler som ikke tas opp i SPMDene. Det betyr også at beregningene basert på SPMDer ikke overestimerer tilførslene av benzo(a)pyren.

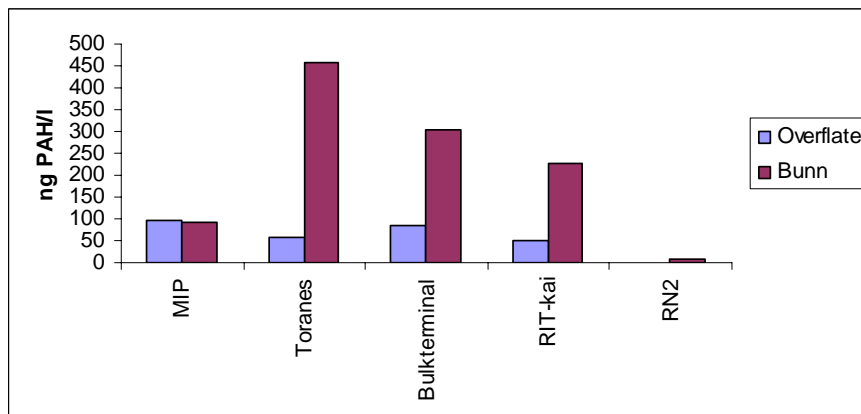


Figur 11. Benzo(a)pyren i avløpsvann beregnet fra kjemisk analyse av total vannprøve og fra eksponert SPMD.

Det ble utført flest målinger i overflatevannet i sjøen, men i tillegg ble det målt i bunnvannet like over sedimentene. Målinger i bunnvannet ble gjort utenfor utslippet fra MIP-hovedkloakk, Toraneskaia, Bulkterminalen og RIT-kaia. Konsentrasjonen av PAH i bunnvannet var høyere enn i overflatevannet i alle områdene med unntak av ved MIP-utløpet (

Figur 12). Den høyeste PAH konsentrasjonen ble målt i bunnvannet utenfor Toraneskaia, tilsvarende 450 ng/l sjøvann. Konsentrasjonen av PAH i bunnvannet på stasjon RN2 (85 m dyp) var betydelig lavere, tilsvarende 8 ng PAH / l sjøvann. Med en så mye lavere konsentrasjon i bunnvannet på RN2 ville en forvente en betydelig lavere PAH-konsentrasjon i sedimentene på denne stasjonen, hvis en antar at sedimentene er kilden til PAH. Forskjeller i konsentrasjonen av PAH i bunn sedimentene på

RN2 og utenfor Toraneskaia var imidlertid betydelig mindre (hhv. 3000 og 4700 µg PAH / kg tørt sediment, jfr. kap.5.2.1). En nærliggende forklaring til de høye konsentrasjonene i grunnområdene kan være at sedimentene er utsatt for oppvirvling med frigivelse av porevann med en høyere konsentrasjon av PAH enn overliggende vannmasser.



Figur 12. Beregnet konsentrasjonen av PAH i sjøvann basert på eksponerte SPMDer

5.1.2 Tilførsler av PAH fra ulike landbaserte kilder

Basert på beregnede vannkonsentrasjoner av PAH og total tilførsel av vann i måleperioden er totaltilførselen av PAH beregnet (Tabell 5). Informasjon om vanntilførsler er gitt av hhv. MIP (hovedkloakken), KIAS (Koksverkkkanalen), Rana Kommune (Renseanleggene) og Røssvollhei (Helgelandsavfallsfordeling). For Tverråga har det ikke lyktes å få tak i presise tall for perioden. Tallet oppgitt i Tabell 5 er basert på middelvannføringen ved utløpet av Tverråga i Ranaelva over flere år (6.8 m³/s), beregnet fra NVEs avrenningskart. Avrenningen er basert på det naturlige nedbørfeltet, dvs. uregulert, mens vassdraget i realiteten er regulert. Vannføringen gjennom året kan variere med flere hundre prosent. Middeltallet kan derfor være lite representativt for perioden. Det er nærliggende å anta at tallet skal være lavere siden måleperioden var sommermåneden juli. Basert på middelvannføringen blir tilførselen av PAH fra Tverråga beregnet til 1 kg PAH i perioden. Dette er såpass lavt at ved innblanding i Ranaelva er det ikke detekterbart.

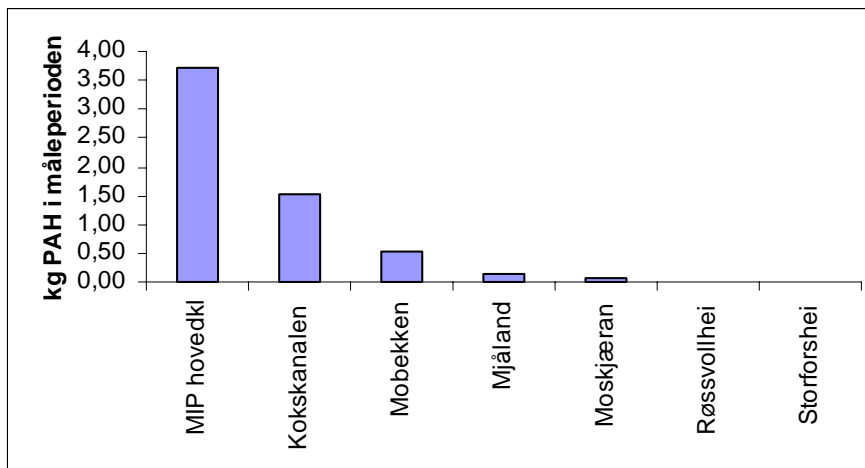
Tabell 5. Beregnet tilførsel av PAH i ulike vannforekomster i måleperioden (21 dager i juli 2005). Tallet for Tverråga er svært usikkert.

| | L vann i perioden | Konsentrasjon (ng/l) | kg i perioden (21 dager) | kg/år |
|----------------|-------------------|----------------------|--------------------------|-------|
| 1 Båsmoen | ? | 374 | ? | ? |
| 2 Mjølan | 370000000 | 412 | 0,15 | 3 |
| 3 Moskjæran | 84320000 | 714 | 0,06 | 1 |
| 4 MIP hovedkl | 821520000 | 4521 | 3,7 | 65 |
| 6 Tverråga* | 12337920000 | 79 | 1,0 | 17 |
| 7 Møbekken | 191520000 | 2784 | 0,5 | 9 |
| 8 Kokskanalen | 544320000 | 2817 | 1,5 | 27 |
| 9 Storforshei | 17717000 | 114 | 0,002 | 0,04 |
| 10 Røssvollhei | 1100000 | 3383 | 0,004 | 0,06 |

*Usikkert anslag av tilførsel av vann i perioden, basert på middelvannføring ved utløpet til Ranaelva.

Tilførslene fra Ranaelva er ikke beregnet, da konsentrasjonene av PAH i vannet ikke var målbar.

Beregningene viste at MIP-hovedkloakk tilførte ca 3,5 kg PAH til Ranfjorden i de tre ukene i juli 2005. I samme periode var transporten av PAH til fjorden fra Koksverkkkanalen 1,5 kg og fra Mobekken 0,5 kg. Fra Mjølan, Moskjæran, Røssvollhei og Storforshei lå tilførselene fra 2 til 150 g PAH. Selv om konsentrasjonen av PAH var relativt høy i sigevannet fra Røssvollhei blir totaltransporten lav fordi vanntransporten er lav. Likedan blir tilførselene fra MIP-hovedkloakk stor fordi det blir en relativt høy konsentrasjon som multipliseres med en høy vanntransport.



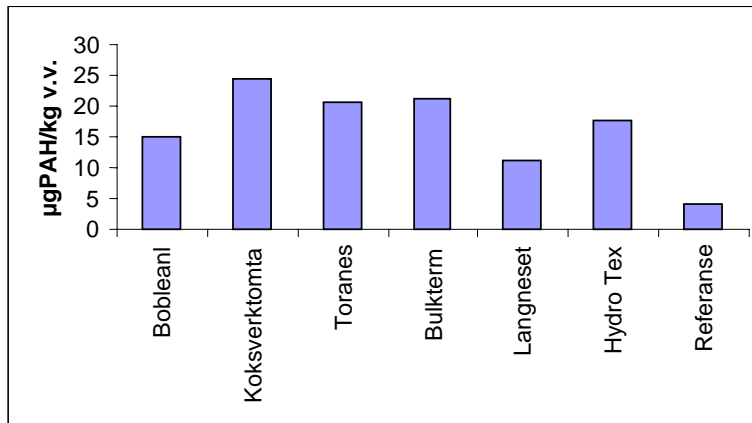
Figur 13. Total tilførsel av PAH til fjorden 3 uker i juli 2005. Beregninger basert på eksponerte SPMDer og vanntransport.

Benzo(a)pyren ble bare påvist i små mengder med unntak av i MIP-hovedkloakk og Mobekken. Beregnet tilførsel i perioden var hhv. 68 g og 0,4 g. Konsentrasjonen i Koksverkkkanalen var mye lavere og beregnet tilførsel i perioden var 0,1 g.

5.1.3 PAH i blåskjell

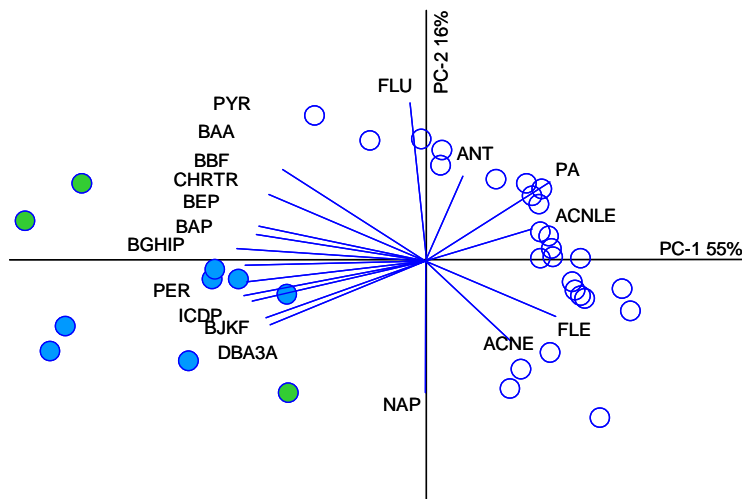
Det ble plassert ut blåskjell i fjorden på de samme riggene som SPMDene var plassert, og skjellene sto ute like lenge. Skjellene var fra Oslofjorden og hadde en utgangskonsentrasjon av PAH før utsetting på 4,2 µg / kg våtvekt. I løpet av perioden skjellene sto ute i fjorden akkumulerte de PAH (**Figur 14**). Akkumuleringen var imidlertid ikke større enn at skjellene fortsatt tilsvarte SFTs klasse I, lite til ubetydelig forurensset på alle stasjoner. Stasjonen utenfor Langneset viste noe lavere konsentrasjon enn de øvrige stasjonene.

Etter 3 uker i fjorden kan vi anta at blåskjellene har nådd likevekt med PAH i sjøvannet. Regner vi en biokonsentrasjonsfaktor $\log BCF$ på ca 3,1 til 3,6 (Næs et al 1995) viser dette at blåskjellene har akkumulert PAH fra en vannmasse med en PAH-konsentrasjon fra 3 – 8 ng / l sjøvann. Dette er ca 10 ganger lavere konsentrasjon enn det som er registrert i SPMDene i overflatevannet i fjorden, men tilsvarer den konsentrasjonen som er beregnet i bunnvannet på RN2 på 85 m dyp i Ranfjorden.



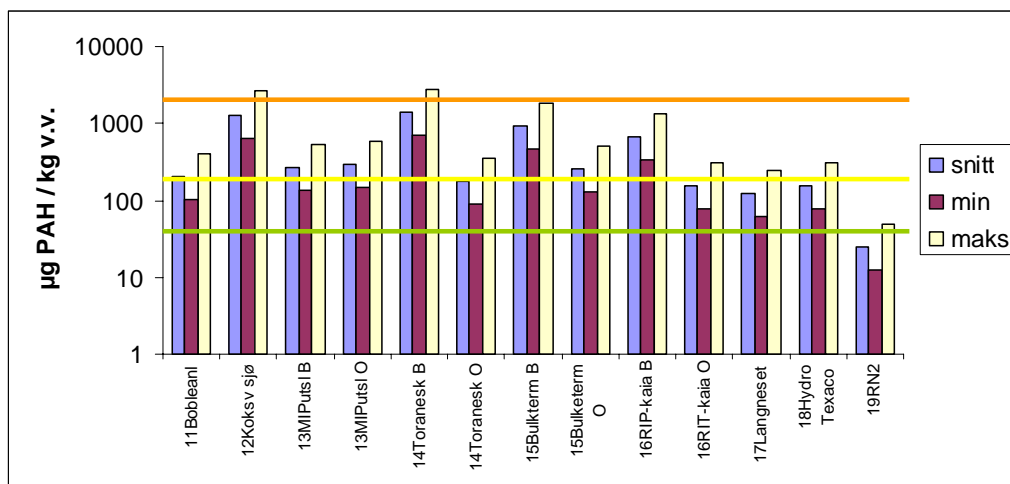
Figur 14. PAH i blåskjell, skjellene var utplassert i Ranfjorden 3 uker i juli 2005.

For å undersøke om det var forskjeller i komponentsammensetning i PAH i blåskjell og SPMD ble det utført en multivariat prinsipl komponentanalyse (PCA). Forenklet kan en si at analysen sammenligner alle prøver og orienterer prøver og variabler etter likhet i et aksesystem. Akse 1 (PC-1) indikerer den mest fremtredende trenden, mens akse 2 (PC-2), akse 3 osv. representerer uavhengige sekundære og tertiære trender med avtagende viktighet. I analysen benyttes den relative fordelingen av de ulike PAH-komponentene. For komponenter som ikke ble påvist ble deteksjonsnivået benyttet. Relativ fordeling benyttes for at ikke konsentrasjonsforskjellene skal bli den overstyrende faktoren i sammenligningen. Analysen viste at PAH-sammensetningen i blåskjell skiller seg fra PAH-sammensetningen i vann basert på målingene med SPMDer. Blåskjellene hadde en mer lik sammensetning som vannprøvene fra kloakkrensningseanleggene. PAH-sammensetningen i SPMDene er preget av de lettere PAHene, naphthalen, acenaphylen, acenaphthen, fluoren, phenanthren, anthracen og fluoranthren, til forskjell fra blåskjell og avløpsvann. Forskjellene skyldes sannsynligvis at SPMDene tar opp kun løste PAH-forbindelser. En del av PAH-forbindelsene, helst de tyngre, binder seg til partikler som kan spises av blåskjell.



Figur 15. Prinsipl komponent-analyse (PCA) av relativ PAH-komponentsammensetningen i prøver av blåskjell (blå fylte sirkler), avløpsvann (grønne fylte sirkler) og SPMDer (beregnet vannkonsentrasjon, åpne sirkler). Forkortelsene for PAH-forbindelsene er gitt i Vedlegg A.

Vi kan beregne potensiell akkumulering av PAH i blåskjell basert på beregnet konsentrasjon av PAH i sjøvannet fra eksponerte SPMDer. Vi benytter da en $\log BCF = 3$. Forutsatt en variasjonsfaktor på 2 for konsentrasjonen i sjøvannet kan alle skjell eksponert for slikt vann oppkonsentrere PAH tilsvarende SFTs klasse III, markert forurensset (**Figur 16**). Skjell utenfor Koksverktomta og ved Toraneskaia (bunnvannet) kan oppnå en konsentrasjon tilsvarende klasse IV, sterkt forurensset. Bunnvannet i de dypere delene av fjorden (RN2) bidrar ikke til forurensning av blåskjellene.



Figur 16. Beregnet potensiell konsentrasjon av PAH i blåskjell basert på beregnet sjøvannskonsentrasjon av PAH fra eksponerte SPMDer. O = overflatevann, B = bunnvann.

5.2 Sedimentene som kilde

5.2.1 Sedimentkartlegging og PAH-konsentrasjonen i overflatesediment

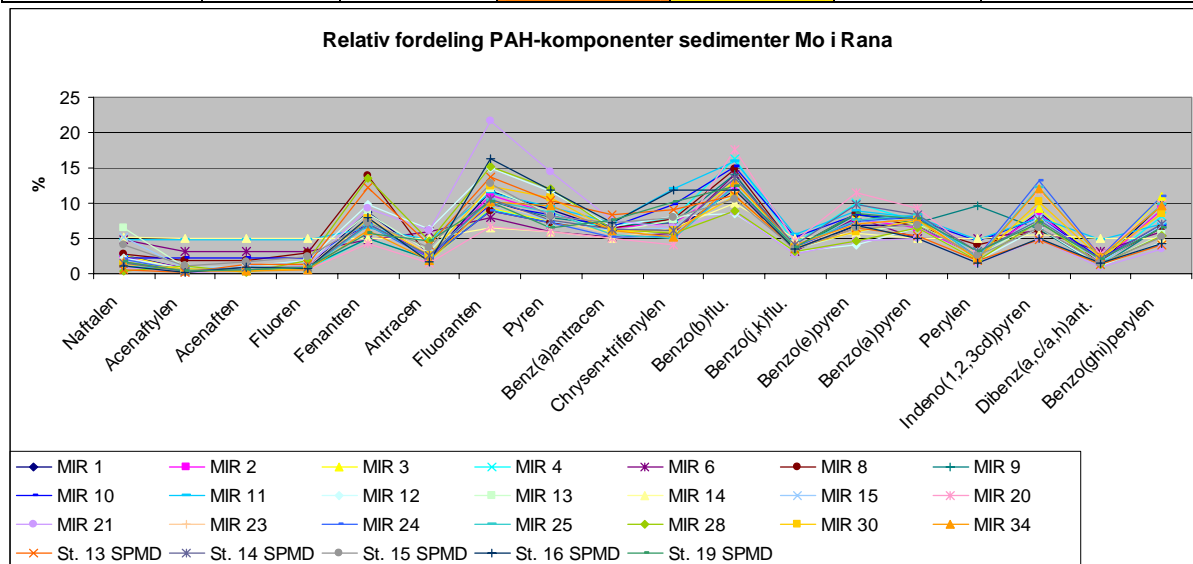
Overflatesedimentene utenfor utløpet til Rana Gruber hadde meget høyt innhold av silt og leire (>90 %). Innholdet an finstoff (< 63 µm) var også høyt på nordsiden av fjorden. Langs sørsiden av fjorden varierte kornfordelingen mye (44-90 % < 63 µm,). En prøve skilte seg tydelig fra de andre ved at den hadde en meget høy andel partikler grovere enn 63 µm (MIR st.-9). Denne ligger midt i elveutløpet og er derfor sterkt påvirket av strøm og partikler som kommer med Ranaelva. Overflatesedimentene i grunnområdene hadde generelt et lavt innhold av total organisk karbon (1–13 µg/mg TS, **Tabell 6**).

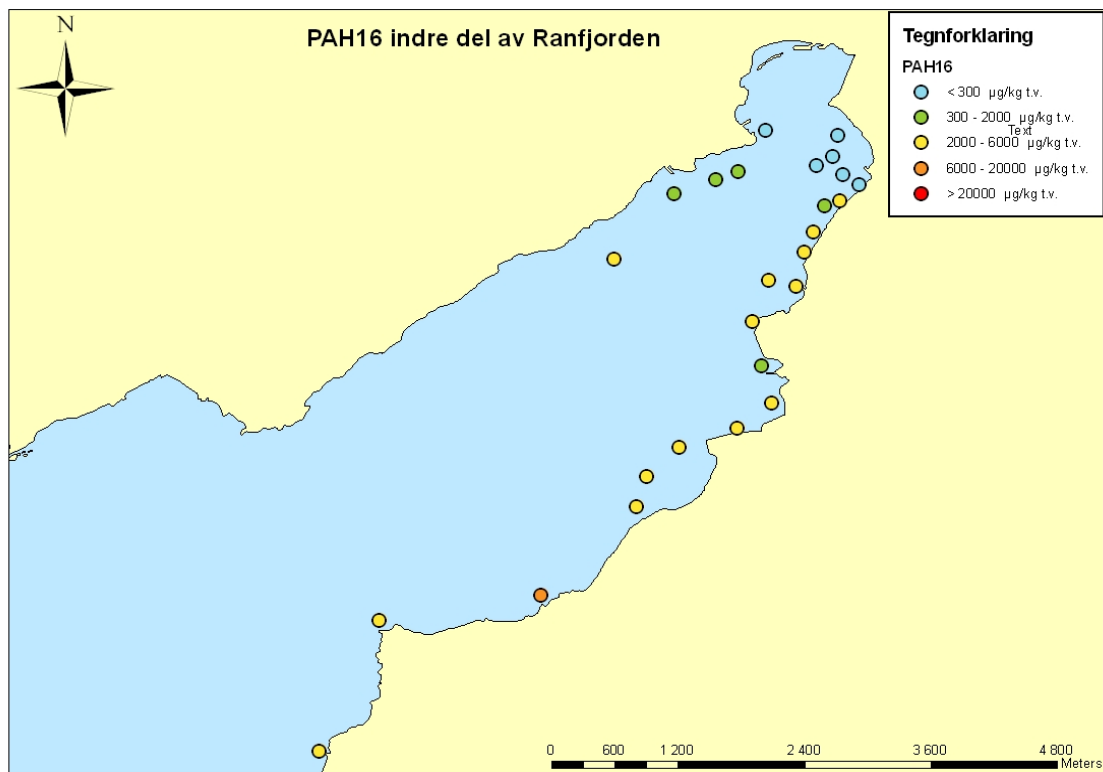
De analyserte sedimentprøvene viste at overflatesedimentene generelt var markert forurensset av sumPAH₁₆ (**Figur 18**) og sterkt forurensset av benzo(a)pyren (**Figur 19**). Innerst i fjorden der sedimentene er sterkt påvirket av sedimenttilførsel fra Rana Gruber og Ranaelva var sedimentene moderat til lite forurensset. Overflatesedimentene utenfor Andfiskåga (Stasjon MIR-28) var sterkt forurensset av PAH₁₆ og meget sterkt forurensset av benzo(a)pyren (**Figur 18**). Det er ingen kjente PAH kilder ved Andfiskåga, men det kan ikke utelukkes at det finnes kilder her som en ikke vet om.

PAH₁₆-komponentsammensetning viser at det er liten forskjell i PAH-profilen mellom de ulike stasjonene. **Figur 17** viser en liten dominans av de middels tunge PAH-forbindelsene fenantren, fluoranten, pyren, benzo[a]antrasen, krysen/trifenylene, benzo[b+j+k]fluoranten.

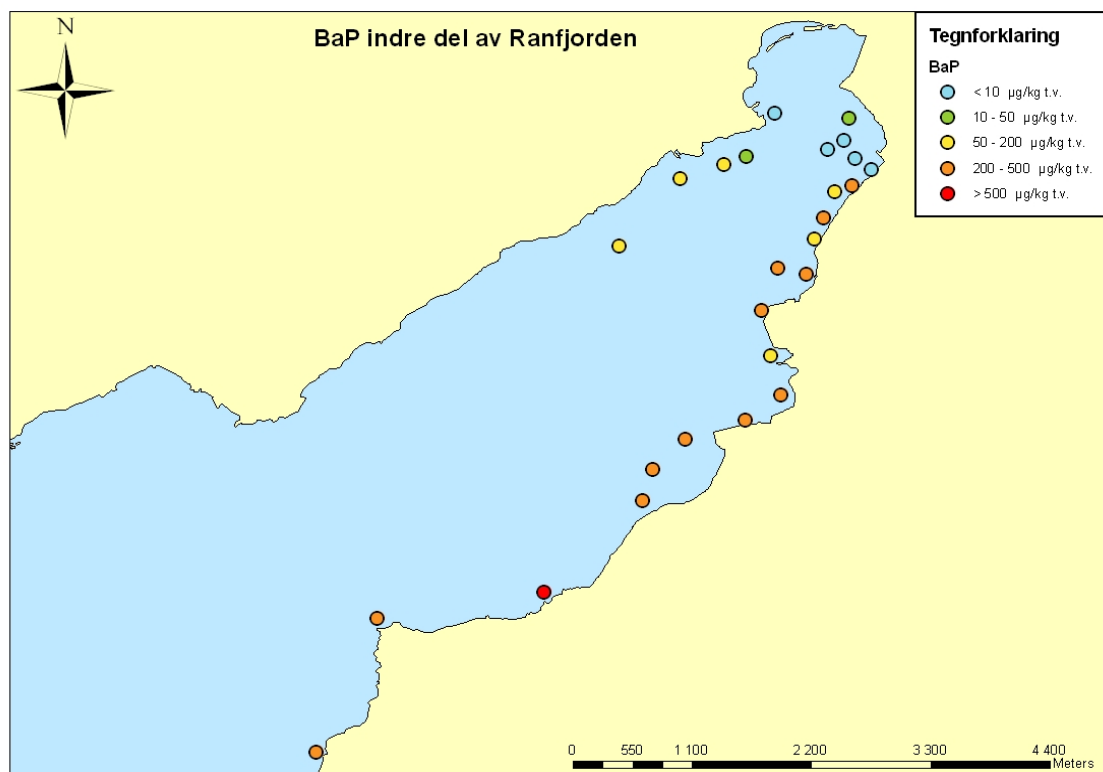
Tabell 6. Oversikt over analyseresultater fra sedimentoverflateprøvene i grunnområdene i indre del av Ranfjorden.

| Stasjon | Vann dyp (m) | Tørrestoff % | BaP (µm/kg t.v.) | PAH ₁₆ µg/kg t.v. | TOC µg/mg C | Kornfordeling % < 63 µm |
|-------------|--------------|--------------|------------------|------------------------------|-------------|-------------------------|
| MIR-st-1 | 59 | 56 | 190 | 2506 | 7 | 97 |
| MIR-st-2 | 50 | 56 | 100 | 1369 | 6 | 97 |
| MIR-st-3 | 60 | 61 | 91 | 1140 | 4.7 | 96 |
| MIR-st-4 | 45 | 66 | 41 | 476 | 4 | 93 |
| MIR-st-6 | 40 | 74 | 3.1 | 42 | 6 | 11 |
| MIR-st-8 | 45 | 75 | 7.2 | 95 | 1.2 | 98 |
| MIR-st-9 | 32 | 77 | 26 | 297 | 2.6 | 70 |
| MIR-st-10 | 82 | 75 | 6.9 | 80 | 1.9 | 94 |
| MIR-st-11 | 16 | 79 | 3.3 | 38 | 1 | 87 |
| MIR-st-12 | 16 | 77 | 290 | 4192 | 4.1 | 89 |
| MIR-st-13 | 17 | 67 | 140 | 1828 | 7.3 | 89 |
| MIR-st-14 | 14 | 86 | 2 | 16 | 1 | 49 |
| MIR-st-15 | 12 | 56 | 250 | 2911 | 10.6 | 74 |
| MIR-st-20 | 6 | 68 | 78 | 730 | 4.5 | 61 |
| MIR-st-21 | 20 | 66 | 230 | 4336 | 10.3 | 48 |
| MIR-st-23 | 30 | 57 | 430 | 5009 | 13 | 80 |
| MIR-st-24 | 17 | 59 | 360 | 3974 | 11.8 | 89 |
| MIR-st-25 | 10 | 59 | 360 | 3942 | 9.5 | 80 |
| MIR-st-28 | 18 | 56 | 810 | 11679 | 9.2 | 73 |
| MIR-st-30 | 20 | 62 | 350 | 4223 | 8.7 | 61 |
| MIR-st-34 | 18 | 58 | 290 | 3384 | 12.9 | 49 |
| 13 SPMD-sed | | 58 | 310 | 5254 | 11.4 | 47 |
| 14 SPMD-sed | | 65 | 460 | 4763 | 9.4 | 44 |
| 15 SPMD-sed | | 46 | 200 | 2629 | 10.2 | 75 |
| 16 SPMD-sed | | 58 | 300 | 5550.7 | 10.5 | 64 |
| 19 SPMD-sed | | 64 | 270 | 3028 | 9.6 | 70 |

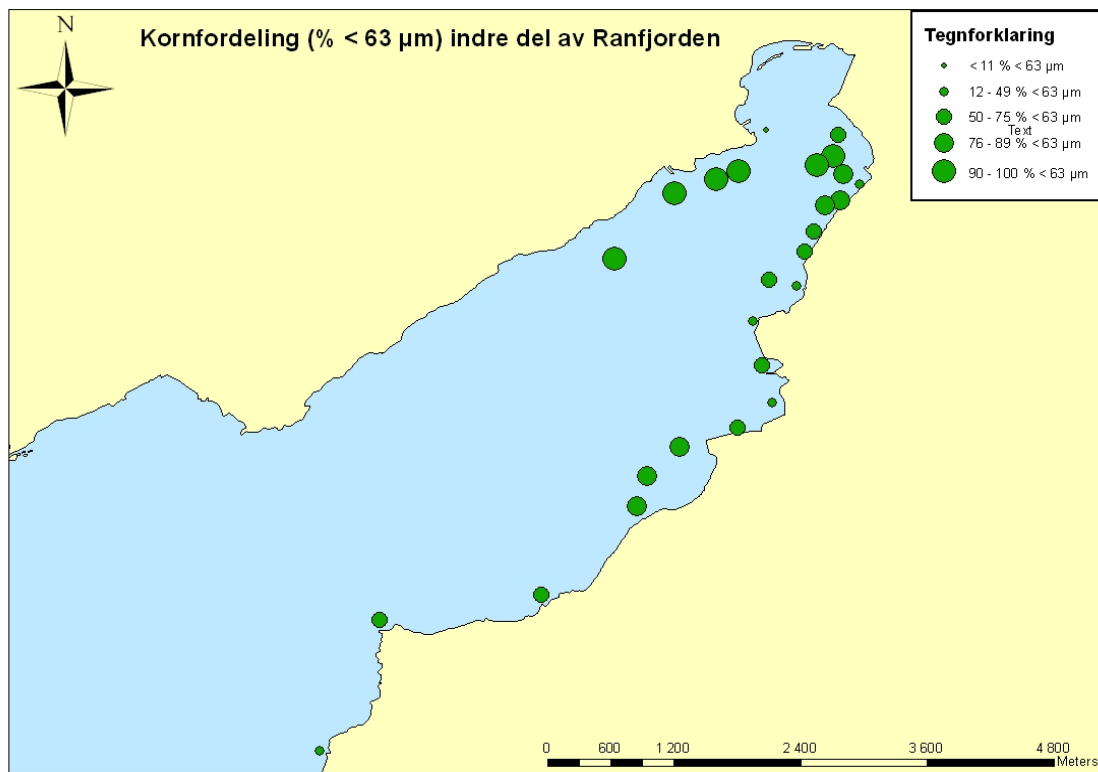
**Figur 17.** Relativ fordeling av PAH-komponenter i overflatesedimentene (0-2 cm) fra grunnområdene i indre del av Ranfjorden.



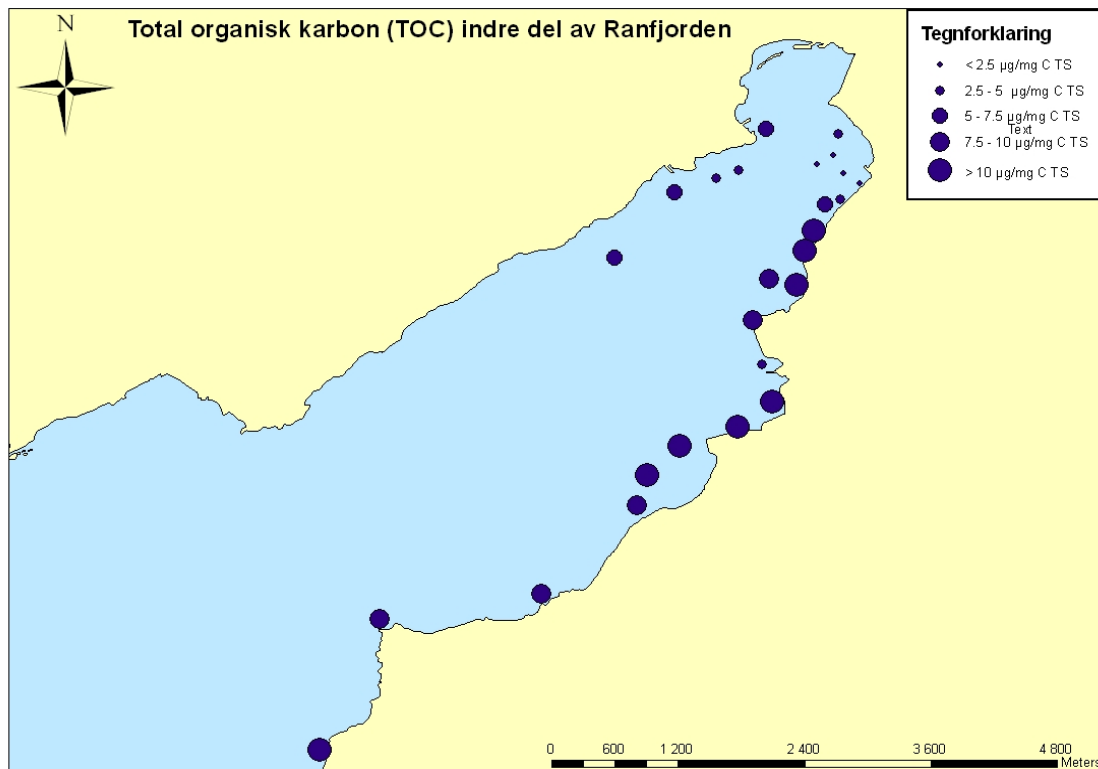
Figur 18. PAH₁₆-konsentrasjonen i overflatesedimentene (0-2 cm) i grunnområdene i indre del av Ranfjorden.



Figur 19. Benzo(a)pyren-konsentrasjonen i overflatesedimentene (0-2 cm) i grunnområdene i indre del av Ranfjorden.



Figur 20. Kornfordeling (% < 63 µm) i overflatesedimentene (0-2 cm) i grunnområdene i indre del av Ranfjorden.



Figur 21. Total organisk karbon (TOC) i overflatesedimentene (0-2 cm) i grunnområdene i indre del av Ranfjorden.

5.3 Utlekking av PAH fra sedimentene

Beregninger av hvor mye PAH som lekker ut fra sedimentene er gjort ved hjelp av formelverket presentert i SFTs risikoveileder for forurensede sedimenter og på bakgrunn av opptak av PAH i SPMDer. Beregningene for totPAH basert på formelverket i risikoveilederen er for de tretten PAH-komponentene som ble påvist i POM SPE forsøkene.

5.3.1 Beregninger basert på formelverket fra risikoveilederen

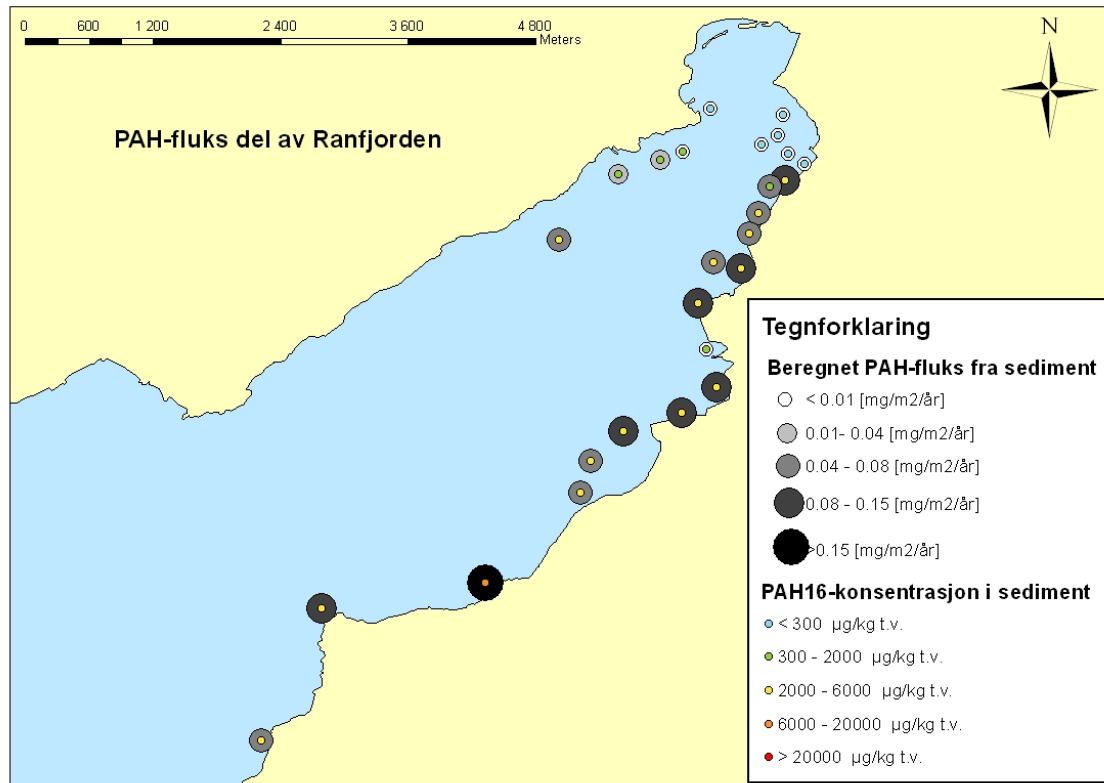
Fluksberegninger basert på steds spesifikke Kd-verdier i området grunnere enn 40 meter (4330000 m^2) i indre del av Ranfjorden, viser at det lekker ut et sted mellom 0,3 (middel, $n = 26$) og 1,5 (maks, $n = 1$) kg/PAH/år fra sedimentene til vannmassene. (Tabell 7). Av dette utgjør Benzo(a)pyren 0,2-0,5 % (0,001-0,005 kg/BaP/år). Samme type beregninger med sjablongverdiene fra risikoveilederen gir en PAH-fluks fra sediment til vann i grunnområdene på 360 kg (middel, $n = 26$) til 1500 kg PAH₁₆ (maks, $n = 1$) per år. Benzo(a)pyren utgjør, også ved bruk av teoretiske koeffisienter, ca 0,2 % av totalfluksen. Ved bruk av steds spesifikke Kd-verdier viser beregningene at PAH-fluksen fra sedimentene domineres av komponentene fluoren, fenantren, antrasen, fluoranten og pyren. Ved bruk av teoretiske fordelingskoeffisienter domineres PAH-fluksen av naftalen.

Den totale diffusive fluksen (F_{diff}) av PAH fra sedimentene i grunnområdene i indre del av Ranfjorden øker proporsjonalt med arealet som benyttes i beregningen. Beregninger foretatt med arealavgrensinger på 20 og 40 meters vanddyb viser at det er relativt liten forskjell på den beregnede PAH-fluksen fra sedimentene (Tabell 7). Dette fordi det er relativt liten arealforskjell mellom 20 (3200000 m^2) og 40 meterskoten (4330000 m^2). Arealreduksjonen fra 40 meter til 20 meters vanddyb reduserer den beregnede PAH₁₃ og B(a)P fluksen med ca 27 %.

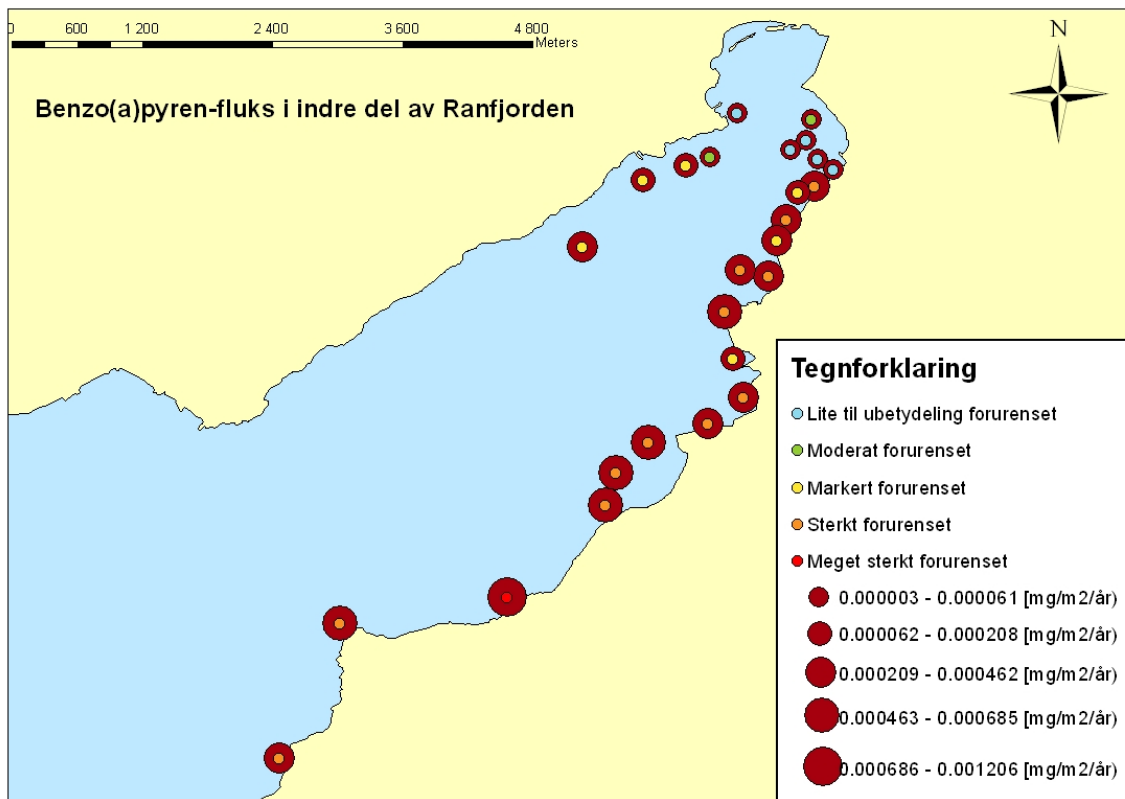
Tabell 7. Oversikt over maksimum og midlere PAH-fluks ved målte Kd-verdier. TotPAH målt Kd, er basert på fluksen fra 13 PAH-komponenter (PAH₁₃). PAH-fluksen basert på teoretisk Kd-verdi er basert på 16 PAH komponenter (PAH₁₆). Arealet benyttet i beregningene tilsvarer arealet grunnere enn 40 meter i indre del av ranfjorden (areal = 4330000 m^2). Tall i parentes viser fluksen dersom en benytter en dybdeavgrensning på 20 meters vanddyb (areal = 3200000 m^2).

| Metode | Stoff | F _{diff} , maks [kg/areal/år] | F _{diff} , middel [kg/areal/år] |
|-----------------------------|-------------------|---|---|
| Risikoveileder Målt Kd | BaP | Ca 0,005 (0,0036) | Ca 0,001 (0,00073) |
| Risikoveileder Teoretisk Kd | BaP | Ca 2,8 (2) | Ca 0,8 (0,6) |
| Risikoveileder Målt Kd | PAH ₁₃ | Ca 1,5 (1,1) | Ca 0,3 (0,2) |
| Risikoveileder Teoretisk Kd | PAH ₁₆ | Ca 1500 (1100) | Ca 360 (266) |

Den høyeste PAH-fluksen fra sedimentene, basert på steds spesifikke Kd-verdier, ble påvist utenfor Andfiskåga ($0,36 \text{ mg/m}^2/\text{år}$) (Figur 22). Dette er også stasjonen hvor det ble påvist høyest PAH-konsentrasjon i overflatesedimentene. Benzo(a)pyren-fluksen var også høyest på utsiden av Andfiskåga (ca $0,001 \text{ mg/m}^2/\text{år}$). Generelt har benzo(a)pyren på samme måte som totPAH høyest fluksrate på østsiden av fjorden. Lavest PAH₁₃ og benzo(a)pyren-fluks ble beregnet utenfor kaiområdet til Rana Gruber. Dette skyldes trolig høy sedimentasjon og tilførsler av mineralpartikler fra Rana Gruber og Ranaelva. Disse tilførselene fortynner PAH-konsentrasjonen i sedimentene. Lavere PAH-konsentrasjoner i sedimentene vil i de fleste tilfeller resultere i lavere PAH-fluks fra sediment til vann.



Figur 22. Stasjonsspesifikke PAH-fluksberegninger i grunnområdene i indre del av Ranfjorden.



Figur 23. Stasjonsspesifikke benzo(a)pyren-fluksberegninger i grunnområdene i indre del av Ranfjorden.

5.3.2 Beregning basert på SPMDer

På stasjonene 13, 14, 15 og 16 i Ranfjorden (hhv. utenfor MIP-utløp, Toraneskaia, Bulkterminalen, og RIT-kaia) ble det plassert SPMDer i overflaten og like over bunnsedimentene. På stasjon 19 (RN2) ble det kun plassert en SPMD over bunnen (84 m vanddyb). Målingene viste at SPMDene som sto like over sedimentene fikk en høyere konsentrasjon av PAH enn SPMDene som sto i overflaten (jfr. kap. 5.1.1). Dette tyder på at det skjer en transport av PAH fra bunnsedimentene til overliggende vannmasser. For å kunne beregne denne transporten, gjør vi følgende antagelser:

- Konsentrasjonen målt ved bunnen er representativ for vannmassene 1m over bunnen
- I følge Kirkerud et al. (1975) har brakkvannslaget i Ranfjorden en oppholdstid på 3 til 11 dager.
- Brakkvannslaget strekker seg ned til 8m (samme dyp som SPMDen ved bunnen utenfor Toranes)
- Vi forutsetter at bunnvannet (1m pakken) skiftes ut hver 3. til 11. dag.
- Beregnet areal grunnere enn 20 m (3200000 m²) og 40 m (4330000 m²).

Antar man at mengde PAH / m³ bunnvann er det som har lekket ut per m² bunn, og denne vannpakken har en oppholdstid på 3 til 11 dager, viser beregningene at bunnen utenfor Toraneskaia har den største fluksen av PAH per m² (**Figur 24**). Konsentrasjonen av PAH i bunnvannet var lavest på RN2, den dype stasjonen på 85 m, og har følgelig også den lavest utlekkingen, fra 0,3 til 1 mg PAH/m²/år, avhengig av oppholdstiden. Dette er i samme størrelsesorden som beregningene ved bruk av risikoveilederen for forurensede sedimenter og steds spesifikke fordelingskoeffisienter (jfr. kap. 5.3.1).

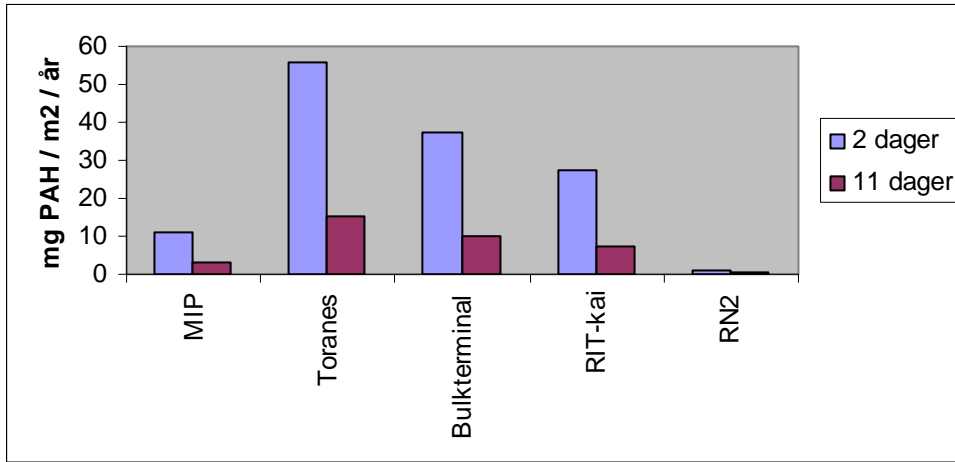
Beregnet utlekkingen av benzo(a)pyren fra bunnsedimentene basert på SPMDene viste også høyest utlekking fra stasjonen utenfor Toraneskaia, beregnet til 0,05 – 0,19 mg/m²/år (**Figur 25**). Utlekkingen fra sedimentene på RN2 ble beregnet å være fra 0,01 til 0,02 mg benzo(a)pyren/m²/år. Dette er ti ganger høyere enn fluksberegningene basert på risikoveilederen for forurensede sedimenter og steds spesifikke fordelingskoeffisienter (jfr. kap. 5.3.1).

For å kunne sammenligne sedimentene som kilde med landkildene kan utlekkingen fra det totale arealet grunnere enn 40 m og 20 m beregnes. Ved å multipliserer gjennomsnittlig utlekking fra grunnområdene, basert på SPMDene, med arealet grunnere enn 20 m og 40 m fåes en årlig tilførsel fra sedimentene på mellom 30 og 140 kg PAH og 0,1 – 0,4 kg benzo(a)pyren (**Tabell 8**). Dette er mer enn 100 ganger høyere enn tilførslene basert på beregningene ved bruk av SFTs risikoveileder og steds spesifikke fordelingskoeffisienter. Legger man beregningene fra SPMDen på RN2 til grunn gir dette en årlig utlekking på 0,05 til 0,2 kg PAH/år og 0,02 – 0,1 kg benzo(a)pyren/år, hvilket er i overensstemmelse med beregningene basert på SFTs risikoveileder og steds spesifikke fordelingskoeffisienter.

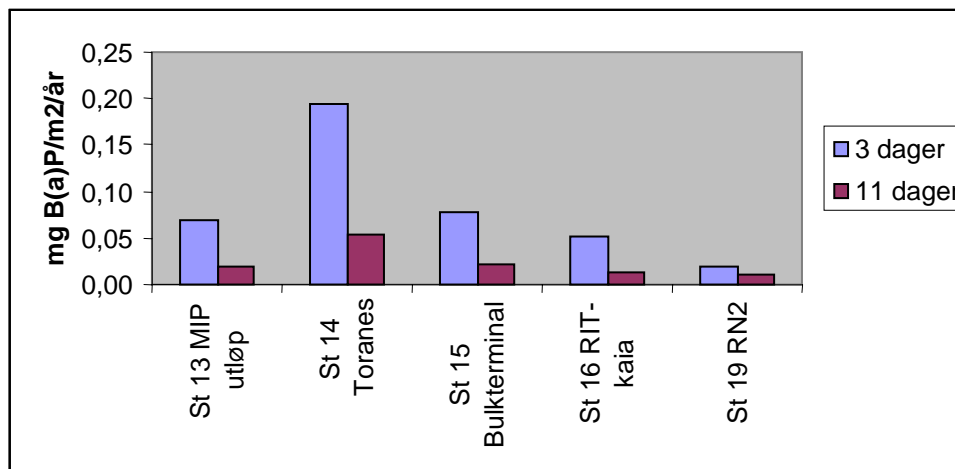
Som nevnt tidligere er det nærliggende å anta at de høye konsentrasjonene i bunnvannet i grunnområdene skyldes utlekking fra sedimentene. Forskjellen mellom resultatene fra POM-beregningene og SPMD-beregningene kan skyldes ulike betingelser. POM-forsøkene (kap. 3.4.3) utføres ved å holde sedimentene i suspensjon så lenge forsøket pågår. POM-forsøkene er basert på en håndterlig liten mengde sediment for lab-forhold. I fjorden er SPMDene eksponert for store mengder sediment og porevann, hvilket gir helt andre betingelser. Dette betyr at betingelsene på RN2, som ikke er utsatt for oppvirling, sannsynligvis er mer sammenlingbare med POM-forsøkene. Både SPMD-målingene og POM-forsøkene indikerer imidlertid at fordelingskoeffisientene i SFTs risikoveilder for forurensede sedimenter overestimerer fluksen av PAH fra sedimentene.

Utlekkingen fra sedimentene basert på SPMD beregningene er sammenlignbare med tilførslene fra MIP-hovedkloakk og Koksverkkanalen (jfr. **Tabell 5** og **Tabell 8**). Tilførslene fra sedimentene øker proporsjonalt med arealet som legges inn i beregningene. I beregningene er hele arealet for

grunnområdet i indre fjord lagt til grunn. SPMDene ble plassert der en antok at tilførslene var størst. Det betyr at den målte fluksen sannsynligvis ikke er representativ for hele indre fjord, men mer lokalt utenfor kaiene.



Figur 24. Beregnet utlekking av PAH ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{år}$) fra bunnsedimentene basert på eksponerte SPMDer. Det er forutsatt en oppholdstid på bunnvannet på hhv. 3 og 11 dager.



Figur 25. Beregnet utlekking av benzo(a)pyren (B(a)P) ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{år}$) fra bunnsedimentene basert på eksponerte SPMDer. Det er forutsatt en oppholdstid på bunnvannet på hhv. 3 og 11 dager.

Tabell 8. Beregnet årlig utlekking og utlekking i måleperioden (21 dager) av PAH og benzo(a)pyren (B(a)P) fra bunnsedimentene over et areal på 4330000 m² (<40 m) og 3200000 m² (<20 m) i indre del av Ranfjorden basert på SPMD-undersøkelsene.

| Kons. | Område | 3 d. oppholdstid kg PAH /år | 11 d. oppholdstid kg PAH /år | 3 d. oppholdstid kg PAH i perioden | 11 d. oppholdstid kg PAH i perioden |
|--------------------|--------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Gj.snitt grunnomr. | < 40 m | 142 | 39 | 8 | 2 |
| Gj.snitt grunnomr. | < 20 m | 105 | 29 | 6 | 2 |
| RN 2 | < 40 m | 4 | 1 | 0,2 | 0,07 |
| RN 2 | < 20 m | 3 | 1 | 0,2 | 0,05 |
| | | kg B(a)P | kg B(a)P | kg B(a)P | kg B(a)P |
| Gj.snitt grunnomr. | < 40 m | 0,4 | 0,1 | 0,02 | 0,01 |
| Gj.snitt grunnomr. | < 20 m | 0,3 | 0,09 | 0,02 | 0,005 |
| RN 2 | < 40 m | 0,09 | 0,03 | 0,005 | 0,002 |
| RN 2 | < 20 m | 0,07 | 0,02 | 0,004 | 0,001 |

5.3.3 Gruveavgangens betydning for utlekking av PAH fra sedimentene.

Gruveavgangen innerst i Ranfjorden ser ut til å ha positiv innvirkning på sedimentene som kilde. I områdene med størst utslipp av gruveavgang innerst i Ranfjorden viste beregningene lave flukser av PAH. Dette er trolig forårsaket av at store mengder gruveavgang tynner ut PAH-konsentrasjonen i sedimentene. I tillegg bidrar Ranaelva med mineralpartikler som vil ha samme virkning.

5.3.4 Oppvirvling fra skipstrafikk

Spredning som følge av propellersosjon fra skip ved kaianleggene Toraneskaia, Bulkterminalen, Rana Gruber (Gullsmedvika) og RIT (Rana Industriterminal) er beregnet ut fra antall skipsanløp ved de ulike kaiene pr. år, og et estimat av mengde oppvirvlet sediment per skipsanløp (400 kg (sjablongverdi fra SFTs risikoveileder) og 30 kg (observert skipsoppvirvling i Kristiansand havn, Næs et al. 2005)). Resultatene viser at skipsoppvirvling ved de ulike kaiene bidrar med til sammen ca. 1,5 kg PAH₁₃ per år og ca 0.1 kg benzo(a)pyren per år (**Tabell 9**). Høyest PAH₁₃-fluks ble beregnet ved RIT. Dette skyldes et betydelig høyere antall skipsanløp og høyest PAH-konsentrasjon i overflatesedimentene (**Tabell 2**).

Tabell 9. Fluks av PAH₁₃ og BaP fra de ulike kaiområdene som følge av skipsoppvirvling. Tall i parentes er basert på oppvirvling av 30 kg sediment per anløp (Nes et al. 2005).

| Område | Fskip (kg PAH/år) | Fskip (kg BaP/år) |
|---------------------------|------------------------------------|----------------------|
| Rana Gruber | 0,05 kg/år (0,004) | 0,003 kg/år (0,0003) |
| Bulkterminalen | 0,1 kg/år (0,008) | 0,01 kg/år (0,0007) |
| Toraneskaia | 0,4 kg /år (0,03) | 0,04 kg/år (0,003) |
| RIT-terminalen | 1 kg /år (0,07) | 0,05 kg/år (0,004) |
| Totalfluks (Fskip) | 1,5 kg PAH₁₃ /år | 0,1 kg BaP/år |

5.3.5 Total PAH-spredning fra sedimentene

Beregning av total spredning av PAH fra sedimentene i grunnområdene er gjort ved å legge sammen bidragene fra biodiffusjon (F_{diff}) og skipsoppvirvling (F_{skip}). Beregningene basert på formelverket presentert i SFTs risikoveileder for forurenset sediment kombinert med stedsspesifikke foredelingskoeffisienter viser at grunnområdene i indre del av Ranfjorden tilfører vannmassene et sted mellom ca. 1,5 og 3 kg sumPAH₁₃ og ca. 0,1 kg benzo(a)pyren per år. Tilsvarende viser beregninger

basert på SPMD et sted mellom ca. 30 og 140 kg sumPAH₁₈ eller 1 og 4 kg sumPAH₁₈ per år (basert på RN2). Tilsvarende for benzo(a)pyren er 0,4 til 0,1 kg per år, eller 0,02 til 0,09 kg per år (basert på st. 19 RN2). Dette betyr at beregningene basert på steds spesifikke koeffisienter (Fdiff) og skipsoppvirvling (Fskip), dvs. Fdiff+Fskip, er sammenlignbar med beregningene basert på SPMDene.

5.4 Ulike kilders betydning for kostholdsrådet

Ved å beregne oppkonsentreringen av PAH fra vann til blåskjell kan en få en indikasjon på hvilken betydning de ulike vannkvalitetene har for kostholdsrådet i fjorden. Blåskjell vokser i overflatevannlaget i fjorden. Ved å benytte vannkonsentrasjonen beregnet for SPMDene som var plassert i overflatevannlaget i fjorden og en biokonsentrasjonsfaktor på 3000 (logBCF=3, jfr. kap. 5.1.3) kan vi beregne konsentrasjonen av PAH i blåskjell (**Tabell 10**). Beregningene viser at vannkvaliteten utenfor Koksverktomta, MIP-utløpet og Bulksentralen vil kunne gi konsentrasjoner i blåskjell hvor Mattilsynet vil vurdere at tiltak er nødvendig. Tar en i betraktning usikkerheten i beregningene av vannkonsentrasjon basert på SPMDer vil vannkvaliteten i alle overflateprøvene i verste fall kunne gi konsentrasjoner (maksimum-konsentrasjoner) som faller innefor Mattilsynets tiltaksgrense. Legger man minimum-konsentrasjonen til grunn er det bare vannkvaliteten utenfor Koksverktomta som faller innenfor Mattilsynets tiltaksgrenser. Gjennomsnittskonsentrasjonene er sammenlignbare med konsentrasjoner i blåskjell fra fjorden i 2003. Det ble da registrert 300 og 1100 µg PAH/kg friskvekt i blåskjell fra hhv. Moholmen og Toraneskaia (JAMP 2004).

Konsentrasjonen av benzo(a)pyren i overflatevann basert på SPMDer lå under deteksjonsnivå. Beregninger basert på deteksjonsnivået ga en benzo(a)pyren konsentrasjon i blåskjell på <0,03 µg/kg våtvekt. Mattilsynets grense for tiltak er 5 µg/kg våtvekt.

Tabell 10. Beregnet PAH18 konsentrasjonen i vann fra eksponerte SPMDer og beregnet teoretisk konsentrasjon i eksponerte blåskjell basert på logBCF=3. Verdier markert med rødt ligger innenfor Mattilsynets tiltaksgrenser (Mattilsynet 2005). Romertall i parentes angir SFTs klasseinndeling for miljøkvalitet (Molvær et al 1997).

| | Vann ng/l | Blåskjell µg/kg | | |
|----------------------|--------------|-----------------|-----------|-----------|
| | | Gjennomsnitt* | Min* | Maks* |
| St. 12 Koksverktoma | 436 | 1309 (III) | 654 (III) | 2618 (IV) |
| St. 13 MIP utløp | 97 | 292 (III) | 146 (II) | 583 (III) |
| St. 14 Toraneskaia | 59 | 178 (II) | 89 (II) | 356 (III) |
| St. 15 Bulksentralen | 86 | 259 (III) | 130 (II) | 518 (III) |
| St. 16 RIT-kaia | 56 | 168 (II) | 84 (II) | 337 (III) |
| St. 17 Langneset | 46 | 138 (II) | 69 (II) | 277 (III) |
| St. 18 Hydro Texaco | 57 | 170 (II) | 85 (II) | 340 (III) |

* Maks og min konsentrasjon er basert på usikkerhetsfaktoren = 2 i beregningen av vannkonsentrasjon fra SPMDer

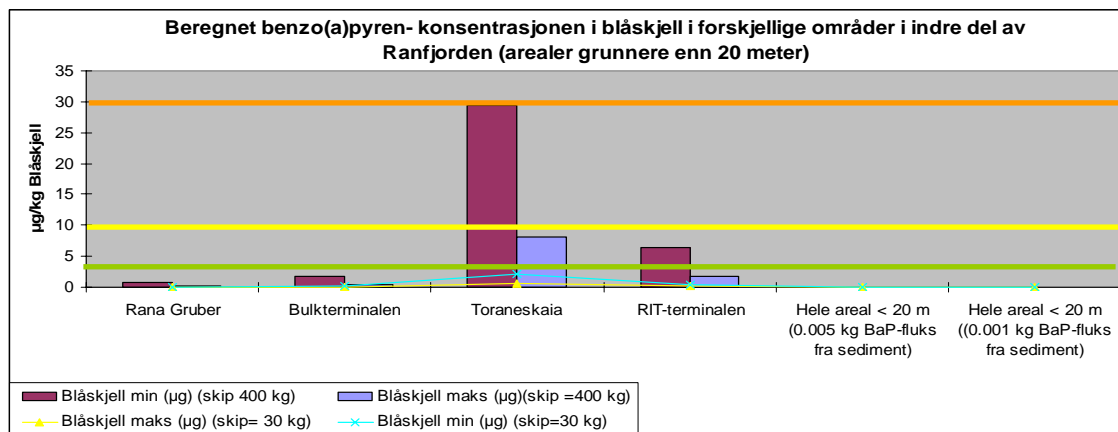
Vannmassene i overflatelaget i fjorden er påvirket av tilførsler fra land og i grunnområdene, også tilførsler fra sedimentene. MIP-hovedkloakk og Koksverkkanaalen er de to landkildene som hadde den største tilførselen av PAH. Den teoretiske beregningen av PAH i blåskjell eksponert for overflatevann støtter således vurderingen av at tilførsler fra MIP og Koksverkkanaalen har betydning for opprettholdelse av kostholdsrådet i fjorden. Lokalt utenfor kaiene kan resuspensjon av forurenset sediment også bidra til opprettholdelse av kostholdsrådet.

Beregninger av vannkonsentrasjon basert på SPMDer ga høyere konsentrasjoner sammenlignet med beregninger basert på SFTs risikovurdering av forurensete sedimenter og stedegne fordelingskoeffisienter. For å kunne vurdere betydningen av utlekking fra sedimentene basert på sistnevnte beregninger er PAH-konsentrasjonen i vannmassene beregnet på bakgrunn av årlig

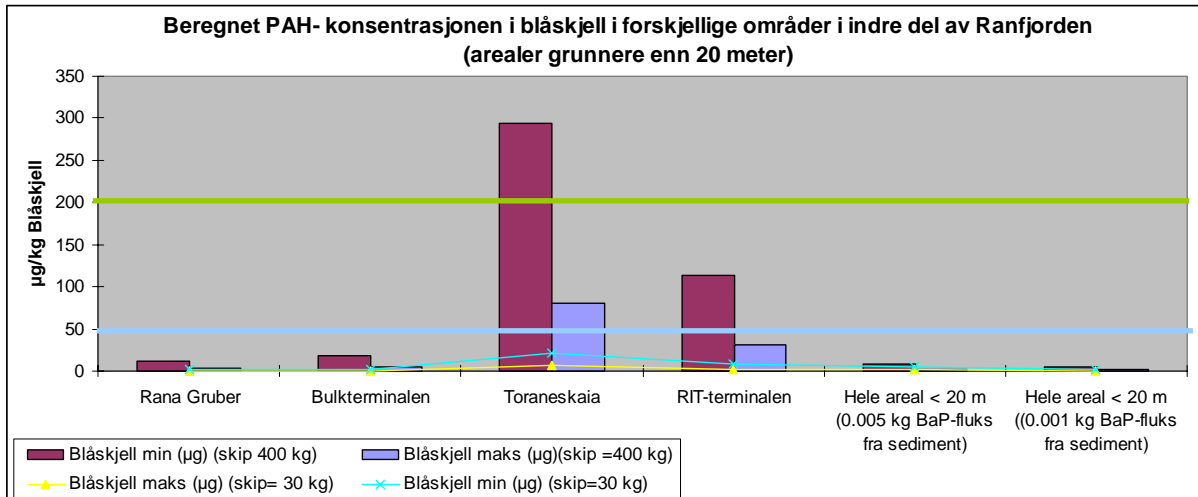
vannutskifting og PAH-fluksen fra sedimentene. Vi antar at en oppholdstid på 3-11 dager er representativ for vannmassene i grunnområdene i indre del av Ranfjorden. Med en PAH-fluks (F_{tot}) fra grunnområdene (grunnere enn 20 m) i indre del av Ranfjorden på 1,5 - 3 kg og en vannutskifting på ca. 0,008 til 0,03 år, vil en få en PAH konsentrasjon i vannmassene som tilsvarer 3 til 0,3 ng/l. Tilsvarende vil en for benzo(a)pyren få en konsentrasjon i vannmassene på 0,001 til 0,01 ng/l. Unntakene er ved kaianleggene der oppvirvling som følge av båttrafikk medfører høyere PAH-konsentrasjon i vannmassene.

Næs et al. (1995) fant fra eksperimenter en oppkonsentrering av PAH fra vann til blåskjell på ca 3000. Dersom vi antar at denne oppkonsentreringsfaktoren er representativ for Ranfjorden, gir en vannkonsentrasjon på 3 – 0,3 ng PAH/l en konsentrasjon i blåskjell fra 0,9 - 9 µgPAH/kg (ubetydelig til lite forurenset). Tilsvarende beregning for benzo(a)pyren gir en blåskjell-konsentrasjon på 0,003-0,03 µg BaP/kg blåskjell (lite til ubetydelig forurenset). Utenfor kaiområdene vil derimot PAH og benzo(a)pyren-konsentrasjonen i blåskjell være høyere enn andre steder. Høyest PAH-konsentrasjon vil i følge bergningene kunne forekomme langs Toraneskaia (50 – 180 µg PAH/kg blåskjell, moderat til lite forurenset) og RIT terminalen (25-96 µg PAH/kg blåskjell, moderat til lite forurenset). Også for benzo(a)pyren vil det kunne forekomme forhøyede konsentrasjon utenfor kaiområdene (markert til sterkt forurenset). Dette skyldes hovedsakelig et høyt antall skipsanløp ved disse kaiene. Ved kaiområdene utgjør bidraget fra resuspensjon av partikler som følge av skipsoppvirvling (Fskip) 96 til 99,5 % av den totale PAH-fluksen fra sedimentene (ved 400 kg sediment per anløp).

Oppvirvlingen som følge av skipstrafikk er trolig overestimert i og med at sjablongverdien på 400 kg oppvirvlet sediment per skipsanløp er basert på oppvirvlingstall fra større båter i Oslofjorden. I Kristiansand havn er det funnet en oppvirvling på 15 til 30 kg sediment som følge av ankommende båter med tilsvarende størrelse som til Mo i Rane havn. Dersom mengden sediment som eroderes per båtanløp settes til 30 kg, vil PAH-tilførslen som følge av skipsoppvirvling reduseres (**Figur 27**). Dette resulterer i lave (lite til ubetydelig forurenset) PAH-konsentrasjoner i blåskjell også utenfor kaiene. Beregnet benzo(a)pyren-konsentrasjonen i blåskjell utenfor kaianleggene vil ved 30 kg oppvirvling per skipanløp være moderat til lite forurenset (**Figur 26**).



Figur 26. Beregnet Benzo(a)pyren-konsentrasjon i blåskjell i ulike områder i indre del av Ranfjorden. Figuren viser både beregninger med 400 kg sedimentoppvirvling per skipsanløp og 30 kg sedimentoppvirvling per skipsanløp.



Figur 27. Beregnet PAH-konsentrasjon i blåskjell i ulike områder i indre del av Ranfjorden. Figuren viser både beregninger med 400 kg sedimentoppvirvling per skipsanløp og 30 kg sedimentoppvirvling per skipsanløp.

Beregningene viser at oppvirvling av forurensede sedimenter lokalt ved kaiene kan resultere i en betydelig økning i BaP og PAH-konsentrasjon i blåskjell. Høyere konsentrasjoner ved kaiene er i samsvar med tidligere undersøkelser i dette området, selv om den beregnede PAH-konsentrasjonen i blåskjell er litt lavere enn det som tidligere er påvist (Tiltaksplan forurensede sedimenter Ranfjorden Fase 1). Et viktig spørsmål er om en skal basere kostholdsrådet for Ranfjorden på blåskjell samlet inn ved og på kaiene. I så fall har sedimentene stor betydning for kostholdsrådet i fjorden. Dersom en ser på hele fjorden som en enhet, bidrar sedimentene i liten grad til dagens kostholdsråd.

6. Kildevurdering

Målingene med SPMDer i Ranfjorden antyder at de viktigste tilførselskildene til PAH i Ranfjorden er MIP-hovedkloakk, Koksverkkkanalen og Mobekken. Mjølan renseanlegg og sedimentene utenfor kaianleggene bidrar i mindre grad med PAH. Sedimentenes betydning er størst langs kaiområdene. Rangeringen og resultatene fra de ulike beregningene av de ulike landbaserte og marine kildene i indre del av Ranfjorden er gjengitt i **Tabell 11**.

Tabell 11. Samlet oversikt over årlige tilførsler av PAH til indre del av Ranfjorden.

| Rangering | Kilde | kg PAH/år | | | g B(a)P/år | | |
|-----------|-----------------------------|-----------|------|------|------------|-----|------|
| | | snitt | min | maks | snitt | min | maks |
| 1 | MIP hovedkloakk | 65 | 33 | 130 | 1186 | 593 | 2372 |
| 2 | Kokskanalen | 27 | 13,5 | 54 | 2,1 | 1,0 | 4,2 |
| 3 | Mobekken | 9 | 4,5 | 18 | 6,6 | 3,3 | 13,3 |
| 4 | Mjølan | 3 | 1,5 | 6 | 0,1 | 0,0 | 0,1 |
| | Sedimentene | 2 | 1 | 3 | 0,0 | 0,0 | 0,1 |
| | Moskjæran | 1 | 0,5 | 2 | 0,6 | 0,3 | 1,3 |
| 7 | Røssvollhei | 0,06 | 0,03 | 0,12 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 8 | Storforshei | 0,04 | 0,02 | 0,08 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| ? | Overløp fra kloakk | ? | | | | | |
| ? | Atmosfærisk nedfall*** | 500 | | | | | |
| ? | Grunnvannstransport | ? | | | | | |
| ? | Diffuse kilder | | | | | | |
| | • Oljesøl | ? | | | | | |
| | • Diffus avrenning fra land | ? | | | | | |

*** utslipp fra industribedrifter i Rana kommune (kilde: Bedriftsspesifikk miljøinformasjon). Direkte nedfall av PAH på sjøoverflaten er ikke kvantifisert.

Den største variasjonen i tilførslene er knyttet til sedimentene. Ved beregninger utført med SFTs risikoveileder, som er svært konservativ, utgjør sedimentene den største kilden til PAH forurensning. Baseres beregningene på målte Kd-verdier reduseres bidraget til 1,5 kg, mens bidraget beregnet med SPMDer varierer fra 1,5 til 360 kg. Den biodiffusive fluksen av PAH ved bruk av teoretiske Kd-verdier er altså 300-800 ganger høyere enn den målte (SPE-POM forsøkene). Denne forskjellen skyldes trolig at sedimentene binder PAH sterkere enn antatt ut fra de teoretiske betraktningene. Undersøkelsene viser også at den biodiffusive fluksen av PAH fra sediment til vannmassene kan overestimeres dersom en ikke har stedsspesifikke fordelingskoeffisienter (Kd-verdier). I tillegg vil en ved en teoretiske betraktninger få andre komponenter som dominerer fluksen.

Det laveste bidraget av PAH fåes hvis en velger en konsentrasjon i bunnvannet tilsvarende det som ble registrert i dypvannet på RN2 (85 m). Sedimentene i dette området hadde tilnærmet samme konsentrasjon av PAH som sedimentene på de øvrige SPMD-stasjonene. Den lavere utlekkingen fra stasjonen i dypet (RN2) skyldes sannsynlig at en her ikke har bidrag fra noen andre kilder enn sedimentene. I forsøkene med eksperimentell utlekking fra sedimentene (POM-forsøk) får en heller ikke noe bidrag fra eventuelle andre kilder i området.

7. Anbefaling av tiltak

7.1 Landbaserte tiltak

Før det gjøres eventuelle sedimentrettede tiltak må kildene til miljøgifter på land reduseres. En prioritering av hvilke kilder som bør reduseres kan følge prioriteringen i Tabell 11. En bør også avklare om det kan være grunnvannsig til fjorden som en ikke har mål for i dag.

7.2 Sedimentrettede tiltak

Sedimenttiltak er generelt dyre miljøtiltak og det bør stilles strenge krav til beslutningsgrunnlaget. Noen tiltak er mer risikofylte enn andre og har en større usikkerhet innebygd. Det er derfor viktig at før beslutning om tiltak tas så gjennomføres en risikovurdering og en usikkerhetsanalyse som mest mulig kvantitativt gir uttrykk for risiko og usikkerhet. Risiko i denne sammenhengen omfatter risiko for at et tiltak skal medføre nye problemer eller miljøtilstanden forverres som følge av tiltaket, dvs. risiko for å mislykkes. Med usikkerhet menes hvor sikre man kan være for at de miljømål som settes virkelig nås. Måloppnåelsen vil være avhengig av hvor konkrete miljømålene er og i hvilken grad de kan etterprøves. Modellverktøyet SEDFLEX (Saloranta 2005) som gir muligheter for kvantifisering av usikkerhet ved ulike typer tiltak vil bli benyttet for å undersøke forventet virkning ved ulike tiltak (Saloranta in prep.). I tillegg vil modellen sannsynliggjøre hvilke konsentrasjoner man kan forvente i f.eks. fisk/blåskjell som følge av ulike tiltak.

0-tiltak

Hvis sedimentene i fjorden viser en positiv trend kan 0 tiltak vurderes. For Ranfjorden mangler foreløpig sedimentdata fra grunnområdene som viser en tydelig bedring. Foreliggende undersøkelser er de første i sitt slag i grunnområdene i fjorden. Det er imidlertid mulig å analysere sedimentkjerner fra de grunne områdene for å få en indikasjon på utviklingen. I dypområdene i fjorden har det vært en bedring i miljøgiftkonsentrasjonen over tid (Waldy et al. 2004).

Tiltak på sediment

Eventuelle tiltak på sedimentene bør ikke iverksettes før effekten av tiltak på land er klarlagt. Sedimentene rundt kaiområdene har høye konsentrasjoner og størst spredning av miljøgifter. Tiltak i disse områdene vil sannsynligvis være de mest kosteffektive. Dette vil imidlertid klarlegges ytterligere i vurderingene ved bruk av SEDFLEX.

7.3 Kilder som ikke er kvantifisert.

7.3.1 Atmosfærisk nedfall

Atmosfærisk nedfall bidrar til en diffus tilførsel av miljøgifter. Det finnes relativt gode data på atmosfærisk nedfall av metaller for enkelte områder som har inngått i statlige overvåkingsprogram (Aas et al. 2002) og gjennom prosjektet om nasjonale metallutslipps relative betydning i forhold til langtransportert atmosfærisk nedfall (Berg et al. 2003). Relativt lite målinger er gjort m.h.p atmosfærisk nedfall av organiske miljøgifter. Målinger av organiske miljøgifter i luft er kun foretatt på Lista og i Ny Ålesund (Aas et al. 2003) og PAH-komponenter er ikke analysert.

De viktigste kildene til atmosfærisk nedfall i bynære områder er trolig:

- Transport: utslipp av eksos og bruk av piggdekk
- Oppvarming: spesielt vedfyring.

- Utslipp av PAH til luft fra industri (Registerte utslipp av PAH til luft fra industri i Rana kommune var i 2004 ca 500 kg. Kilde SFT Bedriftspesifikk miljøinformasjon).

7.3.2 Bidrag fra overvann

I perioder kan de forekomme tilstopping eller kapasitetsproblemer i kloakkledingsnettet. Når dette forekommer kan avløpsvann gå direkte urensset ut i Ranfjorden, Rana elva eller tilstøtende elver. Grunnet meget usikre tall på overvannsmengder er det ikke foretatt beregninger av PAH- fluksen med overvann. Det anbefales at denne vannmengden kvantifiseres for senere å kunne kvantifisere PAH- fluksen fra overvannsløpene. Flere av overvannsutløpene har utløp i elver som Ranaelva og Mobekken der tilførselen allerede er kvantifisert.

I tillegg kan det kan være grunnvannsig fra forurenset grunn/deponier til fjorden som en ikke har mål for i dag. Avrenning fra tette flate fraktes sammen med kloakken i om med at Rana kommune har et felles nett for overvann og kloakk. Bidraget fra tette flater er derfor inkludert i utslippsberegningene fra de ulike rensesanleggene.

8. Videre oppfølging

8.1 SEDFLEX-modellering

SEDFLEX-modellen er et verktøy som benyttes til å vurdere risikoen sedimentene og andre kilder representerer i forhold til kostholdsråd og hvilken effekt eventuelle tiltak kan gi. Modellen er utviklet ved Norsk Institutt for Vannforskning (NIVA) for å simulere kilder, sluk og flyt av miljøgifter i akvatisk miljø. Den består av (1) en abiotisk modellkode for å simulere fysisk-kjemiske prosesser av persistente organiske miljøgifter i vann og sediment i fjorder og innsjøer, (2) en biotisk modellkode for å simulere opptak, utskillelse og bioakkumulering av disse miljøgiftene i akvatisk næringskjeder, og (3) programverktøy for å gjennomføre usikkerhets- og følsomhetsanalyser på de to modellene.

SEDFLEX-modellen er en generisk modell som kan brukes for forskjellige organiske miljøgifter (dioksiner, PAH, PCB, bromerte flammehemmere, etc.) og i forskjellige akvatiske miljøer. Modellen benyttes nå i Ranfjorden, for å simulere og forstå kilder, sluk og transport av PAH i fjorden (vann, sediment) og hvordan dette påvirker konsentrasjoner i blåskjell (Saloranta in prep.).

Modelleringen vil blant annet gi svar på:

- 1) Hvor stor er netto kilden av PAH fra sedimentet i forhold til kilder fra land/avrenning?
- 2) Når vil man kunne oppheve kostholdsrådet på blåskjell ved forskjellige tiltaksalternativer (for eksempel, ingen tiltak, redusere kilder fra land/avrenning, tildekking av forurensete sedimentarealer).
- 3) Hvor mye burde man redusere kilder fra land/avrenning for å kunne oppheve kostholdsråd på blåskjell i for eksempel 2008?

8.2 Overvåking

Endestasjonene for miljøgifter i en fjord er bunnsedimentene og fisk og skalldyr. Overvåking av miljøgifter i sedimenter og organismer er to metoder som gir et integrert bilde av situasjonen i fjorden og er derved godt egnet for å følge situasjonen på et overordnet nivå. Overvåking av spesifikke kilder gjøres best ved målinger direkte i kildene.

Uavhengig av tiltak bør derfor miljøsituasjonen i fjorden følges over tid. Dette gjelder særlig overvåking av PAH i blåskjell. Fram til 2003 viste skjellene i fjorden en nedadgående trend. I 2003 var imidlertid nivåene igjen høye. Et alternativ kan være å analysere skjell i fjorden noen ganger i året, for å klarlegge om det er store variasjoner som følge av episodiske hendelser og hvilken geografisk utbredelse eventuell påvirkning har.

Ved gjennomføring av eventuelle tiltak må overvåking tilpasses hvert enkelt tilfelle. Generelt for overvåking før under og etter tiltak gjelder:

- Skaffe god oversikt over førsituasjonen. Dette skjer i samordning med forundersøkelser før tiltaket.
- Velge overvåkingsmetode for kontroll av at de valgte metoder fungerer etter planen. Her er det ofte fokus på partikkel- / miljøgift-spredning, som kan overvåkes ved måling av tubiditet, kjemisk analyse av vannprøver, sedimentfeller, blåskjell
- Etterkontroll av tiltak for å se til at tiltaket er utført etter planen Dette gjelder både fysisk / teknisk / kjemisk undersøkelser på selve lokaliteten for å kontrollere at evt. mudring / tildekking er utført tilfredsstillende med ønsket stabilitet og varighet, og at kjemien i sedimentene er som forventet. Dette utføres gjerne rett etter tiltak og i noen år fremover.
- Etterkontroll av tiltaket for å følge effekten av tiltaket over tid. Dvs. kontrollere at tiltaket har hatt ønsket eller tiltenkt effekt på eksempelvis miljøgiftkonsentrasjon i fisk og skalldyr.
- Generell miljøgiftovervåking av området for å følge utviklingen og eventuell naturlig restitusjon over tid. Det er naturlig at etterkontroll av tiltak etter hvert samordnes med den generelle overvåkingen av området.

9. Referanser

Corneliessen G, Gustafsson Ö. 2004: Sorption to environmental black carbon in sediment with and without organic carbon and native sorbates. *Environmental Science and Technology* 38, 148-155.

Huckins JN, Petty JD, Orazio CE, Lebo JA, Clark RC, Gibson VL, Gala WR and Echols KE, 1999. Determination of uptake kinetics (sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane device (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water. *Envir. Sci. & Tech.* 33, pp 3918-3923.

Jonker MTO, Koelmans AA. 2001: Polyoxyethylene solid phase extraction as a partitioning method for hydrophobic organic chemicals in sediment and soot. *Environmental Science and Technology* 35, 3742-3748.

Krumbein WC, Pettijohn FJ, 1938. *Manual of sedimentary petrography*. Mather, K.F. (Ed), Appleton-Century-Crofts, New York, 549 pp.

Meador JP, Casillas E, Sloan CA, Varanasi U, 1995. Comparative bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediment by two infaunal invertebrates. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 123, 107-124.

Redfield AC, Ketchum BH, Richards FA, 1963. The influence of organisms on the composition of sea-water. In Hill MN. (ed): *The Sea*, Vol. 2., pages 26-77. John Wiley & Sons. London

Rust AJ, Burgess RM, McElroy AE, Cantwell MG, Brownawell BJ. 2004. Influence of soot carbon on the bioaccumulation of sediment-bound polycyclic aromatic hydrocarbons by marine benthic invertebrates: An interspecies comparison. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 2594-2603.

SFT 2004. Veileder for risikovurdering av forurenset sediment – SFT rapport. Nr TA-2085/2005.

van der Oost R, Beyer J, Vermeulen NPE. 2003. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 13:57-149.

Verbruggen EMJ, posthumus R, van Wezel AP. 2001. Ecotoxicological Serious Risk Concentrations for soil, sediment and (ground)water: updated proposals for first series compounds. RIVM report 711701 020.

Molvær, J., Knutzen, J., Magnusson, J., Rygg, B., Skei, J., Sørensen, J., 1997: Klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann. Veiledning. SFT-rapport TA 1467/1997, 36s, ISBN 82-7655-367-2.

Næs, K., Bakke, T., og Konieczny, R., 1995: Mobilization of PAH from polluted seabed and uptake in the blue mussel (*Mytilus edulis* L.). *Mar. Freshwater Res.*, 46, 275-285.

Walday M, Helland Aud, Magnusson J, Moy F, Rygg B, 2004. Environmental assessment of Ranfjorden, northern Norway, 2003 - *Resipientundersøkelse i Ranfjorden 2003*. NIVA-rap. 4839-2004, 133 s.

Aas W, Tørseth K, Solberg S, Berg T, Manø S, Yttri KE. 2002. Overvåking av langtransportert forurenset luft og nedbør. Atmosfærisk tilførsel, 2001. NILU-rapport OR 21/2002, SFT overvåkingsrapport 847/02.

Berg T, Fjeld E, Skjelkvåle S-L. 2003: Relativ betydning av nasjonale metallutslipp i forhold til avsetning fra atmosfærisk langtransport og naturlige kilder. Rapport: TA-nr: TA-1950/2003 ISBN: 82-425-1430-5

Næs, K., Molvær, J., Ruus, A., Uriansrud, F., 2005: Risikovurdering av PAH-kilder i nærområdet til Elkem i Fiskåbukta, Kristiansandsfjorden. O-24204. NIVA-rapport.

Soldal, O., Uriansrud, F., Oen, A., Kibsgaard, A., Lindholm, O., I trykk.: Bergen havn tiltaksplan forurensede sedimenter fase II.

Vedlegg A. Kjemiske analyseresultater

Beregnete vannkonsentrasjoner av ulike PAH-komponenter basert på PRC SPMDer. Forkortelsene for de ulike komponentene er gitt nedenfor.

| | | sumPAH | NAP | ACNLE | ACNE | FLE | PA | ANT | FLU | PYR | BAA |
|-----------------------------------|--------------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|--------|--------|
| | PRC benyttet | Ace | Ace | Fluo | Fluo | Fen | Fen | Fen | Fen | Chys | Chys |
| St. 1 Båsmoen | ng/L | 375 | 310,35 | 2,76 | 4,58 | 16,13 | 20,87 | 1,47 | 12,98 | 3,82 | 0,92 |
| St. 2 Mjølan | ng/L | 412 | 293,59 | 1,73 | 9,94 | 20,59 | 58,75 | 5,69 | 13,90 | 5,60 | 1,15 |
| St. 3 Moskjæran | ng/L | 715 | 345,40 | 51,81 | 43,31 | 85,20 | 132,66 | 14,53 | 21,48 | 13,06 | 2,30 |
| St. 4 MIP Juli 05 | ng/L | 4521 | 24,14 | 148,28 | 10,32 | 122,58 | 1153,85 | 500,00 | 1428,57 | 407,10 | 156,33 |
| St. 4 MIP Jan 05 | ng/L | 4823 | 56,90 | 413,79 | 29,03 | 251,61 | 1373,63 | 604,40 | 1318,68 | 217,56 | 108,78 |
| St. 5 Ranaelva | ng/L | 6 | <0,01 | <0,01 | 0,38 | 0,62 | 3,07 | <0,01 | 1,40 | <0,01 | 0,15 |
| St. 6 Tverråga | ng/L | 79 | 15,17 | 1,45 | 4,36 | 5,85 | 33,51 | 1,56 | 13,41 | 2,48 | 0,57 |
| St. 7 Mobekken | ng/L | 2785 | 331,30 | 244,12 | 325,08 | 364,72 | 722,06 | 274,38 | 288,82 | 165,65 | 30,16 |
| St. 8 Koksverk kanalen | ng/L | 2817 | 5,00 | 465,52 | 645,49 | 645,49 | 550,31 | 324,68 | 154,09 | 19,57 | 3,52 |
| St. 9 Storforshei | ng/L | 115 | 25,86 | 7,07 | 4,31 | 13,73 | 56,34 | 4,79 | 1,92 | 0,40 | 0,40 |
| St. 10 Røssvollhei | ng/L | 3385 | 1101,81 | 116,08 | 987,02 | 677,83 | 429,39 | 46,33 | 13,56 | 7,79 | 3,11 |
| St. 11 Bobleanlunning Ranae | ng/L | 68 | 9,66 | 11,55 | 7,80 | 9,09 | 18,40 | 0,84 | 8,36 | 1,07 | 0,42 |
| St. 12 Koksverktoma | ng/L | 436 | <0,01 | 31,03 | 33,59 | 103,35 | 226,00 | 26,46 | 12,68 | 1,97 | 0,53 |
| St. 13 Bunn MIP kloakkutløp | ng/L | 95 | <0,01 | 9,32 | 0,92 | 5,14 | 28,74 | 5,69 | 24,99 | 10,54 | 3,61 |
| St. 13 Overflate MIP kloakkutl | ng/L | 97 | 17,07 | 13,10 | 9,06 | 12,29 | 29,32 | 2,93 | 10,51 | 1,70 | 0,54 |
| St. 14 Bunn Toraneskaia | ng/L | 459 | 10,17 | 89,67 | 3,28 | 26,13 | 163,77 | 45,62 | 70,19 | 28,57 | 7,14 |
| St. 14 Overflate Toraneskaia | ng/L | 59 | 6,21 | 8,10 | 4,07 | 6,14 | 19,21 | 1,69 | 9,90 | 2,56 | 0,61 |
| St. 15 Bunn Bulkerterminalen MIP | ng/L | 305 | 39,66 | 70,69 | 9,94 | 24,51 | 80,53 | 18,98 | 38,54 | 13,15 | 3,29 |
| St. 15 Overflate Bulkerterminalen | ng/L | 86 | 10,69 | 12,93 | 8,55 | 11,18 | 27,31 | 2,33 | 9,67 | 1,91 | 0,68 |
| St. 16 Bunn RIT-kaia | ng/L | 226 | 13,29 | 36,26 | 2,82 | 9,87 | 68,88 | 16,28 | 45,08 | 20,61 | 3,64 |
| St. 16 Overflate RIT-kaia | ng/L | 56 | <0,01 | 5,86 | 3,13 | 5,02 | 21,90 | 1,80 | 14,04 | 2,61 | 0,76 |
| St. 17 Langneset | ng/L | 46 | <0,01 | 4,83 | 1,89 | 3,85 | 17,97 | 1,35 | 12,35 | 2,23 | 0,63 |
| St. 18 Hydro Texaco | ng/L | 57 | <0,01 | 6,21 | 1,23 | 3,81 | 23,70 | 1,87 | 16,53 | 1,96 | 0,39 |
| St. 19 RN2 | ng/L | 15 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,69 | 3,84 | 0,75 | 3,96 | 1,78 | 1,32 |

Vedlegg A, forts.: Beregnede vannkonsentrasjoner av ulike PAH-komponenter basert på PRC SPMDer. Forkortelsene for de ulike komponentene er gitt nedenfor.

| | | CHRTR | BBF | BJKF | BEP | BAP | PER | ICDP | DBA3A | BGHIP |
|-----------------------------------|---------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| | PRC benyttet | Chys | Chys | Chys | Chys | Chys | Chys | Chys | Chys | Chys |
| St. 1 Båsmoen | ng/L | 0,76 | 0,41 | <0,01 | 0,21 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| St. 2 Mjølan | ng/L | 0,84 | 0,40 | <0,01 | 0,26 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| St. 3 Moskjæran | ng/L | 1,83 | 1,12 | 0,18 | 0,81 | 0,44 | <0,01 | 0,26 | <0,01 | 0,31 |
| St. 4 MIP Juli 05 | ng/L | 143,30 | 117,24 | 50,48 | 79,79 | 83,05 | 30,94 | 27,68 | 11,56 | 26,05 |
| St. 4 MIP Jan 05 | ng/L | 99,72 | 86,12 | 42,61 | 60,74 | 69,80 | 30,82 | 21,76 | 12,69 | 24,48 |
| St. 5 Ranaelva | ng/L | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| St. 6 Tverråga | ng/L | 0,50 | 0,19 | <0,01 | 0,12 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| St. 7 Mobekken | ng/L | 22,94 | 7,22 | 1,36 | 3,57 | 2,00 | 0,40 | 0,47 | <0,01 | 0,42 |
| St. 8 Koksverk kanalen | ng/L | 1,70 | 0,89 | 0,26 | 0,39 | 0,22 | 0,07 | 0,12 | <0,01 | 0,08 |
| St. 9 Storforshei | ng/L | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| St. 10 Røssvollhei | ng/L | 0,95 | 0,68 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| St. 11 Bobleanlunning Ranae | ng/L | 0,26 | 0,17 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| St. 12 Koksverktoma | ng/L | 0,29 | 0,20 | <0,01 | 0,09 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| St. 13 Bunn MIP kloakkutløp | ng/L | 1,96 | 2,02 | 0,39 | 1,11 | 0,57 | <0,01 | 0,16 | <0,01 | <0,01 |
| St. 13 Overflate MIP kloakkutløp | ng/L | 0,34 | 0,22 | <0,01 | 0,10 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| St. 14 Bunn Toraneskaia | ng/L | 3,33 | 4,52 | 0,86 | 2,62 | 1,60 | 0,26 | 0,43 | 0,14 | 0,33 |
| St. 14 Overflate Toraneskaia | ng/L | 0,33 | 0,33 | <0,01 | 0,14 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| St. 15 Bunn Bulkerterminalen MIP | ng/L | 1,75 | 1,82 | 0,29 | 1,10 | 0,64 | <0,01 | 0,19 | <0,01 | 0,14 |
| St. 15 Overflate Bulkerterminalen | ng/L | 0,62 | 0,29 | <0,01 | 0,12 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| St. 16 Bunn RIT-kaia | ng/L | 3,94 | 2,18 | 0,42 | 1,33 | 0,42 | 0,16 | 0,28 | <0,01 | 0,22 |
| St. 16 Overflate RIT-kaia | ng/L | 0,54 | 0,30 | <0,01 | 0,14 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| St. 17 Langneset | ng/L | 0,48 | 0,32 | <0,01 | 0,15 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| St. 18 Hydro Texaco | ng/L | 0,38 | 0,34 | 0,08 | 0,15 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| St. 19 RN2 | ng/L | 0,92 | 0,71 | <0,01 | 0,40 | 0,18 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |

Analyseresultater av avløpsvann (ng/l). Forkortelser forklart i tabell nedenfor

| MARKING | NAP | ACNLE | ACNE | FLE | DBTHI | PA | ANT | FLU | PYR | BAA | CHRTR |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | H 2-2 | H 2-2 | H 2-2 | H 2-2 | H 2-2 | H 2-2 | H 2-2 | H 2-2 | H 2-2 | H 2-2 | H 2-2 |
| Båsmo sil | 150 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | 5,3 | 10 | <5 | <5 |
| Mjølan sil | 15 | <2 | <2 | <2 | <2 | 5,5 | <2 | 23 | 27 | 11 | 8,2 |
| Moskjæran | 22 | <2 | 2 | <2 | 9,5 | 36 | <2 | 110 | 69 | 23 | 17 |

| MARKING | BBF | BJKF | BEP | BAP | PER | ICDP | DBA3A | BGHIP | Sum PAH | Sum PAH16 | Sum KPAH | Sum NPDP |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | H 2-2 | H 2-2 | H 2-2 | H 2-2 | H 2-2 | H 2-2 | H 2-2 | H 2-2 | Beregnet* | Beregnet* | Beregnet* | Beregnet* |
| Båsmo sil | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | 165,3 | 165,3 | 0 | 150 |
| Mjølan sil | 21 | 3,3 | 9 | 4,1 | 2,3 | 7,4 | <2 | 9,6 | 146,4 | 135,1 | 46,8 | 20,5 |
| Moskjæran | 49 | 8 | 23 | 21 | 2,7 | 13 | <2 | 24 | 429,2 | 394 | 114 | 67,5 |

Analyseresultater av blåskjell ($\mu\text{g}/\text{kg}$ våt vekt). Forkortelser forklart i tabell nedenfor

| MARKING | Navn | Fett-% | NAP-B | ACNLE-B | ACNE-B | FLE-B | DBTHI-B | PA-B | ANT-B | FLU-B | PYR-B | BAA-B | CHRTR-B |
|--------------------|----------------------------------|--------|-------|---------|--------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| | Metode | H 3-4 | H 2-4 | H 2-4 | H 2-4 | H 2-4 | H 2-4 | H 2-4 | H 2-4 | H 2-4 | H 2-4 | H 2-4 | H 2-4 |
| Stasjon 11 | Bobleanl. Munning Ranaelva | 2,5 | <5 | <0,5 | 0,64 | 0,83 | <0,5 | 3,4 | <0,5 | 3,3 | 2,2 | 1 | 1,4 |
| Stasjon 12 | Koksverktomta | 2,3 | <5 | 1,4 | 2,4 | 2,7 | <0,5 | 5,2 | 0,54 | 3,7 | 2,3 | 1,2 | 1,6 |
| Stasjon 14 | Toranes kaia | 2 | <5 | 0,61 | 0,66 | 1,5 | <0,5 | 4,3 | 0,56 | 4,1 | 2,6 | 1,1 | 1,8 |
| Stasjon 15 | Bulkterminalen | 2,3 | <5 | 0,84 | 1,1 | 2,1 | <0,5 | 4,6 | 0,61 | 3,6 | 2,2 | 1,4 | 2 |
| Stasjon 17 | Langneset | 2 | <5 | <2 | <2 | <2 | <2 | 4,1 | <2 | 4,3 | 2,7 | <2 | <2 |
| Stasjon 18 | Hydro Texaco | 2,7 | <5 | <2 | <2 | <2 | <2 | 4,6 | <2 | 5,7 | 4,1 | <2 | 3,3 |
| Referanse start | Referanse | 1,1 | <5 | <0,5 | <0,5 | 0,74 | <0,5 | 1,5 | <0,5 | 1,2 | 0,76 | <0,5 | <0,5 |

| MARKING | Navn | BBF-B | BJKF-B | BEP-B | BAP-B | PER-B | ICDP-B | DBA3A-B | BGHIP-B | Sum PAH | Sum PAH16 | Sum KPAH | Sum NPd |
|--------------------|----------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Metode | H 2-4 | H 2-4 | H 2-4 | H 2-4 | H 2-4 | H 2-4 | H 2-4 | H 2-4 | Beregnet* | Beregnet* | Beregnet* | Beregnet* |
| Stasjon 11 | Bobleanl. Munning Ranaelva | 1,1 | <0,5 | 0,7 | <0,5 | 0,5 | 0,59 | <0,5 | 0,55 | 16,21 | 15,01 | 2,69 | 3,4 |
| Stasjon 12 | Koksverktomta | 1,4 | 0,51 | 0,77 | <0,5 | <0,5 | 0,72 | <0,5 | 0,68 | 25,12 | 24,35 | 3,83 | 5,2 |
| Stasjon 14 | Toranes kaia | 1,7 | <0,5 | 0,98 | <0,5 | <0,5 | 0,81 | <0,5 | 0,72 | 21,44 | 20,46 | 3,61 | 4,3 |
| Stasjon 15 | Bulkterminalen | 1,4 | <0,5 | 0,83 | <0,5 | <0,5 | 0,78 | <0,5 | 0,61 | 22,07 | 21,24 | 3,58 | 4,6 |
| Stasjon 17 | Langneset | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | 11,1 | 11,1 | 0 | 4,1 |
| Stasjon 18 | Hydro Texaco | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | 17,7 | 17,7 | 0 | 4,6 |
| Referanse start | Referanse | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | 4,2 | 4,2 | 0 | 1,5 |

Forts Vedlegg A. Analyseresultater av sedimentprøver ($\mu\text{g}/\text{kg}$ tørr vekt). Forkortelser forklart i tabell nedenfor

| Stasjon | ACNE | ACNLE | ANT | BAP _ | BBF | BEP | BGHIP _ | BJKF | BAA | CHRTR- | DBA3A _ | DBTHI- |
|-------------|------|-------|-----|-------|------|-----|---------|------|-----|--------|---------|--------|
| St. 13 24 m | 74 | 12 | 230 | 310 | 640 | 370 | 230 | 200 | 480 | 520 | 76 | 40 |
| St. 14 9 m | 52 | 19 | 140 | 460 | 740 | 540 | 390 | 220 | 350 | 340 | 110 | 27 |
| St. 15 5 m | 47 | 31 | 110 | 200 | 310 | 190 | 150 | 100 | 210 | 230 | 43 | 20 |
| St. 16 9 m | 59 | 6.7 | 100 | 300 | 720 | 420 | 260 | 220 | 440 | 720 | 93 | 35 |
| St. 19 60m | 18 | 14 | 160 | 270 | 430 | 290 | 220 | 130 | 260 | 350 | 67 | 13 |
| MIR 1 | 16 | 19 | 60 | 190 | 330 | 190 | 270 | 92 | 170 | 170 | 41 | |
| MIR 2 | 9.2 | 10 | 34 | 100 | 190 | 120 | 140 | 52 | 100 | 110 | 22 | |
| MIR 3 | 6.2 | 8.3 | 23 | 91 | 170 | 110 | 140 | 44 | 75 | 79 | 22 | |
| MIR 4 | 2.5 | <2 | 11 | 41 | 90 | 55 | 45 | 23 | 38 | 44 | 7.5 | |
| MIR 6 | <2 | <2 | 3.7 | 3.1 | 8.9 | 5.0 | 3.7 | <2 | 3.3 | 3.6 | <2 | |
| MIR 8 | <2 | <2 | 2.4 | 7.2 | 16 | 9.2 | 7.1 | 4.0 | 7.1 | 8.5 | <2 | |
| MIR 9 | 2.0 | 2.5 | 7.2 | 26 | 51 | 30 | 24 | 13 | 25 | 26 | 4.0 | |
| MIR 10 | <2 | <2 | 2.3 | 6.9 | 14 | 7.6 | 6.3 | 4.7 | 6.2 | 9.1 | <2 | |
| MIR 11 | <2 | <2 | <2 | 3.3 | 6.6 | 3.7 | 2.9 | 2.3 | 3.0 | 5.0 | <2 | |
| MIR 12 | 49 | 37 | 280 | 290 | 380 | 180 | 200 | 140 | 300 | 360 | 51 | |
| MIR 13 | 17 | 18 | 64 | 140 | 220 | 120 | 110 | 71 | 120 | 150 | 25 | |
| MIR 14 | <2 | <2 | <2 | <2 | 4.0 | 2.3 | <2 | <2 | <2 | 2.6 | <2 | |
| MIR 15 | 38 | 24 | 95 | 250 | 410 | 240 | 220 | 120 | 200 | 210 | 52 | |
| MIR 20 | 4.9 | <2 | 12 | 78 | 150 | 97 | 84 | 40 | 42 | 35 | 24 | |
| MIR 21 | 17 | 10 | 280 | 230 | 400 | 210 | 160 | 130 | 350 | 300 | 45 | |
| MIR 23 | 35 | 23 | 150 | 430 | 650 | 390 | 540 | 200 | 310 | 300 | 130 | |
| MIR 24 | 21 | 20 | 95 | 360 | 550 | 330 | 480 | 160 | 230 | 240 | 110 | |
| MIR 25 | 13 | 24 | 110 | 360 | 540 | 330 | 430 | 170 | 240 | 220 | 99 | |
| MIR 28 | 22 | 140 | 580 | 810 | 1100 | 580 | 660 | 390 | 780 | 710 | 170 | |
| MIR 30 | 18 | 30 | 120 | 350 | 500 | 270 | 390 | 170 | 280 | 280 | 99 | |
| MIR 34 | 13 | 15 | 68 | 290 | 480 | 260 | 360 | 150 | 230 | 190 | 88 | |

Forts Vedlegg A Analyseresultater sedimenter.

| Stasjon | FLE | FLU | ICDP | NAP | PA | PER | PYR | KORN<63µm % t_v_ | TN/F µg/mg N TS | TOC/F µg/mg C TS | TTS/% |
|-------------|-----|------|------|-----|------|-----|------|---------------------|--------------------|---------------------|-------|
| St. 13 24 m | 74 | 790 | 280 | 28 | 710 | 110 | 600 | 47 | <1.0 | 11.4 | 58 |
| St. 14 9 m | 53 | 580 | 420 | 79 | 390 | 170 | 420 | 44 | <1.0 | 9.4 | 65 |
| St. 15 5 m | 68 | 370 | 190 | 120 | 210 | 75 | 240 | 75 | <1.0 | 10.2 | 46 |
| St. 16 9 m | 50 | 990 | 310 | 72 | 490 | 90 | 720 | 64 | <1.0 | 10.5 | 58 |
| St. 19 60m | 34 | 350 | 250 | 55 | 200 | 110 | 220 | 70 | <1.0 | 9.6 | 64 |
| MIR 1 | 27 | 320 | 240 | 71 | 240 | 67 | 250 | 97 | | 7.0 | 56 |
| MIR 2 | 15 | 170 | 130 | 37 | 120 | 40 | 130 | 97 | | 6.0 | 56 |
| MIR 3 | 11 | 120 | 120 | 34 | 100 | 35 | 96 | 96 | | 4.7 | 61 |
| MIR 4 | 3.8 | 50 | 42 | 11 | 27 | 17 | 40 | 93 | | 4.0 | 66 |
| MIR 6 | <2 | 5.0 | 3.9 | <3 | 3.0 | 3.1 | 3.7 | 11 | | 6.0 | 74 |
| MIR 8 | 3.3 | 9.7 | 6.6 | <3 | 15 | 4.5 | 7.8 | 98 | | 1.2 | 75 |
| MIR 9 | 3.3 | 37 | 23 | 5.5 | 18 | 35 | 29 | 70 | | 2.6 | 77 |
| MIR 10 | <2 | 9.1 | 7.3 | <2 | 6.4 | 4.3 | 7.7 | 94 | | 1.9 | 75 |
| MIR 11 | <2 | 4.8 | 3.3 | <2 | 2.7 | <2 | 3.9 | 87 | | <1.0 | 79 |
| MIR 12 | 85 | 670 | 290 | 100 | 440 | 85 | 520 | 89 | | 4.1 | 77 |
| MIR 13 | 33 | 240 | 150 | 130 | 170 | 47 | 170 | 89 | | 7.3 | 67 |
| MIR 14 | <2 | 2.6 | 2.2 | 2.1 | <2 | <2 | 2.4 | 49 | | <1.0 | 86 |
| MIR 15 | 52 | 330 | 260 | 170 | 240 | 85 | 240 | 74 | | 10.6 | 56 |
| MIR 20 | 5.4 | 57 | 100 | 12 | 36 | 23 | 50 | 61 | | 4.5 | 68 |
| MIR 21 | 52 | 1000 | 220 | 42 | 430 | 70 | 670 | 48 | | 10.3 | 66 |
| MIR 23 | 51 | 550 | 660 | 110 | 440 | 130 | 430 | 80 | | 13.0 | 57 |
| MIR 24 | 30 | 390 | 580 | 88 | 300 | 110 | 320 | 89 | | 11.8 | 59 |
| MIR 25 | 29 | 450 | 530 | 47 | 300 | 95 | 380 | 80 | | 9.5 | 59 |
| MIR 28 | 240 | 1900 | 920 | 57 | 1700 | 240 | 1500 | 73 | | 9.2 | 56 |
| MIR 30 | 36 | 570 | 470 | 60 | 360 | 93 | 490 | 61 | | 8.7 | 62 |
| MIR 34 | 21 | 380 | 450 | 59 | 230 | 73 | 360 | 49 | | 12.9 | 58 |

Vedlegg A forts.: Forkortelser for de ulike PAH-komponentene:

| | |
|----------------|------------------------|
| Akronym | Forbindelse |
| NAP | Naphthalene |
| ACNLE | Acenaphthylene |
| ACNE | Acenaphthene |
| FLE | Fluorene |
| PA | Phenanthrene |
| ANT | Anthracene |
| FLU | Fluoranthene |
| PYR | Pyrene |
| BAA | Benz[a]anthracene |
| CHRTR | Chrysene |
| BBF | Benzo[b]fluoranthene |
| BJKF | Benzo[k]fluoranthene |
| BEP | Benzo[e]pyrene |
| BAP | Benzo[a]pyrene |
| PER | Perylene |
| ICDP | Indeno[1,2,3-cd]pyrene |
| DBA3A | Dibenzo[a,h]anthracene |
| BGHIP | Benzo[g,h,l]perylene |

Vedlegg B. Kjemiske analysemetoder

De kjemiske analysene som ble gjennomført i forbindelse med aktiviteten som beskrives i det følgende ble alle utført på NIVAs laboratorium etter standard, akkreditert metode (ihht. NS-EN45001 og ISO/IEC Guide 25).

Analyse av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i eksponerte SPMDer

SPMDer ekstraheres på laboratoriet med løsemidler, ekstraktet renses opp og komponentene i ekstraktet bestemmes enten med GC-MS (PAHer mm) eller GC-ECD (PCB).

Beregninger til vann konsentrasjon kan utføres via 2 metoder,

1) basert på laboratoriebestemte opptakshastigheter. Disse er lite nøyaktige og da det ikke er mulig å kompensere for forhold under feltprøvetaking og man regner at metoden ikke kan garantere en nøyaktighet bedre enn innenfor en faktor på 10

2) Prøvetaking med PRC (performance reference compounds) (**denne undersøkelsen**) tilsatt SPMDen. Dette er komponenter som ikke finnes naturlig i miljøet (feks deuterium merkede PAHer). Med PRC kan man estimere opptakshastigheten i felt for grupper av forbindelser som likner egenskapen til den enkelte PRC tilsatt. Opptakshastigheten kan bestemmes nøyaktigere i felt og man regner at ved bruk av PRC godt tilpasset den aktuelle forbindelse kan man forbedre nøyaktigheten på målt verdi til å ligge innenfor en faktor på 2.

Et forhold som kompliserer tolkningen av SPMD data er hvor langt "minne" en SPMD har, mao hvor lang tidsperiode en måleverdi representerer (midlingstid). En normal prøvetakingsperiode for en SPMD er ca 4 uker, men man kan ikke alltid gå ut fra at målingen representerer middel for 4 uker for alle komponenter som er fanget opp og målt. For de letteste og mest upolare PAH (Kow <4) er midlingstiden bare 3 - 5 dager. Dette øker med molekylstørrelse og polaritet, og ved Kow > 6 regner man at midlingstiden er minst 4 uker, dvs at en måling for en slik komponent er middel for en måleperiode på 4 uker.

Analyse av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i vann

| NIVA-metode nr. | Analysevariable: | Måleenhet: | LIMS-kode: |
|--|------------------------------|-------------------|-------------------|
| H 2-2 | Polyaromatiske hydrokarboner | ng/l | PAH-V PAH16-V |
| <p>Tittel</p> <p>Ekstraksjon og opparbeiding av PAH i vannprøver.</p> | | | |
| <p>Anvendelsesområde:</p> <p>Metoden benyttes for bestemmelse av PAH i vann og avløpsvann. Deteksjonsgrensen avhenger av prøvemengden. Denne metoden benyttes sammen med metode H 2-1.</p> | | | |
| <p>Prinsipp:</p> <p>Prøvene tilsettes indre standarder og ekstraheres med syklohexan. Ekstraktet gjennomgår ulike renseprosesser for å fjerne forstyrrende stoffer. Tilslutt analyseres ekstraktet med GC/MSD. PAH identifiseres med MSD ut fra retensjonstider og forbindelsenes molekylioner. Kvantifisering utføres ved hjelp av de tilsatte indre standarder.</p> | | | |
| <p>Måleusikkerhet:</p> <p>Se NIVA-dokument nr. Y – 3.</p> | | | |
| <p>Måleområde:</p> | | | |
| <p>Referanser:</p> <p>Grimmer G. og Bøhnke H. 1975. Jour. of the AOAC Vol. 58 No. 4.</p> | | | |
| <p>Instrumenter:</p> <p>Hewlett Packard modell 5890 Series II med column injector og HP autosampler 7673. Systemet er utstyrt med HD modell 5970 B masseselektiv detektor og kolonne HP- 5 MS 30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 µm.</p> | | | |

Analyse av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i blåskjell

| NIVA-metode nr. | Analysevariable: | Måleenhet: | LIMS-kode: |
|---|------------------------------|-------------------|-------------------|
| H 2-4 | Polyaromatiske hydrokarboner | µg/kg t.v. | PAH-B PAH16-B |
| Tittel Ekstraksjon og opparbeiding av PAH i biologisk materiale. | | | |
| Anvendelsesområde: Metoden benyttes for bestemmelse av PAH i biologisk materiale fra det vandige miljø som fisk muslinger og krabbe. Deteksjonsgrensen avhenger av prøvemengden. Denne metoden benyttes sammen med metode H 2-1. | | | |
| Prinsipp: Prøvene tilsettes indre standarder. Biologisk materiale forsåpes først med KOH/metanol. Deretter ekstraheres PAH med pentan. Ekstraktene gjennomgår så ulike renseprosesser for å fjerne forstyrrende stoffer. Tilslutt analyseres ekstraktet med GC/MSD. PAH identifiseres med MSD ut fra retensjonstider og forbindelsenes molekyllioner. Kvantifisering utføres ved hjelp av de tilsatte indre standarder. | | | |
| Måleusikkerhet: Se NIVA-dokument nr. Y – 3. | | | |
| Måleområde: | | | |
| Referanser: Grimmer G. og Bøhnke H. 1975. Jour. of the AOAC Vol. 58 No. 4. | | | |
| Instrumenter: Hewlett Packard modell 5890 Series II med column injector og HP autosampler 7673. Systemet er utstyrt med HD modell 5970 B masseselektiv detektor og kolonne HP-5 MS 30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 µm. | | | |

Analyse av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i sediment

Sedimentet ble homogenisert og tilsatt internstandarder. PAH ble ekstrahert med diklormetan:sykloheksan (1:1) ved bruk av ASE (Accelerated Solvent Extraction) ved en temperatur på 100°C og trykk på 2000 psi. Ekstraksjonsvolumet ble redusert, og ekstraktene ble renset ved GPC (Gel Permeation Chromatography). Dersom nødvendig ble prøvene videre renset ved DMF-fordeling (Dimethylformamide) og eluering i silica-kolonner. Ekstraktene ble analysert ved hjelp av GC/MS i SIM (Single Ion Monitoring), og konsentrasjonen av de ulike PAH-forbindelsene i standardløsningene var fra 5-1000 ng/µl. GC var utstyrt med en 30 m kolonne med et materiale bestående av 5% phenyl polysiloxane (0,25 mm i.d. og 0,25 µm filmtykkelse), og inlet var splitless. Den initiale kolonnetemperaturen var 60°C, som etter 2 minutter ble øket til 250°C med en hastighet på 7°C/min og deretter øket til 310°C med en hastighet på 15°C/min. Injektortemperaturen var 300°C, temperaturen i overføringen var 280°C, og temperaturen i ionekilden var 230°C. Gjennomstrømningshastigheten var på 1,2 ml/min. Kvantifisering av individuelle komponenter ble utført ved å benytte interne standarder.

Enkeltforbindelsene som ble kvantifisert var naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antrasen, fluoranten, pyren, benzo[a]antrasen, krysen/trifenylen, benzo[b+j+k]fluoranten, benzo[a]pyren, indeno[1,2,3-*cd*]pyren, dibenz[a,c/a,h]antrasen, benzo[*ghi*]perylen.

Analyse av totalt organisk karbon (TOC) og kornfordeling

Sedimentet ble frysetørket, knust og surgjort med saltsyre (1N HCl). Sedimentet ble deretter analysert for totalt organisk karbon (TOC) ved katalytisk forbrenning ved bruk av elementanalysator (Carlo Erba modell 1106). Ovnens innstilling var på 1030 °C.

Andel finstoff i sediment ble bestemt ved våtsikting. Kornfordeling i sediment (vektprosent partikler finere enn 63 µm) ble analysert i henhold til metoden beskrevet av Krumbein og Pettijohn (1938).

Vedlegg C. Måleusikkerhet

NIVA-dokument Y- 3

Måleusikkerhet ved analyse av PAH i vann (metode H 2-1 / 2-2)

| Variabel | Enhet | Kontrollprøve | Antall | Middel-verdi | Std. avvik |
|--------------------------|-------|-------------------------------|--------|--------------|------------|
| Naftalen | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,66 | 24 | 0,67 | 0,034 |
| Acenaftalen | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,632 | 24 | 0,637 | 0,064 |
| Acenaften | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,682 | 22 | 0,759 | 0,060 |
| Fluoren | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,654 | 22 | 0,728 | 0,066 |
| Fenantren | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,657 | 24 | 0,661 | 0,057 |
| Antracen | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,498 | 23 | 0,555 | 0,030 |
| Fluoranten | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,660 | 24 | 0,673 | 0,053 |
| Pyren | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,659 | 24 | 0,670 | 0,056 |
| Benz(a)antracen* | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,571 | 24 | 0,594 | 0,073 |
| Chrysen | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,662 | 24 | 0,665 | 0,071 |
| Benzo(b)fluoranten* | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,657 | 22 | 0,666 | 0,100 |
| Benzo(k)fluoranten* | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,654 | 23 | 0,660 | 0,078 |
| Benzo(e)pyren | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,657 | 24 | 0,662 | 0,079 |
| Benzo(a)pyren* | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,593 | 23 | 0,623 | 0,097 |
| Perylen | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,497 | 24 | 0,515 | 0,069 |
| Ind,(1,2,3cd)pyren* | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,583 | 24 | 0,564 | 0,074 |
| Dibenz,(ac + ah)antrac.* | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,493 | 24 | 0,478 | 0,075 |
| Benzo(ghi)perylene | ng/l | NIST 2260 1:100, sann = 0,587 | 24 | 0,560 | 0,067 |

Måleusikkerhet ved analyse av PAH i biologisk materiale (blåskjell) (metode H 2-1 / H 2-4)

| Variabel | Enhet | Kontrollprøve | Antall | Middel-verdi | Std. avvik |
|---------------------|-------|-------------------------|--------|--------------|------------|
| Fenantren | µg/kg | NIST 2974, 22,2 ± 2,5 | 19 | 18,6 | 6,3 |
| Antracen | µg/kg | NIST 2974, 6,1 ± 1,7 | 19 | 5,71 | 2,69 |
| Fluoranten | µg/kg | NIST 2974, 163,7 ± 10,3 | 19 | 156,9 | 26,2 |
| Pyren | µg/kg | NIST 2974, 151,6 ± 8,0 | 19 | 146,6 | 24,2 |
| Benzo(a)antracen | µg/kg | NIST 2974, 32,5 ± 4,8 | 19 | 33,4 | 10,9 |
| Benzo(a)pyren | µg/kg | NIST 2974, 15,63 ± 0,8 | 19 | 16,2 | 7,7 |
| Benzo(e)pyren | µg/kg | NIST 2974, 84,0 ± 3,2 | 19 | 68,4 | 10,6 |
| Perylen | µg/kg | NIST, 7,68 ± 0,35 | 19 | 9,93 | 6,7 |
| Ind,(1,2,3,cd)pyren | µg/kg | NIST 2974, 14,2 ± 2,8 | 19 | 13,8 | 2,1 |
| Benzo(ghi)perylene | µg/kg | NIST 2974, 22,0 ± 2,3 | 19 | 20,5 | 4,5 |

Laboratoriets krav til analyseusikkerhet

| Vann (2 liters prove) | | | |
|------------------------------|----|------------|----------|
| Naftalen | H2 | 2 – 5 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 5 → ng/l | ± 40 % |
| Acenaftylen | H2 | 2 – 5 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 5 → ng/l | ± 40 % |
| Acenaften | H2 | 2 – 7 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 7 → ng/l | ± 30 % |
| Fluoren | H2 | 2 – 7 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 7 → ng/l | ± 30 % |
| Dibenzotiofen | H2 | 2 – 5 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 5 → ng/l | ± 40 % |
| Fenantren | H2 | 2 – 7 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 7 → ng/l | ± 30 % |
| Antracen | H2 | 2 – 7 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 7 → ng/l | ± 30 % |
| Fluoranten | H2 | 2 – 7 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 7 → ng/l | ± 30 % |
| Pyren | H2 | 2 – 7 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 7 → ng/l | ± 30 % |
| Benz(a)antracen | H2 | 2 – 5 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 5 → ng/l | ± 40 % |
| Chrysen + trifenylen | H2 | 2 – 7 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 7 → ng/l | ± 30 % |
| Benzo(b)fluoranten | H2 | 2 – 5 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 5 → ng/l | ± 40 % |
| Benzo(j,k)fluoranten | H2 | 2 – 5 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 5 → ng/l | ± 40 % |
| Benzo(e)pyren | H2 | 2 – 5 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 5 → ng/l | ± 40 % |
| Benzo(a)pyren | H2 | 2 – 5 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 5 → ng/l | ± 40 % |
| Perylen | H2 | 2 – 5 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 5 → ng/l | ± 40 % |
| Ind.(1,2,3cd)pyren | H2 | 2 – 5 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 5 → ng/l | ± 40 % |
| Dibenz.(a,c/a,h)antracen | H2 | 2 – 5 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 5 → ng/l | ± 40 % |
| Benzo(ghi)perylene | H2 | 2 – 7 ng/l | ± 2 ng/l |
| | | 7 → ng/l | ± 30 % |
| Sum PAH | H2 | 2 – 5 ng/l | ± 2 ng/l |

Laboratoriets krav til analyseusikkerhet

| Biota (20 g våtvekt) | | | |
|-----------------------------|----|-----------------|-------------|
| Naftalen | H2 | 0,5 – 0,7 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 0,7 → µg/kg | ± 70 % |
| Acenaftylen | H2 | 0,5 – 0,7 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 0,7 → µg/kg | ± 70 % |
| Acenaften | H2 | 0,5 – 0,7 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 0,7 → µg/kg | ± 70 % |
| Fluoren | H2 | 0,5 – 0,8 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 0,8 → µg/kg | ± 60 % |
| Dibenzotiofen | H2 | 0,5 – 0,8 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 0,8 → µg/kg | ± 60 % |
| Fenantren | H2 | 0,5 – 2 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 30 → µg/kg | ± 30 % |
| Antracen | H2 | 0,5 – 0,7 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 0,7 → µg/kg | ± 70 % |
| Fluoranten | H2 | 0,5 – 1,2 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 1,2 → µg/kg | ± 40 % |
| Pyren | H2 | 0,5 – 1 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 1 → µg/kg | ± 50 % |
| Benz(a)antracen | H2 | 0,5 – 1,2 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 1,2 → µg/kg | ± 40 % |
| Chrysen + trifenylen | H2 | 0,5 – 2 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 2 → µg/kg | ± 30 % |
| Benzo(b)fluoranten | H2 | 0,5 – 1,2 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 1,2 → µg/kg | ± 40 % |
| Benzo(j,k)fluoranten | H2 | 0,5 – 0,8 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 0,8 → µg/kg | ± 60 % |
| Benzo(e)pyren | H2 | 0,5 – 1,2 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 1,2 → µg/kg | ± 40 % |
| Benzo(a)pyren | H2 | 0,5 – 0,8 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 0,8 → µg/kg | ± 60 % |
| Perylen | H2 | 0,5 – 0,8 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 0,8 → µg/kg | ± 60 % |
| Ind.(1,2,3cd)pyren | H2 | 0,5 – 0,8 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 0,8 → µg/kg | ± 60 % |
| Dibenz.(a,c/a,h)antracen | H2 | 0,5 – 0,8 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 0,8 → µg/kg | ± 60 % |
| Benzo(ghi)perylene | H2 | 0,5 – 1,2 µg/kg | ± 0,4 µg/kg |
| | | 1,2 → µg/kg | ± 40 % |
| Sum PAH | H2 | 0,5 – 1 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 1 → µg/kg | ± 50 % |

Laboratoriets krav til analyseusikkerhet

| | | | |
|--------------------------------|----|-----------------|-------------|
| Sediment (1 g tørrvekt) | | | |
| Naftalen | H2 | 1 – 2 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 2 → µg/kg | ± 50 % |
| Acenaftylen | H2 | 1 – 2 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 2 → µg/kg | ± 50 % |
| Acenaften | H2 | 1 – 2 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 2 → µg/kg | ± 50 % |
| Fluoren | H2 | 1 – 2 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 2 → µg/kg | ± 50 % |
| Dibenzotiofen | H2 | 1 – 2 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 2 → µg/kg | ± 50 % |
| Fenantren | H2 | 1 – 4 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 4 → µg/kg | ± 30 % |
| Antracen | H2 | 1 – 2 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 2 → µg/kg | ± 50 % |
| Fluoranten | H2 | 1 – 4 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 4 → µg/kg | ± 30 % |
| Pyren | H2 | 1 – 4 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 4 → µg/kg | ± 30 % |
| Benz(a)antracen | H2 | 1 – 40 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 40 → µg/kg | ± 40 % |
| Chrysen + trifenylen | H2 | 1 – 4 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 4 → µg/kg | ± 30 % |
| Benzo(b)fluoranten | H2 | 1 – 2 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 2 → µg/kg | ± 50 % |
| Benzo(j,k)fluoranten | H2 | 1 – 2 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 2 → µg/kg | ± 50 % |
| Benzo(e)pyren | H2 | 1 – 2 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 2 → µg/kg | ± 50 % |
| Benzo(a)pyren | H2 | 1 – 2 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 2 → µg/kg | ± 50 % |
| Perylen | H2 | 1 – 2 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 2 → µg/kg | ± 50 % |
| Ind.(1,2,3cd)pyren | H2 | 1 – 2 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 2 → µg/kg | ± 50 % |
| Dibenz.(a,c/a,h)antracen | H2 | 1 – 3 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 3 → µg/kg | ± 40 % |
| Benzo(ghi)perylen | H2 | 1 – 3 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 3 → µg/kg | ± 40 % |
| Sum PAH | H2 | 1 – 2 µg/kg | ± 1 µg/kg |
| | | 2 → µg/kg | ± 50 % |
| Biota (20 g våtvekt) | | | |
| Naftalen | H2 | 0,5 – 0,7 µg/kg | ± 0,5 µg/kg |
| | | 0,7 → µg/kg | ± 70 % |

